

ISSN 0044-4537

Том 75, Номер 11

Ноябрь 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 № 11 2001 Ноябрь

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

Главный редактор

В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора

В.В. Громов

Ответственный секретарь

Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

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

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, **В.М. Грязнов**, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторака,
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, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88

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

СОДЕРЖАНИЕ

Том 75, номер 11, 2001

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Надмолекулярная структура и физико-химические свойства системы хлороформ–этанол
В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов 1927
- Термодинамические свойства BaNd_2O_4
З. С. Ваховская, М. Л. Ковба, И. А. Успенская 1935
- Фазовые соотношения и термодинамические свойства фаз в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--YF}_3$
Ю. Я. Сколис, С. В. Пашина 1938
- Термодинамические свойства BaY_2O_4
Ю. Я. Сколис, С. Ф. Пашин 1944

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетика кристаллизации продуктов взаимодействия хлорида кальция с гидрофосфатом калия в воде
С. В. Дорожкин 1948
- Кинетика дегидроциклизации *n*-гексана на родиевой и медно-родиевой пленках
Р. Алуна, З. В. Псху, И. И. Михаленко, В. Д. Ягдовский 1952

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Устойчивость коллоидных растворов кремнезема в области больших пересыщений
С. В. Восель, П. А. Пуртов 1956

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Атомно-силовая микроскопия для анализа структуры композиционных материалов
Г. В. Встовский, А. Б. Соловьева, Н. Ф. Кедрина, В. А. Тимофеева, Ю. К. Калинин, Н. Н. Рожкова 1963
- Закономерности в геометрических параметрах метилзамещенных циклопропенов
Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков 1968
- Неэмпирические модели комплексов с линейной водородной связью
Л. П. Суханов, В. В. Железняков, Н. Л. Закамская 1972
- Спектроскопия ЯКР хлорангидридов кислородных, тио- и селенокислот пентавалентного фосфора
Г. К. Семин, [Е. Н. Цветков], Е. В. Брюхова 1978
- Влияние условий синтеза на дефектность структуры магнетита
Ю. А. Коваленко, А. М. Нугманов, Л. Ю. Фирсова 1983
- Крутильные колебания и равновесная структура молекулы B_2F_4
Б. К. Новосадов, Ю. И. Тарасов, И. В. Кочиков, Г. М. Кураמיшина, В. П. Спиридонов, Ю. А. Пентин 1988
- Вибронный $T_1 \leftarrow S_0$ -спектр и строение молекулы 2,2-дифторэтаноля в T_1 -состоянии
И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, Е. К. Долгов, А. В. Абраменков 1992

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Реакции в воздухе и азоте в плазме коронного разряда между поверхностью воды и электродом
И. М. Пискарев 1997
- Метод добавочного вектора маршрутов для расчета стерического фактора гетероатомных молекул при описании адсорбции
А. М. Долгонос 2002

Адсорбционная иммобилизация глюкоамилазы на амфотерных полиэлектролитах <i>И. В. Шкутина, О. Ф. Стоянова, В. Ф. Селеменев, Г. А. Григорьева</i>	2008
Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами <i>О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, Л. В. Кузнецова, В. Ю. Хохлов</i>	2011
Кинетические параметры сорбции ионов при многокомпонентном обмене <i>С. И. Карпов, М. В. Матвеева, В. Ф. Селеменев, А. И. Калинин, Л. Н. Дмитриева</i>	2016
Распределение анилина и толуидинов в системе воздух–пленки полистирола и органических оксидов <i>Я. И. Коренман, Н. Ю. Страшила</i>	2021
Гидратационные характеристики катионита КУ-2 × 8, насыщенного ароматической аминокислотой <i>Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина</i>	2025
Физико-химические характеристики адсорбции паров на однороднопористых активных углях <i>И. А. Годовиков, Т. А. Кузнецова, А. М. Толмачев</i>	2030
Влияние фуллерена на адсорбционные свойства силикагеля по отношению к липопротеидам низкой плотности <i>Н. Г. Подосенова, В. М. Седов, Л. В. Шаронова, Н. В. Дричко</i>	2037
Механизм сорбции барбитуровой кислоты анионитом АВ-17-2П <i>Г. Ю. Орос, В. Ф. Селеменев, А. Н. Мануковская, Н. Я. Мокшина</i>	2043

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Жидкостная хроматография некоторых производных цинхониновых кислот <i>О. Б. Григорьева, С. В. Курбатова, М. Н. Земцова, Е. И. Петрова</i>	2048
Теоретическая интерпретация сходства между хроматографией и методом Крэга <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	2053

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Образование синглетного кислорода, фотосенсибилизированное водорастворимыми металлопорфиринами <i>С. М. Борисов, В. В. Васильев</i>	2057
Зависимости от времени и температуры фотоиндуцированной прыжковой проводимости в пленках полианилина <i>Т. С. Журавлева, В. Е. Бондаренко, И. А. Мисуркин, С. В. Титов</i>	2063

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Стандартная энтальпия образования D,L- α -аланил-D,L- α -аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе <i>В. П. Васильев, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина</i>	2068
Условия получения и кристаллизации аморфного парацетамола <i>А. А. Политов, В. Г. Костровский, В. В. Болдырев</i>	2071
Адсорбционные слои хлорофиллов <i>a</i> и <i>b</i> на поверхности альбумина, иммобилизованного на силикагеле <i>Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, А. Н. Митрофанова, Т. Н. Кропачева, А. Н. Пряхин</i>	2081
Перенос энергии в адсорбционных слоях хлорофилла <i>a</i> на поверхности белка <i>Н. А. Мамлеева, Т. Н. Кропачева, А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько, А. Н. Пряхин</i>	2086

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Синтез и электрические характеристики ди(2-этилгексил)фосфата триоктилметиламмония <i>Н. А. Захаров, В. В. Белова, А. И. Холькин</i>	2093
---	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Кинетика катионного обмена на каликсаренсодержащем полимере <i>Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева</i>	2097
--	------

Новый высокоэффективный катализатор глубокого окисления СО <i>Ю. А. Александров, И. А. Ворожейкин, К. Е. Ивановская</i>	2099
Окисление СО на нанесенных катализаторах IrCu <i>З. В. Псху, Р. Алуна, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский</i>	2101
Сорбция лантана природным клиноптилолитовым туфом <i>Н. М. Кожевникова, Б. Б. Митыпов</i>	2104
Квантово-химический анализ поверхностных структур кремнезёмов, модифицированных трихлорсиланом <i>В. И. Лыгин, К. П. Пащенко</i>	2107
Энтальпии образования соединений со структурами перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ и браунмиллерита $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Co}_2\text{O}_5$ <i>Л. А. Резницкий</i>	2111

Contents

Vol. 75, No. 11, 2001

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Supramolecular Structure and Physicochemical Properties of the Chloroform–Ethanol System
V. A. Durov, O. G. Tereshin, and I. Yu. Shilov 1927
- The Thermodynamic Properties of BaNd_2O_4
Z. S. Vakhovskaya, M. L. Kovba, and I. A. Uspenskaya 1935
- Phase Relations and the Thermodynamic Properties of Phases in the Y_2O_3 – YF_3 System
Yu. Ya. Skolis and S. V. Pashina 1938
- The Thermodynamic Properties of BaY_2O_4
Yu. Ya. Skolis and S. F. Pashin 1944
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Kinetics of Crystallization of the Products Formed in the Reaction between Calcium Chloride and Potassium Hydrophosphate in Water
S. V. Dorozhkin 1948
- The Kinetics of Dehydrocyclization of *n*-Hexane on Rhodium and Copper–Rhodium Films
R. Aluna, Z. V. Pskhu, I. I. Mikhalenko, and V. D. Yagodovskii 1952
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- The Stability of Colloidal Solutions of Silica at Large Supersaturations
S. V. Vosel' and P. A. Purto 1956
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Atomic-Force Microscopy in Structural Studies of Composition Materials
G. V. Vstovskii, A. B. Solov'eva, N. F. Kedrina, V. A. Timofeeva, Yu. K. Kalinin, and N. N. Rozhkova 1963
- Geometric Parameter Variations in Methyl Substituted Cyclopropenes
G. R. De Maré, Yu. N. Panchenko, and A. V. Abramnikov 1968
- Nonempirical Models of Complexes with Linear H-Bonds
L. P. Sukhanov, V. V. Zheleznyakov, and N. L. Zakamskaya 1972
- Nonempirical Models of Complexes with Linear H-Bonds NQR Spectroscopy of Pentavalent Phosphorus Oxo-, Thio-, and Selenoacid Chlorides
G. K. Semin, E. N. Tsvetkov[†], and E. V. Bryukhova 1978
- The Influence of Synthesis Conditions on Magnetite Structure Imperfection
Yu. A. Kovalenko, A. M. Nugmanov, and L. Yu. Firsova 1983
- Torsional Vibrations and the Equilibrium Structure of the B_2F_4 Molecule
B. K. Novosadov, Yu. I. Tarasov, I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, V. P. Spiridonov, and Yu. A. Pentin 1988
- The $T_1 \leftarrow S_0$ Vibronic Spectrum and the Structure of the 2,2-Difluoroethanal Molecule in the T_1 State
I. A. Godunov, N. N. Yakovlev, E. K. Dolgov, and A. V. Abramnikov 1992
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Reactions in Air and Nitrogen in the Plasma of a Corona Discharge
between the Surface of Water and an Electrode

I. M. Piskarev

1997

The Additional Route Vector Method for Calculating the Steric Factor
of Heteroatomic Molecules in Adsorption

A. M. Dolgonosov

2002

Adsorption Immobilization of Glucoamylase on Amphoteric Polyelectrolytes

I. V. Shkutina, O. F. Stoyanova, V. F. Selemeney, and G. A. Grigor'eva

2008

Phenylalanine Nonexchange Sorption on Low-Basicity Anionites

O. N. Khokhlova, V. F. Selemeney, L. V. Kuznetsova, and V. Yu. Khokhlov

2011

Kinetic Parameters for the Sorption of Ions during Multicomponent Ion Exchange

S. I. Karpov, M. V. Matveeva, V. F. Selemeney, A. I. Kalinichev, and L. N. Dmitrieva

2016

Distribution of Aniline and Toluidines in an Air-Polystyrene Film-Organic Oxides System

Ya. I. Korenman and N. Yu. Strashilina

2021

Hydration Properties of KU-2 × 8 Cationite Saturated with Aromatic Amino Acids

D. L. Kotova, T. A. Krysanova, V. F. Selemeney, and D. S. Beilina

2025

The Physicochemical Characteristics of Adsorption of Vapors
on Uniformly Porous Activated Carbons

I. A. Godovikov, T. A. Kuznetsova, and A. M. Tolmachev

2030

Fullerene Effects on the Adsorption Properties of Silica Gel with Respect
to Low-Density Lipoproteides

N. G. Podosenova, V. M. Sedov, L. V. Sharonova, and N. V. Drichko

2037

Mechanism of Sorption of Barbituric Acid on AV-17-2P Anionite

G. Yu. Oros, V. F. Selemeney, A. N. Manukovskaya, and N. Ya. Mokshina

2043

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Liquid Chromatography of Some Derivatives of Cinchoninic Acids

O. B. Grigor'eva, S. V. Kurbatova, M. N. Zemtsova, and E. I. Petrova

2048

A Theoretical Interpretation of Similarity between Chromatography and the Craig Method

V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov

2053

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Formation of Singlet Oxygen Photosensitized by Water-Soluble Metalloporphyrins

S. M. Borisov and V. V. Vasil'ev

2057

Time and Temperature Dependence of Photoinduced Hopping Conduction in Polyaniline Films

T. S. Zhuravleva, V. E. Bondarenko, I. A. Misurkin, and S. V. Titov

2063

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Standard Enthalpy of Formation of D,L- α -Alanyl-D,L- α -Alanine
and the Products of Its Dissociation in an Aqueous Solution

V. P. Vasil'ev, G. G. Gorboletova, and L. A. Kochergina

2068

Conditions of Preparation and Crystallization of Amorphous Paracetamol

A. A. Politov, V. G. Kostrovskii, and V. V. Boldyrev

2071

Adsorption Layers of Chlorophylls *a* and *b* on the Surface of an Albumin Immobilized on Silica Gel

N. A. Mamleeva, E. M. Ben'ko, A. N. Mitrofanova, T. N. Kropacheva, and A. N. Pryakhin

2081

Energy Transfer in Adsorption Layers of Chlorophyll *a* on the Surface of a Protein

N. A. Mamleeva, T. N. Kropacheva, A. N. Mitrofanova, E. M. Ben'ko, and A. N. Pryakhin

2086

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Synthesis and Electrical Characteristics of Trioctylmethylammonium Di(2-ethylhexyl)phosphate

N. A. Zakharov, V. V. Belova, and A. I. Khol'kin

2093

SHORT COMMUNICATIONS

Kinetics of the Cation Exchange on a Calixarene-containing Polymer <i>G. N. Altshuler and O. N. Fedyeva</i>	2097
A New Highly Efficient Catalyst for the Deep Oxidation of Carbon Monoxide <i>Yu. A. Aleksandrov, I. A. Vorozheikin, and K. E. Ivanovskaya</i>	2099
Oxidation of CO on Supported IrCu Catalysts <i>Z. V. Pskhu, R. Aluna, I. I. Mikhalenko, and V. D. Yagodovskii</i>	2101
Lanthanum Sorption on Natural Clinoptilolite Tuff <i>N. M. Kozhevnikova and B. B. Mitypov</i>	2104
A Quantum-Chemical Analysis of the Surface Structure of Silica Modified with Trichlorosilane <i>V. I. Lygin and K. P. Pashchenko</i>	2107
Enthalpies of Formation of Compounds with Perovskite-like $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ and Brownmillerite-like $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Co}_2\text{O}_5$ Structures <i>L. A. Reznitskii</i>	2111

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8,541.67,532.77,537.226,532.74

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ХЛОРОФОРМ–ЭТАНОЛ

© 2001 г. В. А. Дуров, О. Г. Терешин, И. Ю. Шилов

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

Поступила в редакцию 30.01.2001 г.

Проведен анализ избыточных термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия) и диэлектрической проницаемости системы хлороформ–этанол во всем интервале составов. Показано, что модель надмолекулярной организации, учитывающая цепочечную ассоциацию за счет водородных связей типа $\text{H-O}\cdots\text{H-O}$ между молекулами спирта и комплексобразование мономеров и ассоциатов спирта с молекулами хлороформа посредством связей $\text{H-O}\cdots\text{H-C}$, описывает комплекс физико-химических свойств системы хлороформ–этанол. Определены константы равновесия, энтальпии, энтропии ассоциации и сольватации, а также структурные параметры надмолекулярных агрегатов. Рассчитаны интегральные и дифференциальные характеристики надмолекулярной агрегации. Установлено, что специфические и дипольные взаимодействия вносят основной вклад в избыточные термодинамические функции растворов; величина и знак избыточных термодинамических функций определяются конкуренцией процессов ассоциации и сольватации. Положительные отклонения дипольного фактора корреляции от единицы обусловлены преимущественно параллельной ориентацией дипольных моментов молекул как в ассоциатах спирта, так и в комплексах спирта с хлороформом.

Квазихимические модели [1–5], позволяющие в рамках единого подхода описывать и анализировать комплекс макроскопических свойств жидких систем, широко применялись в последние годы для исследования проявлений надмолекулярной структуры в физико-химических свойствах неэлектролитов и их растворов [6–14]. Данная работа посвящена изучению системы хлороформ–этанол, компоненты которой являются важными в практическом и теоретическом отношении растворителями [15, 16]. Рассмотрены термодинамические и диэлектрические свойства системы хлороформ–этанол и их связь с надмолекулярной структурой, обусловленной образованием водородных связей между молекулами компонентов.

Равновесие жидкость–пар в системе хлороформ–этанол изучено в интервале температур 308–328 К [17–19], в котором эти смеси проявляют положительные отклонения от идеальности и образуют азеотроп. При $T = 308$ К состав азеотропной смеси соответствует содержанию 10 мол. % этанола и смещается в сторону увеличения содержания спирта при повышении температуры. Энтальпии смешения раствора H^E изучены в интервале 298–323 К [20, 21]. Избыточная энергия Гиббса раствора G^E положительна и, в отличие от смесей метанол–хлороформ [14], проходит через максимум при изменении температуры. Избыточные энтальпия H^E и энтропия S^E раствора имеют S-образную зависимость от состава раствора, изменяя знак с положительного на отрицатель-

ный при увеличении концентрации спирта, и возрастают при повышении температуры.

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s смесей хлороформ–этанол, измеренная при 298 К [22], проявляет отрицательные отклонения от аддитивности, а дипольный фактор корреляции растворов $g_s > 1$ во всей области составов раствора.

Таким образом, по термодинамическим и диэлектрическим свойствам система хлороформ–этанол в целом аналогична системе хлороформ–метанол, надмолекулярная структура которой, как показано в работе [14], обусловлена образованием водородных связей $\text{H-O}\cdots\text{H-O}$ между молекулами спирта и связей $\text{H-O}\cdots\text{H-C}$ между молекулами хлороформа и метанола, приводящих к формированию ассоциатов и комплексов различного состава и строения [14].

В работе [14] проанализированы литературные данные по взаимодействию молекул хлороформа и метанола, полученные экспериментальными и теоретическими методами. Анализ термодинамических свойств смесей хлороформ–метанол привел к значению энтальпии образования водородной связи типа $\text{H-O}\cdots\text{H-C}$ между молекулами хлороформа и метанола $\Delta H_s = -21\text{...}-24$ кДж/моль, что совпадает с энтальпией образования водородных связей типа $\text{H-O}\cdots\text{H-O}$ между молекулами спирта $\Delta H = -19\text{...}-22$ кДж/моль. Хотя взаимодействие молекул хлороформа и этанола изучено менее подробно, образование водородной связи такого типа следует ожидать и в системе хлороформ–этанол, что подтверждается результатами

ИК-спектроскопии. В [23] показано, что полоса поглощения валентных колебаний связи C–D молекулы дейтерированного хлороформа смещается в сторону низких частот при уменьшении мольной доли хлороформа в смеси, причем эту полосу поглощения можно представить как комбинацию двух пиков, соответствующих свободной и связанной с молекулой этанола групп C–D.

Описанию термодинамических свойств системы хлороформ–этанол с помощью различных моделей посвящены работы [24–28]. В [24–26] описаны избыточная энергия Гиббса G^E и энтальпия H^E в рамках моделей раствора, которые предусматривали цепочечную и циклическую ассоциации спирта, а также комплексообразование молекул и ассоциатов спирта с молекулами хлороформа. Вклад неспецифических взаимодействий в термодинамические функции добавлялся к специфическим с помощью эмпирических уравнений Вильсона [24], UNIQUAC [25] и NRTL [26]. Отметим, что такое описание не соответствует критериям термодинамической согласованности [1]. Энтальпии ассоциации спирта и его комплексообразования с молекулами хлороформа принимались в этих работах равными $\Delta H = -25$ кДж/моль и $\Delta H_s = -24.5$ кДж/моль соответственно.

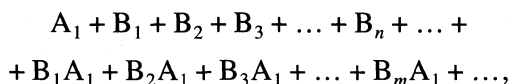
Функции G^E и H^E системы хлороформ–этанол при 298 К были описаны в [27] в рамках решеточной модели Баркера с учетом специфических контактов двух типов, соответствующих водородным связям H–O...H–O между молекулами этанола и связям H–O...H–C между молекулами этанола и хлороформа [27]. К термодинамическим свойствам этой системы применялась также решеточно-флюидная модель ассоциированного раствора (LFAS), однако, при этом было получено лишь качественное согласие с экспериментом [28].

Отметим, что описание термодинамических свойств системы хлороформ–этанол достигалось в работах [24–26] путем варьирования значительного количества эмпирических параметров. Выбор моделей ассоциации, зачастую принципиально отличающихся друг от друга, был в значительной степени произвольным, а их адекватность при описании других свойств, чувствительных к иным структурным характеристикам растворов, например, диэлектрических и спектральных, не проверялась [1].

Таким образом, в литературе отсутствует единое и ясное представление о роли взаимодействий этанол–этанол и хлороформ–этанол в формировании структуры и макроскопических свойств системы хлороформ–этанол. Цель настоящей работы – описание комплекса термодинамических и диэлектрических свойств этой системы в рамках единой модели надмолекулярной организации.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Модель надмолекулярной организации, использованная для описания термодинамических функций смешения и диэлектрической проницаемости системы хлороформ–этанол, учитывает образование цепочечных ассоциатов спирта, содержащих произвольное число молекул, и их сольватацию полярными молекулами хлороформа:



где A – молекула хлороформа, B – молекула спирта [14]. Ассоциация молекул спирта за счет водородных связей H–O...H–O описывалась константой равновесия K для процессов димеризации и константой K' для процессов образования остальных цепочечных ассоциатов, начиная с тримеров. Образование комплекса из мономера спирта и молекулы хлороформа за счет водородной связи H–O...H–C описывалось константой сольватации K_s , а сольватация ассоциатов спирта молекулой хлороформа описывалась константой сольватации K'_s . Эти константы связаны между собой соотношением $KK'_s = K_sK'$, и в качестве независимых параметров использовались константы равновесия K , K' , K_s .

Принималось, что состояния водородных связей типа H–O...H–O между молекулами спирта в его ассоциатах и комплексах с хлороформом, различающиеся пространственным расположением молекул спирта, одинаковы в соответствии с моделью ассоциатов спирта с коррелированными состояниями H-связей [29]. В комплексах хлороформа с ассоциатами спирта учитывались два равновероятных состояния водородных связей H–O...H–C между этанолом и хлороформом. Ориентация молекул спирта в ассоциатах и комплексах описывалась матрицами перехода между системами координат соседних молекул $\langle T_{bb}^{(1)} \rangle$, $\langle T_{bb}^{(2)} \rangle$, в которых верхние индексы (1) и (2) соответствуют двум разным способам образования водородных связей, а угловые скобки указывают на усреднение по углу φ ориентационного движения молекул в ассоциатах. Элементы матриц $\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle$ определяются геометрическим строением молекул и ассоциатов и зависят от ориентационных параметров $\eta = \langle \cos \varphi \rangle$ и $\beta = \langle \sin \varphi \rangle$, характеризующих ширину и асимметричность потенциала вращения $U(\varphi)$ молекул вокруг H-связей в ассоциатах [29].

Взаимная ориентация молекул хлороформа и спирта в комплексах описывалась матрицами $\langle T_{ba}^{(1)} \rangle$, $\langle T_{ba}^{(2)} \rangle$, в которых верхние индексы (1) и (2) соответствуют двум способам образования во-

дородных связей типа Н-О...Н-С. Система координат, связанная с молекулой хлороформа, подробно описана в работе [14], там же в явном виде приведены матрицы $\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle$ [29] и $\langle T_{ba}^{(1,2)} \rangle$. Таким путем достигалось детальное описание структуры надмолекулярных ассоциатов и комплексов. Анализ свойств растворов хлороформ-этанол проводился на основе модели неидеального ассоциированного раствора (НАР) [1, 4, 30–32]. Коэффициенты активности компонентов γ_A, γ_B и избыточные термодинамические функции раствора (энергия Гиббса G^E , энтальпия H^E , энтропия S^E) в рамках модели НАР выражаются соотношениями вида

$$\gamma_{A(B)} = \gamma_{A(B)}^{\text{ass}} \gamma_{A(B)}^{\text{dip}} \gamma_{A(B)}^{\text{dis}}, \quad (1)$$

$$H^E = H^{E, \text{ass}} + H^{E, \text{dip}} + H^{E, \text{dis}},$$

где отдельные члены отражают вклады в неидеальность раствора, обусловленные отталкивательными и специфическими притягивательными взаимодействиями (индекс ass), дисперсионными (dis) и дипольными (dip) взаимодействиями соответственно.

Ассоциативные вклады в коэффициенты активности компонентов даются выражениями [1, 31]:

$$\gamma_A^{\text{ass}} = \frac{c_a V_{m,A}}{x_A^\circ} \exp\left(1 - \frac{V_{m,A}}{n_{AB} V_m}\right), \quad (2)$$

$$\gamma_B^{\text{ass}} = \frac{c_b}{x_B^\circ \bar{c}_b} \exp\left(\frac{1}{\bar{n}_B} - \frac{V_{m,B}}{n_{AB} V_m}\right),$$

где $c_{a,b}$ – молярные концентрации мономерных молекул компонентов А, В; \bar{c}_b обозначает концентрацию мономеров V_1 в чистом компоненте В; V_m и $V_{m,A}, V_{m,B}$ – молярные объемы раствора и компонентов А, В соответственно; $x_{A,B}^\circ$ – мольные доли компонентов А, В; n_{AB} – средняя степень ассоциации в растворе, \bar{n}_B – средняя степень ассоциации в чистой жидкости В. Выражения для дипольного и дисперсионного вкладов в термодинамические функции раствора приведены в работах [1, 30–23]. Средняя степень ассоциации раствора n_{AB} и средняя степень ассоциации спирта n_B , являющиеся интегральными характеристиками ассоциации молекул в растворах, определяются формулами:

$$n_{AB} = (c_A^\circ + c_B^\circ) / \left(c_a + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right), \quad (3)$$

$$n_B = c_B^\circ / \left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right),$$

где $c_{A,B}^\circ$ – молярные концентрации компонентов А, В; $c_{B_i}, c_{B_i A_1}$ – молярные концентрации ассоциатов

и комплексов, суммирование включает все мономеры, ассоциаты и комплексы.

Дифференциальными характеристиками ассоциации молекул в растворах являются мольные (f_n) и массовые (w_n) доли ассоциатов и комплексов, содержащих n молекул спирта, среди всех мономеров и ассоциатов, содержащих молекулы спирта, определяемые выражениями:

$$f_n = (c_{B_n} + c_{B_n A_1}) / \left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right), \quad (4)$$

$$w_n = (n c_{B_n} + n c_{B_n A_1}) / c_B^\circ.$$

Из уравнений (4) следует, что массовая доля w_n определяет долю тех молекул этанола, которые входят в ассоциаты и комплексы, содержащие n молекул спирта. К дифференциальным характеристикам агрегации относится также степень сольватации χ_s

$$\chi_s = \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} / \left(\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} \right) = \frac{4K_s c_a}{1 + (2K - K')c_b + 4K_s c_a}, \quad (5)$$

определяющая долю сольватированных ассоциатов спирта. Формулы для расчета концентраций мономеров и ассоциатов для данной модели раствора имеют вид

$$c_B^\circ = c_b \left[1 + \frac{2[2K_s c_a + K c_b (2 - K' c_b)]}{(1 - K' c_b)^2} \right], \quad (6)$$

$$c_A^\circ = c_a \left(1 + \frac{4K_s c_b}{1 - K' c_b} \right),$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i} + \sum_{i=1}^{\infty} c_{B_i A_1} = c_b + \frac{2c_b (K c_b + 2K_s c_a)}{1 - K' c_b}. \quad (7)$$

Связь структуры раствора с диэлектрической проницаемостью ϵ_s выражается через дипольные факторы корреляции раствора g_s и компонентов раствора g_A, g_B [1, 4, 33]:

$$g_s = \frac{9kT}{4\pi N_A \epsilon_s} \frac{\sum_{i=1}^k x_i^\circ V_{m,i} \left[\frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty,i})}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]}{\sum_{i=1}^k x_i^\circ \mu_i^2 \left[\frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2} = \frac{\sum_{i=1}^k g_i x_i^\circ \mu_i^2 \left[\frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2}{\sum_{i=1}^k x_i^\circ \mu_i^2 \left[\frac{(\epsilon_{\infty,i} + 2)}{(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty,i})} \right]^2}. \quad (8)$$

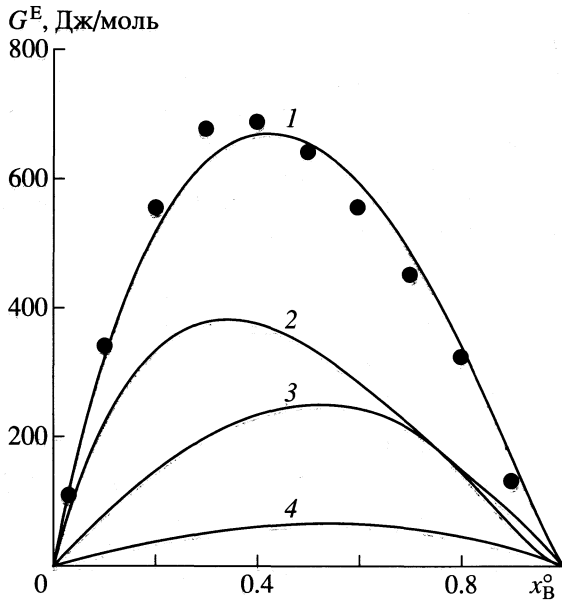


Рис. 1. Избыточная энергия Гиббса G^E системы хлороформ–этанол при $T = 323$ К. Точки – опытные значения [19], 1 – расчет, 2 – ассоциативный вклад, 3 – вклад дипольных взаимодействий, 4 – вклад дисперсионных взаимодействий; x_B^o – мольная доля этанола.

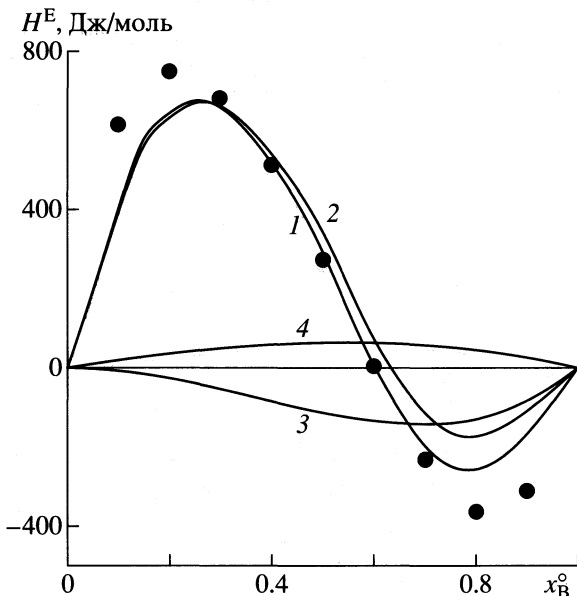


Рис. 2. Избыточная энтальпия H^E системы хлороформ–этанол при $T = 323$ К. Точки – опытные значения [20], 1–4 – см. рис. 1.

В уравнении (8) $\epsilon_{\infty, i}$ ($i = A, B$) – деформационная диэлектрическая проницаемость чистого i -го компонента, g_i – фактор корреляции i -го компонента, N_A – число Авогадро, k – константа Больцмана.

Для рассматриваемой модели раствора факторы корреляции компонентов g_A, g_B даются соот-

ношениями, вытекающими из более общих выражений [1, 30, 33]:

$$g_A = 1 + \frac{4K_s c_a c_b}{c_A^o \mu_a^2 (1 - K' c_b)} \times \quad (9)$$

$$\times \tilde{\mu}_b (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle)^{-1} \langle \mathbf{T}_{ba}^{(1)} \rangle \mu_a,$$

$$g_B = 1 + \frac{4K_s c_a c_b}{c_B^o \mu_b^2 (1 - K' c_b)} \tilde{\mu}_b (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle)^{-1} \times \quad (10)$$

$$\times \langle \mathbf{T}_{ba}^{(1)} \rangle \mu_a + \left(1 + 2K_s c_a \frac{K'}{K} \right) \times$$

$$\times \frac{4K c_b^2}{c_B^o \mu_b^2 (1 - K' c_b)^2} \tilde{\mu}_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle (\mathbf{E}_3 - K' c_b \langle \mathbf{T}_{bb}^{(1)} \rangle)^{-1} \mu_b,$$

где μ_a, μ_b – векторы-столбцы дипольных моментов молекул, \mathbf{E}_3 – единичная матрица третьего порядка, а знак “ \sim ” обозначает операцию транспонирования. Для рассматриваемой модели ассоциации в блочных матрицах, входящих в общее выражение для факторов корреляции g_A, g_B [1, 30, 33], отличны от нуля матрицы-блоки с индексами ba и bb . Константы равновесия K, K', K_s , входящие в выражения (5)–(7), (9), (10), выражаются через отношение мольно-объемных концентраций.

СХЕМА АНАЛИЗА СВОЙСТВ СИСТЕМЫ

Первый этап моделирования свойств системы хлороформ–этанол заключался в описании диэлектрических свойств чистого спирта. При этом были воспроизведены результаты работы [34], в которой на основе анализа диэлектрических свойств чистых спиртов в интервале температуры $\Delta T = 253\text{--}493$ К была обоснована используемая в настоящей работе модель ассоциации спиртов с коррелированными одинаковыми состояниями водородных связей. В этой работе были найдены константы равновесия ассоциации этанола K и K' , выраженные через молярные концентрации ассоциатов и мономеров. Рассчитанные из величин K и K' , приведенных в работе [34], энергии Гиббса, энтальпии и энтропии ассоциации составляют $\Delta G_{298} = -3.2 \pm 0.2$ кДж/моль, $\Delta G'_{298} = -6.3 \pm 0.3$ кДж/моль, $\Delta H = -19 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta H' = -21 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta S = -53 \pm 3$ Дж/(моль К), $\Delta S' = -49 \pm 3$ Дж/(моль К).

Термодинамические функции ассоциации этанола были также рассчитаны на основе констант равновесия, определенных соотношениями [1]:

$$K_v = \frac{c_{B_2}}{c_b c_b V_{m,B}}, \quad K'_v = \frac{c_{B_{n+1}}}{c_{B_n} c_b V_{m,B}}, \quad n \geq 2. \quad (11)$$

Они составили $\Delta G_{298} = -10 \pm 0.5$ кДж/моль, $\Delta G'_{298} = -13 \pm 0.6$ кДж/моль, $\Delta H = -20 \pm 1$ кДж/моль,

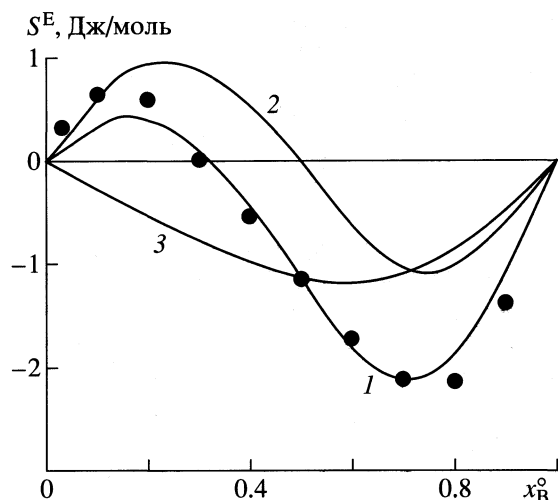


Рис. 3. Избыточная энтропия S^E системы хлороформ–этанол при $T = 323$ К. Точки – опытные значения [19, 20], 1–3 – см. рис. 1.

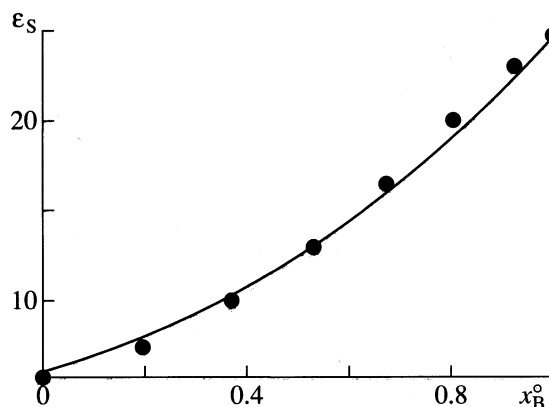


Рис. 4. Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s системы хлороформ–этанол при $T = 298$ К. Точки – опытные значения [22], линия – расчет.

$\Delta H' = -22 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta S = -33 \pm 3$ Дж/(моль К), $\Delta S' = -29 \pm 3$ Дж/(моль К). Эти значения термодинамических функций соответствуют выбору в качестве стандартных состояний чистых гипотетических веществ, состоящих из мономеров или ассоциатов [1]. Структурные ориентационные параметры, входящие в матрицы $\langle T_{bb}^{(1,2)} \rangle$, равны $\eta_{bb} = \langle \cos \varphi \rangle = 0.34$ и $\beta_{bb} = \langle \sin \varphi \rangle = 0.0$ [34].

Дипольные моменты молекул хлороформа и этанола принимались равными: $\mu_a = 1.20$ D, $\mu_b = 1.66$ D [35]. Молярные деформационные поляризации компонентов раствора $P_{\infty, A}$, $P_{\infty, B}$, необходимые для расчета деформационных проницаемостей чистых жидкостей $\epsilon_{\infty, A}$, $\epsilon_{\infty, B}$ по уравнению Клаузиуса–Моссотти, находились по аддитивной связевой схеме [36, 37] и составили $P_{\infty, A} = 23.77$ см³/моль (хлороформ), $P_{\infty, B} = 14.48$ см³/моль (этанол).

Расчет избыточной энергии Гиббса G^E с учетом только ассоциации спирта привел к значениям, завышенным на 50% по сравнению с опытными. Значения дипольного фактора корреляции g_s , рассчитанные без учета сольватации, также существенно превышают экспериментальные. Это свидетельствует о необходимости учета комплексообразования между молекулами и ассоциатами спирта и молекулами хлороформа. Константа сольватации K_s была найдена в результате минимизации отклонений расчетных и экспериментальных значений избыточной энергии Гиббса G^E (рис. 1). Избыточная энтальпия H^E (рис. 2) и энтропия S^E (рис. 3) были рассчитаны численным дифференцированием на основе термодинамических соотношений [38]. Диэлектрическая проницаемость ϵ_s и дипольный фактор корреляции g_s были рассчитаны далее без дополнительной оптимизации параметров (рис. 4, 5). Значения “концентрационных” констант равновесия ассоциации

и дипольный фактор корреляции g_s были рассчитаны далее без дополнительной оптимизации параметров (рис. 4, 5). Значения “концентрационных” констант равновесия ассоциации

Концентрационные константы процессов ассоциации K , K' и комплексообразования K_s , K'_s (M⁻¹) в системе хлороформ–этанол в зависимости от температуры и состава раствора (константа K'_s рассчитывалась по соотношению $K'_s = K_s K' / K$)

T, К	x_B^0				
	0,158	0,382	0,608	0,713	1,0
K					
308	4.1	3.7	3.4	3.2	2.9
318	3.2	2.9	2.7	2.6	2.3
328	2.5	2.4	2.2	2.1	1.8
K'					
308	13	12	11	11	9.7
318	10	9.5	8.8	8.4	7.5
328	7.9	7.5	6.9	6.7	5.9
K_s					
308	0.25	0.22	0.20	0.18	0.14
318	0.20	0.18	0.16	0.15	0.11
328	0.16	0.15	0.13	0.12	0.10
K'_s					
308	0.79	0.71	0.63	0.62	0.45
318	0.61	0.57	0.52	0.48	0.36
328	0.51	0.47	0.41	0.38	0.33

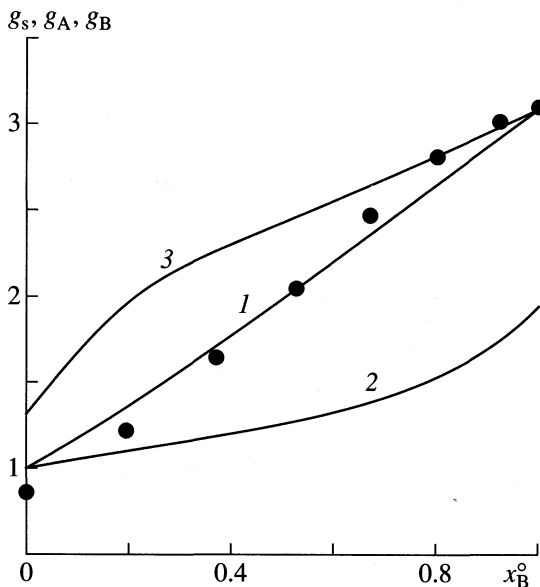


Рис. 5. Дипольные факторы корреляции раствора g_s и компонентов g_A, g_B в системе хлороформ–этанол при $T = 298$ К; точки – экспериментальные данные [22], 1 – дипольный фактор корреляции раствора g_s , 2 и 3 – дипольные факторы корреляции хлороформа (g_A) и этанола (g_B).

ции K, K' и сольватации K_s, K'_s как функций состава и температуры даны в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных следует, что основной вклад в избыточную энергию Гиббса системы хлороформ–этанол вносят специфические (~50%) и дипольные (~40%) взаимодействия (рис. 1). Относительные вклады разных взаимодействий в избыточные функции H^E и S^E сильно зависят от концентрации (рис. 2, 3). Зависимость констант сольватации K_s, K'_s (таблица) от температуры отвечает энтальпиям комплексообразования $\Delta H_s = -11 \pm 3$ кДж/моль и $\Delta H'_s = -13 \pm 3$ кДж/моль соответственно. Таким образом, энтальпия образования водородных связей Н–О...Н–С между молекулами хлороформа и этанола в ~2 раза меньше соответствующей величины для взаимодействия хлороформ–метанол и энтальпии образования связи Н–О...Н–О между молекулами этанола. Энтропии и энергии Гиббса комплексообразования, рассчитанные по данным таблицы, составляют $\Delta S_s = -54 \pm 9$ Дж/(моль К), $\Delta S'_s = -50 \pm 9$ Дж/(моль К), $\Delta G_{s, 298} = 4.6 \pm 0.1$ кДж/моль, $\Delta G'_{s, 298} = 1.5 \pm 0.3$ кДж/моль.

Термодинамические функции сольватации были также рассчитаны на основе констант равновесия, определяемых соотношениями

$$K_{s, v} = \frac{c_{BA}}{c_b c_a V_{m, A}}, \quad K'_{s, v} = \frac{c_{B_n A}}{c_{B_n} c_a V_{m, A}}, \quad n \geq 2, \quad (12)$$

и отвечающих стандартным состояниям, в качестве которых выбраны чистые гипотетические вещества, состоящие из мономеров, ассоциатов или комплексов [1]. Значения этих функций составили $\Delta G_{s, 298} = -1.7 \pm 0.4$ кДж/моль, $\Delta G'_{s, 298} = -4.7 \pm 0.9$ кДж/моль, $\Delta H_s = -12 \pm 3$ кДж/моль, $\Delta H'_s = -14 \pm 3$ кДж/моль, $\Delta S_s = -36 \pm 9$ Дж/(моль К), $\Delta S'_s = -32 \pm 9$ Дж/(моль К).

Расчеты показывают удовлетворительное согласие коэффициентов активности γ_A, γ_B и избыточных термодинамических функций G^E, H^E, S^E с экспериментом. Среднее отклонение расчетных значений функций от экспериментальных не превышает 10% для коэффициентов активности и 20% для избыточных функций. Модель объясняет S-образную зависимость энтальпии смешения H^E и избыточной энтропии S^E от состава раствора, которая является результатом конкуренции между разрывом водородных связей этанол–этанол и образованием связей хлороформ–этанол. При низких концентрациях спирта разрушение ассоциатов спирта превалирует над образованием комплексов, что приводит к эндотермическому смешению ($H^E > 0$) и более высокой по сравнению с идеальным раствором степени неупорядоченности ($S^E > 0$), а при высоких концентрациях спирта преобладает противоположная тенденция (рис. 2, 3).

Диэлектрическая проницаемость ϵ_s и дипольный фактор корреляции раствора g_s также достаточно хорошо описываются предложенной моделью раствора (рис. 4, 5), средние отклонения опытных и расчетных величин составляют 4–5%. Положительные отклонения дипольного фактора корреляции g_s от единицы обусловлены преимущественно параллельной ориентацией дипольных моментов молекул как в ассоциатах этанола, так и в комплексах хлороформ–этанол. Поэтому процессы сольватации частично компенсируют уменьшение дипольного фактора корреляции раствора при уменьшении концентрации спирта. Образование малополярных циклических ассоциатов спирта, приводящее в системе тетра-хлорметан–метанол [6] к отрицательным отклонениям дипольного фактора корреляции от единицы в области малых концентраций спирта, по-видимому, не характерно для системы хлороформ–этанол вследствие более высокой диэлектрической проницаемости хлороформа.

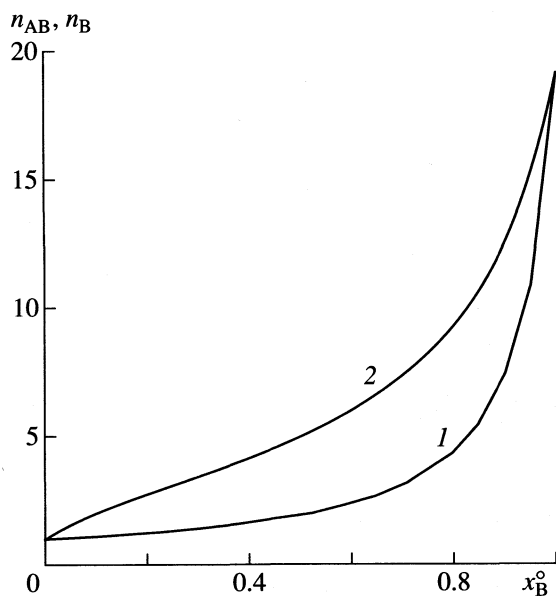


Рис. 6. Средняя степень ассоциации в системе хлороформ-этанол n_{AB} (1) и этанола n_B (2) при $T = 298$ К.

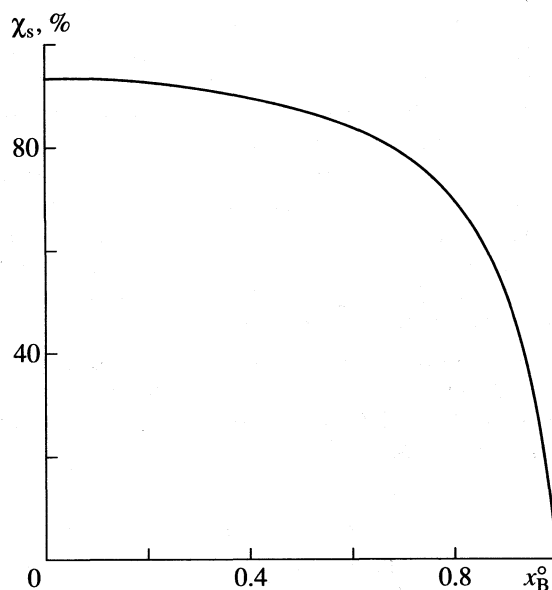


Рис. 7. Зависимость степени сольватации молекул и ассоциатов этанола молекулами хлороформа χ_s от состава раствора при $T = 298$ К.

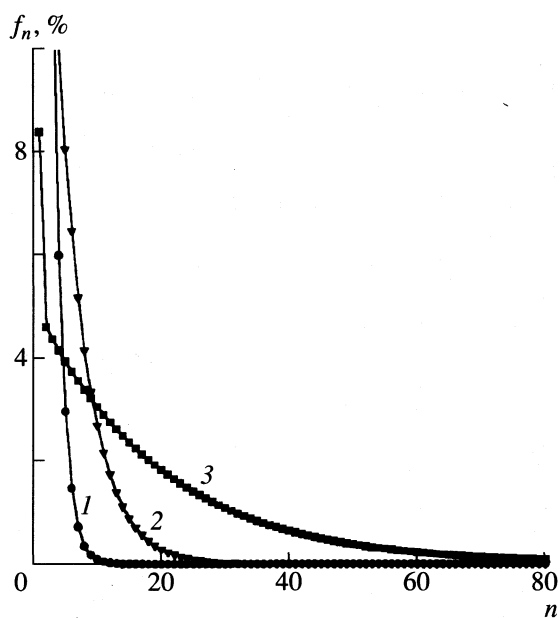


Рис. 8. Функция распределения ассоциатов по размерам f_n при $T = 298$ К; $x_B^0 = 0.1$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3). Значения f_1 , равные 52 и 21% при $x_B^0 = 0.1$ и 0.5 соответственно, на графике не показаны.

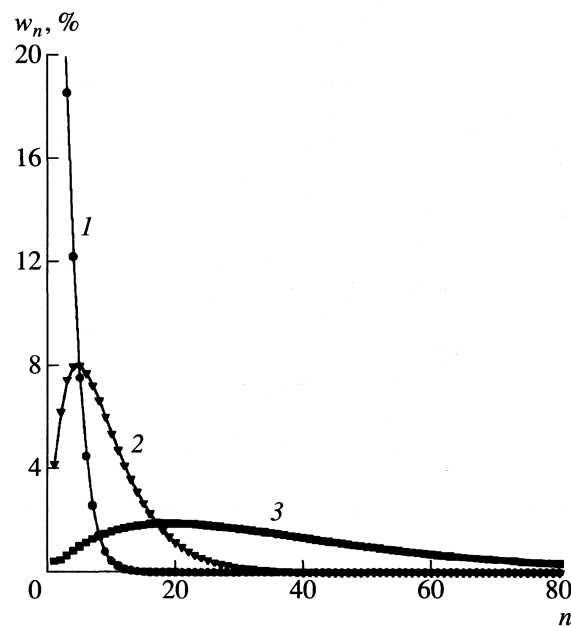


Рис. 9. Функция распределения ассоциатов по размерам w_n при $T = 298$ К, $x_B^0 = 0.1$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3). Значения $w_1 = 26\%$ и $w_2 = 25\%$ при $x_B^0 = 0.1$ на графике не показаны.

Высокая степень ассоциации чистого этанола, равная ~ 19 при $T = 298$ К (рис. 6), свидетельствует о существовании в системе с высоким содержанием этанола весьма протяженных надмолекулярных структур [1–4, 39]. Доля сольватированных мономеров и ассоциатов спирта, характеризуемая

степенью сольватации χ_s , превышает 80% при $T = 298$ К в системе с содержанием спирта $x_B^0 \leq 0.7$ (рис. 7). Влияние концентрации спирта на распределения ассоциатов по размерам показано на рис. 8, 9. Повышение концентрации этанола приводит к более плавному уменьшению мольной

доли ассоциата при увеличении в нем количества молекул спирта, причем мольные доли убывают монотонно, а массовые доли проходят через максимум при не слишком низком содержании спирта.

Проведенный анализ комплекса физико-химических свойств системы хлороформ–этанол показал, что использованная модель позволяет количественно описать ее термодинамические и диэлектрические свойства и выявить роль надмолекулярной организации в формировании этих макроскопических свойств.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97346) и Министерства образования России (код проекта № 203.01.03.008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
2. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 211.
3. Дуров В.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 2. С. 290.
4. Durov V.A. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 78. № 1. P. 51.
5. Durov V.A. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2000. V. 62. № 1. P. 15.
6. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 10. С. 1745.
7. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1996. Т. 70. № 5. С. 818.
8. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1996. Т. 70. № 7. С. 1224.
9. Durov V.A., Shilov I.Yu. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1996. V. 92. № 19. P. 3559.
10. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2180.
11. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1997. Т. 71. № 3. С. 450.
12. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1245.
13. Дуров В.А., Терешин О.Г., Шилов И.Ю. // Там же. 2000. Т. 74. № 7. С. 1220.
14. Дуров В.А., Терешин О.Г., Шилов И.Ю. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1613.
15. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
16. Райхардт Х. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
17. Scatchard G., Raimond C.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 6. P. 1278.
18. Rock H., Schroder W. // Z. Phys. Chem. N. F. 1956. B. 9. H. 5–6. S. 277.
19. Abbott M.A., Van Ness H.C. // AIChE J. 1975. V. 21. № 1. P. 62.
20. Shatas J.P., Abbott M.A., Van Ness H.C. // J. Chem. Engin. Data. 1975. V. 20. № 4. P. 406.
21. Nagata I., Kawamura Y., Asano H., Fujiwara K., Ogasawara Y. // Z. Phys. Chem. Leipzig. 1978. B. 259. H. 6. S. 1109.
22. Graffunder W., Heymann E. // Z. Phys. 1931. B. 72. H. 11–12. S. 744.
23. Kato T., Hyodo S., Fujiyama T. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 9. P. 1010.
24. Nagata I. // Z. Phys. Chem. N. F. 1977. B. 107. Teil I. S. 39.
25. Nagata I., Kawamura Y. // Thermochim. Acta. 1979. V. 34. № 1. P. 43.
26. Nagata I., Tamura K. // Ibid. 1984. V. 77. № 1–3. P. 281.
27. Barker J.A., Smith F. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 3. P. 375.
28. Coto B., Pando C., Rubio R.G., Renuncio J.A.R. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1995. V. 91. № 24. P. 4381.
29. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
30. Дуров В.А. Квазихимические модели в физикохимии жидких неэлектролитов. Дис. ... докт. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1989. 396 с.
31. Дуров В.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
32. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // Там же. 1994. Т. 68. № 1. С. 184.
33. Дуров В.А. // Там же. 1982. Т. 56. № 8. С. 1950.
34. Дуров В.А., Усачева Т.М. // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
35. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. 414 с.
36. Левин В.В. // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
37. Любимов Ю.А., Набоков О.А. // Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 35.
38. Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987. 246 с.
39. Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A. // Chem. Phys. 1999. V. 241. № 1. P. 75.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BaNd_2O_4

© 2001 г. З. С. Ваховская, М. Л. Ковба, И. А. Успенская

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

Поступила в редакцию 24.01.2001 г.

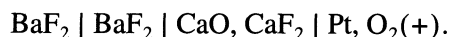
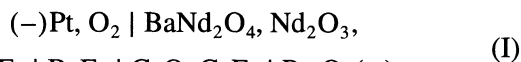
Методом электродвижущих сил с фтор-ионным электролитом в интервале 1040–1170 К определена температурная зависимость энергии Гиббса образования BaNd_2O_4 из простых оксидов. Показано отсутствие заметной нестехиометрии по кислороду у исследованного соединения при парциальных давлениях $\text{O}_2 \sim 1\text{--}10^{-5}$ атм.

Аналог сверхпроводника Y123 – фаза $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Nd123) в настоящее время является одной из наиболее перспективных сверхпроводящих фаз вследствие обнаружения в ней так называемого пик-эффекта (значительного возрастания величины критического тока при увеличении напряженности магнитного поля) [1].

Опыт исследования аналогичной иттриевой системы показал, что наиболее оптимальным при изучении подобного рода объектов является сочетание экспериментальных и расчетных методов химической термодинамики [2, 3]. При этом удается не только сократить объем трудоемких исследований, но и получать результаты, которые невозможно достичь при традиционном подходе, например, оценить условия существования метастабильных фаз в изучаемой системе. Реализация такого подхода предполагает поэтапное изучение подсистем, составляющих интересующую систему, в данном случае – Nd–Ba–Cu–O. Подсистема Ba–Cu–O детально исследована, для нее неоднократно проводились согласования термодинамических свойств и условий фазовых равновесий [4, 5]. Две другие подсистемы (Nd–Cu–O и Ba–Nd–O) изучены гораздо хуже, и целью настоящей работы было определение термодинамических свойств единственного соединения, существующего в системе оксид бария–оксид неодима (BaNd_2O_4) [6]. Результаты исследования термодинамических свойств этого соединения методом электродвижущих сил (ЭДС) с фтор-ионным электролитом были опубликованы в [7]. Рекомендуемые в [7] значения термодинамических функций, по-видимому, могут быть предметом для дискуссии. Во-первых, измерения проводились в интервале 900–1175 К, в котором, согласно исследованиям [8], для электрода $\text{BaZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ не удается получить воспроизводимые значения ЭДС. Во-вторых, приведенные в [7] энтальпии образования BaNd_2O_4 (–112.1 кДж/моль) в несколько раз превышают характерные для подобных сложных оксидов величины (~20–40 кДж/моль) [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно результатам предварительного рентгенографического исследования при температуре ниже 1300 К, система BaNd_2O_4 равновесно сосуществует с BaF_2 и Nd_2O_3 . Поэтому для определения термодинамических свойств этой фазы в интервале 1042–1170 К измеряли ЭДС (E) гальванического элемента



Использование равновесной смеси CaO–CaF₂ в качестве электрода сравнения вместо смеси BaO–BaF₂ (что упростило бы расчет термодинамических функций) было обусловлено высокой гигроскопичностью оксида бария и его агрессивностью по отношению к платиновым контактам при высоких температурах, а также возможностью образования твердого раствора BaO_{1+x} при проведении опытов в атмосфере кислорода.

Синтез равновесной электродной смеси $\text{BaNd}_2\text{O}_4 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ осуществляли твердофазным способом из BaCO_3 (ч.д.а.) и Nd_2O_3 (99.99%). Реактивы предварительно прокаливали – BaCO_3 при 400°C, а Nd_2O_3 при 900°C, а затем смесь, содержащую 2 моля оксида на 1 моль карбоната, перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки. Было проведено три цикла отжига с промежуточным перебрикетированием образцов: 48 ч – при 950°C, 144 ч – при 1150°C и 72 ч – при 1400°C. Рентгенофазовый анализ, проведенный с помощью STOE Powder Diffraction System, показал, что полученный образец содержит фазу BaNd_2O_4 (параметры кристаллической решетки $a = 10.61$, $b = 12.40$, $c = 3.61 \text{ \AA}$) и оксид неодима.

Описание прибора и методики эксперимента дано в [10]. Измерение температурной зависимости ЭДС ячейки (I) осуществляли в токе тщательно очищенного от следов влаги и CO₂ кислорода или аргона (остаточное давление кислорода в аргоне ~10⁻⁵ атм). При использовании кислорода

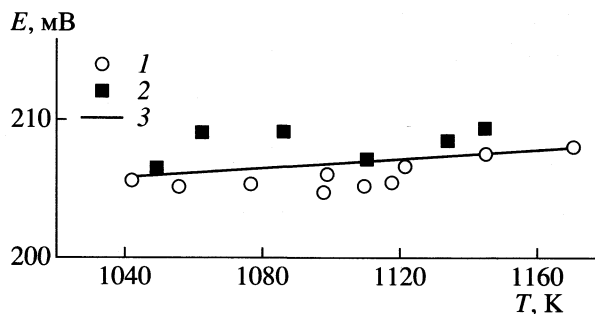


Рис. 1. Зависимость ЭДС электрохимического элемента (I) от температуры в различной газовой атмосфере: $p_{O_2} = 1$ (1), 10^{-5} атм (2), совместная обработка (3).

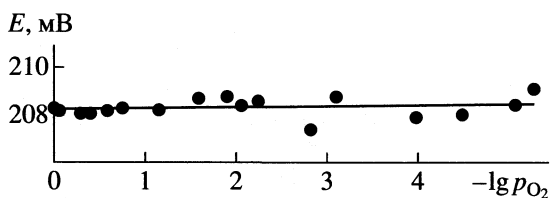


Рис. 2. Зависимость ЭДС электрохимического элемента (I) от парциального давления кислорода ($T = 1087$ К).

равновесные значения ЭДС устанавливались спустя приблизительно 10 ч после запуска кислорода в начале опыта и через 3–4 ч после изменения температуры в ходе опыта. При этом время работы ячейки составляло не более 4 сут, после чего наблюдалось необратимое падение ЭДС, вызванное, по-видимому, изменением электрофизических характеристик электролита BaF_2 за счет образования BaO .

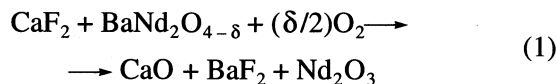
При использовании аргона равновесные значения ЭДС устанавливались медленнее, однако, продолжительность опыта увеличивалась. Значения ЭДС считали равновесными, если они оставались постоянными в течение нескольких часов и воспроизводились при термоциклировании и в последующих опытах. Результаты экспериментов в разных газовых средах изображены на рис. 1. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов в предположении линейной зависимости ЭДС (мВ) от температуры (К)

$$E(\pm 1.7) = (182 \pm 16) + (22 \pm 14) \times 10^{-3} T, \\ (p_{O_2} = 1 \text{ атм});$$

$$E(\pm 3.2) = (192 \pm 41) + (14 \pm 38) \times 10^{-3} T, \\ (\text{Ar}, p_{O_2} \sim 10^{-5} \text{ атм}).$$

Измеренные значения ЭДС электрохимической ячейки (I) в разных газовых средах немного различаются между собой. Одной из возможных

причин такого явления может быть наличие у неодимата бария области гомогенности по кислороду. Для проверки этой гипотезы была исследована изотермическая ($T = 1087$ К) зависимость ЭДС ячейки (I) от парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 2). Если предположение о нестехиометрии $BaNd_2O_{4-\delta}$ верно, то суммарную потенциалобразующую реакцию в гальваническом элементе (I) можно записать следующим образом



и, согласно уравнению Нернста, ЭДС должна зависеть от p_{O_2}

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln \tilde{p}_{O_2}^{\delta/2} = \\ = E^\circ + (2.3\delta RT/4F) \lg \tilde{p}_{O_2}, \quad \tilde{p}_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^\circ}$$

Обрабатывая пары “ E (мВ), $\lg p_{O_2}$ ” методом наименьших квадратов в предположении линейной зависимости, получили уравнение

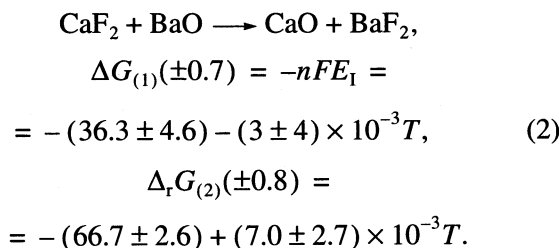
$$E(\pm 0.9) = (208.2 \pm 0.3) - (4 \pm 12) \times 10^{-2} \lg p_{O_2},$$

откуда следует, что $\delta = -(8 \pm 27) \times 10^{-4}$, т.е. по результатам выполненных измерений в пределах погрешности ~ 0.003 отклонений от стехиометрического состава у фазы $BaNd_2O_{4-\delta}$ нами не обнаружено.

Таким образом, некоторые различия в значениях ЭДС при $T = \text{const}$ и разных парциальных давлениях кислорода обусловлены, по-видимому, характером установления равновесия на границах фаз в исследуемом гальваническом элементе. Поэтому полученные пары значений “температура (К), ЭДС (мВ)” при давлениях 10^{-5} и 1 атм O_2 были обработаны нами совместно

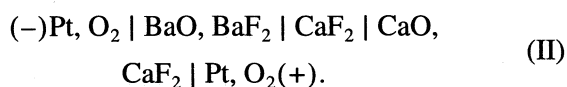
$$E(\pm 3.3) = (188 \pm 24) + (17 \pm 22) \times 10^{-3} T.$$

Термодинамические функции реакции образования $BaNd_2O_4$ из оксидов можно рассчитать, комбинируя температурные зависимости энергий Гиббса (кДж/моль) реакций (1) и обменной реакции



Для уменьшения систематической ошибки мы использовали не справочные данные для (2), а опубликованные в [11] результаты расчета энергии

Гиббса этой реакции по результатам измерений ЭДС ячейки



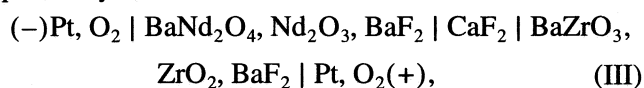
Соответственно, для реакции



$$\text{величина } \Delta G_{(3)}(\pm 1.1) = \Delta_f G_{ox}^\circ = -(30.4 \pm 5.3) + (10 \pm 4.3) \times 10^{-3} T.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже упоминалось выше, к настоящему времени опубликована единственная статья, в которой приведены результаты определения термодинамических свойств фазы BaNd₂O₄ [7]. Авторы этого исследования использовали тот же метод ЭДС с фтор-ионным электролитом, что и в данной работе, однако измеряли значения электродвижущей силы ячейки типа



$$E(\pm 1.4) = 38.5 + 109.3 \times 10^{-3} T,$$

$$T = 960-1170 \text{ К},$$

на основании которых была получена следующая температурная зависимость стандартной энергии Гиббса образования BaNd₂O₄ из оксидов $\Delta_f G_{ox}^\circ (\pm 0.3) = -112.1 + 19.2 \times 10^{-3} T$ (кДж/моль).

Эти данные существенно отличаются от полученных в настоящей работе: при 1100 К энергии Гиббса и энтальпии образования BaNd₂O₄ из оксидов равны соответственно -19.4 и -30.4 кДж/моль (-91.0 и -112.1 кДж/моль [7]). Следует отметить, что большое отрицательное значение $\Delta_f G_{ox}^\circ$ плохо согласуется с относительно слабой устойчивостью этой фазы по отношению к влажной атмосфере; таблетка неодимата бария при хранении на воздухе довольно быстро становится рыхлой, а на дифрактограмме образца остаются только четкие пики, присущие оксиду неодима. Рассчитанное по результатам нашего эксперимента значение $\Delta_f H_{ox}^\circ$ также лучше согласуется с литературными данными для аналогичных соединений, например, $\Delta_f H_{ox}^\circ (BaY_2O_4) = -35.6, -33.9, -46, -30.9$ кДж/моль [12-15].

Нами была предпринята попытка воспроизвести выполненные в [7] измерения с электродом сравнения (BaZrO₃, ZrO₂, BaF₂) при 1050-1150 К, однако значения ЭДС были нестабильны и существенно отличались от полученных в [7]. Одной из возможных причин получения некорректных данных в работе [7] можно считать недостаточно высокую температуру эксперимента. Так, при изучении

термодинамических свойств цирконата бария в [8] воспроизводимые значения электродвижущих сил ячейки (-)Pt, O₂ | CaO, CaF₂ | CaF₂ | BaZrO₃, ZrO₂, BaF₂ | Pt, O₂(+) наблюдались при T > 1193 К, понижение температуры приводило к получению заниженных по сравнению с высокотемпературным участком и невозпроизводимых значений ЭДС. Кроме того, в электрохимической ячейке (III) возможно взаимодействие неодимата бария с фторидом кальция на границе "электрод-электролит" (1), в результате чего приписываемый ячейке (III) суммарный потенциалобразующий процесс может отличаться от истинного, протекающего в гальваническом элементе.

Для подтверждения достоверности рекомендуемых в настоящей работе значений термодинамических функций необходимы дополнительные экспериментальные исследования энтальпии образования BaNd₂O₄. Эти данные совместно с полученными значениями энергии Гиббса при различных температурах позволят также уточнить значение энтропии образования неодимата бария.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Физика конденсированных сред. Сверхпроводимость", государственный контракт 107-2(00)-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yoo S.I., Sakai N., Takaichi H. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 5. P. 633.
2. Voronin G.F., Degerov S.A. // Physica C. 1991. V. 176. P. 387.
3. Дегтерев С.А., Воронин Г.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2393.
4. Voronin G.F., Degerov S.A. // Solid St. Chem. 1994. V. 110. P. 50.
5. Лысенко В.А. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 10. С. 1189.
6. Майстер И.М., Лонато Л.М. // Там же. 1973. Т. 9. С. 64.
7. Subasri R., Streedharan O.M. // J. Alloy&Comp. 1998. V. 274. P. 153.
8. Levitskii V.A. // J. Solid St. Chem. 1978. V. 25. P. 9.
9. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
10. Сколис Ю.Я., Ковба М.Л., Храпцова Л.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1070.
11. Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Ковба М.Л. // СФХТ. 1990. Т. 3. № 12. С. 2792.
12. Сколис Ю.Я., Пашин С.Ф., Киценко С.В. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 62.
13. Konkova T.S., Matyushin Ju.N., Greenberg J.H. et al. // J. Chem. Thermod. 1992. V. 24. № 3. P. 225.
14. Марушкин К.Н., Первова Ю.В., Алиханян А.С., Лазарев В.Б. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 12. С. 2032.
15. Brosha E.L., Garson F.H., Rainstrick I.D., Davies P.K. // J. Amer. Ceram Soc. 1995. V. 78. № 7. P. 1745.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ Y_2O_3 – YF_3

© 2001 г. Ю. Я. Сколис, С. В. Пашина

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

Поступила в редакцию 26.01.2001 г.

Установлено, что в системе Y_2O_3 – YF_3 область существования ромбических оксифторидов переменного состава при высоких температурах (1150–1350 К) простирается от 60 до ~67 мол. % YF_3 . Методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом определены термодинамические функции образования граничных ромбических оксифторидов $Y_7O_6F_9(2Y_2O_3 \cdot 3YF_3)$ и $Y_4O_3F_6(Y_2O_3 \cdot 2YF_3)$ из составляющих компонентов (Y_2O_3 и YF_3). Уточнены термодинамические свойства стехиометрического оксифторида YOF . Показано, что он является наиболее термодинамически устойчивой фазой в изученной системе; реакции образования нестехиометрических ромбических оксифторидов из соседних по диаграмме состояния фаз характеризуются лишь небольшими изменениями энергии Гиббса.

Материалы на основе фторидов иттрия и редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают рядом уникальных оптических и электрических свойств. Однако широкое применение таких материалов в значительной мере сдерживается отсутствием четких представлений об их химической деградации за счет взаимодействия с влагой и кислородом из окружающей атмосферы. Для разработки оптимальных технологий синтеза фторидных материалов необходимы данные о составе и термодинамических свойствах оксифторидов иттрия и РЗЭ – основных продуктов пиролиза.

В литературе до настоящего времени нет единой точки зрения относительно состава равновесно сосуществующих фаз в системе Y_2O_3 – YF_3 . Единственной надежно установленной фазой является стехиометрический оксифторид YOF (50 мол. % YF_3 в системе Y_2O_3 – YF_3), имеющий при температуре ~20°C ромбоэдрическую кристаллическую решетку, производную от структуры флюорита [1–5]. При 560–570°C этот оксифторид переходит в кубическую модификацию, причем получить высокотемпературную форму при температуре ~20°C путем закалки не удается [6, 7]. Авторы [8] с помощью рентгенографического и электрохимического методов показали, что при высоких температурах (960–1465 К) YOF равновесно сосуществует с Y_2O_3 . Значительно менее ясны фазовые соотношения в области диаграммы от 50 до 100 мол. % YF_3 . В [2] описано существование нестехиометрической тетрагональной фазы YO_xF_{3-2x} ($0.7 < x < 1.0$), что соответствует области диаграммы от 50 до ~70 мол. % YF_3 .

Позднее в [3] было установлено, что в этой области существует не тетрагональная фаза переменного состава, а большое число ромбических упорядоченных фаз с практически неизменными

параметрами базовой флюоритной субъединицы, но с различной сверхструктурой. Согласно [9, 10], структуры этих фаз образуются в результате одномерного срастания элементарных ячеек более простых флюоритоподобных ромбических фаз, принадлежащих гомологической серии $(Y_nO_{n-1}F_{n+2})_4$, где $n = 4–8$. Область существования этих фаз охарактеризована в [9, 10] как $YX_{2.13}–YX_{2.22}$ ($X = O + F$), что охватывает область фазовой диаграммы от 59 до 65.5 мол. % YF_3 . Следует отметить, что эти данные относятся, по-видимому, к температурам, близким к комнатной, так как охлаждение образцов в [3, 9] осуществлялось очень медленно (в течение одной–двух недель). Поэтому одной из задач настоящей работы явилось установление границ области существования ромбических оксифторидов при температурах синтеза фторидных материалов (900–1000°C).

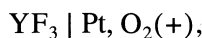
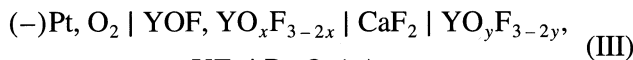
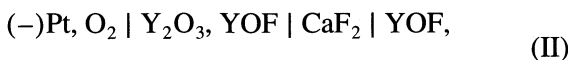
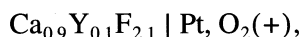
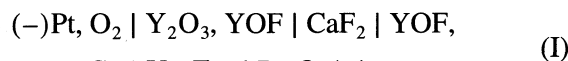
Прецизионному определению термодинамических свойств оксифторидов иттрия посвящена только одна работа [8], в которой изучались термодинамические функции реакций образования стехиометрического оксифторида YOF . Однако в этой работе не приведены рекомендованные значения термодинамических функций, а основное внимание уделено согласованности результатов, полученных для образцов с различным содержанием Y_2O_3 и YOF при разных парциальных давлениях кислорода в газовой фазе. Кроме того, необходимость использования в расчетах вспомогательных термодинамических данных для оксидов и фторидов кальция и иттрия (не все из которых определены в настоящее время достаточно надежно) уменьшает точность полученных в [8] величин.

В соответствии с этим основной целью настоящей работы явилось определение термодинами-

ческих свойств ромбических оксифторидов иттрия, а также независимая проверка и уточнение термодинамических функций для YOF с помощью электрохимической ячейки другого типа, не требующей использования термодинамических данных для оксидов и фторидов иттрия и кальция. В качестве основного метода исследования использован метод ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом [11, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленных задач измеряли температурные зависимости ЭДС следующих электрохимических ячеек:



где $Ca_{0.9}Y_{0.1}F_{2.1}$ – твердый раствор YF_3 в CaF_2 (10 мол. % YF_3), а YO_xF_{3-2x} и YO_yF_{3-2y} – граничные ромбические оксифториды, равновесно сосуществующие с YOF и YF_3 соответственно.

Правый электрод ячейки (I) готовили из предварительно синтезированных и идентифицированных рентгенографически индивидуальных фаз. Фазовый состав остальных электродов формировали непосредственно в процессе синтеза из Y_2O_3 и YF_3 . Содержание YF_3 в смесях при синтезе левых электродов ячеек (I) и (II) составляло 30 мол. %, а в левом электроде ячейки (III) – 52 мол. %. С целью установления границ области ромбических оксифторидов содержание YF_3 в правых электродах ячеек (II) и (III) варьировали: 52, 56, 58, 60, 62, 65, 68, 70, 75 и 85 мол. %. Исходными веществами служили Y_2O_3 (99.9%), YF_3 (х.ч.) и CaF_2 (ос.ч.), предварительно прокаленные в вакууме (~0.01 Па) при 1200 К в течение 20 ч и идентифицированные рентгенографически.

Для синтеза YOF, $Ca_{0.9}Y_{0.1}F_{2.1}$ и оксифторидных электродов навески исходных веществ тщательно перемешивали и перетгирали в агатовой ступке, прессовали в таблетки диаметром 6 мм, толщиной 2–3 мм под давлением ~10 т/см² и прокаливали в эвакуированных (~0.01 Па) запаянных кварцевых ампулах при 1250–1300 К в течение 25–30 ч, а при синтезе твердого раствора $Ca_{0.9}Y_{0.1}F_{2.1}$ – при 1300 К в течение 150 ч. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью камеры Гинье–де Вольфа FR-552 (излучение $CuK_{\alpha 1}$) с германием в качестве внутреннего стандарта. Твер-

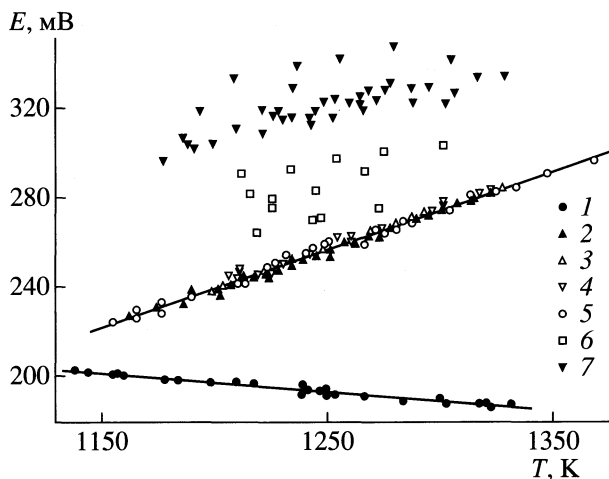


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС ячеек I (I) и II (2–7). Содержание YF_3 в правом электроде ячейки II: 52 (2), 56 (3), 58 (4), 60 (5), 62 (6), 65 мол. % (7).

дым электролитом служили монокристаллы CaF_2 . Чтобы убедиться, что в условиях эксперимента монокристалл CaF_2 существенно не взаимодействует с YF_3 , содержащимся в правом электроде ячейки (III), в некоторых опытах с этой ячейкой в качестве твердого электролита использовали таблетки флюоритоподобного твердого раствора $Ca_{0.9}Y_{0.1}F_{2.1}$, обладающего, как и CaF_2 , униполярной фтор-ионной проводимостью. Результаты измерений в опытах с этой ячейкой не зависели от состава электролита.

Измерения ЭДС электрохимических ячеек проводили в потоке тщательно осушенных аргона или азота, остаточное давление кислорода в которых составляло ~10 и ~100 Па соответственно. Парциальное давление кислорода, как и в [8], не влияло на измеряемые величины ЭДС. Порядок проведения электрохимического эксперимента и описание прибора приведены в [11, 13]. Электрохимическое равновесие устанавливалось спустя 2–5 ч после напуска осушенного газа в прибор с ячейкой. В ходе опытов величины ЭДС принимали равновесные значения практически сразу после установления постоянной температуры.

Критерием равновесия служили неизменность величин ЭДС в течение 2–6 ч (в отдельных случаях – до 8–15 ч) при постоянной температуре и воспроизводимость ЭДС при многократных повышениях и понижениях температуры. Результаты измерений обрабатывали методом наименьших квадратов в линейном приближении $E = a + bT$. Погрешности величин E , a и b охарактеризованы доверительным интервалом $\pm t_{0.05}S_i$, где S_i – квадратный корень из выборочной дисперсии, а $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента с уровнем значимости 0.05.

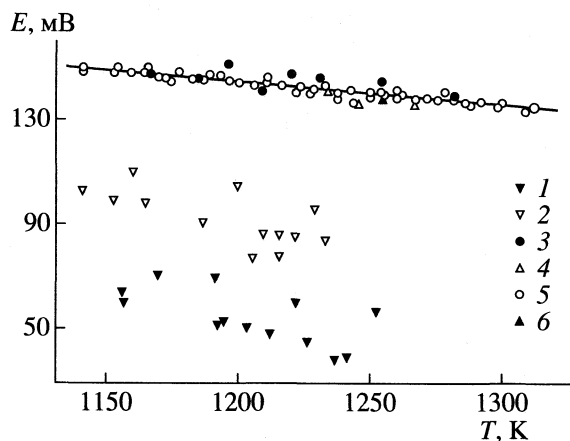
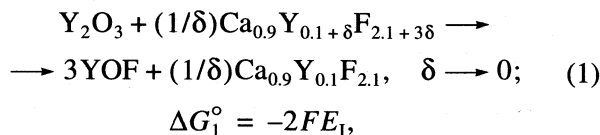


Рис. 2. Температурные зависимости ЭДС ячейки III с различным содержанием YF_3 в правом электроде: 1 – 62, 2 – 65, 3 – 68, 4 – 70, 5 – 75, 6 – 85 мол. %.

Результаты электрохимического эксперимента представлены на рис. 1 и 2.

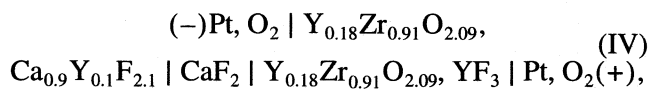
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав электродов ячейки (I) и параметры кристаллических решеток содержащихся в них фаз остаются неизменными после проведения электрохимических опытов. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия фаз между собой и с электролитом в условиях эксперимента. Поэтому потенциалобразующая реакция этой ячейки может быть записана в виде:

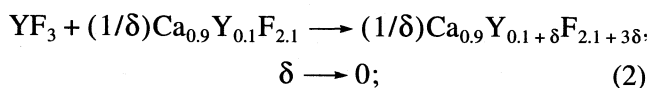


где F – число Фарадея.

Используя измеренную в [14] температурную зависимость ЭДС ячейки

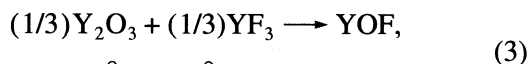


где $Y_{0.18}Zr_{0.91}O_{2.09}$ – твердый раствор Y_2O_3 в ZrO_2 (9 мол. % Y_2O_3) с потенциалобразующей реакцией



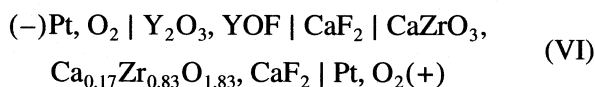
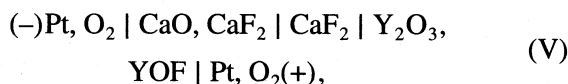
$$\Delta G_2^\circ = -3FE_{IV}$$

и измеренную нами температурную зависимость ЭДС ячейки (I) (табл. 1), рассчитали термодинамические функции для реакции образования YOF из составляющих компонентов:

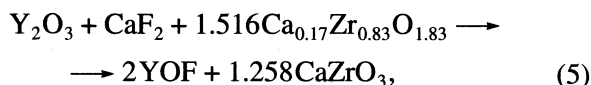
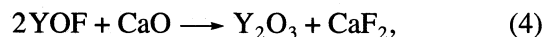


$$\Delta G_{(3)}^\circ = (1/3)(\Delta G_{(1)}^\circ + \Delta G_{(2)}^\circ) = -(2/3)FE_{(I)} - FE_{(IV)}.$$

Результаты представлены в табл. 2. Термодинамические функции реакции (3) были нами рассчитаны также и из экспериментальных данных [8], где измерялись температурные зависимости ЭДС электрохимических ячеек



с потенциалобразующими реакциями соответственно



$$\Delta G_{(4)}^\circ = -2FE_{(V)}; \quad \Delta G_{(5)}^\circ = -2FE_{(VI)}.$$

В табл. 1 приведены параметры зависимостей $E = a + bT$ для ячеек (V) и (VI), полученные усреднением (с учетом числа экспериментальных точек) соответствующих величин, приведенных в [8] для различных парциальных давлений кислорода. Необходимые для расчета термодинамические функции “обменной” реакции

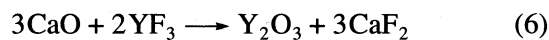


Таблица 1. Коэффициенты уравнений $E, mV = a + bT$ для ячеек I, V, VI, VIII, IX

Ячейка	n	$a \pm t_{0.05}S_a$	$(b \pm t_{0.05}S_b) \times 10^3$	$\pm t_{0.05}S_E$	T_1-T_2, K
I	25	298 ± 10	84 ± 8	2.0	1138–1331
V	87	344.4 ± 10.1	-112.7 ± 8.1	4.4	960–1353
VI	187	-160.5 ± 5.9	142.5 ± 4.3	2.6	1161–1465
VIII	83	-175.7 ± 13.3	346 ± 11	4.6	1155–1368
IX	61	246.2 ± 16.8	-84.5 ± 14	4.9	1140–1311

Примечание. Коэффициенты для V и VI получены усреднением экспериментальных данных [8] для разных парциальных давлений кислорода, n – число экспериментальных точек.

Таблица 2. Термодинамические функции (ΔH , кДж/моль, и ΔS , Дж/(моль К) при $T = 1250$ К; ΔG_T° , кДж/моль) реакции образования оксифторидов иттрия из составляющих компонентов (δ – средневзвешенное значение)

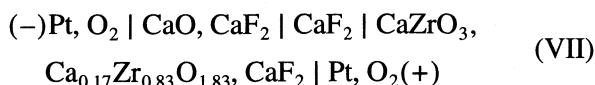
Ячейка	ΔH	ΔS	$-\Delta G_T^\circ$	
			1150 К	1350 К
$(1/3)Y_2O_3 + (1/3)YF_3 \rightarrow YOF$				
I	-0.4 ± 2.6	19.5 ± 2.0	22.8 ± 0.5	26.7 ± 0.5
V	0.7 ± 2.3	19.7 ± 2.3	22.0 ± 1.7	25.9 ± 1.7
VI	1.5 ± 2.3	20.2 ± 2.4	21.7 ± 1.7	25.8 ± 1.7
δ	0.7 ± 1.4	19.7 ± 1.3	22.0 ± 0.5	25.9 ± 0.5
$2Y_2O_3 + 3YF_3 \rightarrow Y_7O_6F_9$				
VIII	-27.6 ± 12.9	110.5 ± 11.9	154.7 ± 4.6	176.8 ± 4.6
$Y_2O_3 + 2YF_3 \rightarrow Y_4O_3F_6$				
IX	-45.0 ± 14.9	33.2 ± 12.9	83.2 ± 4.9	89.8 ± 4.9

рассчитаны нами для середины исследованного интервала температур с использованием наиболее надежных в настоящее время данных для оксидов и фторидов иттрия и кальция [15–19]:

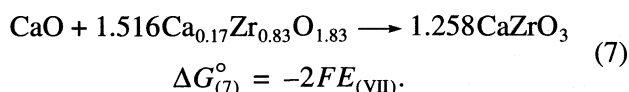
$$\Delta G_{(6)}^\circ \pm 9.9 \text{ кДж} = -195.0 - 52.7 \times 10^{-3} T;$$

$$\Delta H_{(6)}^\circ = -195 \pm 13 \text{ кДж}; \quad \Delta S_{(6)}^\circ = 53 \pm 13 \text{ кДж/К}.$$

В расчете также использовали измеренную в [20] температурную зависимость ЭДС ячейки



с потенциалобразующей реакцией



С использованием приведенных данных для (3) имеем

$$\Delta G_{(3)}^\circ = (1/6)\Delta G_{(6)}^\circ - (1/2)\Delta G_{(4)}^\circ = (1/6)\Delta G_{(6)}^\circ + FE_{(VI)},$$

$$\Delta G_{(3)}^\circ = (1/6)\Delta G_{(6)}^\circ + (1/2)\Delta G_{(5)}^\circ - (1/2)\Delta G_{(7)}^\circ = \\ = (1/6)\Delta G_{(6)}^\circ + F(E_{(VII)} - E_{(VI)}).$$

Из табл. 2 видно, что термодинамические функции реакции (3), рассчитанные из ЭДС электрохимических ячеек разного типа, с использованием разных вспомогательных термодинамических данных, согласуются между собой в пределах приводимых погрешностей. Это дает возможность рекомендовать средневзвешенные (с учетом погрешностей соответствующих величин) значения термодинамических функций для реакции образования YOF из Y_2O_3 и YF_3 (табл. 2).

Величины ЭДС ячейки (II) при содержании YF_3 в исследуемом (правом) электроде не более

60 мол. % не зависят от валового содержания фторида (рис. 1), они хорошо воспроизводятся при многократных повышении и понижении температуры и от опыта к опыту. Для образцов с 62 и 65 мол. % YF_3 измеряемые значения ЭДС возрастают с увеличением содержания фторида и отличаются очень плохой воспроизводимостью. Это свидетельствует о том, что в образцах с 52, 56, 58 и 60 мол. % YF_3 активность Y_2O_3 и YF_3 остается постоянной, и следовательно, эти образцы относятся к гетерогенной области равновесного сосуществования YOF и ромбического оксифторида с минимальным содержанием фтора, состав которого может быть выражен формулой $Y_7O_6F_9$ ($2Y_2O_3 \cdot 3YF_3$). Образцы же с 62 и 65 мол. % YF_3 относятся к области ромбических оксифторидов переменного состава.

Неустойчивость и плохая воспроизводимость величин ЭДС ячейки (II) с этими образцами свидетельствует о том, что при высоких температурах, так же как и при температуре $\sim 20^\circ C$, ромбические оксифториды переменного состава представляют собой не истинные твердые растворы YF_3 в YOF со статистическим распределением анионов, а неравновесную смесь упорядоченных фаз, структура которых, согласно [3, 9], может изменяться даже при незначительных вариациях внешних физических условий. Это делает практически невозможным прецизионное определение термодинамических свойств отдельных оксифторидов, состав которых лежит внутри области существования ромбических фаз переменного состава.

Для установления верхней (по содержанию YF_3) границы области ромбических оксифторидов переменного состава использовали ячейку (III), электрод сравнения которой (левый) относится к гетерогенной области YOF + $Y_7O_6F_9$

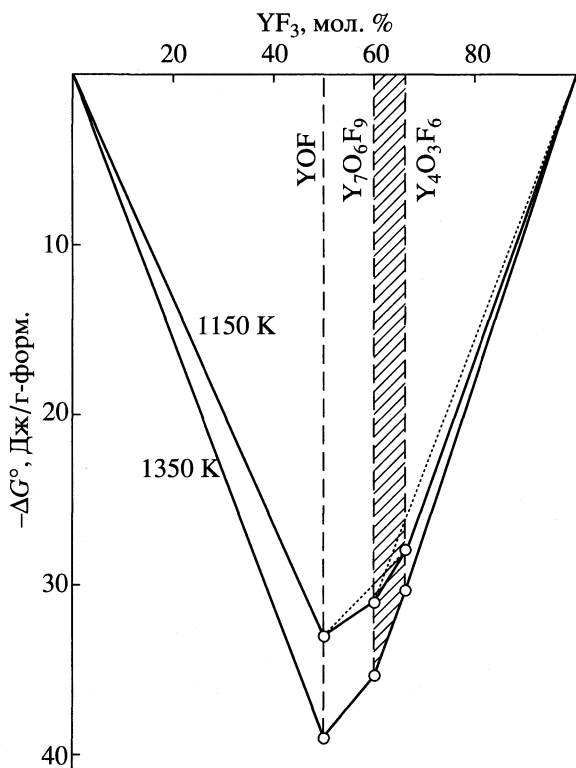


Рис. 3. Энергии Гиббса реакций образования YOF, $Y_7O_6F_9$ и $Y_4O_3F_6$ из Y_2O_3 и YF_3 , пересчитанные на формулы $0.5Y_2O_3 \cdot 0.5YF_3$, $0.4Y_2O_3 \cdot 0.6YF_3$ и $0.333Y_2O_3 \cdot 0.667YF_3$. Заштрихована область существования ромбических оксифторидов переменного состава.

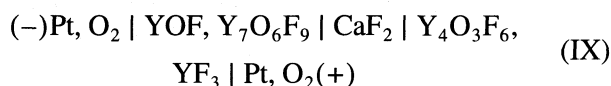
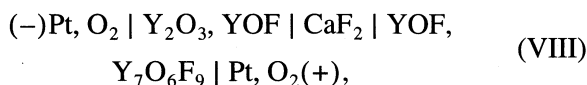
(52 мол. % YF_3). Из рис. 2 видно, что постоянные (при неизменной температуре) и воспроизводимые значения ЭДС измерялись для образцов, содержащих 68 и более мол. % YF_3 в исследуемом (правом) электроде, что свидетельствует о принадлежности этих образцов к гетерогенной области равновесного сосуществования YF_3 и ромбического оксифторида с максимальным содержанием фтора. Величины же ЭДС для образцов с 62 и 65 мол. % YF_3 , как и в случае ячейки (II), существенно отличаются от величин $E_{(III)}$, измеренных для образцов, относящихся к гетерогенной области, и характеризуются плохой воспроизводимостью.

На основании приведенных на рис. 2 экспериментальных данных верхнюю границу области ромбических оксифторидов можно принять равной ~67 мол. % YF_3 , что соответствует формуле $Y_4O_3F_6$ ($Y_2O_3 \cdot 2YF_3$) для граничного оксифторида, сосуществующего с YF_3 . Отметим, что установленные нами формулы обоих оксифторидов, ограничивающих область ромбических фаз переменного состава при высоких температурах, соответствуют предложенным в [9, 10] членам гомологической серии $(Y_nO_{n-1}F_{n+2})_4$ при $n = 4, 7$. Элементарные ячейки гомологов с $n = 5, 6$, по-ви-

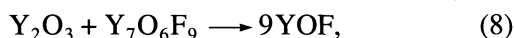
димому, участвуют в образовании структур промежуточных оксифторидов переменного состава, а структура гомолога с $n = 8$, очевидно, в условиях нашего эксперимента не реализуется.

Результаты наших исследований позволяют охарактеризовать область существования ромбических оксифторидов при высоких температурах (1150–1350 К) как $YX_{2.143} - YX_{2.25}$ ($X = O + F$), в то время как при температурах, близких к комнатной, эта область охарактеризована в [3, 9, 10] как $YX_{2.13} - YX_{2.22}$. Таким образом, границы области ромбических упорядоченных фаз в системе $Y_2O_3 - YF_3$ слабо зависят от температуры, причем при высоких температурах они, по-видимому, незначительно (на 1–2 мол. %) сдвинуты в сторону YF_3 .

Установленные составы граничных ромбических фаз дают возможность записать ячейки (II) (для образцов с 52, 56, 58 и 60 мол. % YF_3) и (III) (для образцов с 68 и более мол. % YF_3) в виде:

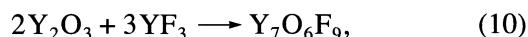


с потенциалобразующими реакциями соответственно

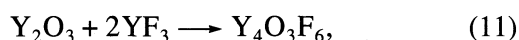


$$\Delta G_{(8)}^\circ = -2FE_{(VIII)}; \quad \Delta G_{(9)}^\circ = -6FE_{(IX)}.$$

Результаты обработки экспериментальных данных для образцов указанных составов приведены в табл. 1. На основании этих данных рассчитали термодинамические функции для реакций образования граничных ромбических оксифторидов из составляющих компонентов:



$$\Delta G_{(10)}^\circ = 9\Delta G_{(3)}^\circ - \Delta G_{(8)}^\circ = 9\Delta G_{(3)}^\circ + 2FE_{(VIII)};$$



$$\Delta G_{(11)}^\circ = 3\Delta G_{(8)}^\circ + \Delta G_{(9)}^\circ - 6\Delta G_{(3)}^\circ =$$

$$= -6\Delta G_{(3)}^\circ - 6F(E_{(VIII)} + E_{(IX)}).$$

Рекомендованные значения термодинамических функций представлены в табл. 2. Для сопоставления относительной устойчивости оксифторидов иттрия их удобно представить в виде квазибинарных соединений в системе $Y_2O_3 - YF_3$. На рис. 3 приведены энергии Гиббса образования стехиометрического оксифторида YOF и граничных ромбических оксифторидов $Y_7O_6F_9$ и $Y_4O_3F_6$ из Y_2O_3 и YF_3 , пересчитанные к формулам $0.5Y_2O_3 \cdot 0.5YF_3$ (I), $0.4Y_2O_3 \cdot 0.6YF_3$ (II) и $0.333Y_2O_3 \cdot 0.667YF_3$ (III)

соответственно (т.е. отнесенные к 1 моль составляющих компонентов): $\Delta G_{(I)}^{\circ} = 3\Delta G_{(3)}^{\circ}/2$; $\Delta G_{(II)}^{\circ} = \Delta G_{(10)}^{\circ}/5$; $\Delta G_{(III)}^{\circ} = \Delta G_{(11)}^{\circ}/3$.

Наибольшей устойчивостью обладает стехиометрический оксифторид YOF (рис. 3). Энергия Гиббса образования обоих ромбических оксифторидов лишь незначительно отличаются от аддитивных прямых, соединяющих величины ΔG° для соседних по диаграмме состояния фаз (на рис. 3 показаны пунктиром для $T = 1150$ К). Это означает, что образование граничных ромбических оксифторидов из соседних по диаграмме состояния фаз сопровождается лишь небольшой убылью энергии Гиббса.

При более высоких температурах эта убыль еще меньше, причем особенно ярко это проявляется для оксифторида $Y_4O_3F_6$. Это может свидетельствовать о тенденции к сужению области существования ромбических оксифторидов с ростом температуры, либо о возможности перехода упорядоченных ромбических оксифторидов в кубический твердый раствор типа флюорита со статистическим распределением анионов при достаточно высокой температуре, хотя остается неясным, может ли этот переход быть реализован до температуры плавления. Можно лишь отметить, что подобные переходы были обнаружены в [7] для оксифторидов $R_4O_3F_6$ ($R = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ и Lu), хотя структуру высокотемпературных форм авторам установить не удалось. Эндотермических эффектов для аналогичных оксифторидов Y, La, Pr и Nd авторы [7] не обнаружили вплоть до $1250^{\circ}C$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hund F.* // *Z. anorg. allgem. Chem.* 1951. В. 265. № 1. С. 62.
2. *Zachariasen W.H.* // *Acta Crystallogr.* 1951. V. 4. P. 231.
3. *Bevan D.J.M., Cameron R.S., Mann A.W. et al.* // *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 1968. V. 4. № 4. P. 241.
4. *Mann A.W., Bevan D.J.M.* // *Acta Crystallogr.* 1970. V. B26. P. 2129.
5. *Niihara K., Yajima S.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1971. V. 44. № 3. P. 643.
6. *Shinn D.B., Eick H.A.* // *Inorg. Chem.* 1969. V. 8. № 2. P. 232.
7. *Niihara K., Yajima S.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1972. V. 45. № 1. P. 20.
8. *Левуцкий В.А., Балак Г.М.* // *Журн. физ. химии.* 1982. Т. 56. № 5. С. 1096.
9. *Mann A.W., Bevan D.J.M.* // *J. Solid State Chem.* 1972. V. 5. P. 410.
10. *Bevan D.J.M., Mann A.W.* // *Acta. Crystallogr.* 1975. V. B31. P. 1406.
11. *Levitskii V.A.* // *J. Solid State Chem.* 1978. V. 25. P. 9.
12. *Левуцкий В.А.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1978. Т. 19. С. 107.
13. *Levitskii V.A., Skolis Yu.Ya.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 1974. V. 6. P. 1181.
14. *Ковба М.Л., Сколис Ю.Я., Винтоняк В.М., Левуцкий В.А.* // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 277. № 3. С. 622.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: Наука, 1981. Т. 3. Кн. 1. 471 с; кн. 2. 396 с.; 1982. Т. 4. Кн. 1. 622 с.; кн. 2. 560 с.
16. *Resukhina T.N., Sisoeva T.F., Ippolitov E.G., Kholonova L.I.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 1974. V. 6. № 7. P. 883.
17. *Вечер Д.А., Вечер А.А.* // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41. С. 2103.
18. *Spedding F.H., Henderson D.C.* // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 54. P. 2476.
19. *Holley C.E., Huber E.J., Backer F.B.* // *Progress in the Science and Technology of Rare Earths.* L.: Pergamon Press, 1968. V. 3. P. 343.
20. *Levitskii V.A., Narchuk P.B., Hekimov Yu., Gerassimov Ya.I.* // *J. Solid State Chem.* 1977. V. 20. P. 119.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА BaY_2O_4

© 2001 г. Ю. Я. Сколис, С. Ф. Пашин

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

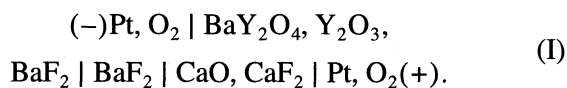
Поступила в редакцию 21.02.2001 г.

Методом ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом в интервале температур 1087–1265 К определены стандартные термодинамические функции образования BaY_2O_4 из простых оксидов. Проведен критический анализ имеющихся данных о термодинамических свойствах этого соединения. Экспериментально показано, что в изученных условиях у BaY_2O_4 не наблюдается (в пределах точности эксперимента) отклонений от стехиометрии как по соотношению катионов, так и по содержанию кислорода.

Расчет фазовых равновесий в системе Y–Ba–Cu–O, содержащей соединения с высокотемпературной сверхпроводимостью, требует знания термодинамических свойств всех соединений системы для широких интервалов температур и парциальных давлений кислорода. Имеющиеся в настоящее время данные нередко противоречивы. Цель настоящей работы – экспериментальное определение высокотемпературных термодинамических свойств BaY_2O_4 – наиболее устойчивого на воздухе соединения в системе BaO– Y_2O_3 , а также исследование возможных отклонений от стехиометрии у этого соединения. Для решения указанных задач использован метод ЭДС с твердым фтор-ионным электролитом [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно результатам предварительного рентгенографического исследования, BaY_2O_4 при 900–1100°C равновесно сосуществует с Y_2O_3 . В соответствии с этим для определения термодинамических свойств BaY_2O_4 измеряли температурную зависимость ЭДС электрохимической ячейки:



Использование равновесной смеси CaO + CaF₂ в качестве электрода сравнения вместо смеси BaO + BaF₂ обусловлено высокой гигроскопичностью оксида бария и его агрессивностью по отношению к электролиту и платиновым контактам при температурах эксперимента.

Синтез равновесной электродной смеси BaY_2O_4 + Y_2O_3 осуществляли твердофазным способом из BaCO_3 (“ч.д.а.”) и Y_2O_3 (99.99%). Реактивы предварительно прокаливали: BaCO_3 – при 400°C,

Y_2O_3 – при 900°C в течение суток и последующим охлаждением в эксикаторе. Смеси BaCO_3 и Y_2O_3 в мольном соотношении 1 : 2 перетирали в планетарной мельнице (агатовые рабочие сосуды) в виде спиртовой суспензии, прессовали в таблетки и прокаливали на воздухе при 1000°C. После каждого 50 ч прокаливания перетирание повторяли. Полнота синтеза была достигнута после 200 ч прокаливания. Используемый для приготовления электрода сравнения оксид кальция получали термическим разложением CaCO_3 (“ос.ч.”) в вакууме. Добавляемые в электроды фториды бария (“ч.д.а.”) и кальция (“ос.ч.”) предварительно прокаливали в вакууме (~0.01 Па) при 900°C. Перед электрохимическими опытами таблетки электродов (диаметром 6 мм, толщиной 2–3 мм) прокаливали при 900°C в течение суток в потоке аргона, очищенного от следов влаги и CO₂. В качестве твердого электролита использовали шлифованные монокристаллы BaF_2 толщиной 3–4 мм. Фазовый состав электродов на всех стадиях приготовления, а также после электрохимических измерений контролировали рентгенографически с помощью камеры-монокроматора FR-552 (CuK_{α1}-излучение) с германием в качестве внутреннего стандарта.

Измерение температурных зависимостей ЭДС ячейки (I) осуществляли в потоке очищенного аргона, остаточное давление кислорода в котором составляло ~1 Па. Равновесие в ячейке устанавливалось сравнительно медленно: для достижения постоянных и воспроизводимых значений ЭДС в начале опытов требовалось 20–50 ч (в зависимости от температуры), а в ходе опытов после изменения температуры – от 2–3 до 5–7 ч. Для проверки достижения равновесия постоянные значения ЭДС выдерживали при каждой температуре, как правило, не менее 5–8 ч, а в отдельных случаях – до 12–15 ч. Конструкция приборов

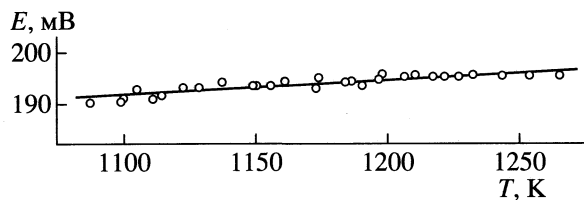


Рис. 1. Зависимость ЭДС ячейки (I) от температуры.

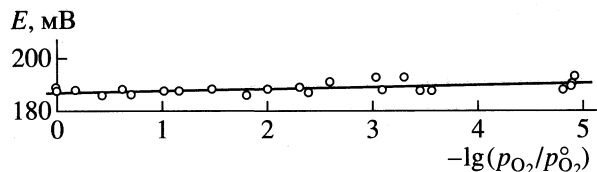
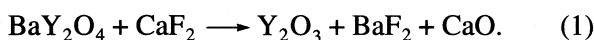


Рис. 2. Изотермическая (1190 К) зависимость ЭДС ячейки (I) от парциального давления кислорода.

и отдельные детали (электрохимического) эксперимента приведены в [1, 3]. Результаты измерений показаны на рис. 1. Для изучения возможного отклонения от стехиометрии BaY₂O₄ по кислороду измеряли изотермическую (1190 К) зависимость ЭДС от парциального давления кислорода. Схема экспериментальной установки приведена в [4]. Скорость установления равновесия в этом случае была приблизительно такой же, как и при проведении изобарно-политермических измерений. Экспериментальные результаты приведены на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные нами рентгенографические исследования показали, что параметры элементарной ячейки BaY₂O₄, находящегося в равновесии с соседними по диаграмме состояния фазами (Y₂O₃ или Ba₃Y₄O₉), в пределах погрешностей определения остаются постоянными (табл. 1) и согласуются с приведенными в [5] значениями (нм): *a* = 1.038, *b* = 1.211, *c* = 0.3448. После электрохимических опытов неизменными сохраняются и параметры элементарных ячеек других фаз, входящих в состав исследуемого электрода ячейки (I) (Y₂O₃ и BaF₂). Это свидетельствует об отсутствии заметной катионной нестехиометрии у BaY₂O₄ при 900–1100°C и позволяет записать потенциалобразующий процесс ячейки (I) в виде



О возможных отклонениях от стехиометрии по кислороду у BaY₂O₄ можно судить по изотермической зависимости ЭДС ячейки (I) от парци-

ального давления кислорода. Если бы это соединение было нестехиометричным по кислороду и имело формулу BaY₂O_{4+δ}, то в правую часть уравнения потенциалобразующей реакции (1) следовало включить δ/2 моль O₂. В таком случае величины ЭДС ячейки (I) должны зависеть от парциального давления кислорода над электродами:

$$E = E^\circ - (\delta/2)(RT/2F) \ln p_{\text{O}_2}. \quad (2)$$

В результате обработки приведенных на рис. 2 экспериментальных данных методом наименьших квадратов получено

$$E, \text{ мВ} = (187.0 \pm 4.0) - (0.71 \pm 0.52) \lg [p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^\circ]. \quad (3)$$

Найденное из углового коэффициента зависимости (3) значение δ = (0.01 ± 0.01) свидетельствует об отсутствии (в пределах точности эксперимента) отклонений от стехиометрии по кислороду у BaY₂O₄ и подтверждает запись потенциалобразующей реакции в виде уравнения (1).

Приведенные на рис. 1 экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов в предположении линейной зависимости *E* = *A* + *BT*. Полученное уравнение имеет вид:

$$E_1 \pm 1.9 \text{ мВ} = 161.1 + 28.0 \times 10^{-3} T, \quad (4)$$

где погрешности коэффициентов *A* и *B* равны соответственно ±8.1 мВ и ±6.9 × 10⁻³ мВ/К. Комбинируя уравнение (4) с определенной нами ранее в [6] зависимостью *E* = *f*(*T*) для ячейки

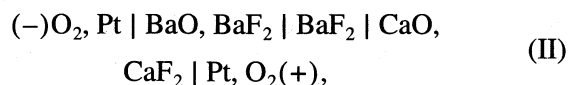


Таблица 1. Параметры элементарной ячейки BaY₂O₄ в различных равновесных смесях (нм)

Образец	<i>t</i> , °C	<i>τ</i> , ч	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
BaY ₂ O ₄ + Y ₂ O ₃	1000	200	1.039(1)	1.212(2)	0.3450(2)
	1100	120	1.039(2)	1.211(1)	0.3448(2)
BaY ₂ O ₄ + Ba ₃ Y ₄ O ₉	1100	120	1.038(1)	1.212(2)	0.3449(2)
Исследуемый электрод	900	85 (Ar)	1.039(2)	1.211(1)	0.3450(1)
		A	1.040(2)	1.212(2)	0.3449(1)

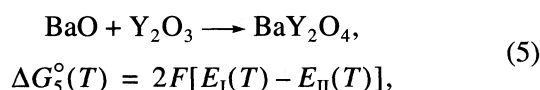
Обозначения: *t* и *τ* – температура и время термообработки, A – после электрохимического эксперимента.

Таблица 2. Термодинамические функции реакции образования BaY_2O_4 из простых оксидов

$-\Delta H_T^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S_T^\circ$, Дж/(моль К)	$-\Delta G_T^\circ$, кДж/моль		T, К	Ссылка
		1050 К	1250 К		
35.6 ± 3.0	12.4 ± 2.8	22.6 ± 0.9	20.1 ± 0.9	1087–1265	
120.13	-4.08	124.44 ± 0.04	125.23 ± 0.04	974–1222	[7]
94.3*	17.2*	$76.2 \pm 1.3^*$	$72.8 \pm 1.3^*$	974–1222	
128.31	5.21	122.8 ± 0.6	121.8 ± 0.6	850–1250	[8]
-0.4 ± 14.4				298	[9]
33.9				298.15	[10]
46 ± 11	16	29.2	26.0	1450–1650	[11]
30.9 ± 9				298	[12]

* Рассчитано нами из экспериментальных данных [7] с учетом данных для ячеек (III) [1] и (II) [6].

можно получить температурную зависимость ΔG° для реакции образования BaY_2O_4 из простых оксидов:

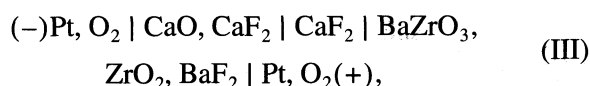


где F – число Фарадея. Результаты представлены в табл. 2. Необходимо отметить, что, хотя эксперименты с ячейками (I) и (II) проводились при пониженных давлениях кислорода, независимость ЭДС этих ячеек от p_{O_2} позволяет отнести найденные термодинамические функции реакции (5) к стандартным условиям ($p_{\text{O}_2} = 101.3$ кПа).

В табл. 2 наряду с нашими данными приведены имеющиеся в настоящее время сведения [7–12] о найденных экспериментально термодинамических функциях образования BaY_2O_4 из простых оксидов. Определенные в [10, 12] теплоты образования удовлетворительно согласуются с величинами ΔH_5° , полученными нами, если учесть, что для твердофазных реакций типа (5) они, как правило, слабо зависят от температуры. Согласно всем имеющимся в литературе данным, величины ΔS_5° отрицательна. Поэтому приведенная в [9] положительная величина ΔH_5° весьма сомнительна, так как приводит к положительным значениям ΔG_5° в широком интервале температур, что противоречит самому факту существования BaY_2O_4 . Нашим результатам, а также данным калориметрических работ [10, 12] не противоречат термодинамические функции реакции (5), полученные в [11] на основании масс-спектрометрических измерений. Значения же ΔG_5° и ΔH_5° , определенные в [7, 8] методом ЭДС, существенно более от-

рицательны, чем полученные во всех других работах.

В [7, 8] использовался тот же метод ЭДС с фтор-ионным электролитом, что и в настоящей работе, но исследуемые ячейки отличались электродами сравнения и электролитом. В [7] электродом сравнения служила равновесная смесь $\text{BaZrO}_3 + \text{ZrO}_2$ с добавкой BaF_2 , а электролитом – монокристалл CaF_2 . Использование электрода сравнения $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ авторы [7] считают нежелательным в связи с недостаточной прецизионностью справочных термодинамических данных для BaO и CaO . Отметим, однако, что термодинамические свойства BaZrO_3 , использованные в расчетах авторами [7], определены в [1] из ЭДС ячейки



т.е. уже включают в себя погрешность, связанную с использованием справочных данных для оксидов и фторидов бария и кальция. Авторы [8] использовали электрод сравнения $\text{BaO} + \text{BaF}_2$ и композиционный электролит, представляющий собой таблетки смеси BaF_2 и Al_2O_3 . Резкое отличие результатов [7, 8] от наших данных не может быть объяснено ни использованием в расчетах недостаточно прецизионных данных для BaF_2 , BaO и BaZrO_3 , ни арифметическими ошибками, допущенными в [7] при пересчете уравнения $E = f(T)$ к уравнению $\Delta G^\circ = f(T)$ для потенциалобразующей реакции. В связи с этим нами была проведена оценка достоверности первичных экспериментальных данных, полученных нами и в [7, 8]. Комбинация измеренных авторами [7] величин ЭДС со значениями E_{III} , измеренными в [1], приводит к положительным значениям ΔG_T° для реакции (1): $\Delta G_1^\circ = 15.6 \pm 1.0$ кДж/моль при 1173 К. Комбинация экспериментальных данных [8] с ре-

зультатами [6] для ЭДС ячейки (II) приводит к еще более положительным значениям ΔG_1° ($63.7 \pm \pm 1.0$ кДж/моль при 1173 К). Следовательно, согласно [7, 8], взаимодействие BaY_2O_4 с CaF_2 невозможно во всем исследованном интервале температур. Согласно же нашим данным, реакция (1) протекает самопроизвольно в этих условиях: $\Delta G_1^\circ = -37.4 \pm 0.4$ кДж/моль при 1173 К.

С целью прямой экспериментальной проверки возможности протекания реакции (1) к смеси $\text{BaY}_2\text{O}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$ мы добавили эквимольное количество CaF_2 . Таблетку этой смеси прокаляли при 1173 К в эвакуированной запаянной кварцевой ампуле (для предотвращения пиролиз гидролиза фторида) в течение 100 ч. Рентгенофазовый анализ показал, что в прокаленном образце полностью исчезли BaY_2O_4 и CaF_2 , а вместо них появились BaF_2 и CaO , а также заметно увеличилось содержание Y_2O_3 . Результаты этого теста качественно подтверждают наши экспериментальные данные для ячейки (I) и опровергают данные [7, 8]. Кроме того, указанный тест однозначно свидетельствует о том, что при определении термодинамических свойств соединений со сравнительно высокой активностью BaO , в частности BaY_2O_4 , в качестве твердого электролита нельзя использовать CaF_2 , как это сделано в [7]. Неудачно и использование авторами [7] электрода сравнения на основе цирконата бария при низких температурах. Равновесие в тугоплавких системах устанавливается крайне медленно при температурах, далеких от температур плавления. Именно по этой причине термодинамические свойства цирконатов и гафнатов щелочно-земельных металлов (ЩЗМ) изучались методом ЭДС при максимально высоких температурах, причем нижние пределы исследованных интервалов температур составили 1200–1250 К [1, 13]. При более низких температурах для достижения равновесия необходимы изотермические выдержки ячеек в течение десятков и даже сотен часов, что делает гетерогенные смеси на основе цирконатов и гафнатов ЩЗМ практически неприемлемыми для использования в качестве электродов сравнения при относительно невысоких (900–1200 К) температурах.

Причины получения ошибочных данных в [8] до конца не ясны. Можно лишь отметить, что в исследованном авторами [8] интервале темпера-

тур при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм оксид бария может содержать избыточное количество кислорода и даже окисляться до BaO_2 , изменяя потенциалобразующую реакцию. Кроме того, не исключено взаимодействие свободного оксида бария с Al_2O_3 , содержащимся в электролите, с образованием алюминатов бария, обладающих сравнительно высокой термодинамической устойчивостью. Наличие посторонних фаз на границе раздела электрод/электродит делает неопределенной взаимосвязь между измеряемыми величинами ЭДС и энергией Гиббса потенциалобразующей реакции.

На основании изложенного можно заключить, что результаты определения термодинамических свойств BaY_2O_4 , полученных в настоящей работе и в [10–12] тремя принципиально разными методами (ЭДС, калориметрия и масс-спектрометрия) удовлетворительно согласуются друг с другом; данные же [7–9] следует признать недостоверными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levitskii V.A.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. № 1. P. 9.
2. *Левицкий В.А.* // Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 2. С. 107.
3. *Levitskii V.A., Skolis Yu.Ya.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. № 12. P. 1181.
4. *Сколос Ю.Я., Ковба М.Л., Храмова Л.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1070.
5. *Kwestroo W., Van Hal H.A.M., Langereis C.* // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. № 12. P. 1631.
6. *Сколос Ю.Я., Пашин С.Ф., Ковба М.Л.* // Сверхпроводимость: физ., хим., техника. 1990. Т. 3. № 12. С. 2792.
7. *Azad A.M., Sreedharan O.M.* // J. Mater. Sci. Letters. 1989. V. 8. № 1. P. 67.
8. *Kale G.M., Jacob K.T.* // Solid State Ionics. 1989. V. 34. P. 247.
9. *Idemoto Y., Takahashi J., Fueki K.* // Physica C. 1992. V. 194. № 1–2. P. 177.
10. *Konkova T.S., Matyushin Ju.N., Greenberg J.H. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. № 3. P. 225.
11. *Марушкин К.Н., Первова Ю.В., Алиханян А.С., Лазарев В.Б.* // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 12. С. 2032.
12. *Brosha E.L., Garzon F.H., Raistrick I.D., Davies P.K.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 7. P. 1745.
13. *Levitskii V.A., Narchuk P.B., Kovba M.L., Gerassimov Ya.I.* // High Temp. Sci. 1981. V. 14. P. 241.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ С ГИДРОФОСФАТОМ КАЛИЯ В ВОДЕ

© 2001 г. С. В. Дорожкин

ООО Компания "Трак", Москва Д-242

Поступила в редакцию 03.10.2000 г.

Получены дополнительные сведения о кристаллизации фосфатов кальция на поверхности диоксида кремния (кварца). Исследовано влияние на этот процесс поли-L-глутаминовой и поли-L-аспарагиновой кислот. В качестве метода исследований был выбран метод измерения мутности растворов. Измерена пороговая концентрация фосфатов кальция, при которой начинается кристаллизация и выявлено влияние вышеупомянутых кислот на кинетику начальных стадий.

Некоторые типы стекла и стекло-керамики обладают биоактивными свойствами [1]. Последнее означает, что будучи имплантированными в места костных дефектов, такие стекла способствуют образованию новой костной ткани [2, 3]. В связи с этим биоактивные стекла считаются перспективными материалами для создания костных протезов [1].

Однако внутри организма человека и животных любые физико-химические процессы протекают в присутствии сотен органических и биологических веществ. Растворенные биоорганические соединения замедляют кристаллизацию фосфатов кальция, в то время как те же самые соединения, адсорбированные на поверхности, ускоряют кристаллизацию [4]. Такие свойства были обнаружены у сиалопротейнов [5] и поли-L-глутаминовой кислоты [5, 6]. В случае растворения наблюдается обратная закономерность: благодаря комплексообразующим свойствам по отношению к ионам кальция, растворенные поли-L-глутаминовая (I) и поли-L-аспарагиновая (II) кислоты ускоряют растворение гидроксилпатита (ГА, химическая формула $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), а адсорбированные на его поверхности – замедляют [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика начальных стадий кристаллизации фосфатов кальция фиксировалась методом измерения мутности растворов. Данный метод прост в обращении и позволяет исследовать имеющий диапазон концентраций [8]. Эксперименты проводились в течение 10 ч при непрерывном прокачивании пересыщенных водных растворов через модифицированную кварцевую кювету при 25°C, pH 7.40 как в присутствии, так и в отсутствие предварительно адсорбированного слоя поли-L-глутаминовой (I) и поли-L-аспарагиновой (II) кислот на стенках кюветы.

В качестве исходных реагентов исследовали хлорид кальция и гидрофосфат калия, а так же натриевые соли поли-L-глутаминовой (P-4886, молекулярная масса 51 300 Дал) и поли-L-аспарагиновой (P-6762, молекулярная масса 28 800 Дал) кислот из каталога Sigma Chemical Co. Растворы CaCl_2 и K_2HPO_4 с концентрациями 7–18 мМ готовили путем растворения соответствующих солей в буферном водном растворе, моделирующем плазму человеческой крови и содержащем 150 мМ NaCl, 0.01% NaN_3 и 10 мМ *трис*(гидрокси-метил)-аминометана. Величину pH исходных растворов доводили до 7.40 ± 0.01 добавлением соляной кислоты. Растворы полиаминовых кислот готовили путем растворения 60 мг каждой кислоты в 100 мл того же самого буфера при $\text{pH } 7.40 \pm 0.01$. Перед использованием все растворы фильтровали через фильтры Millipore с размером отверстий 0.22 мкм.

Кроме вышеупомянутых растворов, готовили и насыщенный раствор фосфатов кальция. Для этого в закрытой колбе с магнитной мешалкой внутри смешивали равные количества буферных растворов CaCl_2 и K_2HPO_4 с концентрацией 15 мМ каждый (перемешивали в течение 7 сут при 25°C). Далее, жидкую фазу отфильтровали. Концентрация ионов кальция, по данным химического анализа насыщенного раствора, составляла 2.5 ± 0.3 мМ, а фосфата – 3.7 ± 0.2 мМ, pH раствора 7.05 ± 0.02 . Рентгенофазовый анализ выпавших кристаллов показал, что осадок состоит из смеси нестехиометрического ГА и пентагидрата октафосфата кальция (ПГОФК, химическая формула $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (рис. 1, спектр а).

Эксперименты по измерению мутности растворов¹ проводились на колориметре Jenway 6051. Для исследований использовались кварцевые кю-

¹ Экспериментальная часть работы выполнена в Университете г. Страсбурга (Франция).

веты шириной 0.25 см. У одной из кювет отрезали дно и вместо него плотно закрепляли пластиковую крышку с отверстием посередине. Аналогичную крышку с отверстием надевали на другой конец кюветы. В отверстия вставляли пластиковые трубки и места соединений крышки с трубкой герметизировали клеем марки Henkel (рис. 2). Далее, с помощью двух насосов Watson–Marlow-313 через модифицированную кювету прокачивали эквимольную смесь буферных растворов CaCl_2 и K_2HPO_4 .

С целью уменьшения влияния случайных колебаний температуры всю установку, включая колориметр, насосы и сосуды с растворами, помещали внутрь вытяжного шкафа, куда также помещали нагреватель, установленный на температуру 25°C , и вентилятор. Туда же помещали термостат, выставленный на температуру $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ для термостатирования всех исходных растворов.

Эксперименты начинались с промывки системы. Для этого через кювету и трубки прокачивали 1 М HCl , дистиллированную воду, изопропиловый спирт, раствор жидкого мыла и опять дистиллированную воду. Затем через кювету прокачивали насыщенный раствор фосфатов кальция и измеряли поглощение света, которое считали точкой отсчета. Далее, через систему пропускали смесь буферных растворов CaCl_2 и K_2HPO_4 со скоростью 20 мл/ч и с интервалом 1–3 мин измеряли поглощение света.

Эксперименты с полиаминовыми кислотами выполнялись следующим образом. Сначала через модифицированную кювету прокачивали чистый буфер и измеряли светопоглощение. Далее, в течение 5–10 ч через кювету прокачивали раствор одной из кислот для получения адсорбированного слоя кислоты на внутренних стенках кварцевой кюветы. Затем через кювету опять прокачивали чистый буфер и измеряли светопоглощение. Промывка чистым буфером необходима для удаления замедляющего эффекта растворенных полиаминовых молекул на кристаллизацию фосфатов кальция [4–7]. Наличие адсорбированного слоя полиаминовых кислот на стенках кюветы регистрировалось как очень небольшое (~ 0.001 – 0.002 единицы поглощения фотоколориметра), но фиксируемое увеличение светопоглощения по сравнению с исходной величиной. Далее, для вытеснения буфера через кювету недолгое время прокачивали насыщенный раствор фосфатов кальция, за которым уже следовала смесь растворов CaCl_2 и K_2HPO_4 .

Образовавшиеся в модифицированной кювете кристаллы фосфатов кальция собирали и анализировали. Оказалось, что, независимо от условий эксперимента, выпавшие в кювете кристаллы имеют размеры примерно $2 \times 2 \times 0.2$ мкм и состо-

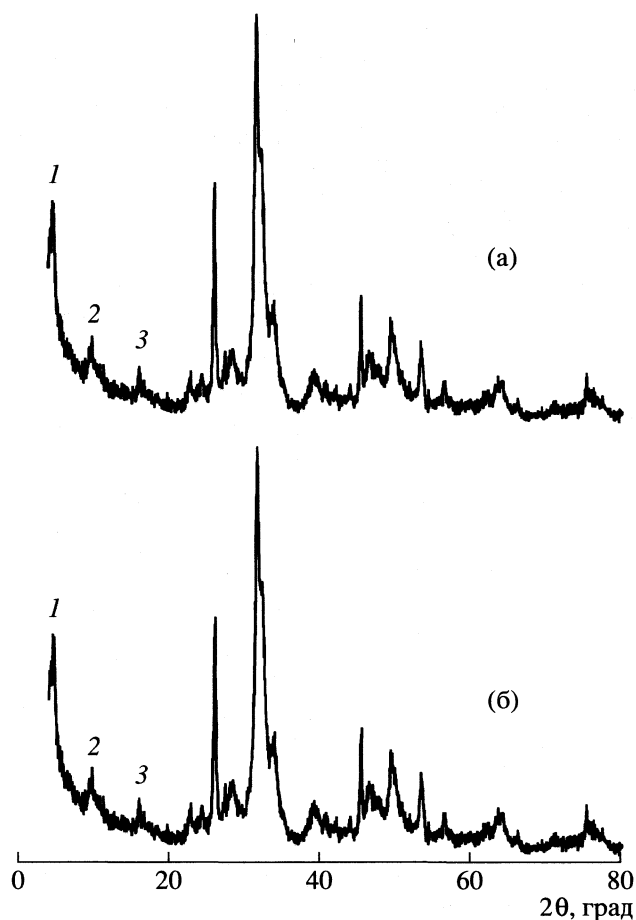


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов, полученных при приготовлении насыщенного раствора фосфатов кальция (а) и извлеченных из модифицированной кварцевой кюветы (б); 1, 2, 3 – характерные пики ПГОФК, остальные пики соответствуют нестехиометрическому ГА.

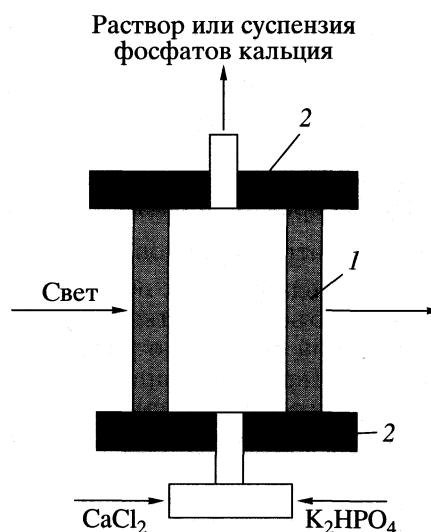


Рис. 2. Схема модифицированной кварцевой кюветы; 1 – кювета, 2 – пластиковые крышки со вставленными трубками. Направление потоков растворов указаны стрелками.

Влияние концентрации растворов CaCl_2 (c_1) и K_2HPO_4 (c_2) и присутствия адсорбированного слоя полиаминовых кислот (I – поли-L-глутаминовая, II – поли-L-аспарагиновая) на кинетику кристаллизации фосфатов кальция (t – время достижения 10%-ной мутности, v – начальная скорость кристаллизации)

$c_1 = c_2$, мМ	ПАС	t , мин	v , ед. поглощения/ $c \times 10^5$
7	–	≥ 1000	≤ 0.01
9	–	> 600	< 0.03
11	–	160 ± 30	0.15 ± 0.02
13	–	27 ± 3	0.9 ± 0.1
15	–	10 ± 2	2.2 ± 0.4
16	–	0.5–1	30 ± 10
17	–	0	> 100
*	I	–	–
*	II	–	–
9	I	> 600	< 0.03
9	II	> 600	< 0.03
11	I	120 ± 30	0.17 ± 0.02
11	II	160 ± 30	0.15 ± 0.02
13	I	22 ± 3	1.0 ± 0.1
13	II	26 ± 3	0.9 ± 0.1
15	I	7 ± 2	3.2 ± 0.4
15	II	10 ± 3	2.2 ± 0.5

Обозначения: * – насыщенный раствор $c_1 = 2.5 \pm 0.3$ (Ca^{2+}), $c_2 = 3.7 \pm 0.2$ HPO_4^{2-} .

ят из смеси нестехиометрического ГА и ПГОФК (рис. 1, спектр б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты приведены в таблице. Для всех условий эксперимента было проведено по три независимых опыта. В первой колонке таблицы представлены концентрации растворов CaCl_2 и K_2HPO_4 перед смешением (c_1), а во второй колонке – концентрация ионов Ca^{2+} и HPO_4^{2-} (c_2) после смешения одинаковых объемов. В связи с ограниченным объемом растворов (100 мл каждый) и постоянной скоростью прокачки (10 мл/ч каждым насосом) время экспериментов не превышало 10 ч. В связи с этим при смешении буферных растворов, содержащих менее 11 мМ растворенных CaCl_2 и K_2HPO_4 , в кювете не происходило кристаллизации фосфатов кальция несмотря на то, что растворы были пересыщенными (таблица). Тем не менее, дополнительные эксперименты в колбах по смешению равных количеств буферных растворов, содержащих по 9 и по 7 мМ растворенных CaCl_2 и K_2HPO_4 , показали, что при

25°C в таких смесях кристаллизация фосфатов кальция происходит спустя 24–30 ч и 2–3 недели соответственно.

В качестве примера результаты экспериментов по смешению растворов, содержащих по 13 мМ растворенных CaCl_2 и K_2HPO_4 , представлены на рис. 3.

Поскольку в процессе кристаллизации мутность растворов постоянно возрастает, было необходимо определиться с методикой сравнения результатов разных экспериментов. С этой целью измеряли величину светопоглощения в конце опытов и 10% от этой величины выбирали в качестве точки отсчета (рис. 3). Другими словами, считали, что момент достижения мутности раствора 10% от максимально возможной (0.0032 единицы поглощения по шкале фотоколориметра на рис. 3) является надежным свидетельством начала процесса кристаллизации. Времена достижения 10%-ной мутности растворов (t) и соответствующие им начальные скорости кристаллизации фосфатов кальция (v) представлены в двух последних колонках таблицы.

Как и ожидалось, увеличение концентрации смешиваемых растворов приводило к увеличению начальных скоростей кристаллизации. Из данных таблицы и рис. 3 видно, что наличие предварительно адсорбированного слоя (ПАС) поли-L-глутаминовой (I) кислоты ускоряет кристаллизацию фосфатов кальция, в то время как адсорбированный слой поли-L-аспарагиновой кислоты (II) не оказывает влияния. Тем не менее, погрешность экспериментальных данных оказалась достаточно велика и почти всегда численные различия между скоростями кристаллизации укладываются в рамки погрешности измерений (таблица). Поэтому ускоряющее влияние адсорбированного слоя поли-L-глутаминовой кислоты на кристаллизацию фосфатов кальция не является строго доказанным.

К существенным недостаткам метода измерения мутности растворов следует отнести принципиальную невозможность установления механизма нуклеации (гомогенная из раствора или гетерогенная на поверхности кварца). В связи с этим данная тема в статье не обсуждается. Тем не менее, основываясь на не строго доказанном ускоряющем влиянии адсорбированного слоя поли-L-глутаминовой кислоты, можно предполагать, что нуклеация на поверхности все-таки существует.

В заключение полученные результаты следует сравнить с уже имеющимися литературными данными. Пороговая концентрация фосфатов кальция, полученная методом измерения мутности растворов (5.5 мМ), оказалась меньше аналогичной величины, измеренной методом сканирующего углового отражения (7.60–7.75 мМ) [9]. Полученное различие объясняется различиями в

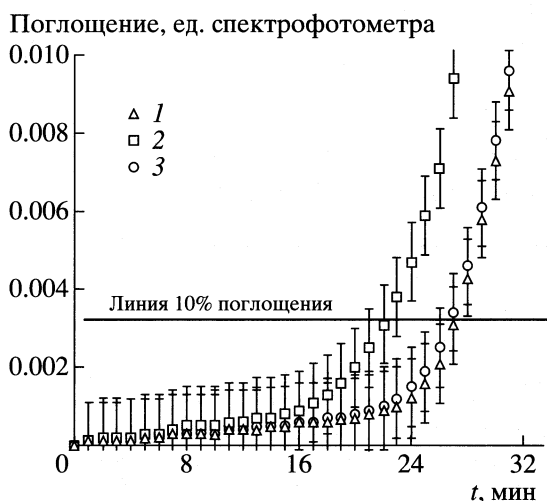


Рис. 3. Типичные результаты измерения начальных стадий кристаллизации путем измерения мутности растворов (эксперимент с растворами, содержащими по 13 мМ растворенных CaCl_2 и K_2HPO_4): 1 — без слоя адсорбированных полиаминовых кислот, 2 — в присутствии слоя поли-L-глутаминовой кислоты, 3 — в присутствии слоя поли-L-аспарагиновой кислоты.

кислотности растворов (растворы с pH 7.40 использовались в данной работе, растворы с pH 6.85 — в [9]).

Известно, что кислотность растворов существенно влияет на величину пересыщения и на тип кристаллизующихся фосфатов кальция [10]. Нами и авторами [9] обнаружены кристаллы разных фосфатов кальция: смесь ГА и ПГОФК (данная работа) и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [9]. Авторы [5] обнаружили, что поли-L-глутаминовая кислота ускоряет кристаллизацию фосфатов кальция в агар-агаре, в то время как поли-L-аспарагиновая кислота не оказывает существенного влияния (что совпадает с нашими результатами). Однако растворенная поли-L-аспарагиновая кислота замедляет рас-

творение ГА в большей степени, чем растворенная поли-L-глутаминовая кислота [7]. Это различие было объяснено в [11] разницей в энергиях адсорбции двух кислот.

Таким образом, в данной работе на примере фосфатов кальция показано, что первоначальные стадии процесса кристаллизации могут быть тестированы простым методом измерения мутности растворов. Полученные результаты не противоречат литературным данным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hench L.L., Wilson J. An Introduction to Bioceramics. Singapore; New Jersey; L.; Hong Kong: World Scientific, 1993. 386 p.
2. Cho S.B., Miyaji F., Kokubo T., et al. // J. Biomed. Mater. Res. 1996. V. 32. P. 375.
3. Hayakawa S., Tsuru K., Ohtsuki C., Osaka A. // J. Amer. Cer. Soc. 1999. V. 82. P. 2155.
4. Tsortos A., Ohki S., Zieba A., et al. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 177. P. 257.
5. Hunter G.K., Goldberg H.A. // Biochem. J. 1994. V. 302. P. 175.
6. Stupp S.I., Ciegler G.W. // J. Biomed. Mater. Res. 1994. V. 26. P. 169.
7. Poumier F., Schaad Ph., Haikel Y. et al. // Ibid. 1999. V. 45. P. 92.
8. Quesada-Perez M., Callejas-Fernández J., Hidalgo-Álvarez R. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 217. P. 177.
9. Ngankam P.A., Shaaf P., Voegel J.C., Cuisinier F.J.G. // J. Cryst. Growth. 1999. V. 197. P. 927.
10. Elliott J.C. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. Studies in inorganic chemistry. V. 18. Amsterdam; L.; N.Y.: Tokyo: Elsevier, 1994, 389 p.
11. Tsortos A., Nancollas G.H. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 209. P. 109.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.6

КИНЕТИКА ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ *n*-ГЕКСАНА НА РОДИЕВОЙ И МЕДНО-РОДИЕВОЙ ПЛЕНКАХ

© 2001 г. Р. Алуна, З. В. Псху, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 14.02.2001 г.

Изучено влияние меди в количестве 0.3 и 0.5 монослоя на каталитическую активность сплошной пленки родия в реакции образования циклогексана в интервале температур 560–733 К и давлений *n*-гексана 0.6–10 Па. Более высокая активность RhCu по сравнению с Rh объяснена образованием биметаллических активных центров. Обнаружено, что введение меди приводит к увеличению экспериментальной энергии активации реакции (E_a). Установлено, что в зависимости от условий проведения реакции скорость реакции либо не зависит от начального давления гексана p_0 , либо увеличивается пропорционально p_0 (Rh) и $\sim p_0^{1/2}$ (RhCu). Показано, что в случае RhCu (0.5 монослоя) режим охлаждения катализатора (быстрое или медленное) после термообработки влияет на скорость реакции и значение E_a .

Каталитическая активность пленок родия в образовании циклогексана и бензола из *n*-гексана была обнаружена в работе [1]. В работах [2–6] изучалось влияние второго компонента (Au, Cr, Re, Sn, Ti) в составе нанесенных на силикагель и оксид алюминия платиновых катализаторов на их активность в реакции дегидроциклизации *n*-гексана. Биметаллические системы могут обладать повышенной каталитической активностью по сравнению с монометаллическими [7]. Особую группу занимают системы, в которых второй неактивный металл (Cu или Ag) не образует сплава с платиновым металлом и выступает как модификатор его свойств. При его введении в состав катализатора, помимо блокировки каталитически активных центров [8], возможны образование биметаллических кластеров [9] и изменение электронного состояния основного активного металла [10], приводящие к промотирующему эффекту. Ранее нами изучались свойства массивных и дисперсных систем RhCu и NiAg; было обнаружено изменение характеристик адсорбции H_2 , CO и каталитической активности в реакциях окисления CO и гидрирования этилена [11–13].

В случае указанных биметаллических систем большее значение имеют условия термообработки, влияющие на морфологию поверхности и распределение легкоплавкого металла. Термообработка металла при температурах выше $1/3$ температуры плавления металла (температуры рекристаллизации или температуры Таммана T_T) способствует образованию одиночных атомов и их стабилизации после резкого охлаждения–закалки. Роль таких дефектов в катализе впервые была рассмотрена и подтверждена экспериментально в работах [14, 15]; наблюдался рост каталитической актив-

ности пленок платины в реакциях изомеризации аллилбензола и превращений циклогексана.

Цель работы – сравнить каталитическую активность пленок Rh и RhCu и определить влияние их термообработки при температуре Таммана и режима охлаждения на кинетические характеристики реакции дегидроциклизации *n*-гексана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплошные пленки Rh и RhCu получали распылением проволоки Rh (99.5%) и затем Cu (99.9%) при остаточном давлении $\sim 10^{-5}$ Па на стенки кварцевого реактора. Видимая поверхность пленок ~ 200 см². Объем реакционной ячейки ~ 500 см³. Структуру пленок стабилизировали термообработкой в вакууме при 768 К в течение 1 ч (термообработка “Т”). Указанная температура является температурой начала подвижности атомов Rh (температурой Таммана $T_T \cong 0.34T_{пл}(Rh)$, где $T_{пл}(Rh) = 2239$ К [16]). Известно, что медь и родий не образуют сплавов в широком диапазоне составов и температур, и практически вся медь концентрируется на поверхности родия [17].

Биметаллические образцы RhCu готовили по методике [11, 12], содержание меди на поверхности родия определяли по уменьшению адсорбции водорода при 298 К. До и после напыления Cu также проводили термообработку “Т”. Образцы с поверхностным содержанием меди 0.3 и 0.5 Mc обозначены RhCu_{0.3} и RhCu_{0.5} соответственно. Для RhCu_{0.5} определяли влияние на активность катализатора способа охлаждения после термообработки “Т” – медленное (отжиг) или быстрое охлаждение (закалка). Термообработку “Т” об-

разца $\text{RhCu}_{0.5}$ в вакууме проводили после термообработки в H_2 (473 К, $p_{\text{H}_2} = 133$ Па, 2 ч), поэтому он обозначен как $\text{RhCu}_{0.5}^*$. При закалке температуру понижали от 768 до 373 К со скоростью 80 К/мин, а при отжиге – со скоростью 5 К/мин.

Для Rh- и RhCu-пленок были получены зависимости скорости реакции от начального давления *n*-гексана при 613 и 693 К и зависимости скорости реакции от температуры в интервале 560–733 К. Воспроизводимость активности катализаторов проверяли в повторном опыте (опыте 2) после дополнительной термообработки образца “Т”.

Реакцию дегидроциклизации *n*-гексана изучали в вакуумной установке в статических условиях. Углеводородную фазу из реактора удаляли вымораживанием жидким азотом и накапливали в специальных ампулах для хроматографического анализа, а по увеличению давления H_2 в реакторе судили о скорости реакции. Зависимости p_{H_2} от времени реакции линейны (рис. 1). Относительная погрешность определения начальной скорости не превышала 5%. Ошибка воспроизводимости при стабильной активности не хуже 10%. Относительная ошибка определения энергии активации реакции составляла от 3 до 7 кДж/моль (не более 8% от значения E_a).

Дозирование количества *n*-гексана проводили по времени его натекания через калиброванный капилляр в реактор: начальное давление *n*-гексана (p_0) варьировали от 0.66 до 10 Па, в температурной серии $p_0 = 0.66$ Па. Хроматографический анализ показал, что конденсат содержит *n*-гексан и циклогексан в случае как Rh-, так и RhCu-катализаторов (бензол обнаружен не был). Средняя степень превращения *n*-гексана – 38–40%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показаны зависимости скорости образования H_2 от исходного количества N_0 гексана (пропорционального начальному давлению p_0). Видно, что при 613 К начальная скорость реакции W_0 на Rh не зависит от давления *n*-гексана, а при $N_0 > 1.8 \times 10^{17}$ молек./см² (или $p_0 > 1.17$ Па) тангенс угла наклона близок к 1; при температуре реакции 683 К он равен 0.6. В случае образца $\text{RhCu}_{0.3}$ зависимость W_0 от N_0 также отсутствует при 613 К, а при 693 К угловой коэффициент ~ 0.5 .

Полученные результаты можно проанализировать, рассмотрев простую схему реакции, включающую четыре основные ступени – равновесную адсорбцию *n*-гексана (1), дегидроциклизацию *n*-гексана (2), поверхностную диффузию атомов водорода (3) и их рекомбинационную десорбцию (4). Если реакция лимитируется одной из стадий дегидрирования (2), то при максимальном заполнении поверхности гексаном скорость реакции не зависит от на-

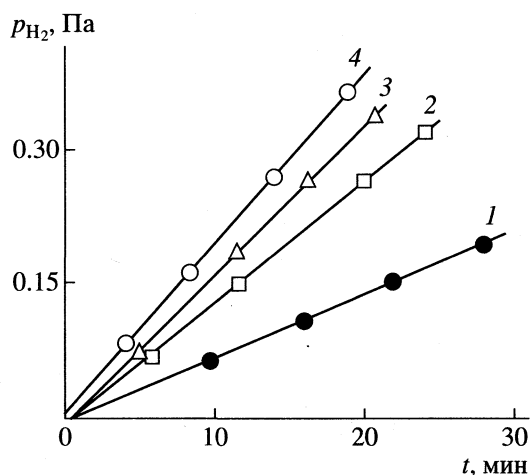


Рис. 1. Зависимости давления водорода от времени реакции дегидроциклизации *n*-гексана на образцах Rh (1), $\text{RhCu}_{0.3}$ (2, 3) и $\text{RhCu}_{0.5}$ (4) при различных температурах: 1, 4 – 688, 2 – 673, 3 – 693 К.

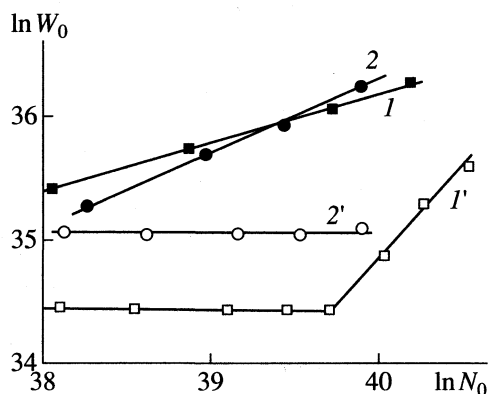


Рис. 2. Зависимости начальной скорости реакции дегидроциклизации *n*-гексана от начального количества молекул *n*- C_6H_{14} для катализаторов Rh (1', 1) и $\text{RhCu}_{0.3}$ (2', 2) при 613 (1', 2') и 693 К (1, 2).

чального давления *n*- C_6H_{14} , и порядок реакции по исходному веществу равен нулю. Если реакция лимитируется стадией (4), то скорость реакции линейно зависит от начального давления *n*-гексана. Если процесс лимитирует стадия (3), то получаем дробный порядок $\sim 1/2$.

Из рис. 2 видно, что скорость реакции на $\text{RhCu}_{0.5}$ выше, чем на Rh (см. также табл. 1). В табл. 1 для 653 и 493 К приводятся данные и из температурной серии опытов (опыт 2). Видно, что после введения на поверхность родия меди (0.3 монослоя) скорость реакции увеличивается в ~ 2 раза.

В случае родия реакция начиналась в области 373 К. В повторном опыте скорости реакции при $T > 623$ К оказались ниже, чем в первом опыте, что указывает на возможную дезактивацию катализатора. После напыления меди заметное про-

Таблица 1. Значения начальной скорости реакции ($W_0 \times 10^{-17}$ молек./мин) на Rh- и RhCu-катализаторах и их отношения при различных температурах

T, K	p_0, Pa	$W_0(Rh)$	$W_0(RhCu_{0.3})$	$W_0(RhCu_{0.3})/W_0(Rh)$
613	0.24–1.25	1.9	3.7	1.95
653	0.66	1.6	3.0	1.87
693	0.66	3.8	7.0	1.84

течение реакции начинается при $T > 623$ К. Для образца RhCu_{0.3} данные первого и второго опытов хорошо воспроизводятся. Напыление меди до заполнения 0.5 монослоя приводит к дополнительному росту активности RhCu_{0.5} по сравнению с образцом RhCu_{0.3}.

В интервале 643–683 К для образцов RhCu скорость реакции либо не зависит от температуры, либо несколько снижается с температурой. Это обусловлено образованием неустойчивых по активности центров, содержащих медь. Начиная с 685 К, температурная зависимость для биметаллических пленок подчиняется уравнению Аррениуса. Температура Таммана $T_T(Rh)$, пропорциональная энергии разрыва связи родий–родий, в присутствии меди должна измениться. Оценка температуры T_T для биметаллических RhCu-кластеров дает значение 685 К, совпадающее с указанным выше экспериментальным значением. Выше этой температуры медьсодержащие центры и определяют активность катализаторов RhCu.

На рис. 3 показаны температурные зависимости скорости реакции в координатах уравнения Аррениуса, а соответствующие параметры этих

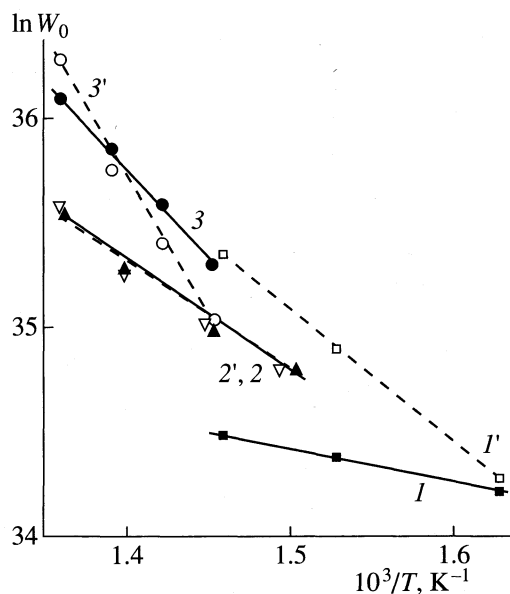


Рис. 3. Зависимости начальной скорости реакции от температуры в координатах уравнения Аррениуса для образцов Rh (I', I), RhCu_{0.3} (2', 2) и RhCu_{0.5} (3', 3) в первом (I'–3') и втором (I–3) опытах.

зависимостей приведены в табл. 2. Обнаружено, что в повторном опыте энергия активации реакции на Rh снижается с 57 до 18 кДж/моль, причем уменьшается и предэкспоненциальный множитель. Это указывает на изменение каталитических свойств родия вследствие дезактивации первоначальных активных центров поверхности. Для образца RhCu_{0.3} энергия активации реакции составляет ~50 кДж/моль в обоих опытах, что свидетельствует о более стабильном состоянии поверхности по сравнению с Rh. Увеличение содержания меди приводит к росту энергии активации реакции и предэкспоненты, что свидетельствует о различии активных медьсодержащих центров катализаторов RhCu_{0.3} и RhCu_{0.5}. После термообработки RhCu_{0.5} наблюдается уменьшение E_a от 116 до 73 кДж/моль. Неустойчивость активных центров катализаторов Rh и RhCu_{0.5}, проявляющаяся в снижении энергии активации реакции в повторных опытах, объясняется блокированием первоначальных активных центров продуктами хемосорбции углеводородов и уменьшением энергии связи *n*-гексана с поверхностью катализатора. Отметим, что образец RhCu_{0.5} в повторном опыте имеет ту же активность, что и первоначальная поверхность родия ($E_a \sim 60$ кДж/моль, $\ln A \sim 45$). Следовательно, в присутствии меди ингибируется процесс дезактивации центров родия.

Из сравнения значений экспериментальной энергии активации реакции видно, что при введении меди она увеличивается, например, в опытах 2 величина $E_a = 18, 48$ и 73 кДж/моль для Rh, RhCu_{0.3} и RhCu_{0.5} соответственно. Из этого следует, что медь входит в состав активных центров. Рост E_a может быть связан с увеличением энергии связи адсорбированного водорода. Действительно, согласно термодесорбционным данным [11], прочность связи водорода с поверхностью увеличивается в 2 раза, если на поверхность пленки родия вводится медь в количестве ~0.3 монослоя. И так, в присутствии меди формируются другие центры, на которых энергия связи адсорбированного *n*-гексана понижена, а водорода – повышена.

Принимая во внимание изменение активности образца RhCu_{0.5} после его повторной термообработки при 768 К, мы полагали интересным выяснить влияние способа охлаждения катализатора RhCu_{0.5}*. Зависимость начальной скорости W_0 от начального давления *n*-гексана p_0 , полученная для RhCu_{0.5}* при температуре реакции 698 К, име-

ла следующий вид: в интервале давлений 0.3–3 Па скорость не зависела от p_0 , а в области 4–10 Па формальный порядок реакции был равен 1/2. На характер зависимости способ охлаждения не влиял. Ниже приводятся отношения начальных скоростей реакции при 698 К и различных p_0 после медленного (1) и быстрого (2) охлаждения катализатора $\text{RhCu}_{0.5}^*$:

p , Па	0.66	2.13	4.26	8.8
$W_0(1)/W_0(2)$	2.04	1.25	1.48	1.59

Видно, что в среднем во всем диапазоне давлений скорость реакции после отжига в ~ 1.5 раза выше по сравнению с полученной при быстром охлаждении. Аналогичные результаты получены и из температурных зависимостей скорости реакции (табл. 4): при $T = 613$ К значение $W_1/W_2 = 1.61$, а при $T = 693$ К – 1.36. Увеличение скорости реакции после отжига по сравнению с закалкой связано с увеличением предэкспонент (табл. 3).

Различие в значениях E_a не столь велико (в пределах точности определения E_a), однако, необходимо учесть следующее обстоятельство. Расчет температуры, при которой $W_0(1) = W_0(2)$, дает значение

$$T = \frac{E_1 - E_2}{R(\ln A_1 - \ln A_2)} = \frac{62 - 55}{8.31(46.5 - 44.7)} \times 10^3 = 468 \text{ К},$$

очень близкое к температуре Таммана чистой меди ($T_T(\text{Cu}) = 0.34T_{\text{пл}} = 0.34 \times 1356 = 461$ К). Итак, при температурах реакции выше $T_T(\text{Cu})$ каталитическая активность $\text{RhCu}_{0.5}$ зависит от способа охлаждения образца после термообработки при температуре Таммана родия. При медленном и быстром охлаждении распределения меди, по-видимому, различны. При отжиге идет образование крупных агрегатов меди на поверхности родия (сегрегация меди), по периметру которых при температурах реакции выше $T_T(\text{Cu})$ образуются более активные биметаллические центры. Этот второй тип биметаллических центров, на наш взгляд, отличается от центров, описанных выше.

Таким образом, показано, что при введении меди в родиевый катализатор скорость реакции дегидроциклизации *n*-гексана увеличивается. Промотирующий эффект объяснен наличием биметаллических центров, на которых реакция протекает с большей энергией активации и которые образуются при температурах выше температуры начала подвижности атомов родия в медьсодержащих кластерах. Стабильность биметаллических центров зависит от количества меди. Для повышения активности биметаллического катализатора целесообразно использовать медленное охлаждение (отжиг) после его термообработки выше темпера-

Таблица 2. Значения экспериментальной энергии активации (кДж/моль) и логарифма предэкспоненциального множителя для реакции дегидроциклизации *n*-гексана, полученные в первом (1) и во втором (2) опытах

Опыт	Rh		RhCu _{0.3}		RhCu _{0.5}	
	E_a	$\ln A$	E_a	$\ln A$	E_a	$\ln A$
1	57	45.4	52	44.2	116	55.3
2	18	37.7	49	43.6	73	48.1

Таблица 3. Кинетические параметры реакции на образце $\text{RhCu}_{0.5}^*$ при его медленном (1) и быстром (2) охлаждении ($W_0 \times 10^{15}$, молек./мин; E_a , кДж/моль и $\ln A$)

Опыт	W_0 (613 К)	W_0 (693 К)	E_a	$\ln A$
1	1.85	5.5	62	46.5
2	1.15	4.05	55	44.7

туры начала подвижности атомов родия (температуры Таммана).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clarke J.A., Donohoe // Proc. Roy. Irish Acad. B. 1988. V. 52. № 6. P. 405.
2. Wilde M., Stolz T., Feldhaus R., Anders K. // Chem. Tech. (DDR). 1088. B. 120. № 2. S. 208.
3. Ammour F. Thes. Doct. Eng. Ec. Net Super Petrol et Mot., 1986. P. 610.
4. Sashdev A., Schwank J. // J. Cata. 1988. V. 120. № 2. P. 253.
5. Ruan Z.K., Pci Z.-Y., Shun Y.H., Guo X.Z. // Ibid. 1990. V. 11 № 2. P. 301.
6. Shun Y.H., Shew S.Y., Reng S.Y. // Ibid. 1990. V. 11. № 4. P. 259.
7. Бремер Г., Вендланд К.-П. Введение в гетерогенный катализ. М.: Мир, 1981. С. 112.
8. Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. С. 170.
9. Sinfelt J.H. Discoveries, Concepts and application of bi-metallic catalysts. N. Y.: Wiley, 1983.
10. Ягодовский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2360.
11. Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 2031.
12. Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 1998. Т. 72. № 5. С. 821.
13. Кужель Л.М., Михаленко И.И., Ягодовский В.Д. // Там же. 1992. Т. 66. № 4. С. 1125.
14. Грязнов В.М., Шимулис В.И., Черкашин А.Е. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 127; С. 221.
15. Грязнов В.М., Шимулис В.И., Ягодовский В.Д. // Открытия советских ученых. Ч. 2. Химико-технологическая и биологические науки / Под ред. Кошюшая Ю.П. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 18.
16. Эмсли Дж. Элементы (справочник). М.: Мир, 1993. 256 с.
17. Савицкий Е.Н., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. С. 196–221.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.182

УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНЕЗЕМА В ОБЛАСТИ БОЛЬШИХ ПЕРЕСЫЩЕНИЙ

© 2001 г. С. В. Восель*, П. А. Пуртов**

Российская академия наук, Сибирское отделение

* Институт минералогии и петрографии, Новосибирск

** Институт химической кинетики и горения, Новосибирск

E-mail: purtov@ns.kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.12.2000 г.

В рамках модели, основанной на формализме термодинамики малых систем, проведен анализ процессов, происходящих при распаде пересыщенного раствора кремнезема, в котором исходное пересыщение превышает критическое. Показано, что при таких исходных пересыщениях коллоидные растворы аморфного кремнезема должны иметь локальный минимум термодинамического потенциала, причем его наличие может приводить к образованию устойчивого коллоидно-дисперсного состояния данной системы (золя). Установлено, что вероятность ее перехода в устойчивое состояние зависит от величины исходного пересыщения; в этом состоянии функция распределения частиц по размерам имеет максимум при размерах частиц, приблизительно равных их критическому размеру. При расчете в рамках модели среднего диаметра частиц получено значение $d \approx 2$ нм, соответствующее размерам частиц кремнезема в его гелях. Показано, что на основании рассмотренной модели можно объяснять устойчивость и других микрогетерогенных систем, имеющих относительно небольшие величины коэффициента поверхностного натяжения, например, систем типа “масло в воде”.

Термодинамическое описание распада пересыщенного раствора с образованием гетерогенных коллоидных систем представляет собой достаточно сложную задачу. До сих пор остаются неясными причины образования из сильно пересыщенных растворов устойчивых коллоидно-дисперсных систем, таких как золи и гели аморфного кремнезема или микроэмульсии типа “масло в воде”. Можно было ожидать, что устойчивость таких систем связана с особенностями их термодинамического потенциала в области больших пересыщений (т.е. с тем, что он имеет те или иные особые точки). На основе формализма термодинамики малых систем в данной работе показано, что при пересыщениях, превышающих критические, коллоидные растворы аморфного кремнезема имеют локальный минимум термодинамического потенциала. Этот минимум тесно связан с условием максимальности числа коллоидных частиц, которое могло бы быть достигнуто в ходе гипотетического процесса, когда в системе все время имеет место фазовое равновесие между дисперсной фазой и раствором. Соответствующий этому локальному минимуму средний размер частиц близок, но смещен относительно точки максимума их числа в указанном процессе в область, где задаваемое уравнением Томсона (Кельвина) условие фазового равновесия дисперсная фаза – раствор соответствует условию устойчивого равновесия.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим замкнутую пересыщенную двухкомпонентную систему при температуре T и давлении p , состоящую из N_s молекул растворителя и N_t молекул введенного в него вещества. Учитывая малую растворимость кремнезема, будем предполагать раствор разбавленным ($N_s \gg N_t$) и считать объем системы V равным объему растворителя. Согласно [1], любой раствор представляет собой микрогетерогенную коллоидную систему. Рассмотрим случай, когда его исходное пересыщение больше критического, так что скорости образования первичных частиц критического радиуса велики, и образование их большого количества не является лимитирующей стадией процессов, протекающих в такой дисперсной системе (ДС). В рамках термодинамики малых систем [2, 3] потенциал Гиббса ДС и его изменение в процессе при постоянных значениях p , T и N_s имеют вид [3]

$$G = N_s \mu_{ss} + N_t \mu' + N_p \mu_p, \quad (1)$$

$$dG = \mu' dN + \mu_p dN_p + \mu N_p d\bar{n}, \quad (2)$$

где $N \leq N_t$ – число молекул введенного вещества в растворе, N_p – суммарное число коллоидных частиц, \bar{n} – среднее число молекул в них. В рассматриваемом случае в ДС присутствует большое число частиц критического размера, поэтому число \bar{n} должно по порядку величины соответствовать

этому размеру. Химический потенциал частиц μ_p в случае невзаимодействующих частиц имеет вид [3]

$$\mu_p(p, T, X_p, \bar{n}) = kT \ln X_p + \psi_p(p, T, \bar{n}),$$

где $X_p = N_p/N_s \ll 1$. Химические потенциалы растворенных молекул

$$\mu'(p, T, X) = kT \ln x + \mu_0(p, T),$$

а молекул растворителя

$$\mu_{ss}(p, T, X, X_p) = \mu_{s0}(p, T) - kT(X + X_p),$$

где $X = N/N_s \ll 1$, $x = X/X_0$ – пересыщение раствора, $X_0 = N_0/N_s$ – концентрация растворенных молекул в насыщенном растворе, μ_0 – их химический потенциал, равный таковому в массивной фазе, μ_{s0} – химический потенциал чистого растворителя. В (2) также введен химический потенциал μ молекул, входящих в дисперсную фазу [3]:

$$\mu(p, T, \bar{n}) = \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial \bar{n}} \right)_{N_p, p, T} = \left(\frac{\partial \psi_p}{\partial \bar{n}} \right)_{p, T}. \quad (3)$$

Поскольку в замкнутой системе выполняется условие сохранения числа молекул:

$$\bar{n}N_p + N = N_t, \quad (4)$$

то

$$dG = (\mu_p - \bar{n}\mu')dN_p + (\mu - \mu')N_p d\bar{n}. \quad (5)$$

Таким образом, термодинамический потенциал системы можно рассматривать как функцию двух переменных, в качестве которых в (5) выбраны N_p и \bar{n} . Как видно из (5), условия термодинамического равновесия ($dG = 0$) сводятся к условию фазового равновесия, отвечающего равенству $\mu' = \mu$, и равенству $\mu_p = \bar{n}\mu'$, которое есть аналог условий ассоциативного равновесия [1, 4] ансамблей невзаимодействующих друг с другом n -мерных молекулярных ассоциатов, задающих для них функцию распределения P_n по их размерам в случае не(или слабо) пересыщенных систем.

Поскольку функция $\mu_p(X_p, \bar{n})$ в общем случае неизвестна, рассмотрим процесс изменения потенциала Гиббса ДС $G(N_p, \bar{n})$, вводя некоторые предположения. Будем считать, что неизвестная нам и изменяющаяся по ходу процесса функция распределения частиц по их размерам $P_n = N_{pn}/N_p$, где N_{pn} – число частиц (молекулярных ассоциатов) в системе, состоящих из n молекул ($n > 1$), все время имеет форму достаточно узкого пика с максимумом при $n = \bar{n}$. В таком приближении, пренебрегая энтропийным вкладом, связанным с разбросом частиц по размерам, и считая, что все частицы имеют размер $n = \bar{n}$, используем для μ_p выражение, полученное для несжимаемого вещества в [2] для монодисперсной системы (N - p - T -модель). Считая частицы сферами радиуса R и

рассматривая их поверхностную энергию U в справедливом при $n \gg 1$ приближении

$$U = 4\pi R^2 \alpha = \alpha s n^{2/3},$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения, не зависящий от R , $s = 4\pi r^2$, r – радиус молекулы, удовлетворяющий соотношению $R^3 = r^3 n$, имеем [2]

$$\mu_p(\bar{n}) \cong -kT \ln \frac{\alpha V (kT)^3 \bar{n}^4}{N_p} + \alpha s \bar{n}^{2/3} + \bar{n}\mu_0, \quad (6)$$

$$\mu(\bar{n}) \cong \mu_0 + \frac{bkT}{\bar{n}^{1/3}} - \frac{4kT}{\bar{n}}, \quad b = \frac{2\alpha s}{3kT}, \quad (7)$$

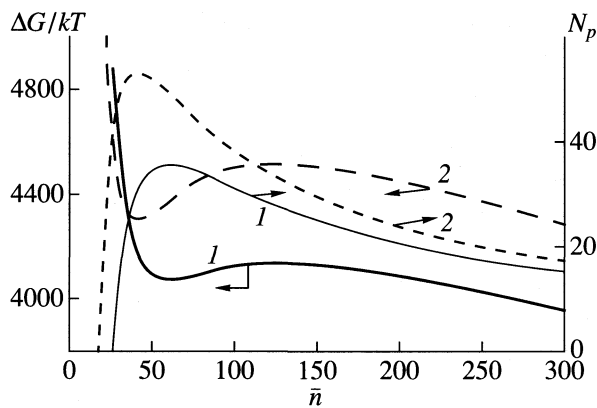
где $a = (0.4)^{3/2} \times 64\pi^5 (mr)^3 / h^6$, h – постоянная Планка, m – масса молекулы.

Отметим, что используемое приближение не может быть хорошим для описания перехода в метастабильное состояние слабо пересыщенных систем, поскольку предполагает, что функция распределения P_n , по крайней мере, имеет максимум. Однако в данном случае в конечном состоянии она максимума не имеет, а, напротив, имеет минимум при радиусе частиц, равном критическому [1, 5]. Рассмотрим этот вопрос на примере водного раствора кремнезема. Принимая, что плотность частиц кремнезема 2400 кг/м^3 , а его растворимость – 0.2 кг/м^3 [6], при $T = 300 \text{ К}$ имеем: $r = 2.14 \times 10^{-10} \text{ м}$, $N_0/V = 2 \times 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и $a(kT)^3 V/N_0 = 2 \times 10^{13}$. При $\alpha \approx 46 \text{ мДж/м}^2$ [6] получаем $b \approx 4$. Отметим, что такой величине b соответствует критическое пересыщение $x_c \approx 3$ [1, 7]. Как показывает компьютерный анализ, рассчитанная по формулам (1), (4) и (6) при $b = 4$ функция $G(N_p, \bar{n})$ в случае малых исходных пересыщений $x_t = N_t/N_0$ в области $N_p > 0$ особых точек не имеет. В то же время весьма интересно, что в данной модели, начиная с пересыщений $x_t > 2.05$, т.е. порядка критического, соответствующая условию $dG = 0$ особая точка появляется [8].

Хотя анализ показывает наличие у функции $G(N_p, \bar{n})$ особой точки, она не является экстремумом, это – седловая точка. Она не может быть точкой устойчивого равновесия, но поскольку в ней $\mu_p = \bar{n}\mu'$, то вблизи нее должна находиться область, где $\mu_p - \bar{n}\mu' < 0$, т.е. где энергетически выгодно образование частиц, и поэтому можно предполагать наличие точки устойчивости системы. Рассмотрим этот вопрос для случая систем с исходным пересыщением, заметно превышающим критическое.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим изменение потенциала Гиббса ДС в обратном процессе, происходящем при условии $\mu' = \mu$ (т.е. в ходе которого все время соблю-



Изменение потенциала Гиббса ($\Delta G = G - G_0$) малой замкнутой подсистемы вода–кремнезем ($N_t = 10000$) и числа частиц в ней (N_p) как функций от среднего числа молекул в частице \bar{n} при $b = 4$ и $x_t = 3.3$ (1) и $x_t = 3.7$ (2).

дается фазовое равновесие между дисперсной фазой и раствором). При таком процессе система обязательно должна пройти через седловую точку (так как в ней $\mu' = \mu$), при этом, как видно из (7), все время должно выполняться соответствующее равенство $\mu' = \mu$ уравнение Томсона (Кельвина):

$$\ln x = \ln \frac{X}{X_0} \cong \frac{b}{\bar{n}^{1/3}} - \frac{4}{\bar{n}}, \quad (8)$$

т.е. радиус частиц поддерживается равным критическому. При выполнении условия (8) кроме равенства (4) появляется еще одна связь между независимыми переменными N , N_p и \bar{n} , что уменьшает их число до единицы. Если выбрать в качестве независимой переменной \bar{n} , то уравнение (5) при $\mu' = \mu$ приобретает вид:

$$dG(\bar{n}) = (\mu_p - \bar{n}\mu') \frac{dN_p}{d\bar{n}} d\bar{n}. \quad (9)$$

Как видно из (9), функция $G(\bar{n})$ имеет экстремумы в тех точках, где обращается в нуль хотя бы один из стоящих в правой части (9) сомножителей (или точку перегиба, если они обращаются в нуль одновременно). Таким образом, ее минимум может быть связан либо с условием “ассоциативного” равновесия, либо с наличием экстремума у зависимости общего числа частиц в ДС от их среднего размера. Чтобы выяснить, чему соответствует минимум при больших пересыщениях, построим график функции $G(\bar{n})$.

Подставляя (4), (6) и формулы для μ' и μ_{ss} в (1), для функции $G(\bar{n})$ относительно потенциала Гиббса системы в ее конечном макроскопическом

состоянии при полностью снятом пересыщении ($G_0 = N_s(\mu_{s0} - kTX_0) + N_t\mu_0$) получаем

$$\frac{\Delta G(\bar{n})}{kT} = \frac{G(\bar{n}) - G_0}{kT} = \frac{N_t}{x_t} \left[\frac{x_t - x(\bar{n})}{\bar{n}} \left(\frac{3b\bar{n}^{2/3}}{2} - \ln \frac{eVa(kT)^3\bar{n}^{-5}}{N_0(x_t - x(\bar{n}))} \right) + x(\bar{n})(\ln x(\bar{n}) - 1) + 1 \right], \quad (10)$$

где $x(\bar{n})$ дается формулой (8).

На рисунке приведены графики функции $\Delta G(\bar{n})$ для случая больших начальных пересыщений $x_t > x_c$. Взяты два близких значения x_t . Приведены также графики изменения числа частиц $N_p(\bar{n})$, рассчитанные по формулам (4) и (8). Расчеты проводились для достаточно малой подсистемы, содержащей $N_t = 10000$ введенных в растворитель молекул. Функции $\Delta G(\bar{n})$ в области $N_p(\bar{n}) > 0$ имеют каждая по одному минимуму (при $\bar{n} = \bar{n}_{\min}$) и одному максимуму (при $\bar{n} = \bar{n}_{\max}$) и далее монотонно уменьшаются с ростом \bar{n} . Как видно из рисунка, минимумы функций $\Delta G(\bar{n})$ здесь соответствуют экстремумам функций $N_p(\bar{n})$ (и, следовательно, их максимумы – условию “ассоциативного” равновесия, т.е. седловой точке).

Отметим, что в области $\bar{n} < \bar{n}_{\max}$ уменьшение функции $\Delta G(\bar{n})$ соответствует увеличению $N_p(\bar{n})$, а ее увеличение – уменьшению $N_p(\bar{n})$. Как видно из (9), это соответствует неравенству $\mu_p - \bar{n}\mu' < 0$, т.е. процесс идет в области, где образование частиц критического радиуса энергетически выгодно. Это связано с учетом их броуновского вращательного и поступательного движения и их коллективной энтропии, в результате чего в (6) появляется первое (отрицательное) слагаемое. Как видно из (6), (7), без такого учета разность $\mu_p - \bar{n}\mu'$ (в согласии с формулой Гиббса) равна одной трети поверхностной энергии частицы, т.е. величина положительная.

Рассмотрим на кривой $\Delta G(\bar{n})$ точку A , лежащую при $\bar{n} = n_A < \bar{n}_{\min}$. Ей соответствует число частиц в ДС, равное $N_p = N_p(n_A)$. Поскольку, как мы видели, функция $N_p(\bar{n})$ имеет при $\bar{n} = \bar{n}_{\min}$ максимум, $N_{p\max} = N_p(\bar{n}_{\min})$, то на кривой $\Delta G(\bar{n})$ в области $\bar{n} > \bar{n}_{\min}$ всегда можно найти некоторую точку B (при $\bar{n} = n_B$), соответствующую тому же числу частиц $N_p = N_p(n_B)$, т.е. точка $\bar{n} = \bar{n}_{\min}$ разбивает функцию $G(\bar{n})$ на две ветви (A и B), так что каждой точке на ее ветви A (при $\bar{n} < \bar{n}_{\min}$) отвечает соответствующая тому же числу частиц $N_p < N_{p\max}$ точка на ее ветви B (при $\bar{n} > \bar{n}_{\min}$). При $N_p = N_{p\max}$

точки A и B совпадают: $n_A = n_B = \bar{n}_{\min}$. Положения точек A и B полностью определяются значением N_p ($n_A = n_A(N_p)$ и $n_B = n_B(N_p)$) и могут быть получены из уравнения $\mu'(\bar{n}) - \mu_0 = \mu(\bar{n}) - \mu_0$ (уравнение Томсона (8)), которое, учитывая (4), можно записать в виде

$$\ln \left[\frac{N_p}{N_0} \left(\frac{N_t}{N_p} - \bar{n} \right) \right] = \frac{b}{\bar{n}^{1/3}} - \frac{4}{\bar{n}}, \quad (11)$$

где N_t/N_p – суммарное количество молекул исходно растворенного вещества, находящихся в объеме V/N_p малой системы (МС), состоящей из частицы и окружающего ее раствора. Последний член в (11) – это поправка, связанная с учетом броуновского движения частиц. При $b = 4$ и $\bar{n} > 10$ она (в этом уравнении) относительно мала, и мы не будем ее учитывать ниже при качественных рассуждениях. Фактически графики рассчитанных по уравнению (11) функций $n_A(N_p)$ и $n_B(N_p)$ уже приведены на рисунке в виде графика обратной им функции $N_p(\bar{n})$. Как видно из этого графика, уравнение (11) при $N_p < N_{p\max}$ имеет два корня, при $N_p = N_{p\max}$ – один, а при $N_p > N_{p\max}$ корней не имеет.

Рассмотрим переход системы из точки A в точку B , происходящий при условии $N_p(\bar{n}) = N_p = \text{const}$. Отметим, что такой переход осуществляется неравновесным образом, т.е. с нарушением равенства $\mu' = \mu$ везде, кроме самих точек A и B . Как видно из (5), независимо от сделанных нами приближений изменение потенциала Гиббса ДС при таком переходе имеет вид

$$\Delta G_{AB} = \frac{\Delta G_{AB}}{N_p} = \int_{n_A}^{n_B} (\mu(\bar{n}) - \mu'(\bar{n})) d\bar{n}, \quad (12)$$

где ΔG_{AB} – изменение потенциала Гиббса в расчете на одну МС. Как видно из (12), величина ΔG_{AB} определяется в данном случае только процессами переноса молекул, идущими внутри малых систем, т.е. при таком переходе МС можно рассматривать как замкнутые, а уравнения (11) и (12) как описывающие переход в содержащей одну частицу замкнутой МС массой N_t/N_p .

Ясно, что при $N_p = \text{const}$ уравнения (11) и (12) должны быть также практически тождественны и аналогичны уравнениям для отдельной (не входящей в их ансамбль) замкнутой МС той же массы N_t/N_p (следует лишь заменить в них \bar{n} на n и, поскольку в случае единичной системы нет коллективной энтропии, внести поправку в малый член в правой части уравнения (11)). Их анализ, проведенный в [9] на примере частного случая образования единичной капли в замкнутой системе показывает, что больший из корней уравнения (11) должен соответствовать устойчи-

вому состоянию фазового равновесия с паром частицы большого (по сравнению с неустойчивыми зародышами Гиббса–Фольмера) критического размера, т.е. при своем росте капля новой фазы проходит сначала через состояние неустойчивого равновесия, а затем, достигнув достаточного размера, переходит в состояние устойчивого равновесия, соответствующее минимуму термодинамического потенциала этой системы.

Проведем аналогичный анализ для нашего случая. Стоящая в левой части (11) функция $\Delta\mu(\bar{n})/kT$ при $N_p = \text{const}$ выпуклая. Она равна $\ln x_t$ при $\bar{n} = 0$ и пересекает ось абсцисс в точке $\bar{n} = (N_t - N_0)/N_p$, положение которой параметрически зависит от N_p . Поскольку стоящая в правой части (11) не зависящая от N_p функция $\Delta\mu'(\bar{n})/kT$ представляет собой гиперболу (без учета малого второго члена), то при относительно малых N_p функции $\Delta\mu'(\bar{n})$ и $\Delta\mu(\bar{n})$ (и соответственно $\mu'(\bar{n})$ и $\mu(\bar{n})$) должны иметь две точки пересечения, а уравнение (11) (как мы уже отмечали) два корня ($n_A(N_p)$ и $n_B(N_p)$), соответствующих двум критическим радиусам. Меньший из них (n_A) аналогичен классическому случаю неустойчивого равновесия в системе, состоящей из единственной частицы в растворе (критический зародыш Фольмера).

Действительно, если предположить, что средний размер частиц ДС, находившейся первоначально в состоянии A , случайно (без изменения их числа N_p) уменьшился, то после этого химический потенциал молекул, входящих в дисперсную фазу $\mu(\bar{n})$ будет больше их химического потенциала в растворе, $\mu'(\bar{n})$, и им будет термодинамически выгодно переходить из нее в раствор. Это при неизменности N_p должно вызвать дальнейшее уменьшение величины \bar{n} . С другой стороны, при случайном увеличении среднего размера частиц \bar{n} значение $\mu(\bar{n})$ станет меньше $\mu'(\bar{n})$, что приведет к перетоку молекул в дисперсную фазу и вызовет дальнейшее увеличение величины \bar{n} – равновесие в точке A неустойчиво. В то же время нетрудно видеть, что корень n_B соответствует устойчивому равновесию. Действительно, изменение среднего размера частиц при случайном отклонении ДС от точки B в ту или иную сторону всегда приводит в данном случае к такому соотношению между химическими потенциалами $\mu'(\bar{n})$ и $\mu(\bar{n})$, которое при условии $N_p = \text{const}$ возвращает величину \bar{n} к ее исходному значению n_B . Итак, неравновесному процессу с постоянным числом частиц $N_p < N_{p\max}$ отвечают два состояния равновесия ДС. Первое из них является неустойчивым, а второе (условно) устойчиво.

С ростом параметра N_p точка пересечения функций $\Delta\mu'(\bar{n})/kT$ с осью абсцисс смещается влево, что ведет к сближению точек n_A и n_B , пока при $N_p = N_{p\max}$ эти точки не совпадут и графики функций $\Delta\mu'(\bar{n})$ и $\Delta\mu(\bar{n})$ будут иметь лишь точку касания, отвечающую единственному корню уравнения (11). При $N_p = N_{p\max}$ и при всех \bar{n} имеем $\mu'(\bar{n}) \leq \mu(\bar{n})$ (равенство достигается в точке касания). При $N_p > N_{p\max}$ графики функций $\Delta\mu'(\bar{n})$ и $\Delta\mu(\bar{n})$ вообще не пересекаются, т.е. здесь соблюдается строгое неравенство $\mu'(\bar{n}) < \mu(\bar{n})$. Отсюда следует, что при $N_p \geq N_{p\max}$ ДС должна быть не устойчива относительно происходящего при условии $N_p = \text{const}$ процесса уменьшения \bar{n} (растворения частиц). Однако отсюда, в частности, также видно, что и каждая отдельная замкнутая МС объема $v \leq V/N_{p\max}$ и массой меньше $N_i/N_{p\max}$ (ансамбль которых как раз и образует ДС) тоже должна быть абсолютно неустойчивой относительно полного растворения ее частицы (и наоборот – образование частицы любого размера в таком малом объеме пересыщенного раствора термодинамически невыгодно). Поэтому в такой ДС должен активно идти процесс исчезновения МС до тех пор, пока их число не уменьшится до значения $N_p < N_{p\max}$. Иными словами, можно сделать вывод, что образование ДС с числом частиц $N_p \geq N_{p\max}$, по-видимому, вообще не возможно.

При $N_p < N_{p\max}$ в области $n_A < \bar{n} < n_B$ имеем $\mu'(\bar{n}) > \mu(\bar{n})$, поэтому, как видно из (12), переход из точки A в точку B дает выигрыш энергии Гиббса ΔG_{AB} ($\Delta G_{AB} < 0$), а обратный переход не выгоден ($\Delta G_{BA} = -\Delta G_{AB} > 0$). После достижения точки $n_B(N_p)$ не выгодно также и дальнейшее (при $N_p = \text{const}$) увеличение \bar{n} , так как при $n_B < \bar{n} \leq N_i/N_p$ имеем $\mu'(\bar{n}) < \mu(\bar{n})$. Причем, как видно из (5) и (11), при $\bar{n} \rightarrow N_i/N_p$ величина $dG/d\bar{n} \rightarrow \infty$ (а значит, и $G(\bar{n}) \rightarrow \infty$), так как $\mu'(\bar{n}) \rightarrow -\infty$ (как видно из (4), точка $\bar{n} = N_i/N_p$ соответствует ДС, состоящей из частиц, окруженных уже абсолютно чистым растворителем). Отсюда следует, что точки на ветви B функции $G(\bar{n})$ представляют собой минимальное (при данном N_p) значение потенциала Гиббса ДС (а точки на ее ветви A – максимальное, поскольку в них, так же как и в точках на ветви B , значение $\mu' = \mu$, и поэтому, как видно из (5), в них в процессе при $N_p = \text{const}$ величина $dG = 0$). Все это верно и для отдельной закрытой МС массы N_i/N_p , с тем лишь отличием, что для нее точка $n = n_B$ – это точка ее настоящего (полного) термодинамического равновесия [9].

В то же время необходимо отметить, что если в отношении роста ее частицы устойчивость МС

в точке n_B является абсолютной, при $n > n_B$ с ростом n ее потенциал Гиббса $g(n)$ растет (вплоть до бесконечности при $n = N_i/N_p$), то в отношении обратного процесса растворения частицы она, вообще говоря, относительна [9]. Это связано с тем, что МС может иметь весьма ограниченную массу, и поэтому энергия активации этого обратного процесса Δg_{BA} , которая представляет собой разность ΔW между работами образования неустойчивых зародышей Фольмера и устойчивых частиц [9], может оказаться весьма малой величиной.

Работа образования частицы новой фазы W играет важную роль в теории фазовых переходов, поскольку ее знание позволяет в определенной степени судить о статистическом распределении зародышей, возникающих путем флуктуаций, по размерам:

$$P_n = A(W) \exp(-W/kT),$$

где $A(W)$ – медленно меняющаяся функция W [5, 9]. Как видно из этой формулы, в нашем случае функция распределения P_n частиц по размерам для ансамбля МС (в случае, если их число N_p за счет некоторого источника внешних сил поддерживается постоянным или достаточно медленно меняется со временем) должна иметь максимум при $n = n_B(N_p)$. При $\Delta W = \Delta g_{BA} \gg kT$ эта функция распределения должна быть достаточно узкой, так как отношение заселенностей состояний $n = n_A$ и $n = n_B$, приблизительно равное $\exp(-\Delta g_{BA}/kT) \ll 1$, а заселенность состояний с $n > n_B$ с ростом n резко уменьшается, так как величина $g(n)$ (а вместе с ней и работа W) при этом растет. То есть МС такого ансамбля основную часть времени должны проводить в состоянии $n = n_B$, испытывая лишь небольшие отклонения δn от этой точки, $\delta n \ll n_B - n_A$. Величина Δg_{BA} должна быть тем больше, чем больше величина отрезка интегрирования в (11): $n_B - n_A$. Поэтому приближение узкой функции распределения частиц по размерам должно работать тем лучше, чем дальше точка n_B отстоит от начальной точки ветви B функции $G(\bar{n})$, $\bar{n} = \bar{n}_{\min}$. В то же время очевидно, что это приближение, вообще говоря, не применимо на ветви A этой функции, где МС и ДС в целом неустойчивы.

Учитывая изложенное, образование устойчивой ДС из сильно пересыщенного раствора можно представить себе следующим образом. Поскольку исходное пересыщение x_i велико, в растворе должно быстро появиться огромное число зародышевых частиц малого критического размера n_A , отвечающего ветви A функции $G(\bar{n})$. С течением времени их число N_p и их средний размер \bar{n} могли бы далее расти в результате термодинамически выгодного процесса, идущего вдоль ветви A . Однако параллельно, в силу неустойчи-

ности равновесия ДС на этой ветви, величина \bar{n} должна также будет расти еще и в результате описанного выше термодинамически выгодного неравновесного процесса, происходящего в ДС без изменения N_p . В последнем процессе \bar{n} при каждом данном N_p будет стремиться к некоторому значению $n_B(N_p)$, соответствующему устойчивому при $N_p = \text{const}$ фазовому равновесию дисперсная фаза – раствор. Важно то, что функция $n_B(N_p)$, как корень уравнения (11), уменьшается с увеличением N_p . Поэтому в некоторый момент будет достигнуто равенство $\bar{n} = n_B(N_p)$. То есть ДС окажется в некотором состоянии на ветви B функции $G(\bar{n})$. В зависимости от того, насколько близкого к $N_{p\text{max}}$ значения успеет достигнуть к этому моменту величина N_p , точка $\bar{n} = n_B$ может при этом оказаться как правее, так и левее точки максимума функции $G(\bar{n})$: \bar{n}_{max} (седловой точки).

Поскольку обсуждаемый сейчас процесс в целом неравновесный, то можно рассматривать лишь вероятность того или иного его конечного результата. Ее сложно рассчитать, но можно предположить, что вероятность того, что точка $\bar{n} = n_B$ окажется левее точки \bar{n}_{max} , должна расти с ростом x_i , поскольку при этом растет расстояние между экстремумами функции $G(\bar{n})$ (см. рисунок). Однако в любом случае дальнейшее уменьшение потенциала Гиббса ДС (с изменением N_p) должно уже происходить по соответствующей условию $\mu' = \mu$ ветви B кривой $G(\bar{n})$, поскольку она есть минимальное значение этого потенциала при каждом текущем значении N_p . Конкретный расчет функций $G(\bar{n})$ проведен выше приближенно в предположении узкой функции распределения частиц по размерам. Поэтому, насколько точно изображенные на рисунке функции $G(\bar{n})$ (на их ветви B) описывают потенциал Гиббса ДС, зависит от того, насколько точно в каждом конкретном случае выполняется неравенство $\Delta g_{BA} \geq kT$. Легко проверить, что при больших x_i в точке $\bar{n} = n_B = \bar{n}_{\text{max}}$ это неравенство выполняется. Пусть $x_i = 3.3$, что соответствует кривым I на рисунке, из которого видно, что $\bar{n}_{\text{max}} = 127$, $N_p = N_p(\bar{n}_{\text{max}}) = 27$ и соответственно $n_A = n_A(27) = 36$. Тогда по формулам (11) и (12) (или из рисунка непосредственно) получаем $\Delta g_{BA} = 4.8kT$. Отметим, что с ростом пересыщения эта величина быстро увеличивается. Так, при $x_i = 3.7$ (кривые 2 на рисунке) аналогично получаем $\Delta g_{BA} = 9.2kT$.

Рассмотрим далее лишь случай, когда в результате предыдущего неравновесного процесса ДС оказалась в такой точке ветви B функции $G(\bar{n})$ (вблизи точки \bar{n}_{max}), в которой $\bar{n} = n_B < \bar{n}_{\text{max}}$.

В этом случае (см. рисунок) дальнейшее уменьшение потенциала Гиббса ДС будет происходить с увеличением числа частиц в ней и уменьшением их средних размеров. В ходе этого процесса ДС будет приближаться к точке $\bar{n} = \bar{n}_{\text{min}}$, в которой, как мы видели выше, отдельные замкнутые МС становятся абсолютно не устойчивыми относительно растворения содержащихся в них частиц, поскольку в этой точке их масса достигает критического значения $N_i/N_{p\text{max}}$ и в результате энергия активации их растворения $\Delta g_{BA} = 0$. Расчет по формуле (12) показывает, что в ходе процесса величина Δg_{BA} при уменьшении \bar{n} уменьшается достаточно резко, и соответственно в его ходе быстро нарастает пропорциональная $\exp(-\Delta g_{BA}/kT)$ скорость растворения частиц в объеме каждой отдельной МС. Так, при $x_i = 3.7$ величина Δg_{BA} уменьшается до $\Delta g_{BA} = kT$ уже при $\bar{n} = 70$, что заметно превышает соответствующую $x_i = 3.7$ величину $\bar{n}_{\text{min}} = 42$ (см. рисунок).

Следовательно, уже в области $\bar{n} = 42-70$ процесс исчезновения МС становится практически неактивированным, характерное время их жизни очень коротким, а пропорциональная произведению $N_p \exp(-\Delta g_{BA}/kT)$ скорость исчезновения частиц во всей ДС очень большой. Поэтому, какова бы в этой области ни была скорость образования МС, они (впрочем, как и МС, уже образовавшиеся ранее) нестабильны и должны за короткое время исчезать, т.е. уже при приближении ДС к некоторому состоянию вблизи точки $\bar{n} = 70$ рост числа МС, хотя он термодинамически выгоден, должен прекратиться, т.е. процесс изменения ДС остановится. Достаточно трудно рассчитать точное значение $\bar{n} = n_{st}$, при котором это произойдет. В качестве его оценки можно, например, принять ту область размеров, где величина Δg_{BA} как функция $\bar{n} = n_B$ увеличивается примерно на порядок, начиная с точки, где она равна kT . Тогда, например, в случае $x_i = 3.7$ получаем оценку: $70 < n_{st} < 126$, что соответствует диаметру частиц кремнезема в суспензии $d = 2r\bar{n}^{1/3} = 1.8-2.2$ нм, характерному для гелей аморфного кремнезема.

В состоянии $\bar{n} = n_{st}$ ДС устойчива по отношению к росту и уменьшению среднего размера частиц. Ее устойчивость в отношении термодинамически выгодного процесса неограниченного дробления частиц и связанного с ним роста их числа, в результате которого растет коллективная энтропия и энтропия, отвечающая их броуновскому движению, определяется тем, что такой процесс приводит к уменьшению средней массы МС до значений (близких к критическому значению $N_i/N_{p\text{max}}$), при которых они становятся неустойчивыми и быстро исчезают. В результате

это стабилизирует их число. Устойчивость ДС в отношении роста величины \bar{n} связана в свою очередь с тем, что, с одной стороны, при $n = n_{st}$ отдельные МС, если считать их замкнутыми, абсолютно устойчивы относительно роста их частиц, а с другой с тем, что, как видно из рисунка, увеличение \bar{n} в ансамбле открытых МС приводит к росту потенциала Гиббса всей ДС как целого, что требует совершения работы внешнего источника. В данном случае минимальная работа, которая требуется для преодоления системой седловой точки при $\bar{n} = \bar{n}_{max}$ (равная изменению потенциала Гиббса в обратимом процессе), достаточно велика. Например, как видно из рисунка, при $x_t = 3.7$ изменение потенциала Гиббса в таком процессе при переходе из точки $\bar{n} = 70$ в точку $\bar{n} = \bar{n}_{max}$ даже для очень малой подсистемы ДС, в которой в данном случае всего лишь ~ 50 коллоидных частиц, составляет $\sim 100 kT$.

Итак, мы видим, что достаточно пересыщенная двухкомпонентная ДС может находиться в устойчивом коллоидно-дисперсном состоянии. Однако, как уже отмечалось, его образование имеет вероятностный характер. Расчет вероятности образования этого состояния представляет собой весьма сложную задачу, можно лишь предположить, что она должна расти с ростом x_t (поскольку при этом растёт расстояние между экстремумами функции $G(\bar{n})$). В то же время можно, тем не менее, утверждать, что эта вероятность должна быть равной нулю, когда при уменьшении x_t до некоторого значения x_c это расстояние станет равным нулю, т.е. у функции $G(\bar{n})$ образуется точка перегиба. Как показывает расчет, в данном случае это происходит при $x_t = 2.685$. При этом значении x_t ветвь B функции $G(\bar{n})$ – это монотонно спадающая функция, и переход на нее, происходящий в результате первоначального неравновесного процесса, должен далее с неизбежностью приводить к переходу в конечное состояние системы (макроскопическая твердая фаза плюс насыщенный раствор). Поэтому значение $x_t = 2.685$ – это критическое пересыщение x_c . Таким образом, используемая модель дает достаточно разумную оценку этой величины.

С другой стороны, в случае пересыщений, заметно превышающих x_c , рассмотренная модель предсказывает образование устойчивого состояния золя аморфного кремнезема со средним размером частиц $d \approx 2$ нм, что тоже находится в согласии с экспериментом. Число коллоидных частиц в этом устойчивом состоянии достигает наибольшего (в ходе его образования) значения. По своей величине оно близко к максимальному

значению N_{pmax} числа коллоидных частиц, которое может быть достигнуто в гипотетическом обратимом процессе, происходящем при соблюдении фазового равновесия между дисперсной фазой и раствором. В этом состоянии функция распределения частиц по размерам имеет при $n = n_{st}$ максимум, что позволяет считать ее достаточно узкой и использовать это приближение в расчете термодинамического потенциала ДС. Отметим также, что поскольку число частиц в этом устойчивом состоянии с течением времени не меняется (т.е. $N_p = const$), то при $\bar{n} = n_{st}$ ДС находится в состоянии, в котором фазовое равновесие дисперсная фаза – раствор является полностью (а не условно) устойчивым равновесием. В то же время понятно, что соблюдение фазового равновесия, хотя и необходимо, но отнюдь не достаточно для полного термодинамического равновесия системы. Поэтому устойчивость ДС в точке $\bar{n} = n_{st}$ можно, по видимому, рассматривать лишь как один из многочисленных примеров кинетической устойчивости термодинамической системы.

В заключение отметим, что на основании рассмотренной модели аналогичным образом можно объяснять устойчивость и других микрогетерогенных систем, имеющих относительно небольшие величины приведенного коэффициента поверхностного натяжения $b \approx 4$. Величины b такого порядка, в частности, характерны для систем типа “масло в воде”, образующих множество прямых и обратных эмульсий.

Авторы выражают благодарность академику В.В. Болдыреву и Н.М. Бажину за обсуждения и ценные замечания. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-65315).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. Т.3. 460 с.
2. Hill T.L. Thermodynamics of small systems. N.Y.; Amsterdam: Benjamin, 1963. Pt 1. 171 p.
3. Hill T.L. Thermodynamics of small systems. N.Y.; Amsterdam: Benjamin, 1964. Pt 2. 210 p.
4. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1979. Т.10. 527 с.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т. 1. 416 с.
7. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
8. Восель С.В., Пуртов П.А. // Докл. АН. 2001. Т. 376. № 5. С. 647.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:532.135:536.7

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2001 г. Г. В. Встовский, А. Б. Соловьева, Н. Ф. Кедрина,
В. А. Тимофеева, Ю. К. Калинин, Н. Н. Рожкова

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 23.11.2000 г.

Впервые продемонстрированы возможности атомно-силовой микроскопии для получения прямой количественной информации о структурно-динамическом состоянии наполненных систем при исследовании системы полипропилен-шунгит методом фликкер-шумовой спектроскопии.

Шунгитовые горные породы в измельченном состоянии в последние годы стали применять в качестве наполнителя при разработке электро- и теплопроводящих полимерных композитов [1]. Основными компонентами шунгитов являются аморфный углерод и двуокись кремния, соотношение которых изменяется в широких пределах. Поверхность частиц шунгита имеет мозаичную структуру, включающую углеродные и минеральные участки, имеющие различную адгезию к полимерной матрице. Поэтому изменение относительного содержания и типа шунгита в наполненном композиционном материале может оказать существенное влияние на его механические, физические и другие функциональные свойства. Предварительные эксперименты по разрушению образцов смеси полипропилен (ПП) – шунгит (ППШ) показали, что разрушение происходит по полимерной матрице, возможно, ввиду сильной адгезии ПП к поверхности частиц шунгита. Известно, что существует определенная зависимость свойств композита от свойств межфазной области полимер – наполнитель, которую при достаточно большом содержании последнего можно рассматривать как отдельную фазу системы, отвечающую за ее структурное состояние. Таким образом, характерные особенности структуры наполненного ПП могут проявляться в особенностях поверхности соответствующих образцов, которая, как и объем, проявляет характерную гетерогенность на различных пространственных масштабах. Данная работа посвящена количественному анализу микрошероховатостей поверхностей образцов ППШ, проявляемых при исследовании соответствующих рельефов, полученных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) [2]. Для извлечения требуемой феноменологической информации о структуре композита используется метод фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали изотактический ПП с показателем текучести расплава ПТР = 2.2 г/10 мин (при массе нагрузки $M = 2.1$ кг и $T = 190^\circ\text{C}$), а также два типа измельченного шунгита с содержанием углерода: 98% (шунгит-1, Ш-98) и 30% (шунгит-3, Ш-30). Измельчение шунгита проводили на керамическом истирателе ЦИ-05 (Феодосийский механический завод). По данным седиментационного анализа средний размер частиц для используемых шунгитов составлял 2–6 мкм. Методом АСМ исследовали особенности структуры поверхности обеих исходных шунгитовых пород, а также структуру поверхности чистого полипропилена (ПП) и его композиций с Ш-98 (с содержанием шунгитовой фазы 5 и 30 об. %), полученных смешением в закрытом смесителе типа Брабендер в расплаве ПП в присутствии стабилизаторов термоокислительной деструкции. Температура смешения составляла 190°C , скорость вращения роторов 60 об./мин, время смешения 10 мин [1]. Образцы ПП и шунгитонаполненного ПП для АСМ готовили методом прессования (в полиамидной пленке) при 190°C и давлении 10 Мпа с последующим охлаждением под давлением со скоростью охлаждения 20 град./мин. Толщина образцов составляла ~500 мкм. Образцы шунгитовых пород были предварительно отполированы.

Использовали атомно-силовой микроскоп марки “Solver P-47” [2]. Получаемая исходная информация представляла собой профили силового поля между чувствительным элементом зондового микроскопа и полимерной матрицей вдоль каждого из фиксируемых сканов (1000×1000 точек) по поверхности образца. Для используемых шунгитов размеры участков поверхности составляли 7×7 мкм, а для ПП и композиционных смесей – 50×50 мкм. С каждого образца анализировалось 3–4 таких участка. Получаемые при этом профили поверхности рассматривались как пространственные ряды, анализ которых позволил извле-

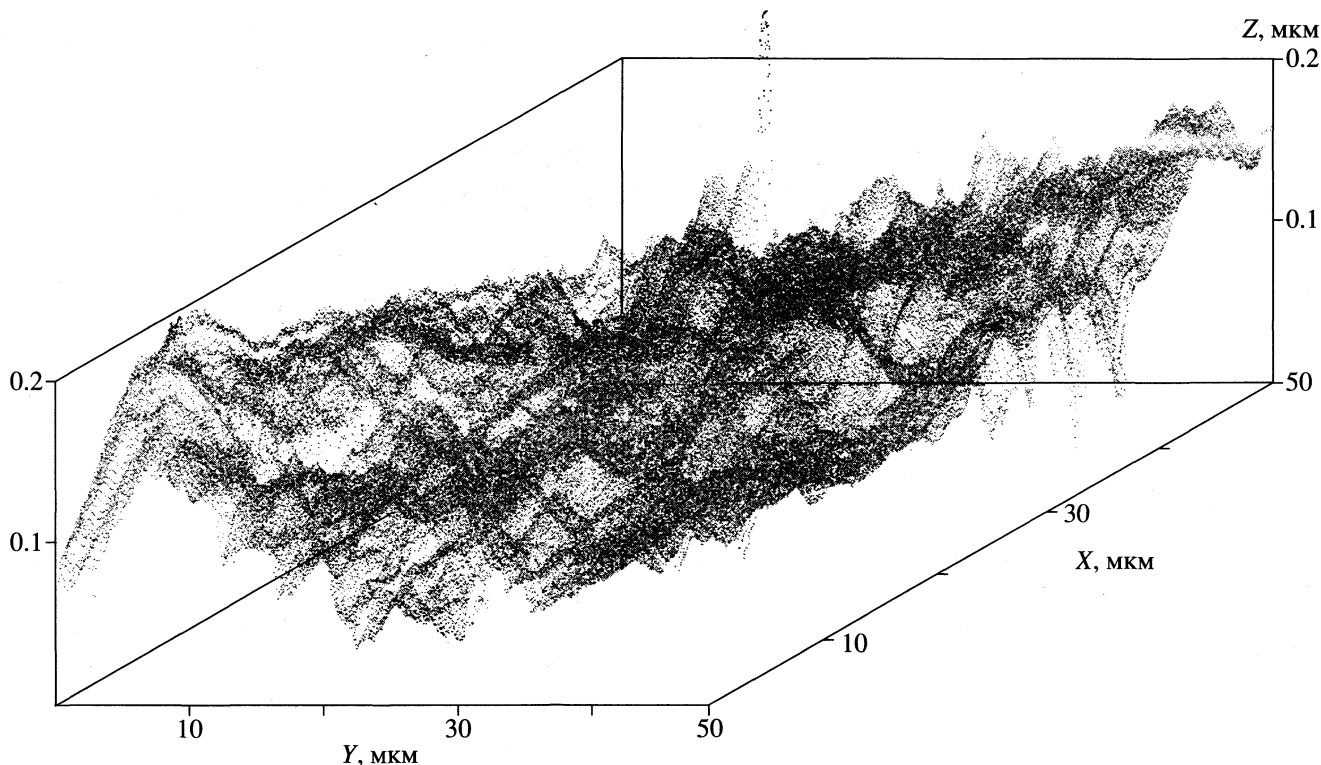


Рис. 1. Типичный вид рельефа поверхности чистого полипропилена.

качать параметры исследуемых поверхностей. Типичный вид участка поверхности представлен на рис. 1.

Фликкер-шумовая спектроскопия поверхностных рельефов. Метод ФШС [3, 4] применительно к обработке временных и пространственных серий (в виде оцифрованных последовательностей чисел с равным шагом по временной или пространственной координате) состоит в вычислении структурных функций (разностных моментов) и фурье-спектров мощности, которые параметризуются затем на основе нелинейных трендов (параметрически заданных кривых). Фурье-спектры рассчитывали стандартным образом для профилей после приведения к нулевому среднему $\langle h'(x, y) \rangle = 0$, $h'(x, y) = h(x, y) - \langle h(x, y) \rangle$, где $h(x, y)$ – исходная высота профиля. Например, для профиля, заданного дискретно высотами h'_i в точках $x_i = i\Delta x$ (Δx – шаг дискретизации) вдоль координаты x спектр мощности рассчитывали по формулам

$$S(k) = U^2(k) + V^2(k),$$

$$U(k) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} h'_i \cos(x_{i+1} 2\pi k), \quad (1)$$

$$V(k) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} h'_i \sin(x_{i+1} 2\pi k),$$

где величина волнового вектора k изменяется в пределах $[1/(N\Delta x), 1/(2\Delta x)]$, $N = 1000$ – число отсчетов.

В качестве параметров поверхности использовали среднюю высоту шероховатости поверхности $\langle h(x, y) \rangle$ и соответствующую дисперсию σ , длины корреляции L_0 и L_1 по наиболее резким типам поверхностных нерегулярностей – соответственно “всплескам” и “скачкам” [3, 4], а также безразмерные параметры n и H (параметр Херста), соответственно характеризующие степень потери корреляционных связей в последовательности “всплесков” и скорость “забывания” информации о величине поверхностных шероховатостей. На рис. 2 представлены типичные расчетные кривые и подбираемые параметры.

В работах [3, 4] предлагается аппроксимировать Фурье спектр моделью

$$S(k) = \frac{S_0}{1 + (L_0 k)^n} + D_0. \quad (2a)$$

Автоматический подбор параметров этой модели представляет нетривиальную задачу. Поскольку расчет проводился для волновых чисел, удовлетворяющих условию $(L_0 k)^n \gg 1$, в данной работе была использована упрощенная модель

$$S(k) = (S_0 + D_0)/(L_0 k)^n, \quad (2b)$$

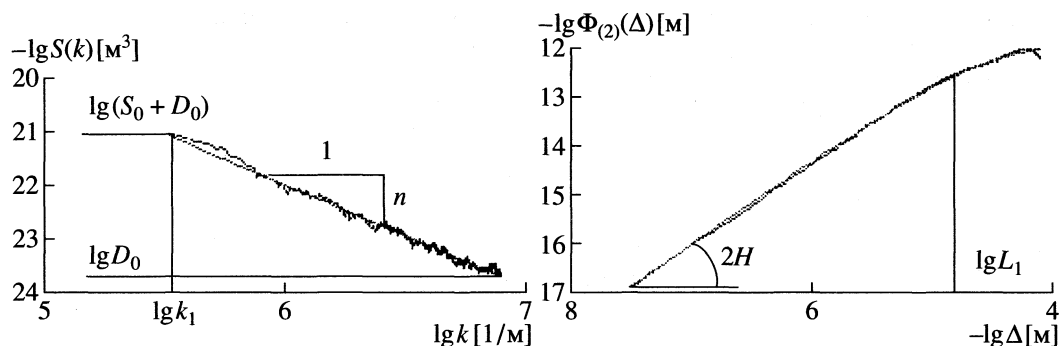


Рис. 2. Схема параметризации спектров мощности и разностных моментов на примере расчета для профиля 430 вдоль оси x с образца ППШ (5 об. %, шунгит-1).

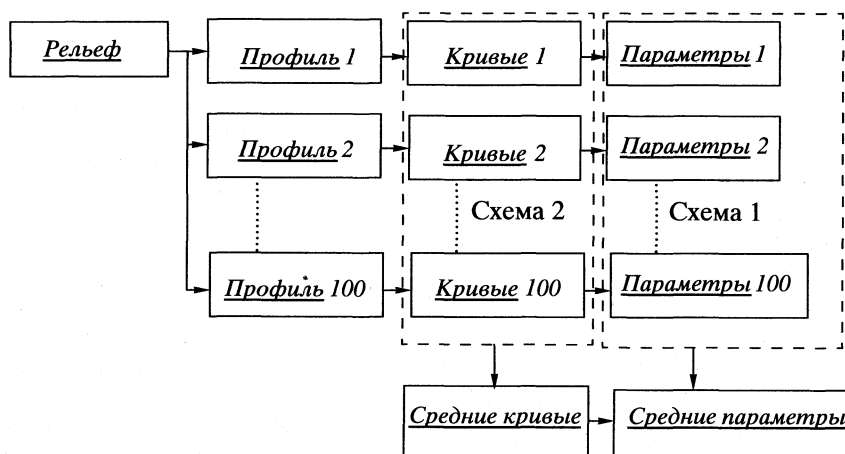


Рис. 3. Схемы усреднения параметров.

где параметр L_0 рассчитывался по формуле

$$L_0 = \frac{1}{k_1} \left(\frac{S_0 + D_0}{S(k_1)} \right)^{1/n} \quad (3)$$

Хотя такой способ расчета параметра L_0 не дает истинной величины корреляционной длины, но получаемые величины соответствуют величинам параметра L_1 , определенным по разностным моментам (см. ниже). Наклон n определялся методом наименьших квадратов по линейному участку зависимости $S(k)$ в двух логарифмических координатах.

Разностный момент порядка p

$$\Phi_{(p)}(\Delta) = \langle |h(x) - h(x + \Delta)|^p \rangle, \quad (4)$$

(скобки означают усреднение, непосредственное, по всей серии $h(t)$), следуя [3, 4], аппроксимировался формулой

$$\Phi_{(p)}(\Delta) \approx G_1(p) \sigma^p [1 - \Gamma^{-1}(H) \Gamma(H, \Delta/L_1)]^p \quad (5)$$

Здесь $G_1(p)$ – численный коэффициент (для момента второго порядка, $p = 2$, теоретическое значение $G_1(2) = 2$), σ – среднее квадратичное отклонение

(дисперсия) серии, $\Gamma(H)$ и $\Gamma(H, z)$ – гамма и неполная гамма функции [5].

Нетрудно показать, что при малых значениях лага момента Δ

$$\Phi_{(p)}(\Delta) \propto (\Delta/L_1)^{Hp} \quad (6)$$

Линейная регрессия в двух логарифмических осях зависимости $\Phi_{(p)}(\Delta)$, т.е. зависимости $\ln[\Phi_{(p)}(\Delta)]$ от $\ln[\Delta]$, по малому числу первых точек, например, трем, дает наклон величиной Hp . Определив этот наклон и поделив на величину порядка момента p , получим величину H . Проводился расчет моментов второго порядка, $p = 2$. Параметр L_1 рассчитывался по специальному алгоритму. Специфика двумерных объектов, таких как поверхностные рельефы, состоит в наличии большого числа серий в двух (как минимум) независимых направлениях. Для обработки таких объектов была предложена оригинальная методика, которая состоит в следующем.

Из каждого рельефа случайным образом извлекалось заданное число (например, 100) профилей в заданном направлении. Их параметризация

Структурно-динамические параметры исходных компонентов и композита полипропилен (ПП) – шунгит-1, полученные на основе метода фликкер-шумовой спектроскопии при компьютерной обработке сканов атомно-силового микроскопа (I, II – 5 и 30 об. % шунгита-1 в ПП соответственно)

Параметр	Шунгит-1	Шунгит-3	ПП	I	II
h , мкм	1.15	0.78	0.12	0.32	0.75
σ , нм	293	280	32	60	278
S_0 , нм ² мкм	256	84	213	370	2216
n	1.82	1.82	2.54	2.45	1.95
L_0 , мкм	0.44	0.36	3.57	3.54	3.97
G_1	2.79	3.52	2.65	2.51	4.20
H	0.96	0.97	0.94	0.93	0.90
L_1 , мкм	1.15	1.38	3.33	3.55	12.64

проводилась при помощи усреднения, которое осуществлялось двумя способами (рис. 3). По первой схеме усреднения сначала для каждого профиля подбирали параметры спектра и разностного момента второго порядка, эти параметры запоминали, и в конце расчетного цикла по ним рассчитывали средние значения для каждого параметра. По второй схеме усреднения вычисляли спектр и момент, усредненные по всем профилям, для которых подбирались средние параметры. Результаты вычисления параметров этими двумя способами имели несущественные различия, но второй способ давал значительное сокращение времени расчетов. Параметры усредненных профилей в двух перпендикулярных направлениях различались несущественно. При увеличении числа извлекаемых профилей от 20 до 100 величины извлекаемых параметров изменялись на 2–3%. Эту величину можно принять за оценку точности полученных параметров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Очевидно, что анализируемые методом сканирующей зондовой микроскопии (в данном случае АСМ) поверхностные шероховатости отражают динамику формирования структуры исследуемых твердотельных систем, которая определяется способом приготовления и параметрами дисперсности наполнителя, режимами смешения, взаимодействием в расплаве ПП с шунгитом. Поэтому сопоставление получаемых методом АСМ структурно-динамических параметров поверхности исходных материалов – ПП и шунгита с аналогичными параметрами композиции позволяет делать выводы о специфике формирования композиционного материала.

Все вычисления проводили с помощью специально разработанной программы FNS при одинаковых параметрах “обрезки” спектров и разностных моментов. Величины найденных параметров после дополнительного усреднения по участкам приведены в таблице. Обнаруженные зависимости вычисленных параметров от содержания шунгита в композите представлены на рис. 4. Эти зависимости описываются уравнениями: $L_1 = 0.3275c + 2.6856$ ($R^2 = 0.9818$), $L_0 = 0.0144c + 3.524$ ($R^2 = 0.9552$); $n = -0.0199c + 2.5444$ ($R^2 = 1$) и $H = -0.0015c + 0.9377$ ($R^2 = 0.9943$); R – коэффициент корреляции.

Как следует из приведенных данных, система ППШ по структурно-динамическим параметрам представляет собой более “скоррелированную” (с большим дальним порядком) систему по сравнению с каждым из входящих в нее компонентов. Такая структура с большей внутренней организацией указывает на значительную роль межфазных взаимодействий в расплаве ППШ в процессе формирования композита. Этот результат соответствует обнаруженному ранее феномену увеличения степени кристалличности шунгитонаполненного ПП по сравнению с исходным изотактическим ПП.

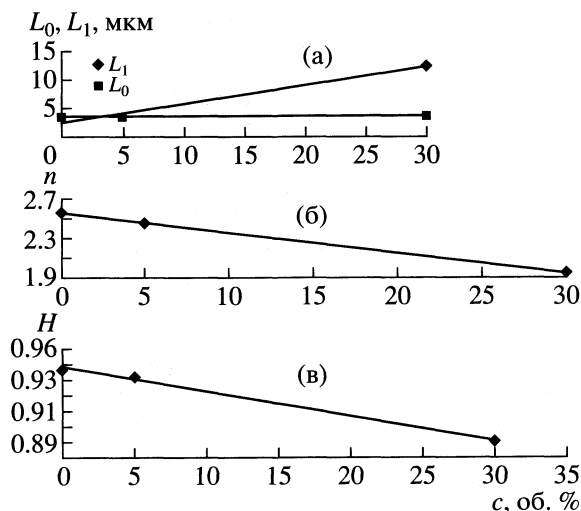


Рис. 4. Корреляции расчетных параметров с содержанием шунгита (с).

Анализ величин приведенных параметров показывает, что шунгитовая порода 1 и 3 типа характеризуется значительным разбросом в величинах h , относительно небольшими длинами корреляции L_0 и в несколько раз большими значениями L_1 , при этом параметр n характеризует темп потери корреляционных связей для наиболее резких нерегулярностей – “всплесков”, более медленный, чем это реализуется в марковских процессах, когда $n = 2$. Исходный ПП характеризуется относительно малым разбросом в величинах h , при этом величины L_0 и L_1 превосходят почти на порядок соответствующие значения для шунгитовой породы. Средняя высота шероховатости в композициях ПП с шунгитом на порядок меньше, чем в породах и больше, чем в чистом ПП. При возрастании содержания шунгита возрастают величины корреляционных длин L_0 и L_1 для композиционных смесей по сравнению с соответствующими величинами для исходного ПП, что указывает на формирование из расплава в усло-

виях приготовления композиционной смеси системы, характеризующейся большим “порядком” по сравнению с исходным изотактическим ПП и заведомо большим по сравнению с шунгитом. Большинство параметров чувствительны к наличию шунгитовой фазы, а некоторые (h , σ , S_0 , n , L_1) реагируют на ее концентрацию (таблица, рис. 4). Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 00-15-97431).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубникова И.Л., Кедрин Н.Ф., Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н. // ВМС. сер. А. 1999. Т. 41А. № 2. С. 1.
2. Быков В.А., Лазарев М.И., Саунин С.А. // Электроника: наука, технология, бизнес. 1997. № 5. С. 7.
3. Timashev S.F., Bessarabov D.G. et al. // J. Membrane Sci. 2000. V. 170(2). P. 191.
4. Тимашев С.Ф. // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 4. С. 1.
5. Эмде Ф., Янке Е. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. 1977.

УДК 539.19

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПЕНОВ

© 2001 г. Ж. Р. Де Марэ*, Ю. Н. Панченко**, А. В. Абраменков**

* Брюссельский свободный университет

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

Поступила в редакцию 25.12.2000 г.

Теоретические структуры циклопропена, 1-метилциклопропена, 1,2-диметилциклопропена и 3,3-диметилциклопропена, оптимизированные в приближении ХФ/6-31 ГФ*, сопоставлены с результатами экспериментальных измерений, взятых из литературы. Обсуждены некоторые закономерности в геометрических параметрах и связанные с ними молекулярные характеристики в этом ряду молекул.

Систематическое теоретическое исследование геометрических параметров циклопропена и его шести фторпроизводных [1] в приближении ХФ/6-311 ГФ* [2] подтвердило результаты некоторых экспериментальных измерений и определенные закономерности в изменении структурных параметров этого трехчленного кольца. Эти результаты, как было найдено, согласуются с правилом скалярной суперпозиции [3].

Расчеты геометрических параметров и колебательных спектров циклопропена (I) и его 1-метилпроизводного (II), 1,2-диметилпроизводного (III) и 3,3-диметилпроизводного (IV) (рис. 1–4) проведены в [4, 5] в приближении ХФ/6-31 ГФ* [2]. Наиболее интересное влияние замещений метильной группой при первом и втором атомах углерода (рис. 2 и 3) на положения колебательных полос, принадлежащих трехчленным циклам соединений I–III, теоретически изучено в [4]. В свою очередь, [5] посвящена теоретическому анализу коле-

бательных спектров молекулы IV и ее дейтероаналогов. Следовательно, расчеты, проведенные в [4 и 5], позволяют изучить влияние метильного замещения на геометрию циклопропенового кольца.

Результаты экспериментальных измерений и теоретических расчетов геометрии приведены в таблице. Геометрические параметры молекул I–IV полностью оптимизированы с помощью программ Гауссиан-92 [6] и Гауссиан-94 [7] в приближении Хартри–Фока с использованием валентно-расщепленного базиса 6-31 ГФ* [2]. Оптимизация выполнена без замораживания каких-либо внутренних орбиталей.

Микроволновые спектры измерены для молекул I [8], II [9] и IV [10] (таблица). В [8] геометрия молекулы I (рис. 1 и таблица) определена из вращательных постоянных трех изотопных разновидностей (основной изотопмер и замещенные углеродом-13 в положениях 1 и 3 соответствен-

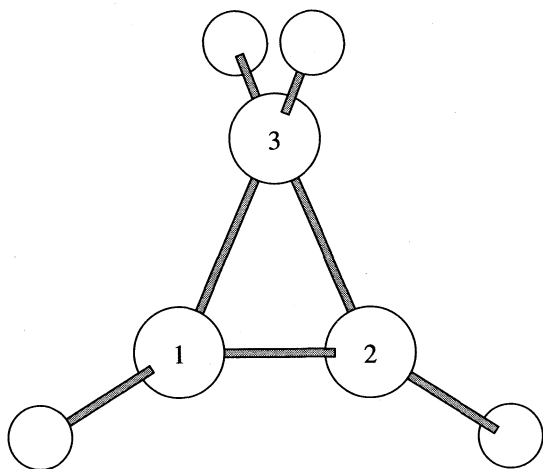


Рис. 1. Структурная модель циклопропена.

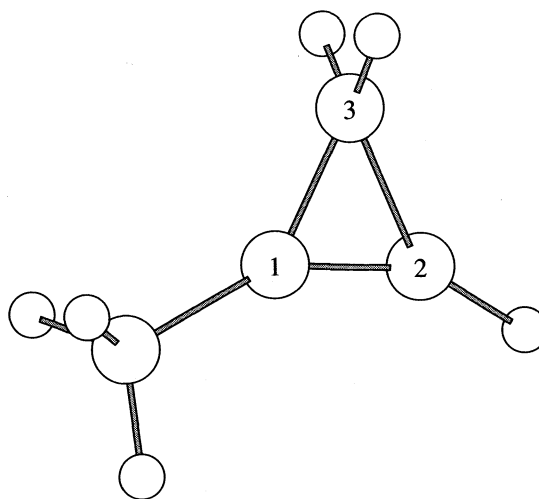


Рис. 2. Структурная модель 1-метилциклопропена.

но). Для молекулы II (рис. 2) структура скелета циклопропена, найденная в [11], использована для получения расстояния C1–C и угла $\angle C2 = C1-C$. Влияние замещения атома водорода метильной группой на строение кольца принято незначительным [9]. В случае молекулы IV (рис. 4) структура получена также из данных по одной изотопной разновидности [10]. При этом четыре геометрических параметра были приняты, т.е. метильные группы взяты тетраэдрическими, а атомы водорода при двойной связи размещены приблизительно так, как в циклопропене [8] (таблица).

Соответствие между рассчитанными и экспериментальными геометрическими параметрами молекул I, II и IV можно считать удовлетворительным. Однако следует иметь в виду, что теоретические и экспериментальные структуры определены с помощью разных физических моделей. В то же время основная ценность квантово-механических результатов состоит в их относительных значениях, а не в абсолютных величинах. С этой точки зрения, анализируя результаты расчетов [4, 5] в том же самом теоретическом приближении, можно получить информацию о влиянии метильного замещения на циклопропеновое кольцо. Действительно, сравнение рассчитанных длин формальных двойных связей C1=C2 в соединениях I–IV (рис. 1–4) показывает, что этот параметр практически одинаков в этом ряду молекул. Необходимо подчеркнуть, что все теоретические расстояния $r(C1=C2)$ короче, чем соответствующие экспериментальные значения для молекул I, II и IV.

Вторым главным параметром циклопропенового кольца является длина формальной ординарной связи C1–C3. Вновь рассчитанные значения этого параметра различаются только на 0.002 Å, т.е. в третьем знаке после запятой. Вместе с тем экспериментальные значения для длины формальной ординарной связи в этом ряду молекул различаются вплоть до 0.011 Å. Однако следует помнить, что эти экспериментальные параметры для II и IV получены путем переноса нескольких других геометрических параметров из геометрии молекулы I. Здесь уместно упомянуть, что формальные ординарные связи $r(C1-C3)$ и $r(C2-C3)$ в молекуле II различаются только на 0.0013 Å. Различие углов $\angle C3-C1=C2$ и $\angle C3-C2=C1$ в II также составляет только 0.11 град. Поэтому таблица содержит только один параметр для каждой из этих пар атомов. Постоянство этих двух геометрических параметров циклопропеновых колец в этом ряду молекул подтверждается значениями угла $\angle C1-C3=C2$. В самом деле, различия между соответствующими рассчитанными значениями близки к точности определения этого параметра для циклопропена [8] (таблица).

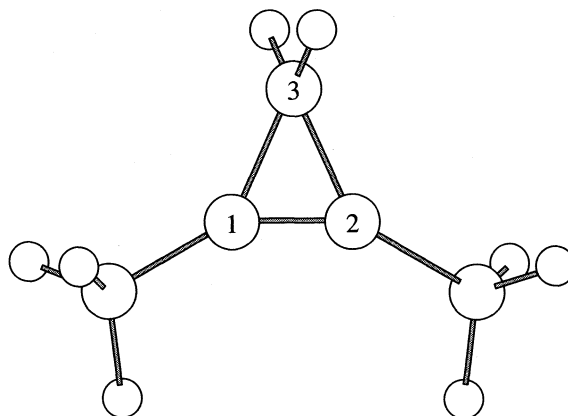


Рис. 3. Структурная модель 1,2-диметилциклопропена.

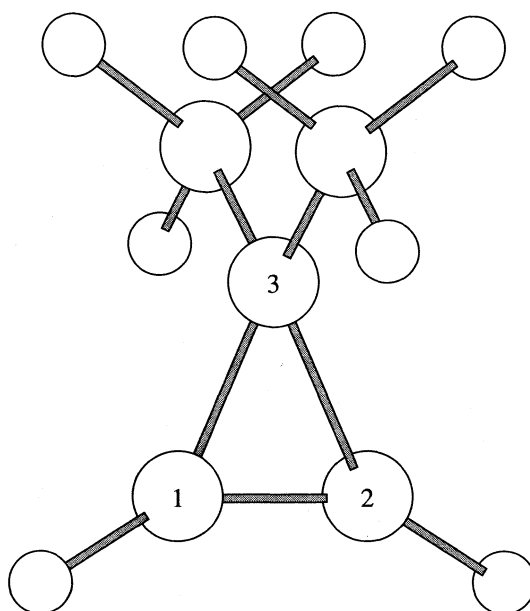


Рис. 4. Структурная модель 3,3-диметилциклопропена.

Следовательно, можно рассматривать геометрию циклопропенового кольца как независимую от типа его замещения метильными группами. Предположение о постоянстве геометрических параметров этого трехчленного кольца, принятое в экспериментальных работах [9, 10], подтверждено квантово-механическими расчетами [4, 5].

Как и ожидалось, существует поразительное различие в длинах формальных ординарных связей углерод–углерод, соединяющих метильные группы с кольцом при атоме C3 по сравнению атомами C1 и C2. В случае молекул II (C1) и III (C1 и C2) их рассчитанные значения различаются только на 0.002 Å, в то время как для молекулы IV связи C3–CH₃, как предсказано, удлиняются вплоть до 0.043 Å (см. $r(C(1,3)-CH_3)$ в таблице. Этот теоретический результат подтверждается

Экспериментальные (микроволновые и вращательные спектры) и рассчитанные (ХФ/6-31 ГФ*) геометрические параметры циклопропена (I), 1-метилциклопропена (II), 1,2-диметилциклопропена (III) и 3,3-диметилциклопропена (IV) (r , Å; \angle , град)

Параметр (рис. 1–4)	циклопропен		1-CH ₃ -циклопропен		1,2-(CH ₃) ₂ -циклопропен	3,3-(CH ₃) ₂ -циклопропен	
	МВ [8]	расч. [4]	МВ [9]	расч. [4]	расч. [4]	МВ [10]	расч. [5]
$r(C1=C2)$	1.2959 ± 0.0004	1.276	1.300	1.277	1.278	1.294 ± 0.01	1.279
$r(C1-C3)$	1.509 ± 0.001	1.495	1.515	1.495	1.496	1.520 ± 0.01	1.497
$r(C1-H)$	1.072 ± 0.001	1.068	1.070	1.068	–	1.070^a	1.069
$r(C3-H)$	1.088 ± 0.002	1.083	1.087	1.084	1.086	–	–
$\angle C1=C2-H$	149.85 ± 0.08	150.17	150	150.40	–	149.9^a	149.48
$\angle H(CH_3)-C3-H(CH_3)$	114.57 ± 0.19	112.93	114.7	112.70	112.50	$114.1 \pm 1.$	112.55
$r(C(1,3)-CH_3)$	–	–	1.476	1.482	1.484	1.521 ± 0.01	1.525
$r(C-Нпл.)$	–	–	1.085	1.084	1.084	1.090^a	1.084
$r(C-Нвне.)$	–	–	1.098	1.086	1.086	1.090^a	1.088
$\angle C(1,3)-C-Нпл.$	–	–	111	111.21	111.27	–	111.20
$\angle C(1,3)-C-Нвне.$	–	–	–	110.33	110.48	–	111.02
$\angle C2=C1-CH_3$	–	–	152.8	151.73	151.90	–	–
$\angle C1-C3-C2$	50.84 ± 0.05	50.52	50.8	50.55	50.57	–	50.59
$\angle Нпл.-C-Нвне.$	–	–	109	108.74	108.57	–	108.07
$\angle C1-C3-H(CH_3)$	–	119.97	–	120.13	120.15	–	120.13

Примечание. Обозначениям “пл.” и “вне.” соответствуют слова “в плоскости” и “вне плоскости”. В случае молекулы IV – это плоскость, которая перпендикулярна плоскости циклопропенового кольца. a – принятые значения [10].

различием между экспериментальными значениями $r(C1-CH_3)$ в молекуле II и $r(C3-CH_3)$ в IV (0.045 Å; таблица), которое заметно больше, чем общая экспериментальная ошибка.

Значения всех соответствующих геометрических параметров, ассоциируемых с положениями атомов водорода метильных групп, очень близки друг другу (таблица). Интересно отметить, что углы $\angle H-C3-C(1,2)$ в молекулах I, II и III приблизительно такие же, что и углы $\angle CH_3-C3-C(1,2)$ в IV. Подобным же образом значения углов $\angle H-C3-H$ в I, II и III очень близки к углам $\angle CH_3-C3-CH_3$ в молекуле IV. (См. углы $\angle C1-C3-H(CH_3)$ и $\angle H(CH_3)-C3-H(CH_3)$ в таблице. Когда атомы C1 или C2 связаны с атомом водорода или метильной группой, то аналогичные углы различаются только приблизительно на 1.5 град (см. углы $\angle C1 = C2-H$ и $\angle C2 = C1-CH_3$ в таблице).

Следует заметить, что в [5] несколько частот колебаний 1,2-дидейтероциклопропена и пердейтероциклопропена C₃D₄ переотнесены после проверки отнесения с помощью аналога матрицы Душинского и фиктивных атомных масс [12]. Кроме того, в [13] показано, что включение частот колебаний дейтероаналогов при определении масштабирующих множителей должно скорее всего при-

водить к ухудшению согласия рассчитанных и экспериментальных частот колебаний.

Сравнительный анализ геометрических параметров соединений I–IV с очевидностью показывает, что строение их трехчленных циклов не претерпевает больших изменений при замещении атомов водорода циклопропеновых колец метильными группами при различных атомах углерода. Различие в длинах связей углерод–углерод для метильных групп, присоединенных к атомам C1, C2 или C3 циклопропенового кольца (рис. 1–4), указывает на различный характер связей в этом трехчленном цикле. Это подтверждается, например, различной способностью замещения при этих углеродных атомах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-34085).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baird M.S., Spencer K., Krasnoshchiokov S.V. et al. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 2363.
2. Hariharan P.C., Pople J.A. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 16. P. 217.
3. Deakynе C.A., Allen L.C., Craig N.C. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 3895.

4. Де Марэ Ж.Р., Краснощеков С.В., Панченко Ю.Н., Степанов Н.Ф. // Журн. орган. химии. 1997. Т. 33. С. 860.
5. Де Марэ Ж.Р., Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 432.
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Head-Gordon M. et al. Gaussian 92, Revision C. 4. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 94, Revision B. 3. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
8. Stigliani W.M., Laurie V.W., Li J.C. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1890.
9. Kemp M.K., Flygare W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 3925.
10. Wiberg K.B., Ellison G.B., Wendoloski J.J., Pratt W.E., Harmony M.D. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 7837.
11. Kasai P.H., Meyers R.J., Eggers D.F., Jr., Wiberg K.B. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 512.
12. Панченко Ю.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 1609.
13. Panchenko Yu.N., Pupyshv V.I., Bock Ch.W. // J. Mol. Struct. 2000. V. 550-551. P. 495.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.34:539.19

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ С ЛИНЕЙНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

© 2001 г. Л. П. Суханов, В. В. Железняков, Н. Л. Закамская

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

На основании неэмпирических расчетов по методу Хартри–Фока–Рутана поверхностей потенциальной энергии комплексов $H_2O \cdots HX$ ($X = F, Cl$) построена оптимальная модель (в смысле точности и простоты одновременно) для расчета низкочастотного сдвига колебательной полосы произвольного мономера Y при образовании им слабосвязанного комплекса $H_2O \cdots Y$ в атмосферных условиях. В модели использованы только параметры одномерной потенциальной функции ангармонического осциллятора Y в поле молекулы H_2O , что обосновано адиабатическим разделением колебательных переменных быстрой и медленной подсистем в комплексах с водородными связями.

Одной из актуальных проблем современной физики и химии атмосферы является проблема возникновения, устойчивости и оптической активности структурно нежестких молекулярных комплексов H_2O с химически активными и токсичными молекулами Y антропогенного происхождения. Слабосвязанные молекулярные комплексы типа $(Y)_m \cdot (H_2O)_n$ ($m + n \geq 2$) с энергией связи не более 10 ккал/моль могут быть причиной дополнительных радиационных потерь в атмосфере ряда промышленных районов (например, в которых находятся предприятия радиохимической и химической промышленности, металлургические производства и т.д.) и вариаций потоков солнечной радиации. Решение упомянутой проблемы связано, в частности, с проведением *ab initio* исследований структуры и колебательных спектров указанных комплексов, которые в отличие от известных в литературе (см., например, [1]) структурно нежестких молекул, характеризуются несколькими типами движений большой амплитуды (ДБА). Это приводит к трансформации колебательных спектров молекул мономеров, входящих в состав комплекса, и появлению новых полос, отвечающих межмолекулярным колебаниям.

Отмеченные факторы, в свою очередь, вызывают серьезные методические трудности по обнаружению и оценке концентраций таких молекулярных комплексов в атмосфере с использованием современной техники дистанционного лазерного зондирования [2]. Таким образом, наличие нескольких типов ДБА в слабосвязанных комплексах не позволяет ограничиться традиционными воззрениями на механику и геометрию молекул. Поэтому определение структуры и описание колебательных спектров такого рода молекулярных систем требует разработки нетрадиционных теоретических подходов.

Данная работа посвящена построению неэмпирических динамических моделей, учитывающих специфические особенности описанных выше систем. На примере комплексов $H_2O \cdots H_b - X$ ($X = F, Cl$) с квазилинейной водородной связью ($\angle O \cdots H_b - X \approx 180^\circ$) изучается низкочастотный сдвиг $\Delta\nu$ колебательной полосы $\nu(HX)_{\text{компл}}$ относительно полосы свободной молекулы $\nu(HX)_{\text{своб}}$ с использованием нескольких модельных подходов. Для построения оптимальной модели расчета (по точности и простоте) низкочастотного сдвига $\Delta\nu$, возникающего у колебательной полосы мономера Y при комплексообразовании $H_2O \cdots Y$ в условиях реальной атмосферы, комплексы $H_2O \cdots HX$ подходят еще и потому, что достаточно хорошо изучены как экспериментально [3–9], так и теоретически (см., например, работы [10–12] и ссылки в них).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) колебательных движений в молекулярных комплексах $H_2O \cdots HX$ проводились методом Хартри–Фока–Рутана (ХФР) по программе MICRO-MOL [13], адаптированной нами для персональных компьютеров на базе процессора Pentium. Использовали двухэкспонентные базисы Маклина–Чандлера [14] и Хузинаги–Даннинга [15, 16], включающие внешние поляризационные d - и p -функции на атомах Cl, O, F и H соответственно: $(12s9p2d/6s4p2d)_{Cl} + (9s5p1d/4s2p1d)_{O, F} + (4s1p/2s1p)_H$ – базис DZ + P. Экспоненты поляризационных d - и p -функций для атомов F и H находили из условия минимума полной энергии молекулы HF при межъядерном расстоянии $R_{H-F} = 0.908 \text{ \AA}$: $\alpha_d(F) = 1.4$ и $\alpha_p(H) = 0.7258$. Экспоненту поляризационной d -функции на атоме кислорода $\alpha_d(O) =$

Таблица 1. Геометрические и энергетические характеристики мономеров НХ (X = F, Cl), H₂O и их комплексов H₂O...НХ, рассчитанные ab initio в разных приближениях

Молекула	Симметрия	Метод	ΔE ккал/моль	R_e Å			Углы, град		
				H _b -X	O-H	O-X	H-O-H	α	β
HF	$C_{\infty v}$	ХФР		0.91					
		опыт [18]		0.92					
HCl	$C_{\infty v}$	ХФР		1.27					
		опыт [18]		1.27					
H ₂ O	C_{2v}	ХФР			0.95		105		
		опыт [17]			0.96		105		
H ₂ O...НХ	C_s	ХФР	9	0.92	0.95	2.71	107	160	1
		МПЗ [10]	10	0.92	0.96	2.65	105	133	3
		опыт [4.5]				2.66		134	
		МП4 [11]	9						
H ₂ O...HCl	C_s	опыт [6]	10						
		ХФР	5	1.28	0.95	3.30	106	177	0
		МП2 [12]	5	1.29	0.94	3.28	107	133	3
		опыт [8]				3.21		180	0
		МП4 [11]	6						

Примечание. Обозначения атомов в комплексе приведены на рис. 1; ΔE – энергия связи мономеров в комплексе. Расчет по методу ХФР выполнен с базисом $DZ + P$ (см. текст); МПЗ – расчет [10] с базисом 6-311G** включая третий порядок теории возмущений Меллера–Плессета. В расчете [10] геометрические параметры молекулы H₂O фиксировались при их экспериментально определенных значениях [17]. МП4 – расчет [11] с базисами 6-311 + G(2d, 2p) и 6-31 + G(2d, 2p) для H₂O...HF и H₂O...HCl соответственно, включая четвертый порядок теории возмущений Меллера–Плессета. МП2 – расчет [12], учитывающий поправки на суперпозиционные ошибки базисного набора 6-31 + G(2d, p), по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка. В расчете [12] геометрические параметры молекулы H₂O фиксировались при значениях, оптимизированных по методу ХФР с тем же базисом.

= 1.1447 оптимизировали по полной энергии молекулы H₂O при ее равновесной (известной из эксперимента [17]) геометрии. Экспоненты d -функций на атоме хлора $\alpha_{1d}(\text{Cl}) = 1.0906$ и $\alpha_{2d}(\text{Cl}) = 0.180$ находили путем минимизации полной энергии молекулы HCl при экспериментальном значении [18] ее равновесного межъядерного расстояния $R_{\text{H-Cl}} = 1.275$ Å.

В табл. 1 представлены результаты ab initio расчетов геометрических и энергетических характеристик молекул мономеров НХ, H₂O, а также их комплексов H₂O...НХ (C_s -симметрия) в конфигурации абсолютного минимума на ППЭ (рис. 1). Гармонические частоты колебаний мономеров и их комплексов, рассчитанные нами с шагом ± 0.1 а.е. по колебательным координатам, приведены в табл. 2. Для проведения сравнительного анализа полученных результатов в табл. 1 и 2 приводятся экспериментальные данные. Как видно из табл. 1, равновесные межъядерные расстояния мономеров согласуются с экспериментальными в пределах 0.01 Å, а валентный угол H–O–H – в пределах 1 град. Гармонические частоты колебаний мономеров (табл. 2) завышены по сравнению с их экспериментально найденными значениями в пределах 9%. Удовлетворительное согласие рассчитан-

ных молекулярных постоянных мономеров с экспериментальными позволяет выбрать базис $DZ + P$ для исследования молекулярных характеристик комплексов H₂O...НХ.

По данным наших ab initio расчетов точке абсолютного минимума на многомерной ППЭ комплексов отвечает конфигурация симметрии C_s с пирамидальным окружением атома кислорода (см. рис. 1). Эта конфигурация с квазилинейной водородной связью $\text{O}\cdots\text{H}_b - \text{X}$ ($\angle \text{O}\cdots\text{H}_b - \text{F} = 178.6^\circ$, $\angle \text{O}\cdots\text{H}_b - \text{Cl} = 179.7^\circ$) согласуется как с результатами предыдущих ab initio расчетов [10–12]

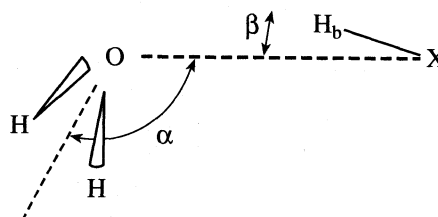


Рис. 1. Геометрические параметры комплекса H₂O...НХ (C_s -симметрия) (X = F, Cl) в конфигурации абсолютного минимума на его поверхности потенциальной энергии; α – угол между осью O–X и биссектрисой \angle H–O–H.

Таблица 2. Рассчитанные ab initio с базисом DZ + P гармонические частоты (см^{-1}) колебаний мономеров НХ (X = F, Cl), H_2O и их комплексов $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HХ}$

НХ			H_2O			$\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$		$\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$		Отнесение
Расчет	Опыт [18]	Отнесение	Расчет	Опыт [17]	Отнесение	Расчет	Опыт [3]	Расчет	Опыт	
4494	4138	$\nu(\text{HF})$	4229	3939	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$	4241	3608 ± 2	3045	2659[9]	$\nu(\text{H}_b\text{X})$
3176	2991	$\nu(\text{HCl})$	4127	3835	$\nu_s(\text{OH})$	4221	3756	4221	3721[9]	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
			1714	1648	$\delta(\text{HOH})$	4122	3657	4124	3629[9]	$\nu_s(\text{OH})$
						1720	1595	1713		$\delta(\text{HOH})$
						787	696 ± 30	505	460[7]	$\delta_i(\text{OH}_b\text{X})$
						659	666 ± 30	420		$\delta_o(\text{OH}_b\text{X})$
						221	180 ± 30	139	100[7]	$\nu(\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_b\text{X})$
						142	145 ± 50	172		$\delta_o(\text{HOH}_b)$
						130	170 ± 50	157		$\delta_i(\text{HOH}_b)$

Примечание. Для комплексов (см. рис. 1) приведены частоты ν [3, 7, 9] фундаментальных переходов; ν_s – валентные симметричные колебания, ν_{as} – валентные антисимметричные колебания; δ – деформационные колебания в плоскости (δ_i) и вне плоскости (δ_o) молекулы H_2O .

(см. табл. 1), так и с данными микроволновой вращательной спектроскопии [4–6, 8]. Рассчитанные нами равновесные геометрические параметры (табл. 1) и гармонические частоты колебаний комплекса (табл. 2) находятся в хорошем соответствии с результатами более точных расчетов [10, 12], учитывающих эффекты электронной корреляции. По нашим оценкам энергия связи мономеров в комплексе $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ составляет 9 ккал/моль. Эта величина совпадает с определенной по результатам наиболее точных ab initio расчетов [11] и хорошо согласуется с энергией 10 ккал/моль, полученной по данным прецизионных исследований [6] методом микроволновой спектроскопии. Хорошее согласие с результатами более точных расчетов [11, 12] отмечается и для энергии связи мономеров в комплексе $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$.

Полная оптимизация геометрических параметров исследуемых молекулярных систем проводилась при пороге сходимости 10^{-4} – 10^{-5} а.е. по градиентам энергии. Порог сходимости 10^{-5} а.е. обеспечивает для структурно нежесткого комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ точность нахождения равновесных межъядерных расстояний 0.0001 Å, валентных углов 0.5 град и энергии комплексообразования 0.001 ккал/моль.

В целом описанные выше методические исследования дают основание использовать наши расчеты по методу ХФР с базисом DZ + P для выявления оптимальной модели вычисления низкочастотного сдвига $\Delta\nu$, возникающего у колебательной полосы мономера Y вследствие образования им с молекулой H_2O слабосвязанного комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Y}$ при атмосферных условиях.

Выполненные нами дополнительные расчеты показали, что структура комплексов $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HХ}$ с линейной водородной связью $\text{O}\dots\text{H}_b - \text{X}$ лишь в

пределах 1 см^{-1} лежит по энергии выше конфигурации абсолютного минимума. Это обосновывает в дальнейшем применение двумерной модели (2М-модели) [19] для описания линейных колебаний мостикового атома водорода H_b внутри комплекса.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Колебательное взаимодействие мономера HF с валентной межмолекулярной модой $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$

Модельное двумерное уравнение Шредингера, описывающее линейные колебательные движения внутри комплекса типа $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_b - \text{F}$, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_X} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial X^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(X, x) \Psi = E(\nu_1, \nu_2) \Psi. \quad (1)$$

Здесь $X = R - R_e$ – смещение центров масс молекул H_2O и $\text{H}_b - \text{F}$ относительно равновесного расстояния между ними $R_e = 5.14$ а.е. (по данным наших расчетов) в комплексе, а $x = r - r_e$ – отклонение атомов мономера $\text{H}_b - \text{F}$ от их равновесного относительного положения $r_e = 1.73$ а.е. в составе комплекса (см. рис. 2); $\mu_X = m_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{HF}} / M$ ($M = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HF}}$ – масса комплекса) и $\mu_x = m_{\text{F}} m_{\text{H}} / m_{\text{HF}}$ – приведенные массы соответствующих осцилляторов; $\mu_X^{-1} = 5.79057 \times 10^{-5}$ и $\mu_x^{-1} = 5.77453 \times 10^{-4}$.

Для последующего решения двумерной динамической задачи рассчитанная ab initio по набору точек ППЭ приближалась по методу наименьших

квадратов (МНК) кубической полиномиальной функцией

$$U(X, x) = (1/2)F_{20}X^2 + (1/2)F_{02}x^2 + F_{11}Xx + F_{30}X^3 + F_{03}x^3 + F_{21}X^2x + F_{12}Xx^2. \quad (2)$$

ППЭ, рассчитанная с выполнением условий Экарта–Сейвица (комплекс как целое не вращается и не перемещается в пространстве) в 45 точках при $|X| \leq 0.4$ а.е. с шагом 0.2 а.е. и при $|x| \leq 0.2$ а.е. с шагом 0.05 а.е., изображена на рис. 2. При максимальном отклонении 28 см^{-1} приближающей ППЭ от рассчитанной в процедуре МНК [20] коэффициенты функции (2) составили (в а.е.): $F_{20} = 1.76452 \times 10^{-2}$, $F_{02} = 0.661609$, $F_{11} = 4.68183 \times 10^{-3}$, $F_{30} = -7.74392 \times 10^{-3}$, $F_{03} = -0.437980$, $F_{21} = 2.27190 \times 10^{-3}$ и $F_{12} = 1.68157 \times 10^{-2}$.

Колебательный спектр задачи (1) в рамках теории возмущений до второго порядка включительно определяется выражением

$$E(v_1, v_2) = \hbar\omega_1^{\text{ef}}(v_1 + 1/2) + \hbar\omega_2^{\text{ef}}(v_2 + 1/2) + x_{12}(v_1 + 1/2)(v_2 + 1/2) + x_{11}(v_1 + 1/2)^2 + x_{22}(v_2 + 1/2)^2 + C, \quad (3)$$

Таблица 3. Колебательные постоянные (см^{-1}) мономера HF в свободном состоянии (I) и в составе комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF}$ (II), рассчитанные с помощью различных модельных подходов

Модель	ω_2		ν_2		$-\Delta\nu_2$
	I	II	I	II	
(a)	4494	4241			254
(b)	4546	4290	4181	3876	305
(c)	4546	4290	4181	3873	308
(d)	4546	4290	4181	3875	306
Опыт	4138[18]		3959[18]	3608[3,6]	351

Обозначения: (a) – 1М-модель независимого гармонического осциллятора HF (в потенциальной функции (4) $F_{03} = 0$, т.е. $\Delta\nu_2 \equiv \Delta\omega_2$); (b) – 1М-модель независимого ангармонического осциллятора HF с коэффициентами F_{02} и F_{03} одномерной функции (4); (c) – 1М-модель (b), описываемая потенциальной функцией (4), но с коэффициентами F_{02} и F_{03} двумерной функции (2); (d) – 2М-модель ангармонического осциллятора HF, взаимодействующего с валентной межмолекулярной модой $\nu_1(\text{H}_2\text{O} \dots \text{HF})$.

спектроскопические постоянные в котором для случая полиномиальной функции (2) находятся по формулам, приведенным нами ранее в [19, 20]. С учетом конкретных значений коэффициентов

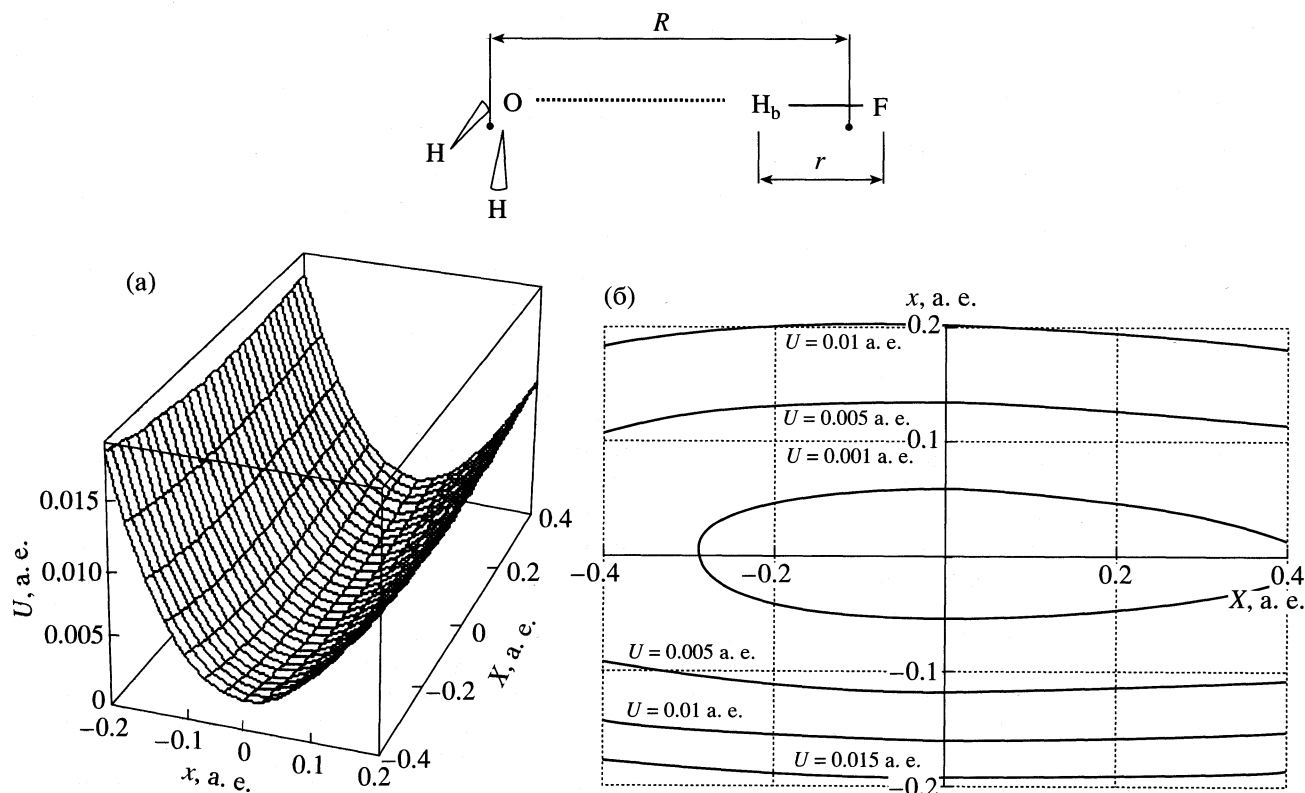


Рис. 2. Рассчитанная ab initio двумерная поверхность потенциальной энергии линейных колебаний мостикового атома водорода H_b внутри комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_b - \text{F}$ (a) и ее топологическая карта (б).

F_{ij} , а также μ_x^{-1} и μ_x^{-1} были найдены следующие постоянные (см^{-1}) в выражении (3) для колебательных уровней энергии: $\hbar\omega_1 = 221.8$, $\hbar\omega_1^{\text{ef}} = 221.6$, $\hbar\omega_2 = 4289.8$, $\hbar\omega_2^{\text{ef}} = 4289.8$, $x_{12} = 9.8$, $x_{11} = -9.2$, $x_{22} = -209.8$ и $C = -25.4$. Здесь амплитуды нулевых колебаний равны $X_0 = 0.24$ а.е. и $x_0 = 0.17$ а.е. Найденные значения колебательных постоянных позволяют определить в двумерной динамической модели частоты фундаментальных колебательных переходов:

$$\begin{aligned} v_1 &= E(1, 0) - E(0, 0) = \\ &= \hbar\omega_1^{\text{ef}} + 2x_{11} + x_{12}/2 = 208.2 \text{ см}^{-1}, \\ v_2 &= E(0, 1) - E(0, 0) = \\ &= \hbar\omega_2^{\text{ef}} + 2x_{22} + x_{12}/2 = 3875.1 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

Расчитанная нами частота v_1 валентных межмолекулярных колебаний в комплексе $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ в пределах экспериментальной погрешности согласуется с приведенной в [3] ($180 \pm 30 \text{ см}^{-1}$, см. табл. 2) и несколько завышена по сравнению с полученной по данным микроволновой вращательной спектроскопии ($176 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ [5, 6]). Частота v_2 валентных колебаний мономера HF в комплексе, хотя и превышает на 7% экспериментально найденную в работах [3, 6] (3608 см^{-1} , табл. 2), тем не менее, является одной из лучших среди результатов [10], полученных на уровне приближения ХФР.

Частота основного колебательного перехода v_2 для молекулы HF в составе комплекса сравнивается в табл. 3 с ее различными значениями, полученными нами в рамках одномерной модели (1М-модели), когда

$$U(X=0, x) = (1/2)F_{02}x^2 + F_{03}x^3. \quad (4)$$

Оптимальная модель расчета низкочастотного сдвига колебательной полосы мономера

Анализ данных табл. 3 приводит к следующим выводам. Прежде всего, сравнение с экспериментальным значением $\Delta v_2 = -351 \text{ см}^{-1}$ указывает на существенный вклад ангармонических поправок в величину низкочастотного сдвига Δv . Его оценка по разности гармонических частот в модели (а) является всего лишь исходным приближением для последующих построений более точных моделей расчета частотного сдвига колебательной полосы мономера Y при комплексообразовании $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Y}$. Включение второго измерения X вносит небольшие изменения (в пределах нескольких см^{-1}) в величину Δv . Последнее обстоятельство объясняется адиабатическим разделением колебательных степеней свободы в комплексах с водородны-

ми связями [21–23], когда колебательные переходы в быстрой подсистеме (координата x) можно описывать при фиксированном равновесном положении медленной подсистемы (координата $X = 0$). В случае комплекса $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ характерные скорости движения ядер в медленной и быстрой подсистемах соотносятся как $V/v \sim (X_0/x_0)(\omega_1/\omega_2) \approx 0.07 \ll 1$. Согласно (4), частота фундаментального колебательного перехода мономера в составе комплекса есть ($\hbar = 1$)

$$v_2 = \omega_2(1 - 2x_{22}), \quad (5)$$

где $\omega_2 = (F_{02}/\mu_x)^{1/2}$, $x_{22} = -15F_{03}^2\omega_2/(4F_{02}^3)$. Сравняя ее с частотой перехода мономера в свободном состоянии $v_2^0 = \omega_2^0(1 - 2x_{22}^0)$, а также следуя работе [21] ($F_{02} = F_{02}^0 - \Delta F_{02}$, $x_{22} = x_{22}^0 + x'_{22}$, где $\Delta F_{02} \ll F_{02}^0$ и $x'_{22} \ll 1$), получим

$$v_2 \approx v_2^0(1 - \gamma - 2x'_{22}). \quad (6)$$

Здесь, как и в [21], $\gamma = \Delta F_{02}/2F_{02}^0$, следовательно,

$$\Delta v_2 = v_2 - v_2^0 = -\gamma v_2^0 - 2x'_{22}v_2^0. \quad (7)$$

Как видим, в отличие от известной модели водородной связи [21, 22], при нашем описании колебательной системы $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Y}$ вблизи положения абсолютного минимума ($X = x = 0$) низкочастотный сдвиг Δv выражается в виде суммы не трех, а двух величин. Первое слагаемое описывает частотный сдвиг, обусловленный уменьшением гармонической силовой постоянной мономера ХН в поле молекулы В в составе комплекса Х–Н \cdots В. (Здесь ХН = FH, СН, В = OH₂). Вторым слагаемым дается сдвиг, обусловленный увеличением ангармоничности колебаний ХН в составе комплекса Х–Н \cdots В при $X = x = 0$. Тогда как третье слагаемое – наиболее важное в модели [21, 22], вызванное растяжением связи Х–Н при комплексообразовании Х–Н \cdots В и, как следствие, релаксацией комплекса из положения относительного потенциального минимума (где молекула ХН не деформирована) в абсолютный минимум, при нашем рассмотрении автоматически исчезает.

В силу приведенных выше соображений оптимальной моделью (в смысле точности и простоты одновременно) для расчета низкочастотного сдвига Δv колебательной полосы мономера Y в атмосферном комплексе $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Y}$ является модель (b), использующая только параметры одномерной потенциальной функции ангармонического осциллятора Y в поле молекулы H_2O . В частности, рассчитанный с ее помощью низкочастотный сдвиг $\Delta v = 157 \text{ см}^{-1}$ колебательной полосы мономера HCl, возникающий при комплексообразовании $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{HCl}$ в атмосферных условиях, находится в удовлетворительном согласии с эксперименталь-

ным значением $\Delta\nu = 226 \text{ см}^{-1}$ [9, 18], относящимся к измерениям в условиях изоляции этого комплекса в матрице Ag. Тогда как в модели (а) соответствующее значение, рассчитанное по разности гармонических частот, составляет 132 см^{-1} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-05-64919).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1415.
2. *Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н.* // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1274.
3. *Thomas R.K.* // Proc. Roy. Soc. (L.). Ser. A. 1975. V. 344. P. 579.
4. *Bevan J.W., Kisiel Z., Legon A.C. et al.* // Ibid. 1980. V. 372. № 1750. P. 441.
5. *Kisiel Z., Legon A.C., Millen D.J.* // Ibid. 1982. V. 381. № 1781. P. 419.
6. *Adebayo S.L.A., Legon A.C., Millen D.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 3. P. 443.
7. *Ault B.S., Pimentel G.C.* // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 57.
8. *Legon A.C., Willoughby L.C.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. P. 449.
9. *Amirand C., Maillard D.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 176. P. 181.
10. *Szczesniak M.M., Scheiner S., Bouteiller Y.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 11. P. 5024.
11. *Del Bene J.E.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 10. P. 2874.
12. *Latajka Z., Scheiner S.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 10. P. 5928.
13. *Colwell S.M.* MICROMOL Tutor. Cambridge: University of Cambridge, 1987.
14. *McLean A.D., Chandler G.S.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 10. P. 5639.
15. *Huzinaga S.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 4. P. 1293.
16. *Dunning T.H.* // Ibid. 1970. V. 53. № 7. P. 2823.
17. Молекулярные постоянные неорганических соединений // Спр. под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979. 448 с.
18. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. В 2-х ч. Ч. 1. М.: Мир, 1984. 408 с.
19. *Суханов Л.П., Набиев Ш.Ш.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 848.
20. *Суханов Л.П., Завесов А.Л.* // Препринт Российского научного центра "Курчатовский институт" № ИАЭ-6028/12. М.: Изд-во РНЦ "Курчатовский институт", 1997. 14 с.
21. *Sokolov N.D., Savel' ev V.A.* // Chem. Phys. 1977. V. 22. № 3. P. 383.
22. *Соколов Н.Д.* // Теоретические проблемы химической физики. М.: Наука, 1982. С. 159.
23. *Sokolov N.D.* // Chem. Phys. 1986. V. 104. P. 371.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 543.422.2:537.212

**СПЕКТРОСКОПИЯ ЯКР ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОРОДНЫХ,
ТИО- И СЕЛЕНОКИСЛОТ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ФОСФОРА**

© 2001 г. Г. К. Семин, **Е. Н. Цветков**, Е. В. Брюхова

Российская академия наук, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

Поступила в редакцию 27.12.2000 г.

С использованием корреляционных уравнений оценены полевые постоянные частот ЯКР (dv/dE_z) атома хлора, связанного с четырехкоординационным атомом фосфора в рядах соединений $R_1R_2(\text{Э}^{\text{VI}})\text{PCl}$ ($\text{Э} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) и $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]^+ \cdot \text{M}^-$. Показано, что величина dv/dE_z изменяется в ряду: $\text{P}(\text{O})\text{Cl} \approx \text{RO}(\text{S})\text{PCl} > \text{P}(\text{S})\text{Cl} > \text{P}(\text{Se})\text{Cl} \geq \text{PCl}(\text{ион})$. Сделан вывод, что поскольку полевая постоянная характеризует поляризуемость атома хлора, то одно и то же полевое воздействие в реакционной смеси будет приводить к различному по эффективности перераспределению электронной плотности на атоме хлора в указанных рядах соединений фосфора.

Ранее была обнаружена линейная зависимость между полевыми постоянными частот ЯКР и определенными из молекулярных рефракций атомными поляризуемостями атома хлора в связях $\text{C}-\text{Cl}$, $\text{Si}-\text{Cl}$, $\text{Ge}-\text{Cl}$, $\text{Sn}-\text{Cl}$ и пр. [1–3]. Кроме того, экспериментально было показано, что полевая постоянная частот ЯКР атома хлора высокохарактеристична по отношению к типу связи. Ее величина практически не зависит от природы и числа заместителей в молекуле, от ближнего окружения атома хлора, кристаллографических различий и температуры и определяется только типом и состоянием атома-партнера. Экспериментально это доказано для атома хлора, связанного с углеродом, кремнием, германием и фосфором [3, 4]. Подобная характеристичность имеет место для сравнительно легких атомов (^{35}Cl), но отсутствует для тяжелых (^{79}Br , ^{127}I) [5], т.е. чем меньше величина полевой постоянной атома, тем выше ее характеристичность.

В данной работе исследована поляризуемость атома хлора в связях $\text{P}-\text{Cl}$. В качестве меры поляризуемости использована полевая постоянная частоты ЯКР dv/dE_z [3].

Сходная геометрия делает тетраэдрические молекулы пятивалентного фосфора весьма удобным объектом для подобных исследований. Весь использованный в обработке экспериментальный материал представлен в табл. 1 и на рис. 1 и 2. Многие из спектров были заимствованы из каталогов [6, 7], часть уточнена, а некоторые приведены впервые. Спектры ЯКР сняты на импульсном ЯКР-спектрометре ИСШ-2-13. Все использованные в обработке спектры определены при температуре жидкого азота. В табл. 1 приведены спектры соединений-аналогов вида $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Э}^{\text{VI}})\text{PCl}$ ($\text{Э} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) и тетраэдрических ионов фосфора $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]^+ \cdot \text{M}^-$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$.

Поскольку тетраэдрические ионы фосфора изоэлектронны соответствующим аналогам кремния, то были сопоставлены усредненные по кристаллическим расщеплениям частоты ЯКР этих соединений и обнаружена приведенная на рис. 1 линейная зависимость. Параметры корреляционного уравнения

$$v(\text{PCl}) = v_0 + kv(\text{SiCl}), \quad (1)$$

полученные обычной обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Если уравнение (1) продифференцировать по напряженности электрического поля E_z , направленного вдоль оси связи $\text{Э}-\text{Cl}$, то получается соотношение вида

$$\frac{dv(\text{PCl})}{dE_z} = k \frac{dv(\text{SiCl})}{dE_z}. \quad (2)$$

Здесь dv/dE_z – полевая постоянная частоты ЯКР атома хлора в связях $\text{P}-\text{Cl}$ и $\text{Si}-\text{Cl}$. Легко видеть, что коэффициент k в уравнении (1) представляет собой отношение этих полевых постоянных.

Таким образом, если существует корреляционное уравнение вида (1) для частот ЯКР двух различных рядов соединений и известна полевая постоянная атома хлора для одного из них, то легко оценить dv/dE_z для второго ряда. Поскольку величина $dv(\text{SiCl})/dE_z$ определена экспериментально и составляет 24.5 ± 1.5 Гц кВ^{-1} см, то легко оценить полевую постоянную для связи $\text{P}-\text{Cl}^+$ в тетраэдрических ионах фосфора. Она составляет 20 ± 1.5 Гц кВ^{-1} см. Высокие статистические характеристики корреляционного уравнения (1) позволяют использовать для этого приведенную в табл. 2 величину коэффициента k .

Этот прием мы распространили на перечисленные выше ряды соединений фосфора, приве-

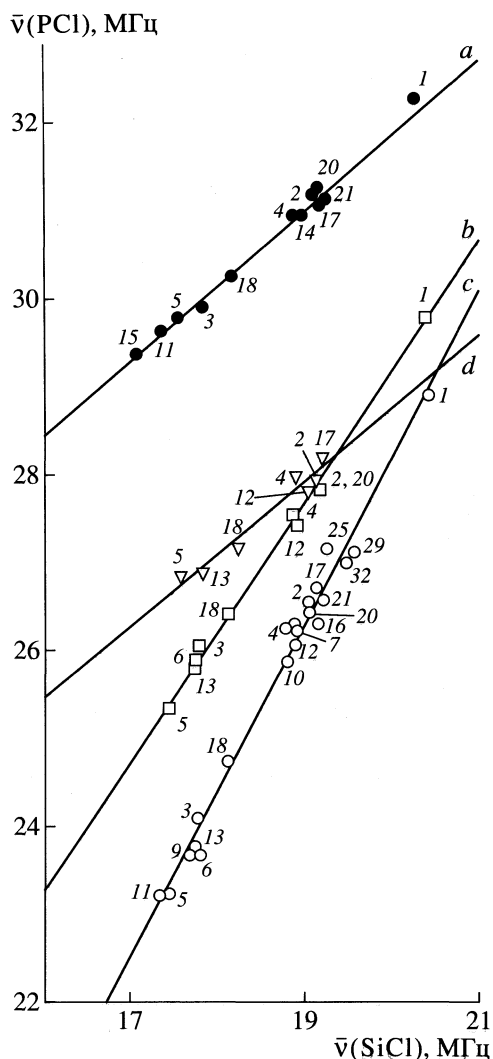


Рис. 1. Зависимости частот ЯКР ^{35}Cl соединений вида $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Э}^{\text{VI}})\text{PCl}$ ($\text{Э} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) и тетраэдрических ионов фосфора $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]^+ \cdot \text{M}^-$ от частот кремнеорганических соединений – аналогов. Нумерация точек соответствует нумерации соединений в табл. 1; $a - \text{PCl}^+$, $b - (\text{S})\text{PCl}$, $c - (\text{O})\text{PCl}$, $d - (\text{Se})\text{PCl}$.

денные в табл. 1. Как видно из рис. 1, существуют линейные зависимости между частотами ЯКР ^{35}Cl для рядов соединений $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Э}^{\text{VI}})\text{PCl}$ ($\text{Э} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), с одной стороны, и $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$ – с другой. Параметры полученных корреляционных уравнений приведены в табл. 2. Известное экспериментальное значение полевой постоянной атома хлора в связи $\text{Si}-\text{Cl}$ позволило оценить dv/dE_z атома хлора в перечисленных рядах соединений фосфора. Так, для $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Э})\text{PCl}$ полевая постоянная составляет 22, 36 и 46–48 $\text{Гц кВ}^{-1}\text{ см}$ при $\text{Э} = \text{Se}, \text{S}$ и O соответственно.

Эти вычисленные значения $\alpha_j = dv/dE_z$ приведены в табл. 2. Отметим, что расчетное значение

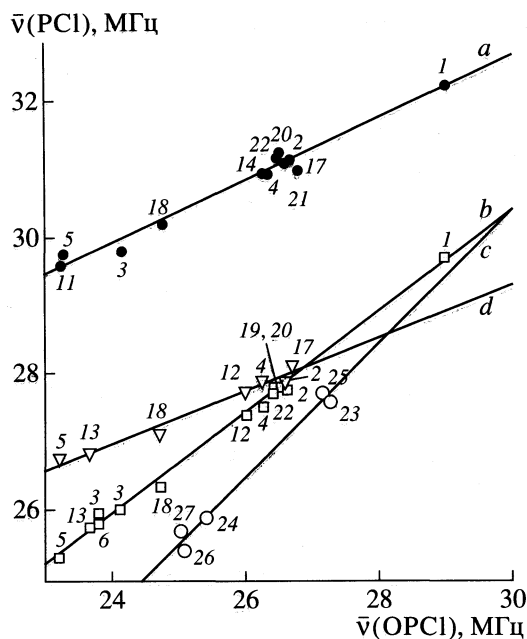


Рис. 2. Зависимости частот ЯКР ^{35}Cl соединений вида $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Э})\text{PCl}$ ($\text{Э} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) и тетраэдрических ионов фосфора $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]^+ \cdot \text{M}^-$ от частот хлорангидридов кислородных кислот пятивалентного фосфора $\text{R}_1\text{R}_2(\text{O})\text{PCl}$. Нумерация точек соответствует нумерации соединений в табл. 1; $a - \text{PCl}^+$, $b - (\text{S})\text{PCl}$, $c - (\text{O})\text{PCl}$, $d - (\text{Se})\text{PCl}$.

полевой постоянной для $\text{R}_1\text{R}_2(\text{O})\text{PCl}$ и $\text{R}_1\text{R}_2(\text{S})\text{PCl}$ хорошо совпадает с найденными нами экспериментально (50 ± 4 и 36 ± 2 $\text{Гц кВ}^{-1}\text{ см}$).

Для независимой оценки полевых постоянных мы воспользовались взаимными корреляциями частот ЯКР ряда $\text{R}_1\text{R}_2(\text{O})\text{PCl}$, с одной стороны, и рядов $\text{R}_1\text{R}_2(\text{S})\text{PCl}$, $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Se})\text{PCl}$ и $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]^+ \cdot \text{M}^-$ с другой. Сами зависимости приведены на рис. 2, а

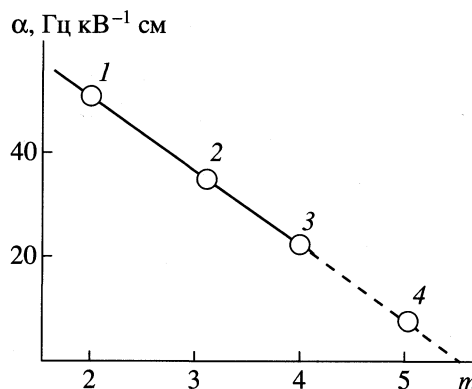


Рис. 3. Зависимость полевых постоянных частот ЯКР ^{35}Cl в рядах $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Э}^{\text{VI}})\text{PCl}$ ($\text{Э} = \text{O}$ (1), S (2), Se (3) и Te (4)) от номеров p -орбиталей атомов кислорода, серы и селена.

Таблица 1. Спектры ЯКР ^{35}Cl (ν_i , МГц) при 77 К соединений-аналогов $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{Э}^{\text{VI}})\text{Cl}$ и $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]^+ \cdot \text{M}^-$

№	R_1	R_2	$\nu(\text{SiCl})$	$\nu(\text{OPCl})$	$\nu(\text{SPCl})$	$\nu(\text{SePCl})$	$\nu(\text{PCl}^+)$	
M = Cl								
1	Cl	Cl	20.464	28.975	29.800		32.275	
			20.415	28.975	29.800			
			20.408	28.930	29.675			
			20.273					
2	Cl	CH_3	19.155	26.729	27.859	27.91	31.25	
			19.020	26.426			31.25	
			18.955				30.95	
3	CH_3	CH_3	17.756	24.114	26.055		29.88	
4	Cl	C_2H_5	18.864	26.325	27.577	27.95	31.45	
			18.840	26.200	27.534		31.36	
			18.756				30.05	
5	C_2H_5	C_2H_5	17.651	23.240	25.35	26.81	29.978	
			17.543	23.220			29.636	
			17.407					
			17.324					
6	CH_3	C_2H_5	17.73	23.76	25.85			
7	Cl	<i>n</i> - C_3H_7	18.945	26.273				
			18.890	26.040				
			18.770					
8	<i>n</i> - C_3H_7	<i>n</i> - C_3H_7		23.832	26.00			
9	CH_3	<i>n</i> - C_3H_7	17.713	23.688				
10	Cl	<i>изо</i> - C_3H_7	18.825	26.293				
			18.825	25.510				
			18.746					
11	<i>изо</i> - C_3H_7	<i>изо</i> - C_3H_7	17.391	23.220			29.965	
			17.208				29.273	
12	Cl	<i>n</i> - C_4H_9	18.91	26.080	27.46	27.80		
				26.080				
				25.965				
				25.940				
13	<i>n</i> - C_4H_9	<i>n</i> - C_4H_9	17.73	23.668	25.80	26.87		
14	Cl	<i>трет</i> - C_4H_9	18.940	26.285			30.97	
			18.940	26.173				
			18.790					
15	<i>трет</i> - C_4H_9	<i>трет</i> - C_4H_9	17.040				29.364	
16	Cl	$\text{CH}=\text{CH}_2$	16.940					
			19.316	26.428				
			19.119	26.270				
			18.962	26.270				
M = SbCl_6								
17	Cl	C_6H_5	19.160	26.765		28.16	31.03	
			19.130	26.635				
			19.050					

Таблица 1. Окончание

№	R ₁	R ₂	$\nu(\text{SiCl})$	$\nu(\text{OPCl})$	$\nu(\text{SPCl})$	$\nu(\text{SePCl})$	$\nu(\text{PCl}^+)$
M = PCl ₆							
18	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	18.342	24.780	26.39	27.17	30.53
			17.871	24.674			29.95
19	Cl	2-Cl-C ₆ H ₄		26.42	27.79		
M = Cl							
20	Cl	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	19.151	26.66	27.85		31.536
			19.084	26.47			31.536
			18.900	26.47			30.606
				26.02			
M = PCl ₆							
21	Cl	4-CH ₃ C ₆ H ₄	19.353	26.553			31.152
			19.099	26.540			31.152
			19.099				31.104
22	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄		26.670	27.995		31.390
				26.120	27.540		31.150
							31.108
23	Cl	OCH ₃	27.460	27.830			
			27.070	27.625			
24	OCH ₃	OCH ₃	25.427	25.943			
25	Cl	OC ₂ H ₅	19.32	27.288	27.748		
			19.32	27.085			
			19.04				
26	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅		25.100	25.409		
27	OC ₃ H _{7-изо}	OC ₃ H _{7-изо}		25.042	25.732		
28	Cl	ClCH ₂	19.548	27.200			
			19.548	27.168			
			19.460	26.890			
				26.865			
29	Cl	OC ₃ H _{7-н}	19.81	27.115			
			19.31	26.895			
			19.31				

Таблица 2. Параметры корреляционных уравнений $\nu_j = \nu_{0j} + k\nu_f$ для рядов соединений R₁R₂P(Э^{VI})Cl (Э^{VI} = O, S, Se)

Э	ν_0 , МГц	k	n	r	$\pm\delta\nu$, МГц	α_j , Гц кВ ⁻¹ см	Э	ν_0 , МГц	k	n	r	$\pm\delta\nu$, МГц	α_j , Гц кВ ⁻¹ см
$\nu_f = \nu((\text{O})\text{PCl})$							$\nu_f = \nu(\text{SiCl})$						
-	19.07	0.454 ± 0.022	12	0.989	0.12	22.7 ± 1.5	-	14.73	0.859 ± 0.024	12	0.996	0.08	20.9 ± 1.5
Se	17.77	0.385 ± 0.028	7	0.987	0.10	19.3 ± 1.5	Se	12.42	0.818 ± 0.066	7	0.984	0.11	20.0 ± 1.5
S	8.08	0.746 ± 0.014	13	0.998	0.08	37.3 ± 1.5	S	-0.47	1.484 ± 0.037	10	0.998	0.10	36.4 ± 2.2
O	0.48	1.001 ± 0.071	5	0.992	0.16	50.0 ± 1.5	O	-10.12	1.918 ± 0.067	21	0.992	0.20	47.0 ± 2.9

Обозначения: n – число точек, r – коэффициент корреляции, $\alpha = d\nu/dE_z$, $k_j = \alpha_j/\alpha_f$ в расчете использовано $\alpha_f = 24 \pm 1.5$ и 50 ± 1.5 Гц кВ⁻¹ см для SiCl и (O)PCl соответственно.

параметры уравнения (1) для них – в табл. 2. Сравнение величин α_j , вычисленных с использованием $\alpha(\text{SiCl})$ и $\alpha((\text{O})\text{PCl})$, показывает, что расхождение между ними не превышает ошибок опыта. Это позволяет использовать их для дальнейшего ана-

лиза. Точность оценок полевых постоянных не может превосходить точность используемых экспериментальных значений $d\nu/dE_z$ и составляет 1.5–2 Гц кВ⁻¹ см, хотя точность коэффициента k согласно табл. 2 выше. Весьма любопытный

факт был обнаружен в дополнительной корреляции для рядов $(\text{RO})_2(\text{O})\text{PCl}$ и $(\text{RO})_2(\text{S})\text{PCl}$. Появление атома кислорода в заместителе увеличивает полевую постоянную для $\text{R}_1\text{R}_2(\text{S})\text{PCl}$ от 36 до ~ 50 Гц kB^{-1} см для $(\text{RO})_2(\text{S})\text{PCl}$. Увеличение поляризуемости атома хлора при появлении в молекуле атома кислорода происходит одинаково вне зависимости от того, где этот атом кислорода расположен – непосредственно у атома фосфора или в заместителе (OR) в боковой цепи.

Несколько неожиданный результат был получен при сопоставлении полевых постоянных с номерами p -орбиталей атомов кислорода, серы и селена. Оказалось, что между ними существует линейная зависимость, описываемая уравнением

$$dv/dE_z, \text{ Гц } \text{kB}^{-1} \text{ см} = 78 - 14m \pm 1.6,$$

где m – номер p -орбитали соответствующего элемента. Вид этой зависимости представлен на рис. 3. Экстраполяция к $m = 5$ (Te) дает для соединений $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{Te})\text{Cl}$ ориентировочную величину полевой постоянной ~ 8 Гц kB^{-1} см, т.е. чем выше номер p -орбитали элемента, связанного с атомом фосфора, тем ниже полевая постоянная и тем меньше поляризуемость атома хлора в соответствующих соединениях.

Таким образом, полевые постоянные частот ЯКР ^{35}Cl атома хлора, связанного с атомом фосфора, в рассмотренных рядах изменяются в следующем ряду: $\text{R}_1\text{R}_2(\text{O})\text{PCl} \approx \text{R}_1(\text{R}_2\text{O})(\text{S})\text{PCl} > \text{R}_1\text{R}_2(\text{S})\text{PCl} > \text{R}_1\text{R}_2(\text{Se})\text{PCl} \geq \text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}(\text{ион})$. Они максимальны в хлорангиридах кислородных кислот пятивалентного фосфора и эфирохлорангиридах тиофосфорной кислоты, несколько ниже в хлорангиридах тиофосфоновых и тиофосфиновых кислот и тетраэдрических ионах фосфора. Тем самым поляризуемость атома хлора в различных соединениях фосфора не остается постоянной. Она тем выше, чем выше полевая постоянная. Вместе с тем частоты ЯКР ^{35}Cl возрас-

тают в ряду: $\text{PCl}(\text{ион}) > \text{SePCl} > \text{SPCl} > \text{OPCl}$; так же изменяется электронная плотность на атоме хлора, т.е. она растет от $\text{PCl}(\text{ион})$ к $\text{PCl}(\text{O})$. Нам кажется вполне естественным, что чем выше электронная плотность на атоме Cl, тем больше его полевая постоянная и поляризуемость.

Из приведенного выше ряда изменений полевых постоянных следует, что поляризуемость атома хлора в ряду $\text{R}_1\text{R}_2(\text{O})\text{PCl}$ в ~ 2.5 раза больше, чем у атома хлора в тетраэдрическом ионе $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]$ или $\text{R}_1\text{R}_2(\text{Se})\text{PCl}$. Иными словами, одно и то же полевое воздействие в реакционной смеси должно приводить к тому, что перераспределение электронной плотности на атоме хлора в хлорангиридах кислородных кислот фосфора будет в ~ 2.5 раза эффективнее, чем в тетраэдрическом ионе $[\text{R}_1\text{R}_2\text{PCl}_2]^+$ или в хлорангиридах селенокислот пятивалентного фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cornil P. Memoire: Dis. Universite de Liege, 1965.
2. Богуславский А.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГПИ им. Ленина, 1973.
3. Семин Г.К., Казаков В.П., Богуславский А.А., Брюхова Е.В. // Ядерный квадрупольный резонанс. Калининград: Изд. Калинингр. гос. ун-та, 1976. Вып. 1. С. 165.
4. Семин Г.К., Богуславский А.А., Брюхова Е.В., Казаков В.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2548.
5. Петухов С.А., Брюхова Е.В., Семин Г.К., Богуславский А.А. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1511.
6. Семин Г.К., Бабушкина Т.А., Якобсон Г.Г. Применение ЯКР в химии. Л.: Химия, 1972. С. 237–470.
7. Chihara H., Nakamura N. (Eds.) Landolt – Bornstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series, group III. V. 31. Supplement to vol. III/20. Berlin; Heidelberg; N.Y.; L.; Paris; Tokyo: Springer Verlag, 1993.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.17:546.723:722-31

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ДЕФЕКТНОСТЬ СТРУКТУРЫ МАГНЕТИТА

© 2001 г. Ю. А. Коваленко, А. М. Нугманов, Л. Ю. Фирсова

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт ВОДГЕО”, Владивосток

Поступила в редакцию 29.12.2000 г.

Показано, что синтез магнетита методом ферритизации при окислительном гидролизе солей железа(II) приводит к образованию продуктов с дефектной структурой; дефекты структуры преимущественно представлены катионными вакансиями кристаллической решетки кубического типа; образованию катионных вакансий способствует включение в структуру конечных твердых продуктов химически связанной воды в виде OH-групп в анионных позициях. Установлено, что содержание химически связанной воды и долю катионных вакансий в структуре продуктов ферритизации можно однозначно рассчитать на основе данных химического и термического анализов, подкрепленных результатами магнито- и рентгенофазового анализов. Сделан вывод, что доля структурно-связанной воды и вакансий феррошпинельной решетки различается в зависимости от условий синтеза: продукты, полученные в режиме pH-статирования, отвечают формульному представлению: $Fe_{0.9}^{2+}Fe_{1.8}^{3+} \oplus_{0.3} O_{3.2}(OH)_{0.8}$, где \oplus – катионные вакансии; синтез без pH-статирования приводит к продуктам с большим содержанием структурно-связанной воды: $Fe_{0.875}^{2+} Fe_{1.75}^{3+} \oplus_{0.375} O_3(OH)$.

Синтетический магнетит может быть получен в топахимическом процессе превращения продуктов окислительного гидролиза солей железа(II) в условиях нагрева до 50–70°C при одновременном осаждении железа(II) и железа(III) сильными щелочами и барботирования в объеме суспензии воздуха, используемого в качестве “мягкого” окислителя [1]. Твердые конечные продукты этого процесса, получившего название реакции ферритизации [2], имеют кристаллическую феррошпинельную структуру кубического типа [3–6] и по своим свойствам (структурным особенностям, магнитным и другим характеристикам) близки к природному магнетиту. Измельченные воздушно-сухие образцы синтетического магнетита в то же время можно характеризовать как гидромагнетит, содержащий определенное количество несвязанной и химически связанной воды. В зависимости от условий синтеза структура таких соединений может иметь различного рода дефекты, в том числе – катионные или анионные вакансии, количество которых может быть однозначно определено на основе обобщенных данных химического, термического (ТА), магнитофазового (МФА) и рентгенофазового (РФА) анализов.

Количественная оценка анионных (An) и катионных (Kat) вакансий позволяет прогнозировать степень сорбционной и каталитической активности синтетических феррошпинелей, полученных способом ферритизации. С другой стороны, свой-

ства конечных продуктов можно задавать, варьируя условия их синтеза. В определенной степени результаты исследования системы $Fe^{II}-Fe^{III}$ справедливы и для систем $Fe^{II}-Fe^{III}-M$, включающих кроме железа и другие металлы. В любом случае с целью получения фазово-чистых феррошпинелей процесс ферритизации должен проводиться в оптимальных условиях синтеза – в противном случае возможно образование побочных продуктов типа гетита $\alpha-FeO(OH)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтетический магнетит получали окислительным гидролизом 0.1 М раствора $FeSO_4$ при $50.0 \pm 0.1^\circ C$ в реакторе с перемешиванием рабочим объемом 4 дм³, снабженным электродной системой для контроля pH и окислительного потенциала системы. Нейтрализация и поддержание значения pH 8.00 в течение всего процесса осуществлялись автоматической подачей 3М раствора NaOH. В реакционную суспензию для окисления железа(II) барботировался воздух со скоростью 1.20 ± 0.05 мин⁻¹. Твердый продукт окислительного гидролиза (реакции ферритизации) по окончании реакции, которое фиксировали по прекращению потребления щелочи и установлению постоянного значения окислительного потенциала после его резкого сдвига в область более положительных значений (прохождения области скачка потенциала, связанного с выработкой ресурса реакции), отделяли фильтрованием, сушили на фильтрах на

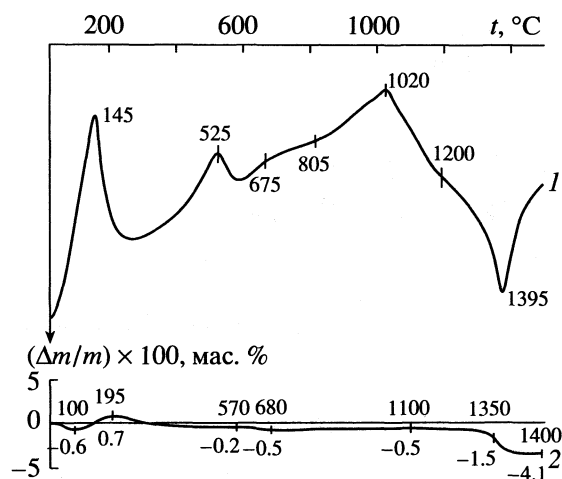


Рис. 1. Кривые ДТА (1) и ТГ (2) воздушно-сухого образца синтетического магнетита: скорость нагрева 7.5 К/мин; масса образца 800 мг; над кривыми указаны значения температуры (°C) в характерных точках, под ТГ-кривой даны значения относительной убыли массы образцов (мас. %).

воздухе и измельчали. Образцы измельченного продукта исследовали методами химического анализа, ТА, МФА и РФА. Кроме воздушно-сухого конечного продукта, исследовали также твердые продукты в ходе реакции (путем отбора проб) и продукты термообработки.

Термический анализ воздушно-сухого образца (рис. 1) массой 800 мг проводили на установке Q 1500 (Венгрия) в интервале 20–1500°C в керамических тиглях при скорости нагрева 7.5 К/мин. Известно [7, 8], что природный магнетит характеризуется наличием на ДТА-кривых двух пиков: узкого (+)250–375°C и широкого (+)580–1000°C. Первый отвечает окислению FeO на поверхности магнетита, а второй – окислению оставшегося магнетита при температурах, когда диффузия кислорода в магнетитовую структуру становится возможной после того, как защитная пленка делается пористой благодаря раскристаллизации при высоких температурах. Известно также, что интенсивность первого (+)-пика уменьшается с увеличением размера частиц, а интенсивность второго увеличивается, так как в случае крупных частиц после поверхностной реакции остается относительно большое количество неокисленного магнетита.

Точке перехода Fe₃O₄ из ферромагнитного состояния в парамагнитное (точке Кюри) должен отвечать пик (–)575°C, но вместо него наблюдается (+)-пик: ((+)525°C на рис. 1). Это объясняется тем, что температура Кюри совпадает с температурой перехода γ -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃. Поскольку теплота монотропного перехода γ → α по абсолютной величине значительно выше теплоты превращения ферромагнетик → антиферромагнетик, то начи-

нающийся структурный переход в стабильную модификацию перекрывает эндотермический эффект – (+)-пик структурного γ → α -перехода не фиксируется из-за того, что его магнитный вклад в теплоемкость слишком мал [9].

Пики (+)145 и (+)1020°C на кривой 1 (рис. 1) отвечают соответственно поверхностному и глубинному окислению образца. На ДТА-кривой не фиксируется также в виде (+)- или (–)-эффектов точка, отвечающая температуре Нееля α -Fe₂O₃, равной 680°C. В то же время при этой температуре происходит уменьшение угла наклона базовой линии, что обычно также характерно для температурного перехода такого рода [9].

В начальной области подъема температуры образцы теряют воду, их масса начинает уменьшаться, но затем увеличивается и в определенный момент времени может превысить исходную массу за счет поглощения кислорода воздуха при окислении магнетита до маггемита. В дальнейшем структурный переход γ → α и высокотемпературная кристаллизация не отражаются на массе образцов. Резкое уменьшение массы образцов происходит только в узком интервале температур около 1400°C, когда имеет место обратный переход α -Fe₂O₃ в Fe₃O₄. Если нет испарения образца, полная убыль массы отвечает общему содержанию воды – свободной (H₂O) и структурно-связанной (в виде OH⁻-групп).

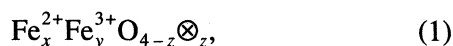
Образцы твердых продуктов (I – образец из пробы суспензии, отобранной в начале области скачка потенциала, когда твердая фаза имеет максимальную намагниченность; конечный продукт (II) и продукты его термообработки, полученные нагревом воздушно-сухих образцов при $v = 10$ К/мин до 265 (III), 455 (IV) и 900° (V) подвергали рентгенофазовому анализу на установке ДРОН-3.0 с использованием FeK _{α} -излучения (таблица). Согласно рассчитанным значениям межплоскостных расстояний [11, 12], конечный продукт был идентифицирован как Fe₃O₄ с $a_0 = 0.8395$ нм; в пробе суспензии, отобранной в начальный момент появления скачка потенциала, – как Fe₃O₄ с $a_0 = 0.8400$ нм. Область скачка потенциала характеризуется также прохождением системой аномального пика намагниченности: $\sigma_{s, \max} = 74.7$ против асимптоты $\sigma_{s, \text{пред}} = 65.7$ Гс см³ г⁻¹ S-образной (сигмоидной) сглаженной кривой. Продукт термообработки до 265°C отвечал маггемиту γ -Fe₂O₃ с $a_0 = 0.8321$ нм ($\sigma_s = 60.8$). При 455°C присутствовали γ -Fe₂O₃ и α -Fe₂O₃ ($\sigma_s = 42.9$), при 900°C – только α -Fe₂O₃ ($\sigma_s = 0.3$ Гс см³ г⁻¹).

Магнитные характеристики образцов промежуточных и конечного продуктов, продуктов термообработки (намагниченность насыщения) определялись на индукционной магнитной установке вибрационного типа, сконструированной по

схеме Фонера [13]. Поле насыщения при определении спонтанной намагниченности образцов составляло величину 2 кЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным химического анализа твердого конечного продукта найдено, что $Fe^{III}/Fe^{II} = 1.898$. Следовательно, конечный феррошпинельный продукт в своем составе содержит некоторый избыток железа(II) по сравнению со стехиометрически необходимым для образования правильной структуры типа магнетита $Fe_1^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ количеством. Избыток Fe(II) должен компенсироваться образованием анионных вакансий – структура должна иметь формульное представление, которое можно выразить как

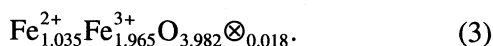


где \otimes – анионные вакансии.

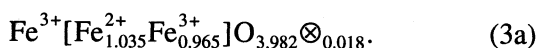
Для расчета структуры (1) составим систему уравнений:

$$\begin{cases} 2x + 3y = 2(4 - z), \\ y = 1.898x, \\ x + y = 3. \end{cases} \quad (2)$$

Первое уравнение характеризует условие электронейтральности кристалла, второе – отвечает экспериментально определенному соотношению Fe^{III}/Fe^{II} , третье уравнение отражает структурные особенности феррошпинелей – число катионных позиций в структуре должно составлять 3/4 от числа анионных позиций (в данном случае – анионов O^{2-} и анионных вакансий). Решая систему (2), получаем $x = 1.035$; $y = 1.965$ и $z = 0.018$. Брутто-формула шпинели в случае образования магнетита, таким образом, имеет следующий вид:



Катионы Fe^{3+} примерно поровну распределяются по А- и В-подрешеткам феррошпинельной структуры [5]. При этом в В-подрешетке существует ближний порядок типа 1 : 1 с чередованием катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в направлении (001):



Возможен и другой, противоположный случай, когда получаются феррошпинельные продукты с $Fe^{III}/Fe^{II} > 2$. В этом случае организация кубической структуры происходит с образованием катионных вакансий:

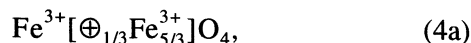


где \oplus – катионные вакансии. В предельном случае при $x = 0$, когда вся структура представлена маггемитом, $3y = 8$ (условие электронейтральности)

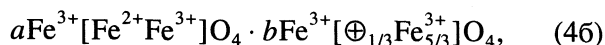
Результаты рентгенофазового и магнитофазового анализов синтетического магнетита и продуктов его термообработки (I–V – см. текст)

<i>hkl</i>		Межплоскостные расстояния <i>d</i> , нм				
Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$	$\alpha-Fe_2O_3$	I	II	III	IV	V
220	012				0.3777	0.3668
	104	0.2984	0.2966	0.2932	0.2937	
	110				0.2689	0.2691
311	110				0.2509	0.2511
	113	0.2536	0.2532	0.2504		
400	113					0.2202
	024	0.2105	0.2100	0.2077	0.2080	
422	024				0.1831	0.1838
	116	0.1717	0.1708	0.1698		
333, 511	116				0.1698	0.1692
	018	0.1616	0.1613	0.1599	0.1602	
440	214					0.1596
	214					0.1484
533	440	0.1485	0.1484	0.1471	0.1472	
	533	0.1281	0.1280	0.1270	0.1271	

ти) и $y = 8/3$. Число Кат-позиций должно быть равно 3, поэтому $z = 3 - y = 3 - 8/3 = 1/3$ и для случая маггемитовой структуры имеем формульное представление



а в случае частичного структурирования по типу маггемита – формулу вида



где левая часть формулы отвечает маггемиту Fe_3O_4 , а правая – маггемиту $\gamma-Fe_2O_3$. В продуктах с такой структурой катионные позиции “перегружены” ионами Fe^{3+} . Большей степени окисления продуктов ферритизации отвечают меньшие значения постоянной кубической решетки a_0 0.8321 нм (маггемит) и 0.8395 нм (магнетит).

Синтетические феррошпинельные продукты окислительного гидролиза в системе $Fe^{II}-Fe^{III}$ характеризуются наличием в их составе несвязанной (H_2O) и химически связанной (в виде OH-групп) воды. Химически несвязанная вода удаляется уже на ранних стадиях термообработки образцов до этапа превращения Fe_3O_4 в $\gamma-Fe_2O_3$ (первый максимум ДТА-кривой, рис. 1). Химически связанная вода может быть полностью удалена из структуры только при высоких температурах (~800°C). К этому времени в образцах присутствует только гематит $\alpha-Fe_2O_3$, образующийся после прохожде-

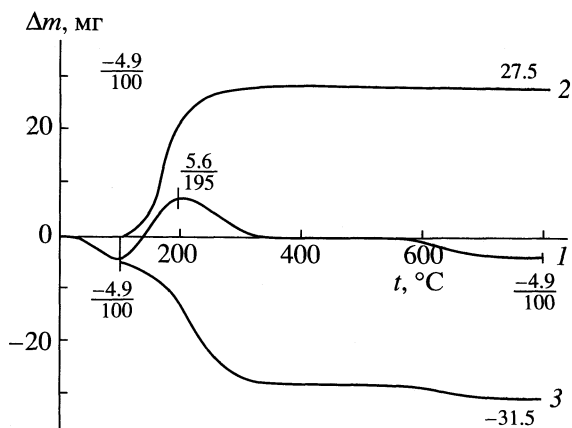
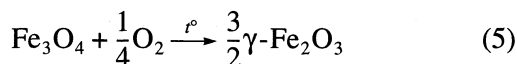


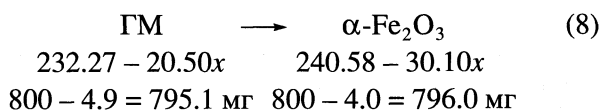
Рис. 2. Кривая ТГ образца синтетического магнетита, полученного при окислительном гидролизе раствора FeSO_4 (1), увеличение массы образца за счет потребления кислорода (2), убыль массы образца за счет потери воды (3); исходная масса 800 мг; в характерных точках над чертой обозначено изменение массы (мг), под чертой – температура ($^{\circ}\text{C}$).

ния второго максимума ДТА-кривой – точки Кюри-превращения, когда твердые продукты ферритизации теряют свои ферромагнитные свойства.

ТГ-кривые образцов синтетического магнетита имеют точки минимума и максимума (рис. 2). Появление их обусловлено тем, что прирост массы образцов за счет поглощения кислорода воздуха при окислении магнетита (рис. 2, кривая 2) по реакции



Составляем баланс масс по исходному веществу – гидромагнетиту (ГМ) после удаления несвязанной воды и конечному продукту термообработки ($\approx 800^{\circ}\text{C}$) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

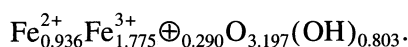


Определяем x :

$$(232.27 - 20.05x) \times 796.0 = (240.58 - 30.10x) \times 795.1,$$

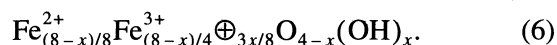
$$x = 0.803$$

и находим формулу исходного соединения:

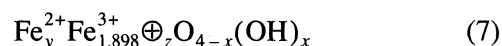


соизмерим с общей потерей несвязанной воды (рис. 2, кривая 3). Химически связанная вода присутствует в составе магнетита, сохраняется в магнетите и удаляется полностью только в процессе кристаллизации гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В общем случае по своему составу конечные продукты ферритизации отвечают гидромагнетиту – частично гидратированному магнетиту. При структурообразовании по типу гидромагнетита возникает дефицит заряда An-составляющей кубической решетки, поскольку одна An-позиция O^{2-} может быть замещена только одним ионом OH^- . Вследствие этого дефицита невозможно стехиометрически полное заполнение Кат-составляющей решетки. По этой причине часть Кат-позиций должна быть представлена Кат-вакансиями. Так, правильной структуре гидромагнетита ($\text{Fe}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{II}} = 2$) отвечает формула



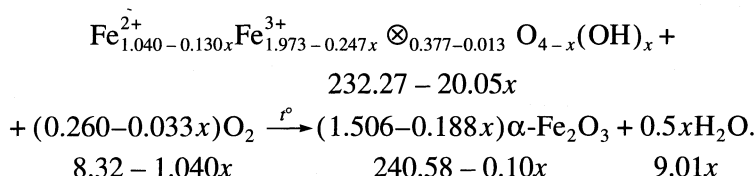
Для определения формулы соединения с $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}} = 1.898$



составляем систему уравнений по типу (2) и найдем, что $y = 1.040 - 0.130x$; $z = 0.377x + 0.013$.

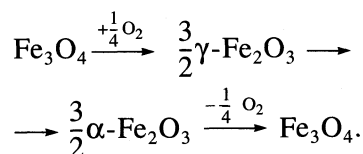
Найдем молекулярную массу соединения (7): $M = 232.27 - 20.05x$.

Тогда имеем



Приращение массы образца за счет поглощения кислорода составляет 27.5 мг, с удалением структурно-связанной воды потеря массы образца – 26.6 мг, общая потеря воды: $26.6 + 4.9 = 31.5$ мг.

Найденная величина убыли массы, связанной с удалением воды, с незначительной поправкой на испарение образца соответствует экспериментально найденной убыли массы, равной 33.0 мг (4.1 мас. %) при нагреве до 1500°C . При 1400°C $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ освобождается от кислорода, поглощенного при образовании $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, превращаясь снова в магнетит:



Поскольку по кислороду система оксидов железа возвращается в исходное состояние, потеря массы обусловлена только массой всей удаленной воды, в каком бы виде она не была включена в состав исходного вещества.

Расчеты баланса масс подобного типа (8) были проведены, кроме магнетита, полученного в режиме рН-статирования, и для продукта, синтезированного в режиме разовой дозировки щелочи (динамический режим), когда процесс заканчивался в кислой области (pH_k 3.80), а также для твердых продуктов, отстаивавшихся под маточным раствором в течение длительного (120 сут) времени.

Согласно полученным результатам, магнетит, синтезированный в условиях самопроизвольного изменения рН, когда процесс завершается в умеренно кислой области, гидратирован в большей степени: $x \approx 1$ (против $x \approx 0.8$). Независимо от режима ферритизации при длительном отстаивании конечных продуктов под маточным раствором степень гидратации несколько уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нугманов А.М., Коваленко Ю.А., Фирсова Л.Ю. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 9. С. 1989.
2. Sato T. // J. Chem. Soc. Jpn. / Ind. Chem. Soc. 1962. V. 65. N 10. P. 1748.
3. Смит Я., Вейн Х. Ферриты / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 179–217.
4. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества / Пер. с япон. М.: Мир, 1983. 304 с.
5. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
6. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983. 256 с.
7. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. С. 118.
8. Schmidt E.R., Vermaas F.H.S. // Amer. Mineralogist. 1955. V. 40, N 5–6. P. 422.
9. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела (Структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 54–55, 79.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. С. 262.
11. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957. 868 с. С. 422
12. ASTM // X-Ray Powder Data. File 19-629.
13. Foner S. // Rev. Sci. Instr. 1959. V. 30. N 7. P. 548.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 519.192.194

КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ И РАВНОВЕСНАЯ СТРУКТУРА
МОЛЕКУЛЫ V_2F_4 © 2001 г. Б. К. Новосадов, Ю. И. Тарасов, И. В. Кочиков,
Г. М. Курамшина, В. П. Спиридонов, Ю. А. Пенгин

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

Поступила в редакцию 18.01.2001 г.

Рассчитана равновесная структура молекулы V_2F_4 и изучена зависимость полной энергии от торсионного двугранного угла с помощью различных приближений методов Хартри–Фока, MP2, B3LYP в стандартных базисах 6-31G, 6-311G и cc-pV(D, T)Z с добавлением в случае необходимости поляризационных и диффузных функций. Проведен анализ вкладов кинетической и потенциальной энергий в полную энергию молекулы, и показана существенная роль корреляционной энергии в формировании торсионного барьера. Установлена неоднозначность интерпретации равновесной структуры молекулы относительно величины торсионного угла, получаемой методом функционала плотности в случае низкого торсионного барьера. Установлено, что во всех использованных методах при вариации торсионного угла от 0° до 90° и одновременной оптимизации геометрии молекулы происходит уменьшение длины связи V–V в пределах 0.009 \AA и увеличение длины связи V–F на 0.003 \AA при увеличении угла VBF от 0.1° до 0.25° , независимо от положения точки минимума на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Включение поляризационных функций придает базису гибкость, необходимую для качественно правильного описания сечения ППЭ вдоль торсионной координаты.

Молекула V_2F_4 характеризуется низким барьером на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в сечении вдоль крутильной координаты (двугранный угол между плоскостями групп VF_2). Электронографические и спектральные данные [1, 2] указывают на плоское строение молекулы V_2F_4 , хотя существует и другая точка зрения [3]. Для более уверенного и детального суждения о строении данной молекулы целесообразно подтвердить или опровергнуть эти выводы с помощью квантово-химических расчетов. В работе [4] проведены теоретические вычисления зависимостей длин связей V–F и V–V, а также угла FVV от торсионного угла молекулы, и сделан вывод о малом вкладе корреляционных поправок к энергии при объяснении величины потенциального барьера. Однако этот вывод сделан на основе лишь нескольких расчетов, и на наш взгляд, необходимо более подробное рассмотрение.

Цель данной работы – проведение теоретических расчетов геометрии молекулы V_2F_4 в основном электронном состоянии с базисными наборами различной гибкости и учетом корреляционных поправок. Помимо этого, нами проанализированы различные вклады в полную энергию, что позволяет дать более обоснованное заключение о типе равновесной структуры молекулы. Расчеты выполнялись с помощью пакета GAUSSIAN-94 [5] методами ССП Хартри–Фока, учет корреляции электронной плотности выполнялся либо по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2), либо одним из методов функционала

плотности (B3LYP) [6, 7] в стандартных базисах 6-31G, 6-311G и cc-pV(D, T)Z с добавлением в случае необходимости поляризационных и диффузных функций. Полуэмпирический характер метода функционала плотности, весьма чувствительного к форме обменнокорреляционного потенциала, при низких торсионных барьерах приводит, как показано ниже, к неоднозначности в определении равновесных торсионных углов.

В данной работе при фиксированном значении торсионного угла $\tau \in [0^\circ, 90^\circ]$ осуществлялась оптимизация полной энергии молекулы по координатам ядер, и исследовалась зависимость этой

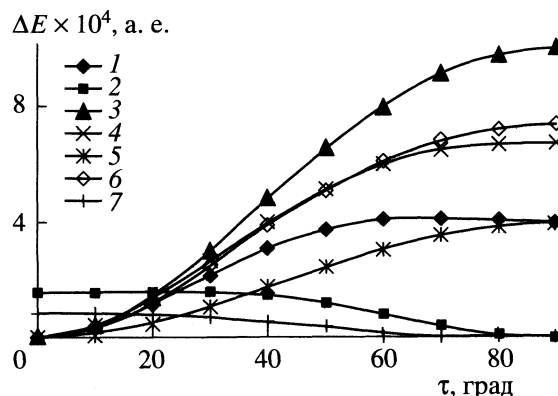


Рис. 1. Вариация потенциальной энергии ядер молекулы V_2F_4 при изменении торсионного угла; обозначения методов 1–7 – см. таблицу.

Значения минимума ППЭ и оптимизированных геометрических параметров молекулы B_2F_4 в стационарных точках

№	Метод расчета	$-E_{\min}$, а.е.		R_{B-B} , Å		R_{B-F} , Å		BBF, град	
		$\tau = 0$	$\tau = 90^\circ$	$\tau = 0$	$\tau = 90^\circ$	$\tau = 0$	$\tau = 90^\circ$	$\tau = 0$	$\tau = 90^\circ$
1	HF/6-311+G*	447.4902		1.7289	1.7232	1.3056	1.3082	121.39	121.58
2	MP2/6-31G		447.8176	1.7150	1.7090	1.3720	1.3740	121.55	121.74
	MP2(Full)/6-31G		447.8245	1.7143	1.7081	1.3713	1.3734	121.55	121.76
	MP2(Full)/6-31G*	448.2128		1.7184	1.7134	1.3269	1.3289	121.24	121.47
3	MP2/cc-pVDZ	448.2744		1.7217	1.7174	1.3349	1.3371	121.40	121.55
4	MP2/aug-cc-pVDZ	448.3667		1.7308	1.7219	1.3443	1.3473	121.45	121.61
	MP2/6-311+G*	448.4710		1.7235	1.7157	1.3239	1.3264	121.20	121.41
5	MP2/cc-pVTZ	448.7222		1.7280	1.7216	1.3192	1.3215	121.25	121.49
	MP4(SDTQ)/cc-pVTZ	448.7728		1.7272	1.7211	1.3213	1.3235	121.30	121.55
6	V3LYP/cc-pVDZ	449.3190		1.7149	1.7095	1.3294	1.3315	121.65	121.76
7	V3LYP/cc-pVTZ		449.4879	1.7253	1.7178	1.3191	1.3212	121.41	121.58
	Эксперимент [1]			1.720(4)		1.317(2)		121.4(1)	

энергии при вариации торсионного угла вдоль направлений в ядерном пространстве, отвечающих минимальным значениям энергии (сумма электронной и ядерной составляющих). В таблице приведены значения минимума ППЭ молекулы B_2F_4 , рассчитанные различными неэмпирическими методами с помощью выше названной программы. Следует отметить, что более совершенным базисам при учете корреляции электронов методом теории возмущений соответствуют, как правило, более глубокие минимумы ППЭ при согласованной равновесной энергии молекулы.

На рис. 1 приведены вариации ППЭ молекулы относительно минимальных значений в зависимости от торсионной координаты, вычисленные разными методами. При использованном способе расчета оптимизированные межатомные расстояния B-F и B-B и углы BBF также оказываются зависящими от угла τ (рис. 2–4).

Обращает на себя внимание прежде всего то, что минимум полной энергии, рассчитанной методами ССП ХФ и MP2 в достаточно широком базисе (6-31G*, 6-311+G*, cc-pVDZ, AUG-cc-pVDZ, cc-pVTZ), как с учетом корреляции электронов внутренних оболочек, так и с замороженным остовом, соответствует плоской конфигурации молекулы, в то время как расчеты в более грубом базисе 6-31G приводят к равновесному торсионному углу $\tau = 90^\circ$. Таким образом, для качественно правильного суждения о форме поверхности потенциальной энергии необходимо включать в базис поляризационные функции.

При расчетах, выполненных методом V3LYP, неожиданным является результат, полученный в базисе cc-pVTZ, предсказывающий почти свободное вращение групп BF_2 с минимумом, соответствующим шахматной конфигурации.

В таблице даны также рассчитанные значения геометрических параметров молекулы B_2F_4 , оптимизированные для углов $\tau = 0^\circ$ и 90° , что позволяет проследить изменение расстояний B-B и B-F, а также валентного угла BBF при взаимном повороте плоскостей FBF. Во всех расчетах прослеживается общая закономерность: переход от плоской к пространственной структуре молекулы сопровождается сокращением расстояния B-B (на 0.004–0.009 Å) и увеличением расстояний B-F (на 0.002–0.003 Å) при раскрытии углов BBF в среднем на 0.2 град. Таким образом, геометрические параметры молекулы имеют характерные симбатные зависимости от τ во всех использованных методах и базисах. Следует обратить внимание на

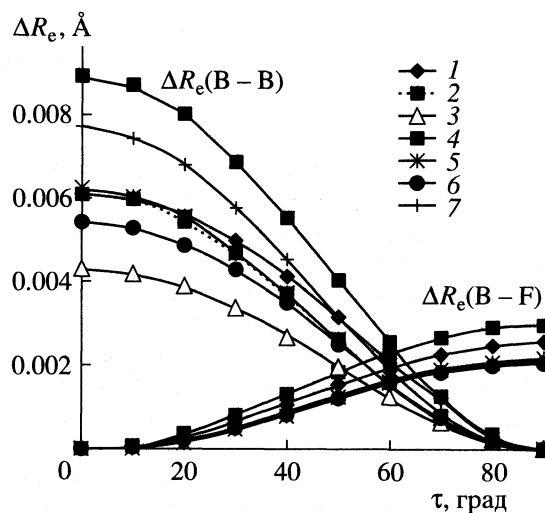


Рис. 2. Вариация длин связей B-B и B-F молекулы B_2F_4 относительно минимальных значений при изменении торсионного угла; 1–7 – см. таблицу.

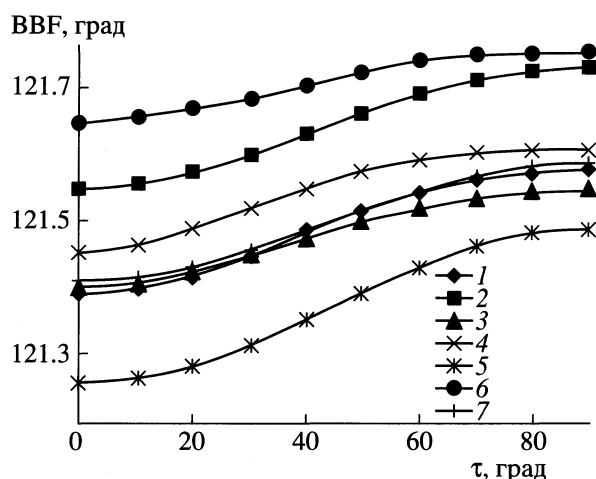


Рис. 3. Вариация угла BBF молекулы B_2F_4 при изменении торсионного угла; 1–7 – см. таблицу.

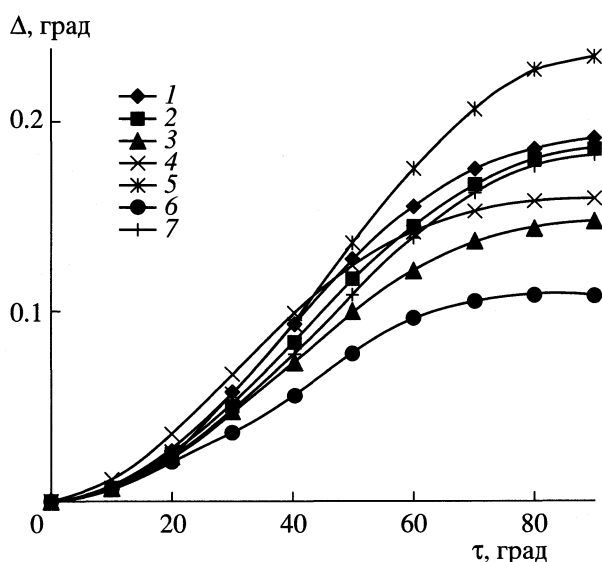


Рис. 4. Вариация изменений угла BBF молекулы B_2F_4 относительно его минимальных значений при изменении торсионного угла; 1–7 – см. таблицу.

зависимость длины связи от метода расчета и гибкости базиса. Так, $R_e(B-B)$ оказывает на 0.15 \AA меньше при использовании базиса 6–31G, чем для более гибкого базиса 6–31G*, в то время как $R_e(B-F)$ оказывается больше для базиса 6–31G и уменьшается на 0.05 \AA при использовании базиса 6–31G*, включающего поляризационные функции (даже при расчете методом ССП ХФ!). Расчитанные значения угла BBF слабо зависят от выбранного метода (не более чем на 0.25 град). Из этих результатов можно сделать вывод о том, что уменьшение $R_e(B-F)$ связано с увеличением электронной плотности в области этой связи и с уменьшением плотности в области между атомами бора за счет перераспределения эффектов

притяжения электронов к ядрам и взаимного отталкивания электронов.

Для установления более детальной картины взаимодействий в молекуле B_2F_4 нами проведен для всех использованных методов анализ вкладов кинетической энергии электронов (КЭ), энергии электронов в поле ядер (ЭЯ), энергии отталкивания электронов (ЭЭ), энергии отталкивания ядер (ЯЯ) в полную энергию молекулы в зависимости от угла τ , а также энергии корреляции электронов (Корр. Э). При этом оказалось, что кривые КЭ, ЭЯ и Корр. Э имеют минимум при $\tau = 0^\circ$, а ЭЭ, ЯЯ – при $\tau = 90^\circ$. Таким образом, устойчивость ядерного каркаса в плоской конфигурации в значительной степени обусловлена величиной вклада корреляционной составляющей. Тем не менее, разброс высоты потенциального барьера не позволяет однозначно утверждать, что минимум при $\tau = 0^\circ$ становится глубже при использовании более гибкого базиса и достаточно полном учете потенциала корреляционного притяжения, исправляющего хартри-фоксовскую переоценку электрон-электронного отталкивания. Можно заключить, что вклад Корр. Э оказывает стабилизирующее влияние на положение минимума полной энергии молекулы, и увеличение размера базиса и его гибкости в сочетании с более аккуратным учетом корреляционных поправок приводит к выводу о стабильности плоской равновесной конфигурации исследуемой молекулярной системы.

Следует заметить, что при решении этого вопроса обнаруживается любопытная особенность метода V3LYP. В базисе *сс-pVTZ* он предсказывает неплоскую равновесную конфигурацию, хотя в случае аналогичной молекулы B_2Cl_4 , имеющей гораздо более высокий торсионный барьер, нами получено согласующееся с экспериментальными электронографическими и спектроскопическими данными и другими расчетными методами стабильное ортогональное взаимное расположение групп BCl_2 . Следовательно, предсказания метода V3LYP в последовательности базисов *сс-pVDZ*, *сс-pVTZ*, *сс-pVQZ* для равновесных двугранных углов молекул с низким торсионным барьером должны интерпретироваться с большой осторожностью.

Потенциальная энергия взаимодействия всех ядер и электронов, входящих в состав молекулы, (ЭЯ + ЭЭ + ЯЯ) имеет минимум при $\tau = 90^\circ$, поэтому отталкивательный характер КЭ в этой точке приводит в результате к возможности сдвига минимума энергии в точку $\tau = 90^\circ$. Вследствие почти полной компенсации вкладов кинетической и потенциальной энергий положение минимума полной энергии ядер оказывается весьма чувствительным к точности расчета этих вкладов. Следует отметить, что во всех проведенных расчетах

теорема вириала выполняется с точностью не хуже, чем 5×10^{-4} . В целом вариация потенциальной энергии ядер в зависимости от торсионного угла обнаруживает чувствительность к методу расчета, и значительный разброс зависимостей при изменении τ отражает несистематический характер аппроксимаций корреляционных поправок в использованных стандартных методах, реализованных в программном пакете GEUSSIAN-94. Нами проведена также оценка высоты торсионного барьера, рассчитанного в более высоком приближении MP4(SDTQ) в базисе *cc-pVTZ*, который составил 13 см^{-1} , что практически не отличается от оценок, полученных методом MP2.

При крутильных колебаниях молекулы происходит небольшое изменение зарядов на атомах, расчет которых приводит к существенно различающимся величинам в зависимости от наличия поляризационных функций в базисе. Так, рассчитывая заряды атомов по Малликену, мы получили в методах MP2/6-31G и MP2/6-31G* следующие величины этих зарядов (в единицах *e*) для атома В: $0.874(0^\circ)$, $0.880(90^\circ)$ и $0.642(0^\circ)$, $0.656(90^\circ)$; для атома F: $-0.437(0^\circ)$, $-0.440(90^\circ)$ и $-0.321(0^\circ)$, $-0.328(90^\circ)$ соответственно. Из приведенных данных следует, что включение в базисные наборы поляризационных составляющих приводит к более вытянутому распределению электронного заряда на атомах, причем в случае гибкого базиса при повороте плоскостей FBF от плоской конфигурации молекулы к ортогональной примерно вдвое увели-

чивается доля переноса электронного заряда от атомов бора к атомам фтора, что связано в первую очередь с уменьшением расстояния между атомами бора и увеличением длин связей В-F.

При качественно правильном описании равновесной конфигурации молекулы B_2F_4 количественная оценка высоты барьера варьируется в достаточно широком интервале (13 см^{-1}). Для уточнения высоты барьера требуется применение современных экспериментальных методов исследования.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-15-97346 и № 98-03-33166).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Danielson D.D., Patton J.V., Hedberg K. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 6484.
2. Durig J.R., Thompson J.W., Witt J.D. et al. // *Ibid.* 1970. V. 53. P. 2416.
3. Nimon L.A., Seshadri K.S., Taylor R.S. et al. // *Ibid.* 1970. V. 53. P. 2416.
4. Samdal S., Mastryukov V.S., Boggs J.E. // *J. Mol. Struct.* 1996. V. 380. P. 43.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 94. Revision C2.* Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 1995.
6. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 948. P. 5648.
7. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev.* 1988. V. B37. P. 785.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 535.338.41

**ВИБРОННЫЙ $T_1 \leftarrow S_0$ -СПЕКТР И СТРОЕНИЕ
МОЛЕКУЛЫ 2,2-ДИФТОРЭТАНАЛЯ В T_1 -СОСТОЯНИИ**

© 2001 г. И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, Е. К. Долгов, А. В. Абраменков

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

Поступила в редакцию 06.02.2001 г.

В многоходовой оптической кювете с большой длиной хода света (до 140 м) получен вибронный спектр поглощения паров 2,2-дифторэтанала (CHF_2CHO). Спектр в области 355–392 нм отнесен к электронному $T_1 \leftarrow S_0$ -переходу (из основного S_0 - в первое возбужденное триплетное T_1 -состояние), исследована его колебательная структура. Полосы спектра отнесены к двум системам вибронных переходов: между колебательными уровнями *цис*-конформера (S_0) и конформеров I и III (T_1) с “началами” (переходами 0_0^0) 26830 и 26660 см^{-1} соответственно. Показано, что возбуждение *цис*-конформера вызывает поворот волчка и “пирамидализацию” карбонильного фрагмента. Для конформеров I и III найден ряд фундаментальных частот, в частности, торсионные и инверсионные уровни энергии. Установлено, что полученные данные в целом удовлетворительно согласуются с результатами квантово-механических расчетов молекулы 2,2-дифторэтанала в S_0 - и T_1 -состояниях.

Настоящая работа является частью наших исследований строения конформационно нежестких молекул карбонильных соединений с волчками симметрии C_s в основном (S_0) и низших возбужденных триплетном (T_1) и синглетном (S_1) электронных состояниях. Ранее нами были исследованы $S_1 \leftarrow S_0$ - [1] и $T_1 \leftarrow S_0$ - [2] спектры 2-хлорэтанала (CH_2ClCHO). Спектры имели весьма сложную колебательную структуру, и их анализ удалось провести только с помощью квантово-механических расчетов строения этой молекулы в S_0 - [3], T_1 - [4] и S_1 - [5] состояниях. В частности было показано, что электронное возбуждение конформеров 2-хлорэтанала вызывает повороты волчков CH_2Cl и “пирамидализацию” карбонильных фрагментов, плоских в S_0 -состоянии.

Мы провели также квантово-механические расчеты строения молекулы 2,2-дифторэтанала (CHF_2CHO , ДФЭ) в S_0 - [6], T_1 - [6] и S_1 - [7] состояниях по следующей схеме: сначала проводили неэмпирический расчет одно- и двумерных сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы по торсионной и (или) инверсионной (неплоского карбонильного фрагмента) координатам; затем эти потенциалы использовали при решении одномерных торсионной и инверсионной, а также двумерной торсионно-инверсионной задач [8]. Было установлено [6], что в S_0 -состоянии молекула ДФЭ существует в виде одного устойчивого *цис*-конформера ($\angle\text{HCCO} = 0$, рис. 1). На двумерных ППЭ в T_1 - [6] и S_1 - [7] состояниях найдено по шесть минимумов, соответствующих трем парам энантиомеров, причем минимумы в возбужденных состояниях смещены относитель-

но минимума, соответствующего *цис*-ДФЭ в S_0 -состоянии как по торсионной, так и по инверсионной координатам (рис. 1).

Недавно [9] нами был получен экспериментальный вибронный спектр ДФЭ в области 33 300–25 500 см^{-1} , полосы которого были отнесены к вибронным $S_1 \leftarrow S_0$ - и $T_1 \leftarrow S_0$ -переходам этой молекулы; в работе [9] был исследован $S_1 \leftarrow S_0$ -спектр.

Ниже представлены результаты анализа колебательной структуры электронного $T_1 \leftarrow S_0$ -перехода ДФЭ.

ДФЭ был синтезирован нами по методике, описанной в работе [10]. Он является высокореакционноспособным соединением (гидролиз, полимеризация), поэтому синтезированный образец многократно очищался, и в процессе съемки вибронного спектра его чистота периодически контролировалась [9].

Вибронный спектр поглощения паров ДФЭ в области 28 200–25 500 см^{-1} был получен в первом порядке дифракционной решетки 2400 штр/мм с теоретической разрешающей способностью 120 000 с помощью многоходовой оптической кюветы с длиной хода света до 140 м и давлением паров до 400 Торр. В этой области наблюдались достаточно резкие двойные полосы, их положения измерялись на компараторе по более интенсивному длинноволновому пику с точностью $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Другие детали проведения экспериментальной части исследования описаны в работе [9].

В спектре наблюдаются характерные группы полос, наиболее яркой особенностью которых является последовательность интервалов $\sim 80 \text{ см}^{-1}$;

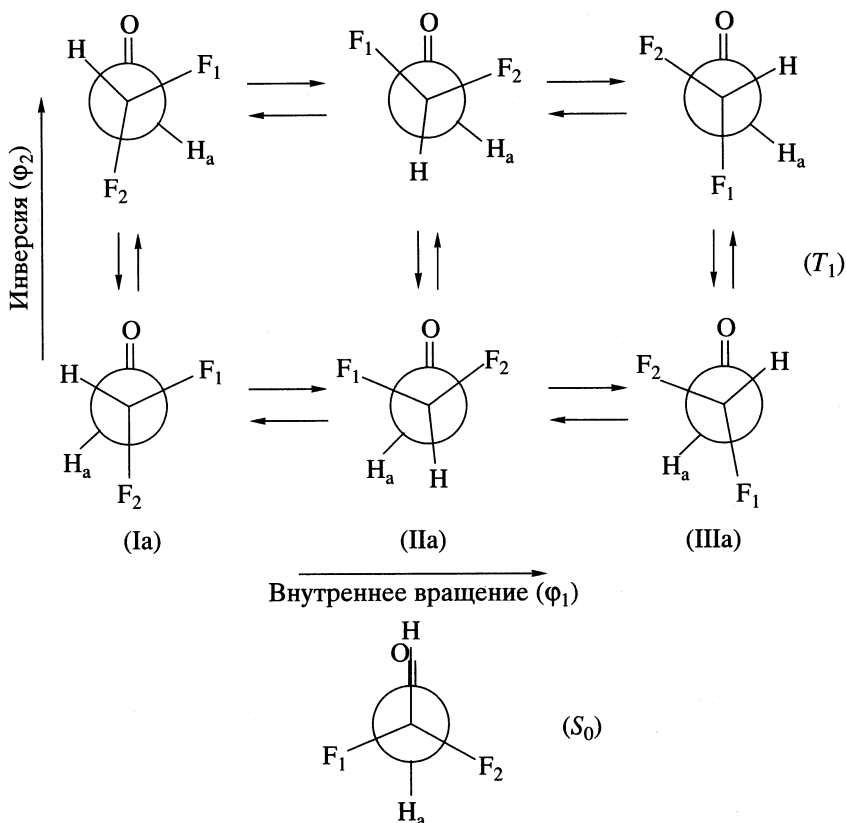


Рис. 1. Проекция Ньюмена конформеров ДФЭ в S_0 - и T_1 -состояниях [6].

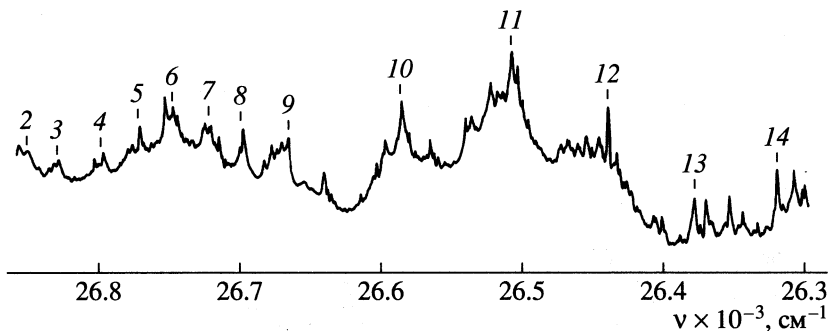


Рис. 2. Микрофотограмма участка $T_1 \leftarrow S_0$ -спектра ДФЭ в области 0_0^0 -переходов систем (III \leftarrow *цис*) и (I \leftarrow *цис*).

пример такой группы приведен на рис. 2 и в табл. 1¹. Эти интервалы очень хорошо согласуются с энергиями торсионных переходов *цис*-ДФЭ в S_0 -состоянии, вычисленными ранее разными методами [6] (табл. 2). Поэтому группу полос, образу-

ющих эти интервалы, мы отнесли к торсионной прогрессии 15_{ν}^0 ($\nu'' = 0, 1, 2, 3, 4, 5$) *цис*-ДФЭ (табл. 1), а полосу 26660 см^{-1} – к "началу" электронного перехода, т.е. 0_0^0 (15_0^0)-переходу с нулевого колебательного уровня *цис*-ДФЭ (S_0) на нулевой колебательный уровень одного из конформеров ДФЭ в T_1 -состоянии. Таким конформером может быть I или III (рис. 1); ориентация же волчка CHF_2 относительно остова для конформера II отличается от ориентации волчка *цис*-конформера на $\sim 180^\circ$ (рис. 1), поэтому вибронные (оптиче-

¹ Поскольку шесть минимумов на ППЭ ДФЭ в T_1 -состоянии соответствуют трем парам энантимеров (рис. 1), все колебательные уровни дважды вырождены, для некоторых уровней может сниматься вырождение и наблюдаться расщепление на четную (+) и нечетную (-) компоненты. В табл. 1 и далее представлены только вырожденные уровни, поэтому для краткости знаки "+" и "-" опущены.

Таблица 1. Волновые числа (приведенные к вакууму; ω_i , см^{-1}), относительные интенсивности I и отнесения вибронных полос $T_1 \leftarrow S_0$ -спектра ДФЭ в области 26300–26900 см^{-1}

№	ω_i	I	$\omega_i - \omega_0$	Отнесение	№№	ω_i	I	$\omega_i - \omega_0$	Отнесение
1	26876	сл.	216	15_0^2	8	26694	с.	34	15_1^1
2	26853	ср.	193	15_1^1	9	26660	с.	0	0_0^0
3	26830	ср.	170	0_0^0	10	26580	о.с.	-80	15_1^0
4	26798	ср.	138	15_1^2	11	26505	с.	-155	15_2^0
5	26771	ср.	111	15_0^1	12	26437	с.	-223	15_3^0
6	26753	с.	93	15_1^0	13	26376	с.	-284	15_4^0
7	26720	с.	60	15_2^2	14	26320	с.	-340	15_5^0

Примечание. Используются обычные обозначения вибронных переходов $N_{\nu'}^{\nu''}$, где N – номер колебания, а ν'' и ν' – колебательные квантовые числа основного и возбужденного электронных состояний; $N = 15$ соответствует торсионному колебанию [6]; 0_0^0 -переход между нулевыми колебательными уровнями основного и возбужденного электронных состояний. Полосы 2, 3 и 6 относятся к конформеру I, остальные – к III в T_1 -состоянии (рис. 1). Нумерация полос соответствует нумерации на рис. 2. Интенсивности: сл. – слабая, ср. – средняя, с. – сильная, о.с. – очень сильная.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные [6] энергии торсионных переходов конформеров ДФЭ в S_0 - и T_1 -состояниях см^{-1}

Переход	Цис (S_0)				Ш (T_1)	
	Опыт	Расчет			Опыт	Расчет 4
		1	2	3		
$0 \rightarrow 1$	80	83	70	76	111 (103)	88 (91)
$1 \rightarrow 2$	75	80	68	75	216	171
$2 \rightarrow 3$	68	76	65	73	–	–
$3 \rightarrow 4$	61	71	62	69	–	–
$4 \rightarrow 5$	56	65	56	65	–	–

Примечание. Используются следующие методы расчета: 1 – RHF/6-31G**, 2 – MP2/6-31G**, 3 – BLYP/6-31G**, 4 – UHF/6-31G** [6]. В скобках указаны значения для конформера I. Экспериментальная энергия торсионного перехода $0 \rightarrow 1$ конформера I вычислена из энергии соответствующего перехода *цис*-конформера и торсионной секвенции 15_1^1 (I) – 0_0^0 (I) (табл. 1).

ские) переходы ($\text{II} \leftarrow \text{цис}$) крайне маловероятны. Неэмпирические расчеты ППЭ ДФЭ в T_1 - [6] и S_1 - [7] состояниях показали, что в обоих состояниях низшим по энергии является конформер III (рис. 1), и разность энергий $\Delta E = E(\text{I}) - E(\text{III})$ очень невелика (меньше 100 см^{-1}). Расчеты вращательных контуров вибронных $S_1 \leftarrow S_0$ полос ДФЭ подтвердили указанный результат [9], и найденная в этой работе из анализа спектра разность энергии $\Delta E = E(\text{I}) - E(\text{III})$ составила 105 см^{-1} . Поэтому полюсу 26660 см^{-1} мы отнесли к 0_0^0 -переходу системы ($\text{III} \leftarrow \text{цис}$), а полюсу 26830 см^{-1} , от

которой также наблюдаются интервалы $\sim 80 \text{ см}^{-1}$, – к 0_0^0 -переходу системы ($\text{I} \leftarrow \text{цис}$, табл. 1), в этом случае $\Delta E = E(\text{I}) - E(\text{III}) = 170 \text{ см}^{-1}$.

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что интенсивности полос, образующих последовательности интервалов $\sim 80 \text{ см}^{-1}$ для обеих систем: ($\text{III} \leftarrow \text{цис}$) и ($\text{I} \leftarrow \text{цис}$), проходят через максимумы (полосы 26580 и 26753 см^{-1} соответственно). В согласии с расчетом [6], это указывает на смещение минимумов ППЭ, соответствующих конформерам I и III, относительно минимума *цис*-конформера по торсионной координате.

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные [6] энергии инверсионных уровней конформеров ДФЭ I и III в T_1 -состоянии см^{-1}

Уровень	Опыт	Расчет
0	0	0
1	170	78
2	446	476
3	–	675
4	–	1019
5	–	1382
6	1716	1785

Примечание. Расчет – решение колебательной задачи на основе ППЭ, найденный методом УНФ/6-31G**. Уровень 0 – нулевой колебательный уровень III-конформера, уровень 1 – нулевой колебательный уровень конформера I (одновременно является первым инверсионным уровнем системы конформеров I и III).

Следует отметить, что экспериментальные торсионные уровни *цис*-ДФЭ (табл. 2) хорошо описываются гармоническим значением торсионной частоты $\omega_{15}'' = 87.3 \text{ см}^{-1}$ и постоянной ангармоничности $2x_{15,15}'' = -6.5 \text{ см}^{-1}$. Рассчитанные с их помощью энергии торсионных переходов отличаются от экспериментальных значений (табл. 2) не более, чем на 1 см^{-1} , указывая, в частности, на то, что поправка на разность вращательных контуров вибронных полос разных типов очень невелика. В табл. 2 приведены также экспериментальные и рассчитанные [6] энергии торсионных переходов конформеров I и III. Видно, что согласие между рассчитанными и экспериментальными величинами вполне удовлетворительное.

Правильность отнесения полос 26660 и 26830 см^{-1} к 0_0^0 -переходам систем (III, I \leftarrow *цис*) ДФЭ подтверждается наличием “псевдоначал” 1252 (полоса 27912 см^{-1}) и 1262 см^{-1} (полоса 28092 см^{-1}), которые однозначно могут быть отнесены к частотам ν_3' валентного C=O колебания конформеров III и I соответственно (такие частоты очень характерны для $n \rightarrow \pi^*$ -спектров карбонильных соединений [11]). Наблюдаются также “псевдона-

чала” 372 (полоса 27032 см^{-1}) и 363 см^{-1} (полоса 27193 см^{-1}), которые в согласии с расчетом [6] могут быть отнесены к частоте ν_{14}' крутильно-деформационного колебания фрагмента CF_2 , а также секвенции +12 и +52 см^{-1} , которые сопровождают полосы системы (III \leftarrow *цис*) и могут быть отнесены к колебаниям фрагмента CF_2 (из табл. 2 работы [6] видно, что возможны несколько вариантов отнесения указанных секвенций).

В спектре встречаются также две группы достаточно интенсивных полос, образующих “псевдоначала” (–404 и –834 см^{-1}), которые отличаются от группы, приведенной на рис. 2 и в табл. 1, тем, что состоят из меньшего числа полос. Эти полосы могут быть отнесены к переходам на уровни только одного конформера ДФЭ в T_1 -состоянии. Аналогичная картина наблюдалась в $S_1 \leftarrow S_0$ -спектре ДФЭ [9]. Наличие таких групп можно объяснить, опираясь на результаты неэмпирических расчетов строения молекулы ДФЭ в T_1 -состоянии [6]. Именно эти расчеты показывают, что барьер инверсии, разделяющий конформеры I и III (рис. 1), сравнительно невелик, и уже второй инверсионный уровень конформера III (476 см^{-1}) лежит выше барьера, являясь общим для конформеров I и III.

Поэтому полосы 26256 и 25826 см^{-1} , образующие псевдоначала –404 и –834 см^{-1} соответственно, следует относить к переходам на высокие инверсионные уровни системы конформеров I и III. Ранее в ИК-спектре ДФЭ для частоты ν_{13}'' *цис*-конформера было найдено значение 850 см^{-1} [6]. Учитывая также результаты расчетов энергии инверсионных уровней конформеров ДФЭ в T_1 -состоянии [6], мы отнесли полосы 26256 и 25826 см^{-1} к переходам 13_1^2 и 13_3^6 соответственно. Полученные отсюда экспериментальные оценки энергий инверсионных уровней конформеров ДФЭ I и III, а также их рассчитанные значения [6] приведены в табл. 3. Видно, что согласие между рассчитанными и экспериментальными величинами достаточно хорошее.

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные частоты ($\nu_i, \text{см}^{-1}$) колебаний конформеров ДФЭ в разных электронных состояниях

Колебание	I (T_1)		III (T_1)		I (S_1)		III (S_1)		<i>цис</i> (S_0)	
	Опыт	Расчет 1	Опыт	Расчет 1	Опыт [9]	Расчет 2	Опыт [9]	Расчет 2	Опыт	Расчет 3
$\nu_3(\text{CO вал.})$	1262	1164	1252	1125	1200	1137	1207	1108	1770 [6]	1797
$\nu_{14}(\text{CF}_2 \text{ крут.-деф.})$	363	463	372	468	–	467	–	526	–	322
$\nu_{15}(\text{торс.})$	103	91	111	88	131	106	126	102	80	69

Примечание. Методы расчета: 1 – CASSCF (6e–5MO) [6], 2 – CASSCF (6e–5MO) [7], 3 – MP2 [6]; во всех методах базис АО 6-31G**.

В табл. 4 приведены экспериментальные и рассчитанные (гармонические) фундаментальные частоты конформеров ДФЭ в разных электронных состояниях. Из таблицы следует, что для конформеров ДФЭ в T_1 -состоянии рассчитанные и экспериментальные значения частот валентных колебаний CO (ν_3) и торсионных частот (ν_{15}) неплохо согласуются. В то же время рассчитанные и экспериментальные значения частот крутильно-деформационных колебаний CF₂ (ν_{14}) отличаются в большей степени. Наблюдается также близость значений частот соответствующих колебаний конформеров в T_1 - и S_1 -состояниях, что указывает на сходное строение молекулы ДФЭ в этих состояниях.

Анализ экспериментальных $S_1 \leftarrow S_0$ [9] и $T_1 \leftarrow S_0$ -вибронных спектров молекулы ДФЭ в целом подтверждает результаты неэмпирических расчетов строения этой молекулы в S_0 - [6], T_1 - [6] и S_1 - [7] состояниях и, таким образом, свидетельствует о применимости использованных методов расчета для исследования достаточно сложных конформационно нежестких молекул карбонильных соединений в основном и низших возбужденных электронных состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

ний (коды проектов № 98-03-33233а и № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т.75. № 8.
2. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 467.
3. Батаев В.А., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
4. Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 1928.
5. Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2001. Т.75. № 8.
6. Батаев В.А., Долгов Е.К., Абраменков А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 989.
7. Батаев В.А., Долгов Е.К., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. В печати.
8. Bataev V.A., Pupyshov V.I., Abramnikov A.V., Godunov I.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. 279.
9. Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Долгов Е.К., Абраменков А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 7.
10. Mc Vee E.T., Pierce O.R., Hsu C.G. // Proc. Indiana Acad. Sci. 1954. V. 64. P. 108.
11. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.13

РЕАКЦИИ В ВОЗДУХЕ И АЗОТЕ В ПЛАЗМЕ КОРОННОГО РАЗРЯДА МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОДЫ И ЭЛЕКТРОДОМ

© 2001 г. И. М. Пискарев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына*
Поступила в редакцию 04.09.2000 г.

Исследованы химические реакции под действием вспышечного коронного электрического разряда между поверхностью дистиллированной воды и твердым электродом в среде воздуха и азота. Установлено, что основными продуктами, образующимися в этих условиях, являются озон, ионы NO_3^- и аммония. Их выходы составляют на воздухе 130, 5.6 и 0.068 моль/моль электронов (молекул на один прошедший в электрической цепи электрон). Отмечено, что в среде азота образуются только ионы аммония с тем же выходом. Предложена кинетическая модель реакций. Модель правильно описывает экспериментальные данные по изменению кислотности воды и накоплению ионов аммония. Для проверки модели выполнен расчет и измерено окисление Γ в 0.01 моль/л растворе KI и окисление Fe^{2+} в 0.025 моль/л растворе соли Мора, что подтвердило правильность модели.

В [1] исследовались реакции под действием вспышечного коронного электрического разряда между поверхностью дистиллированной воды в среде кислорода. Была разработана непротиворечивая модель реакций [2] и предложена схема взаимодействия активных частиц, позволившая описать экспериментальные данные. Целью настоящей работы является исследование реакций под действием того же типа электрического разряда в среде воздуха и азота, построение и проверка кинетической модели реакций, поскольку этот случай может иметь практический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема эксперимента аналогична использованной ранее [1]. Электрический разряд создавался системой семи алюминиевых электродов. Напряжение на каждый электрод подавалось через отдельное балластное сопротивление 10 МОм. Разность потенциалов при заданном токе разряда 0.5 мА между электродами и поверхностью воды составляла 10 кВ в среде воздуха и 8.5 кВ в среде азота. Объем обрабатываемой жидкости – 100 мл, толщина слоя жидкости – 8 мм, полный объем стеклянного сосуда – 2.5 л (объем газовой фазы 2.4 л). Жидкость заземлялась через контактный электрод, расположенный на дне сосуда. Сосуд закрывался фторопластовой пробкой, в которой имелись отверстия для ввода электродов и трубок для продува газа. При реакции в среде воздуха эти трубки были закрыты.

В случае реакции в среде азота сосуд перед включением разряда продувался азотом с расходом 10 л/мин в течение 15 мин, при подаче напря-

жения продув азотом продолжался со скоростью 5–6 л/мин, чтобы не допустить накопления в сосуде кислорода, который мог образовываться за счет электролиза воды на электроде, погруженном в жидкость. После обработки измерялось накопление в воде кислотных остатков (изменение pH), накопление ионов аммония (с реактивом Несслера). В среде воздуха и азота измерялось также окисление йода в водном растворе KI (0.01 моль/л), концентрация перекиси водорода, стационарная концентрация озона в сосуде. На воздухе и в среде кислорода измерялось окисление двухвалентного железа в 0.025 моль/л растворе соли Мора. При измерениях в среде кислорода сосуд предварительно продувался кислородом со скоростью 1.5 л/ч в течение 2 ч. В процессе реакции продув поддерживался на уровне 1 л/ч. Соль Мора растворялась в 0.4 моль/л водном растворе H_2SO_4 . Во всех случаях использовалась дистиллированная вода и химически чистые реактивы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения перекиси водорода жидкость после обработки переливали в открытый сосуд и выдерживали на воздухе при периодическом взбалтывании не менее 2 ч, чтобы удалить растворенный озон. Содержание перекиси водорода определяли после этого титрованием KMnO_4 в кислой среде. Стационарную концентрацию озона определяли также, как в [2], содержание ионов аммония – по известной методике с использованием реактива Несслера. Исходя из величины pH рассчитывали концентрацию ионов водорода. Выход ионов водорода примерно в 100 раз превы-

Таблица 1. Выходы процессов (I–VI) под действием вспышечного коронного электрического разряда при токе 0.5 мА. Выходы выражены в единицах моль/(моль электронов) или средним числом молекул продукта, образующегося при прохождении в цепи одного электрона

Процесс	Воздух	Азот	Кислород
I	5.6 ± 0.5	<0.01	<0.01
II	0.068 ± 0.003	0.071 ± 0.003	<0.001
III	<0.01	<0.01	0.5 ± 0.1 [2]
IV	95 ± 10	~ 1	125 ± 10
V	130 ± 10	~ 1	180 ± 15
VI	130 ± 10	0	180 ± 10 [2]

Обозначения. I – изменение кислотности (образование NO_3^-),

II – образование NH_4^+ , III – образование H_2O_2 , IV – окисление I^- в KI , V – окисление Fe^{2+} в соли Мора, VI – образование озона.

сил выход ионов аммония. На основании этого весь выход ионов водорода приписывали образованию в процессе реакции кислотных групп. Содержание двухвалентного железа в соли Мора и молекулярного йода определяли титрованием 0.02 моль/л раствором тиосульфата натрия.

Результаты анализа (средние выходы процессов в молях, приведенные к 1 молю, 6.02×10^{23} электронов, прошедших в цепи, или, что численно то же самое, среднее число образовавшихся молекул на один прошедший в электрической це-

пи электрон) даны в табл. 1. При разряде в кислороде и азоте изменение кислотности воды не наблюдалось, в то время как в среде воздуха значение pH сильно уменьшалось (до ~ 2.2), что соответствовало значительному выходу кислотных остатков. Для проб воды с достаточно большим временем обработки (не менее 4 ч) на воздухе в качественной реакции с антипирином обнаружены ионы NO_3^- . Обесцвечивание перманганата калия в воде, обработанной на воздухе, не наблюдалось, что свидетельствует об отсутствии как перекиси водорода, так и ионов NO_2^- . Таким образом, изменение кислотности воды связано с образованием азотной кислоты. Зависимость концентрации ионов аммония в пробе воды от времени обработки на воздухе и в азоте представлена на рис. 1. Видно, что выход ионов аммония на воздухе и в азоте оказался примерно одинаков.

Изменение концентрации ионов водорода, связанное с накоплением в воде кислотных остатков NO_3^- и пересчитанное из величины pH в зависимости от времени обработки представлено на рис. 2. Сравнивая рис. 1 и 2, видим, что концентрация ионов аммония линейно зависит от времени обработки, причем эта зависимость проходит через нуль. В аналогичной зависимости для концентрации ионов водорода наблюдается индукционный период порядка 15 мин, в течение которого образование кислотных остатков происходит с малой скоростью. После этого периода концентрация

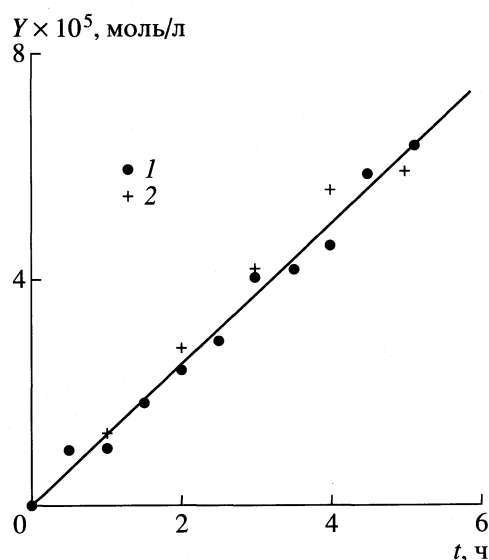


Рис. 1. Зависимость концентрации ионов аммония Y в пробе жидкости 100 мл от времени обработки t при суммарном токе коронного разряда 0.5 мА. Точки – эксперимент: 1 – на воздухе, 2 – в азоте; линия – расчет для выхода аммония 0.07 моль/моль электронов.

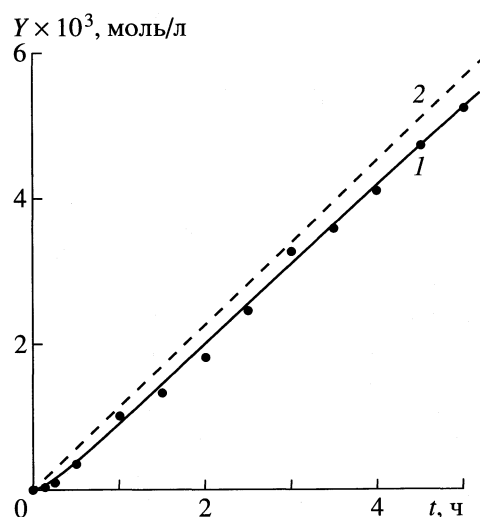
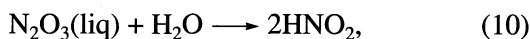
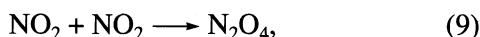
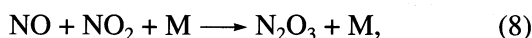
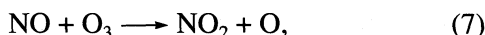
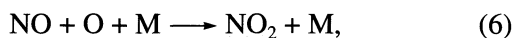
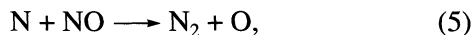
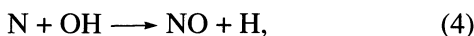
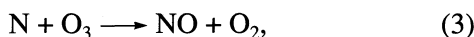
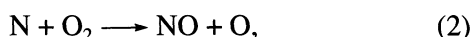


Рис. 2. Зависимости концентрации (Y) ионов водорода (H_3O^+) в пробе 100 мл от времени обработки t при токе 0.5 мА. Точки – эксперимент; кривые – расчет для выхода атомарного азота 6 моль/моль электронов, 1 – эффективный коэффициент поглощения $K_D = 2 \times 10^{-6}$ см/с, 2 – $K_D = 1 \times 10^{-2}$ см/с.

$[H_3O^+]$ (выход кислотных остатков) линейно зависит от времени. Временные зависимости накопления молекулярного йода в растворе KI и уменьшения содержания двухвалентного железа в соли Мора представлены на рис. 3 и 4.

Анализ результатов выполнен в рамках кинетической модели, предложенной в [2] для разряда над поверхностью воды в среде чистого кислорода. В случае разряда в среде воздуха можно положить, что дополнительным первичным продуктом будет атомарный азот, и для описания процесса необходимо включить в модель реакции, описывающие окисление азота и взаимодействие продуктов его окисления. Стабильным продуктом окисления азота в присутствии воды является азотная кислота. Было предположено, что окисление азота до уровня окислов NO_x происходит активными частицами OH, O, O_3 . Механизм окисления NO_x до уровня NO_3^- был предложен в [3]. Он основан на том, что окисление происходит в жидкой фазе после поглощения окислов азота водой.

Схемы и константы скорости реакций между активными частицами и атомарным азотом, а также дальнейших превращений NO_x представлены ниже и в табл. 2.



где третья частица M – азот при давлении 1 атм.

Система уравнений, описывающих накопление и расходование продуктов реакций в газовой и жидкой фазе, а также поглощение их водой, составлялось также, как в [2]. Свободным параметром был оставлен коэффициент диффузии N_2O_3 и N_2O_4 из газа в жидкость. Константы Генри (H) для N_2O_3 и N_2O_4 были взяты равными 1 моль/атм [3]. Дополнительно учитывались равновесия:

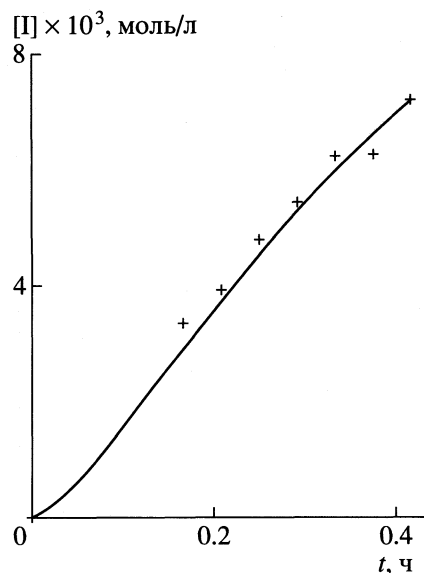
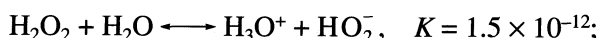
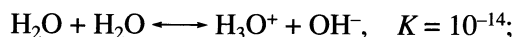


Рис. 3. Зависимость концентрации атомарного йода $[I]$ от времени обработки t для 0.01 моль/л раствора KI при разряде в среде воздуха и токе 0.5 мА. Точки – эксперимент, кривая – расчет.

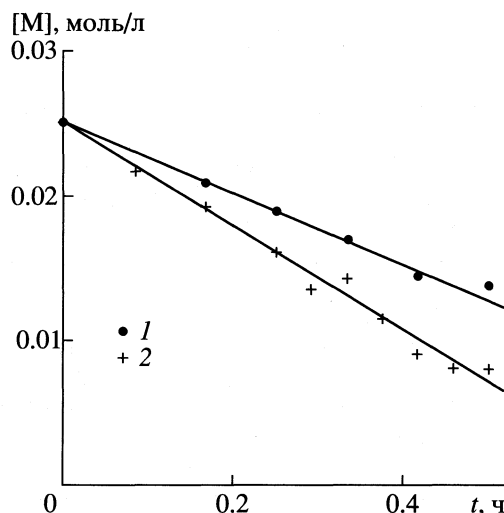
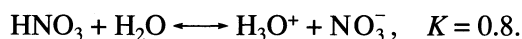
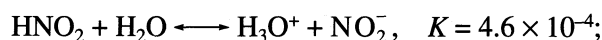


Рис. 4. Зависимости содержания Fe^{2+} $[M]$ в соли Мора от времени обработки t при токе 0.5 мА. Точки – эксперимент: 1 – на воздухе, 2 – в кислороде; прямые линии – расчет с выходом озона 130 и 180 моль/моль электронов на воздухе и в кислороде соответственно.



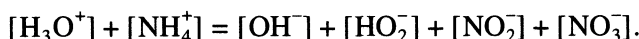
Образование ионов NH_4^+ задавалось как параметр и учитывалось только в балансе заряда. Механизм образования не рассматривался, так как он не связан с наличием в газовой фазе кислорода и расходованием активных частиц: выход NH_4^+

Таблица 2. Константы скорости реакций между активными частицами k_{ij} , л/(моль с), на воздухе, учитываемых дополнительно кроме реакций в среде кислорода, приведенных в [2]

Реакция	k_{ij}	Ссылка
1	1.5×10^8	[5]
2	4.15×10^4	[5]
3	3.4×10^8	[5]
4	3.2×10^{10}	[5]
5	1.6×10^{10}	[5]
6	1.1×10^9	[5]
7	9×10^6	[5]
8	8×10^7	[5]
9	5×10^{11}	[5]
10	18	[3]
11	1×10^3	[3]
12	10.8	[3]

* Эффективная константа мало влияет на результаты расчета при изменении от 10^{-3} до 10^{+4} .

одинаков в среде азота и воздуха (табл. 1). Сохранение заряда учитывалось в форме:



Параметрами расчета являются выходы активных частиц: радикалов ОН, О, Н, озона, а также атомарного азота. Выход радикалов был принят тем же, что и в [2], так как он определяется концентрацией паров воды. Дополнительно по методике [2] определялся максимальный выход радикалов ОН. Он оказался равным 32 ± 3 моль/моль электронов, как и в [2] для реакции в среде кислорода. Выход озона определялся по величине стационарной концентрации озона в сосуде [2]. Этот выход составил 130 ± 10 моль/моль электронов, что несколько меньше, чем в чистом кислороде (табл. 1). Выход атомарного азота задавался того же порядка, что и экспериментальный выход H_3O^+ , так как в окислительной среде и в замкнутом сосуде почти весь атомарный азот должен трансформироваться в азотную кислоту.

Результаты расчета накопления ионов H_3O^+ представлены на рис. 2. Расчет выполнен путем численного решения системы дифференциальных уравнений материального баланса, участвующих в процессе веществ, аналогичной использованной в [2]. Выражения для скорости поглощения водой соединений азота были получены следующим образом. В [4] путем решения уравнения диффузии получены выражения для различных случаев диффузии газа в жидкость. Для скорости диффузии медленно взаимодействующих веществ, к которым относятся N_2O_3 и N_2O_4 , в пе-

ремешивающейся жидкости получено следующее выражение

$$W \sim s(A^* - A_0/H)(D_A/\pi\theta)^{1/2}, \quad (1)$$

где A – молекулы N_2O_3 или N_2O_4 , A^* – концентрация газа у поверхности раздела газ–жидкость, A_0 – средняя концентрация растворенного газа в жидкости, s – площадь поверхности раздела фаз газ–жидкость, D_A – коэффициент диффузии частиц A , θ – коэффициент, определяемый эффективным временем перемешивания. Характерное время перемешивания слоя жидкости толщиной 2 см составляет ~5 мин и определяется скоростью движения ионов под действием импульсов тока амплитудой до 20 мА, наблюдаемых в данных условиях эксперимента [1].

В [2] система уравнений материального баланса активных частиц была записана для полного количества этих частиц в реакционном сосуде. Тогда поглощение газа A водой в сосуде с поверхностью раздела газ–жидкость s будет происходить со скоростью

$$W_A = \frac{s_1(D_A)^{1/2}}{s_2(\pi\theta)} s_1 a_1 \left(\frac{[A]_r}{V_r} - \frac{[A]_ж}{V_ж} \frac{1}{H} \right), \quad (2)$$

где $[A]_r$ и $[A]_ж$ – полное число молей вещества в газовой и жидкой фазах реакционного сосуда, s_1 – поверхность раздела фаз в данном сосуде ($s_1 = 100 \text{ см}^2$), a_1 – кинематический коэффициент. Введем как параметр расчета эффективный коэффициент поглощения.

$$K_D = a_1 \left(\frac{D_A}{\pi\theta} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

В случае, когда для N_2O_3 и N_2O_4 эффективный коэффициент поглощения $K_D = 0.01 \text{ см/с}$, зависимость накопления H_3O^+ представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат (линия 2, рис. 2). Экспериментальным данным соответствует кривая 1, полученная для эффективного коэффициента поглощения $K_D = 2 \times 10^{-6} \text{ см/с}$. Изменения K_D на 50% приводят к заметным отклонениям от экспериментальных точек, поэтому можно считать $K_D = (2 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ см/с}$. Выход атомарного азота, задаваемый как параметр, при этом составлял 6.0 ± 0.2 моль/моль электронов (изменения значения выхода на ± 0.2 моль/моль также приводят к заметным отклонениям от экспериментальной зависимости).

Таким образом, расчет подтверждает, что почти все атомы азота образуют азотную кислоту, только небольшая часть теряется на рекомбинацию атомов в молекулы. Константы скорости реакций окисления атомарного азота (2)–(5) (табл. 2) того же порядка, что и константа скорости его рекомбинации (1), однако, концентрация окислителей (O_2 и озон) намного больше концентрации

атомарного азота, поэтому преобладает его окисление.

При расчете окисления конкретных веществ: йода в 0.01 моль/л растворе KI и двухвалентного железа в 0.025 моль/л растворе соли Мора никаких дополнительных параметров не вводилось. Учитывались реакции Г с озоном, радикалами HO_2 и OH . Константы скорости реакций Г были приняты равными 2×10^9 [6], 2.3×10^8 [7] и 1.8×10^{10} [7] л/(моль с) соответственно. Из рис. 3 видно, что расчет корректно описывает накопление молекулярного йода. На рис. 4 представлены результаты расчета окисления железа в соли Мора на воздухе и в среде кислорода. Изменяемым параметром был выход озона на воздухе и в кислороде, определенный из независимого эксперимента (табл. 1). Учитывалось окисление Fe^{2+} озоном, перекисью водорода, радикалами HO_2 и OH . Константы скорости реакций = 250 [8], 56, 1.5×10^6 и 10^9 л/(моль с) [7] соответственно. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными, что подтверждает правильность модели. Следует отметить, что в случае, когда константа скорости реакции активных частиц с молекулами

окисляемой примеси воды $\sim 10^8$ – 10^{10} л/(моль с) и концентрация примеси не менее 10^{-3} моль/л, активные частицы расходуются в основном на окисление этой примеси и соединения азота практически не образуются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пискарев И.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
2. Пискарев И.М. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
3. Деминский М.А., Ермаков А.Н., Поскребышев Г.А. и др. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 1. С. 44.
4. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции. М.: Химия, 1973. С. 100.
5. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1972. С. 341.
6. Hoigne J., Bader H., Haag W.R., Staehelin J. // Water Research. 1985. V. 19. № 8. P. 993.
7. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолитической воды. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 201.
8. Бенько Е.М., Бокова М.Н., Митрофанова А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1531.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МЕТОД ДОБАВОЧНОГО ВЕКТОРА МАРШРУТОВ ДЛЯ РАСЧЕТА СТЕРИЧЕСКОГО ФАКТОРА ГЕТЕРОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ОПИСАНИИ АДСОРБЦИИ

© 2001 г. А. М. Долгоносов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
Поступила в редакцию 17.10.2000 г.

Характеристика ван-дер-ваальсовой формы молекулы, используемая при описании адсорбции (стерический фактор), определена с помощью вектора длин межатомных маршрутов, найденного для ориентированного графа, соответствующего структуре однородной по связям молекулы. Для неоднородной молекулы разработан метод добавочного вектора, имеющего характерный для однотипных изомеров набор компонент ("слово"). Показано, что суммирование добавочного вектора и вектора длин межатомных маршрутов приводит к описанию стерического фактора геометрических изомеров непредельных углеводородов, что проиллюстрировано на примерах.

Средством для исследования ван-дер-ваальсовых характеристик молекул может служить процесс адсорбции, а удобным методом, где используется этот процесс, является газовая хроматография [1]. По характеристике хроматографического удерживания молекулы легко определить важнейшую характеристику адсорбции – константу Генри, связь которой с энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия и формой молекулы в ряде случаев достаточно изучена. В работах [2–5] найдены связи адсорбционных характеристик молекул с их структурой, которые подразделяются на энергетические и стерические.

Потенциальная энергия жесткого молекулярного фрагмента определяется через энергии составляющих его атомов по степенному закону. Энергия нежестко связанных фрагментов аддитивна. Теплоемкость адсорбированной молекулы определяется из закона равнораспределения, причем число степеней свободы молекулы определяется не по числу атомов, а по параметру, пропорциональному энергии взаимодействия – обобщенному заряду молекулы [2, 3]. Адсорбция циклических молекул сопровождается ограничением их свободы движения, связанным с нанизыванием циклов на выступы поверхности шероховатого адсорбента [6].

Влияние формы молекулы на ее адсорбцию следует из постулата формы, согласно которому, плотность вероятности соударения с плоским адсорбентом одинакова для всех точек выпуклой поверхности молекулы [4, 5]. Одной из исследуемых характеристик формы молекулы является стерический фактор неполярной молекулы, который равен среднему косинусу двугранного угла, образуемому главным сечением адсорбированной молекулы с плоским однородным адсор-

бентом. Под главным сечением понимается максимальное по площади сечение тела молекулы плоскостью, проходящей через центр масс. С применением постулата формы в [4] было доказано, что для эллипсоида общего типа стерический фактор равен удвоенному отношению площади главного сечения к площади поверхности эллипсоида. Следствиями этой теоремы являются выражения для стерического фактора молекул, описываемых моделью жесткой ломаной, шаро-игловой моделью коротких молекул и др.

Под *однородными* молекулами подразумеваются идеальные объекты, состоящие из одинаковых атомов, соединенных одинаковыми связями. К ним, если иметь ввиду стерический фактор, наиболее близки углеродные остовы молекул насыщенных углеводородов, поскольку обычно влиянием атомов водорода на ван-дер-ваальсовскую форму молекулы можно пренебречь. Для расчета стерического фактора (т.е. характеристики формы) однородных молекул, необходимого в свою очередь для расчета константы Генри, весьма эффективным оказался метод, основанный на представлении молекулы ориентированным графом и получении количественной информации о нем в виде вектора длин межатомных маршрутов [7]. Этот метод позволил успешно провести априорный расчет индексов Ковача для широкого круга линейных, разветвленных и циклических углеводородов [6, 7].

Форма *неоднородных* молекул – молекул, содержащих разные по природе атомы (водород не рассматривается) или связи, не в полной мере описывается указанным методом. Так, модель однородного графа не способна учесть влияние на форму непредельного углеводорода положения двойной связи и определяемой ею *цис-* или

транс-конформации. Решить эту проблему позволяет предлагаемый ниже метод, который называем методом добавочного вектора маршрутов, заключающийся в суммировании вектора, найденного для однородного графа, и вектора, характеризующего замену простой связи на кратную, или атома углерода на другой атом. Важность разработки метода добавочного вектора маршрутов состоит в том, что он в принципе способен стать универсальным приемом формального описания ван-дер-ваальсовых характеристик производных химических молекул.

Описание формы однородных молекул

Процесс проявления структуры молекулы при ее взаимодействии с адсорбентом известен по факту адсорбционного хроматографического разделения молекул с различной структурой. В основе вывода выражения для стерического фактора жесткой ломаной в [4] лежит тот факт, что корреляции движения атомов экспоненциально убывают с длиной цепи, связывающей атомы [8]. Набор корреляций для каждого атома можно представить в виде вектора, компоненты которого – функция от длины цепочек связей (или маршрутов) между этим атомом и каждым из остальных атомов молекулы. Для всей молекулы набор таких векторов-строк образует матрицу – функцию от матрицы длин маршрутов между атомами. Очевидно свойства последней (точнее, составленный на ее основе вектор длин межатомных маршрутов) и определяют возможности адсорбционного проявления структуры молекулы.

Для того чтобы описать молекулярные структуры, содержащие циклы, представим их в виде ориентированных графов. Каждое ребро такого графа имеет внешний обвод (например, слева) по ходу движения. Завершается обход графа в исходной вершине после прохождения всех ребер. Маршруты между вершинами не должны проводиться против стрелок и содержать циклы. Производится подсчет разных маршрутов единичной, двойной и т.д. длины и составляется вектор \mathbf{b} , содержащий в качестве первой компоненты (b_1) число единичных маршрутов, второй – маршрутов двойной длины и т.д.

Очевидно, что для такой методики “оцифровки” графа нумерация вершин не имеет значения. Для молекулы 3-этилпентана, например, имеем: $\{b_k\} = \{12, 12, 12, 6, 0, 0\}$. Обратим внимание на то, что среди чисел $\{b_k\}$ для разветвленной молекулы обязательно есть нули. Их число s_0 (в примере $s_0 = 2$) равно количеству звеньев, перенесенных из цепи линейного изомера в ответвления. Методика определения вектора $\mathbf{b} \equiv \{b_k\}$ позволяет однозначно описывать не только разветвленные структуры, но и графы, содержащие простые

циклы. Например, вектор $\{b_k\}$ для молекулы 1-этил-2-метил-циклопропана равен $\{9, 9, 7, 4, 1\}$.

Связь вектора маршрутов однородной молекулы с ее адсорбцией

Взяв большую выборку столкновений с адсорбентом молекулы, состоящей из n атомов, получим $n - 1$ групп, различающихся корреляцией последовательно сталкивающихся с адсорбентом атомов: первая группа – для межатомного маршрута длиной в одну связь, вторая – в две связи, ..., k -я – в k связей ($1 \leq k \leq n - 1$). Очевидное следствие вытекает из постулата формы:

Если все атомы принадлежат выпуклой поверхности молекулы, то частота встречи k -й группы пропорциональна компоненте b_k вектора длин межатомных маршрутов. Имеет место теорема: Сумма компонент вектора \mathbf{b} для односвязных циклических графов, как и для ациклических графов, равна

$$\sum_k b_k = n(n - 1). \quad (1)$$

Связность ориентированного графа, определяемого данной выше методикой, нарушается при отсутствии возможности обхода всех вершин графа с возвратом в исходную вершину. Односвязным является граф, связность которого нарушается при удалении любого ребра.

Доказательство (1) следует из возможности однозначного представления множества маршрутов между вершинами графа матрицей–турниром. Число ненулевых элементов матрицы $n \times n$ с нулевой диагональю как раз и составляет сумму, данную слева в соотношении (1). Для многосвязных графов – структур со смежными циклами – также существует алгоритм (здесь мы его не даем), позволяющий описать топологию графа вектором маршрутов с соблюдением соотношения (1).

Таким образом, согласно сделанным выше утверждениям для молекулярных структур, представимых односвязными графами, вероятность того, что между двумя последовательно сталкивающимися с адсорбентом атомами длина маршрута составляет k связей, равна $b_k/n(n - 1)$ (назовем эту вероятность кратко “парной” вероятностью).

Количество информации о структуре молекул, отображаемое вектором длин межатомных маршрутов, коррелирует с адсорбционными свойствами молекул. Так, если последовательно сталкивающиеся с адсорбентом атомы молекулы связаны коротким маршрутом, то отталкивающий импульс, приобретаемый первым из них, в среднем меньше, чем в случае длинного маршрута между ними. Следовательно, случаи последовательного столкновения с адсорбентом атомов, связанных короткими маршрутами, соответству-

ют большей адсорбции, чем случаи с длинными межатомными маршрутами. Этот вывод имеет количественное выражение:

$$\ln F = \frac{\sum_{k=1}^{n-1} \ln k! - \ln \Gamma(b_k/2 + 1)}{n + 2} + \frac{(s_0 - n + 2) \ln 2}{4}, \quad (2)$$

где F – стерический фактор – параметр, которому обратно пропорциональна величина адсорбции, n – число атомов в молекуле, $\Gamma(x)$ – гамма-функция Эйлера; s_0 – число нулевых компонент вектора $\{b_k\}$. Менее точный вариант формулы (2), пригодный для $4 < n < 20$ (ошибка около 1%), выведен и проверен в [7] для линейных и разветвленных алканов, а в [6] – для циклических молекул.

Описание формы неоднородных молекул

В общем случае вектор \mathbf{b} графа, описывающего неоднородную по связям молекулу, например, молекулу непредельного углеводорода, может быть представлен как сумма вектора \mathbf{p} однородной по связям молекулы, у которой вместо кратных связей – простые, и добавочного вектора \mathbf{o} – характеристики кратных связей. Сумма компонент вектора \mathbf{b} равна аналогичной сумме для вектора \mathbf{p} , так как единственной причиной нарушения равенства (1) являются смежные циклы, которые в операции (виртуальной) замены кратных связей простыми не претерпевают изменений. Отсюда следует, что сумма компонент добавочного вектора должна равняться 0.

Первая компонента вектора \mathbf{o} равна 0, так как полное число ребер графа при замене кратной связи на простую не меняется. Атомы при кратной связи притягиваются к адсорбенту сильнее других, что сказывается на распределении парной вероятности столкновений с адсорбентом: так, если столкновения пары атомов сопровождаются сближением кратной связи с адсорбентом, то вероятность растет, и наоборот – снижается при последовательности столкновений, при которой кратная связь удаляется. Для большинства ситуаций сближение и удаление кратной связи взаимно компенсируются (это становится очевидным, если учесть симметрию последовательных столкновений по отношению к обращению знака времени).

Рассмотрим в случае линейных молекул маршрут максимальной длины для *цис*-изомера непредельного углеводорода. При обходе соответствующего графа найдем, что такой маршрут имеет два варианта: в первом он проходит по вогнутой стороне, а во втором – по выпуклой стороне молекулы. Существование двойной связи где-то в середине молекулы приводит к практической неосуществимости подхода молекулы вогнутой стороной к поверхности адсорбента, то есть вместо двух возможных маршрутов реализуется только

один (последняя компонента его добавочного вектора $o_{n-1} = -1$).

Для *транс*-изомера найдем, напротив, что оба варианта максимального маршрута равновероятны ($o_{n-1} = 0$). Наличие положительных компонент в векторе \mathbf{o} обусловлено повышенной вероятностью контакта с адсорбентом для атомов двойных связей. Эта причина не связана с какой-либо конформацией молекулы, а потому существенна не только для *цис*-изомеров (например, чтобы скомпенсировать отрицательные компоненты), но и для описания *транс*-изомеров. Далее заметим, что участок молекулы, содержащий цепь из $n-m-1$ простых связей и двойную связь, находящуюся в m -положении ($m \leq n/2$), одинаков для *цис*- и *транс*-конформеров. Поэтому $(n-m)$ -е компоненты векторов \mathbf{o} (т.е. m -е компоненты справа) у них одинаковы.

Числа маршрутов длиной менее $n-m-1$ связей, полученные по методике для однородных графов, правильно отражают распределение парных вероятностей, так как здесь последовательность столкновений, при которой кратная связь удаляется от адсорбента, полностью нейтрализуется обратной последовательностью. Это означает, что первые $n-m-2$ компонента вектора \mathbf{o} равны нулю.

Вектор \mathbf{o} вносит локальное искажение в вектор \mathbf{p} для однородной молекулы. Характеристикой мощности такого искажения служит сумма модулей компонент вектора \mathbf{o} (обозначим ее как o). Эта величина тем меньше, чем больше значение m . Действительно, из-за экспоненциального характера затухания корреляций между атомами в зависимости от длины соединяющей их цепочки связей неоднородность графа тем слабее сказывается на стерическом факторе (который равен среднему косинусу угла между концевыми связями молекулы [4]), чем дальше кратная связь от концов молекулы. В соответствии с персистентной длиной, найденной в [4, 5], корреляция в алкильной цепи убывает вдвое на длине в четыре связи. Отсюда следует, что величина o минимальна для $m \geq 4$ и растет при росте величины $4 - m$ ($2 \leq m \leq 4$). Предположим, что скорость роста o минимальна – с шагом 1, при этом имеем:

m	4	3	2
o	0, 1	2	3, 4

Величины, разделенные запятой, относятся к *транс*- и *цис*-изомерам. Из-за различия векторов \mathbf{o} для этих конформаций в последней компоненте величина o обычно больше для *цис*-изомера. Согласно сказанному выше, $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0\}$ для *транс*-алкенов-4 и $\{0, \dots, 0, 1, -1\}$ – для *цис*-алкенов-4. Для алкенов-3 *цис*-конформации соответствует вектор $\mathbf{o} = \{0, \dots, 2, 2, -1, -1\}$, а так как m -е с конца компоненты этого вектора для обеих конформаций одинаковы, то *транс*-алкенам-3 отвечает $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 2, -2, 0\}$; для алкенов-2 найдем, что *транс*-конформации соответствует $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 3,$

$-3, 0$ }, а *цис*-конформации – вектор $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 4, -3, -1\}$. Как легко заметить, добавочные векторы одинаковых изомеров молекул разной длины имеют одинаковый набор ненулевых компонент – своего рода “слово”, характеризующее изомер.

Существует ряд правил, одновременное выполнение которых определяет вид добавочного вектора для кратной связи: сумма компонент равна 0, первые $n-m-2$ компонент равны 0, последняя компонента для *цис*-(*транс*-) изомера равна -1 (0), m -я компонента с конца одна и та же для обоих изомеров, полусумма модулей компонент растет с шагом 1 с ростом величины $4-m$. Для короткой молекулы бутена-2 эти правила вступают в противоречие друг с другом, поэтому для бутенов метод добавочного вектора не работает.

При составлении вектора \mathbf{o} для алкинов можно исходить из приблизительного соответствия конформации с тройной связью конформации с двумя последовательными (кумулярованными) двойными связями, находящимися в равной мере в *цис*- и в *транс*-конформации. В частности, для алкинов-1 получим близкое по форме представление в виде молекулы с кумулированными двойными связями в положениях 1 и 2. Последняя вносит неоднородность, соответствующую смеси равных долей *транс*- и *цис*-конформаций при $m = 2$.

В этом случае добавочный вектор молекулы найдем как среднее векторов \mathbf{o} для *цис*- и *транс*-алкенов-2. Такое же усреднение справедливо для вектора \mathbf{o} алкинов- m при $m > 1$, но так как в качестве парной связи по отношению к тройной могут быть взяты как предыдущая, так и последующая простые связи (эта неопределенность соответствует появлению делокализованных π -электронов), то центр неоднородности молекулы соответствует m -й связи. Таким образом, для алкинов-1 и -2 получим одинаковые добавочные векторы: $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 3.5, -3, 0.5\}$; для алкинов-3 – $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 2, -1.5, -0.5\}$; для алкинов-4 – $\mathbf{o} = \{0, \dots, 0, 0.5, -0.5\}$. При описании разветвленных молекул, содержащих кратные связи, вектор \mathbf{o} определяется наиболее длинным линейным радикалом с такой связью.

При описании стерического фактора циклов было показано [5, 6], что они эквивалентны линейным структурам приблизительно с вдвое меньшим числом ребер. Поэтому для малых цикленов вплоть до циклооктана геометрическая изомерия, связанная с двойной связью, отсутствует, и их добавочные векторы равны нулю. Циклонону соответствует пентен-2 с характерными для него “словами” добавочных векторов. Циклоундецену соответствуют одновременно гексен-2 и гексен-3, поэтому их “слова” усредняются (отдельно для *цис*- и для *транс*-изомеров) и т.п.

Присутствие в органических молекулах гетероатомов – атомов кислорода, азота и т.п. также можно учесть с помощью развитого здесь метода. Сначала рассматриваемый жесткий фрагмент

должен быть представлен как однородный граф и для него определяется вектор \mathbf{o} . Затем с учетом расположения гетероатома и создаваемых с его участием конформаций, определяется вектор \mathbf{o} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты проводили по формулам:

$$I = 100 \left(a + \frac{\ln(K/K_a)}{\ln(K_{a+1}/K_a)} \right), \quad (3)$$

$$K = A \rho \exp X / X^{1/2}, \quad (4)$$

$$X = -\Delta u / RT = -(U + T\Delta C) / RT, \quad (5)$$

$$U = QU_0, \quad (6)$$

$$\Delta C = \frac{R}{2}(Q - q), \quad (7)$$

$$q = 2 \left[1 - \exp \left(-\frac{(2n - b_1)^2}{2\pi} \right) \right] \times \left[1 + \frac{1}{1 + \exp(c_2 - 2n + (4/3)b_1)} \right] \quad (8)$$

$$\rho = 1/2 + (\pi Q)^{1/2} / (2F), \quad (9)$$

где K – константа Генри адсорбции изучаемой молекулы; a – индекс n -алкана, содержащего a атомов углерода; I – индекс Ковача молекулы, значение константы Генри которой попадает в интервал между реперными константами $K_a \leq K \leq K_{a+1}$; $A = d(2\pi/gh)^{1/2}$, g , h – показатели степеней потенциала Леннард-Джонса (6, 12), d – ван-дер-ваальсов диаметр атомов адсорбента; для углеродных (углеводородных) адсорбентов $d = 0.336$ нм, $A = 1.00 \times 10^{-4}$ мкм; R – газовая постоянная; T – температура; Δu – изменение молярной внутренней энергии при адсорбции; U – потенциальная энергия моля адсорбата в точке равновесия; ΔC – изменение молярной теплоемкости при постоянном объеме при адсорбции [2]; U_0 – молярная потенциальная энергия системы, выбранной в качестве стандартной (для равновесного взаимодействия атома $C(sp^3)$ с поверхностью графита значение $U_0/R = -877$ К, а для взаимодействия с поверхностью сквалана и многих других углеводородных адсорбентов – ~ -670 К); Q – характеристика межмолекулярного взаимодействия – обобщенный заряд молекулы [2, 3]; q – число поступательных и вращательных степеней свободы движения молекулы, запрещенных в адсорбированном состоянии (за исключением движения перпендикулярно адсорбенту, ограничение которого учтено в первом члене формулы (7) [2, 6]); краткое название q – “показатель несвободы”; $c_2 = 4$ для циклоалканов и циклоолефинов и $16/3$ для аренов; ρ – безразмерное равновесное расстояние между адсор-

Результаты расчетов в сравнении с опытными данными [9] по индексам Ковача I – расчет, II – опыт для адсорбции непредельных углеводородов на сквалане

Молекула	$p; o (o \neq 0)$	$b = p + o$	T, K	I	II
Пентен-1		8, 6, 4, 2	323	481	481
Пентен-2-цис	8, 6, 4, 2; 0, 4, -3, -1	8, 10, 1, 1	323	503	505
Пентен-2-транс	8, 6, 4, 2; 0, 3 -3, 0	8, 9, 1, 2	323	495	499
Гексен-1		10, 8, 6, 4, 2	323	582	582
Гексен-2-цис	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 4, -3, -1	10, 8, 10, 1, 1	323	602	603
Гексен-2-транс	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 3, -3, 0	10, 8, 9, 1, 2	323	595	597
Гексен-3-цис	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 2, -1, -1	10, 8, 8, 3, 1	323	590	592
Гексен-3-транс	10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 2, -2, 0	10, 8, 8, 2, 2	323	589	592
2-Метил-пентен-1		10, 10, 6, 4, 0	323	584	580
3-Метил-пентен-1*		10, 10, 6, 4, 0	323	554	551
2-Метил-2	10, 10, 6, 4, 0; 0, 3, -3, 0, 0-0, 4, -3, -1, 0	10, 13, 5, 3, 3, 5, 0	323	599	598
Гептен-1		12, 10, 8, 6, 4, 2	323	683	682
Гептен-2-цис	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 4, -3, -1	12, 10, 8, 10, 1, 1	323	702	702
Гептен-2-транс	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 3, -3, 0	12, 10, 8, 9, 1, 2	323	695	699
Гептен-3-цис	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 2, -1, -1	12, 10, 8, 8, 3, 1	323	691	691
Гептен-3-транс	12, 10, 8, 6, 4, 2; 0, 0, 0, 2, -2, 0	12, 10, 8, 8, 2, 2	323	689	687
2-Метил-гексен-2	12, 12, 8, 6, 4, 0; 0, 0, 3, -3, 0-0, 0, 4, -3, -1, 0	12, 12, 11, 5, 3, 3, 5, 0	323	696	692
3-Метил-гексен-2-цис	12, 12, 8, 6, 4, 0; 0, 0, 4, -3, -1, 0	12, 12, 12, 3, 3, 0	323	699	700
3-Метилгексен-2-транс	12, 12, 8, 6, 4, 0; 0, 0, 3, -3, 0, 0	12, 12, 11, 3, 4, 0	323	694	693
Пентадиен-1,4		8, 6, 4, 2	323	465	462
Пентадиен**-1,3-цис	8, 6, 4, 2; 0, 4, -3, -1	8, 10, 1, 1	323	524	524
Пентадиен**-1,3-транс	8, 6, 4, 2; 0, 3, -3, -0	8, 9, 1, 2	323	517	515
Гексадиен-1,5		10, 8, 6, 4, 2	323	566	562
Циклопентен		5, 5, 5, 5	323	544	548
1-Метил-циклопентен		7, 7, 7, 7, 2	323	642	645
1-Этил-циклопентен		9, 9, 9, 9, 4, 2	323	741	747
3-Этил*-циклопентен		9, 9, 9, 9, 4, 2	323	711	714
1,2-Диметил-циклопентен		9, 9, 10, 9, 4, 1	323	747	743
Циклогесен		6, 6, 6, 6, 6	323	661	673
1-Метил-циклогесен		8, 8, 8, 8, 8, 2	323	756	763
Циклогептен		7, 7, 7, 7, 7, 7	353	786	785
Циклооктен		8, 8, 8, 8, 8, 8, 8	353	896	895
Циклононен-цис	9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9; 0, 0, 0, 0, 0, 4, -3, 1	9, 9, 9, 9, 9, 13, 6, 8	373	1016	1029
Циклононен-транс	9, 9, 9, 9, 9, 9, 9, 9; 0, 0, 0, 0, 0, 3, -3, 0	9, 9, 9, 9, 9, 12, 6, 9	373	1014	1024
Циклоун-децен-цис	11, ..., 11; 0, ..., 0, 2.5, -2.5, 0	11, 11, 11, 11, 11, 11, 11, 14, 9, 10	393	1219	1223
Циклоун-децен-транс	11, ..., 11; 0, ..., 0, 2.5, -2.5, 0	11, 11, 11, 11, 11, 11, 11, 13.5, 8.5, 11	393	1218	1214
Бензол**		6, 6, 6, 6, 6	373	658	650
Толуол**		8, 8, 8, 8, 8, 2	373	761	759
1,3,5-Три**-метилбензол		12, 12, 12, 15, 12, 9, 0, 0	373	974	968

* $s_1/\pi_d = 1/0$, ** $s_1/\pi_d = 0/1$, в остальных случаях $s_1/\pi_d = 0/0$.

бирванной молекулой и плоскостью атомов адсорбента; F – стерический фактор молекулы (2).

Расчет обобщенного заряда адсорбата общего типа – нежесткой молекулы с делокализованными π -электронами (ДПЭ) производится по формуле

$$Q = \sum_k (V_k/4)^{3/4} + \left(\sum_k 1.41\pi_{dk}/4 \right)^{3/4}, \quad (10)$$

где k – индекс жесткого фрагмента молекулы (ниже рассматриваются только жесткие молекулы – в таких случаях суммирование по k не требуется); $\sum \pi_{dk}$ – число ДПЭ в молекуле, образующих жесткую группу. Электронный “объем” жесткого фрагмента определяется по формуле (индекс k опущен)

$$V = 2(n_1 - s_1) + 4.82(n_2 - s_2) + 7.64(n_3 - s_3) - 1.41\pi_d, \quad (11)$$

где n_1, n_2, n_3 – числа простых, двойных и тройных связей фрагмента, s_1, s_2, s_3 – числа заслоненных от адсорбента атомов, связанных с заслоняющими атомами простыми, двойными и тройными связями соответственно; π_d – число ДПЭ фрагмента, входящих в жесткую группу, оно связано с симметрией жесткого фрагмента. Число ДПЭ, образующих группу с жесткими связями, равно половине числа π -электронов всех атомов, путь от которых до оси симметрии, проложенный по связям, не равен 0 и содержит не более 1/2 простой связи. Числа заслоненных атомов (или удаленных связей) определяются из правил, сформулированных в [3, 5], в частности – расстояние заслоненного атома водорода адсорбированной молекулы от адсорбента должно превышать ван-дер-ваальсов диаметр атома углерода.

Процесс адсорбции рассчитывали для “идеально шероховатого” адсорбента. Идеально шероховатый адсорбент определен в [7] как адсорбент, который одинаково легко может соприкоснуться с любым атомом молекулы. Условием учета того или иного маршрута в (2) является возможность касания его концевыми атомами поверхности адсорбента, что в случае идеально шероховатого адсорбента выполняется для любого маршрута, учитываемого вектором \mathbf{b} . Такими адсорбентами в определенной степени являются жидкие неподвижные фазы, применяемые в газовой хроматографии (например, сквалан) – адсорбентами, поскольку процесс абсорбционного взаимодействия при ничтожно малых количествах сорбата можно рассматривать как адсорбцию молекул меньшего размера на сильно развитой поверхности, образованной более крупными молекулами жидкости.

В качестве данных для расчета подставлены числа атомов углерода (sp^3, sp^2, sp), число циклов в молекуле, вектор длин межатомных маршрутов, полученный как сумма \mathbf{p} - и \mathbf{o} -векторов, число

заслоненных атомов водорода, число делокализованных π -электронов, температура. Значения первых трех типов параметров (и связанное с ними число атомов водорода) без труда определяются по структурной формуле молекулы. Число заслоненных атомов водорода обычно равно числу метиновых атомов водорода при третичных углеродах или утроенному числу пар алкильных заместителей при четвертичных углеродах. По правилу определения числа ДПЭ для симметричных диенов с сопряженными связями с четным числом атомов получим 2 ДПЭ, для пентадиена-1,3 – 1 ДПЭ (ось симметрии проходит через центральный атом); для фенила – 1 ДПЭ. У бензола вблизи плоской поверхности сохраняется симметрия относительно оси, проходящей через середины противоположных связей; ей соответствует $\pi_d = 3$. Однако в неоднородном поле шероховатого адсорбента такая симметрия может исчезнуть. Более устойчива симметрия относительно оси, проходящей через атомы; ей соответствует $\pi_d = 1$.

В таблице рассмотрены молекулы непредельных углеводородов: линейных, разветвленных и циклических алкенов, диенов, аренов. Заметим, что экспериментальные данные для геометрических изомеров цикленов различаются сильнее, чем расчетные значения, что вероятно связано с недостаточностью аналогии цикла и линейной ломаной. Использован обширный экспериментальный материал из справочника [9] (для сквалана).

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (код проект 99-03-32771).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 1994. Т. 338. № 6. С. 39.
3. Долгоносов А.М. // Там же. 1998. Т. 358. № 3. С. 355.
4. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101.
5. Dolgonosov A.M. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102B. № 24. P. 471.
6. Долгоносов А.М. // Докл. АН. 2001. Т. 377. № 4. С. 488.
7. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1281.
8. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 344 с.
9. Богословский Ю.Н., Анваер Б.И., Вигдергауз М.С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. Углеводороды и кислородсодержащие соединения. Справочник. ГСССД. М.: Изд-во стандартов, 1978. 192 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.123.8

**АДСОРБЦИОННАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ ГЛЮКОАМИЛАЗЫ
НА АМФОТЕРНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАХ**

© 2001 г. И. В. Шкутина*, О. Ф. Стоянова*, В. Ф. Селеменев*, Г. А. Григорьева**

* Воронежский государственный университет

** Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 25.12.2000 г.

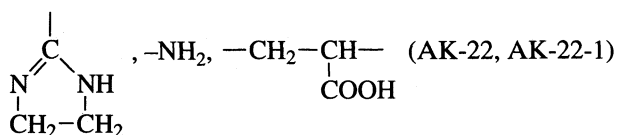
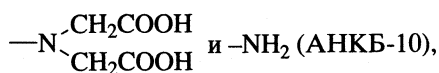
Рассмотрены некоторые закономерности адсорбционной иммобилизации глюкоамилазы на амфотерных ионитах гранульной и волокнистой структуры. Определена сорбционная способность ионообменников по отношению к глюкоамилазе в зависимости от ионной формы амфолита и концентрации фермента в растворе. Проведена идентификация функциональных групп, входящих в активный центр иммобилизованного фермента.

Адсорбционная иммобилизация глюкоамилазы – промышленно важного фермента гидролиза крахмала – обладает определенными преимуществами перед ковалентным присоединением к носителю или механическим включением в поры [1]. В результате адсорбции не происходит разрушения активного центра фермента при сохранении всех достоинств гетерогенного катализа [2]. Однако подбор носителя и отработка оптимальных условий иммобилизации в каждом конкретном случае – сложная самостоятельная задача. При иммобилизации ферментов путем адсорбции важным фактором является сродство фермента к матрице сорбента. Ранее нами было показано, что ионообменники хорошо зарекомендовали себя в качестве носителей для иммобилизации глюкоамилазы [3].

Для получения активного и высокостабильного гетерогенного биокатализатора в настоящей работе исследованы гранульные аминокарбоксильные иониты АНКБ-2, АНКБ-10, АНКБ-35, АНКБ-50 и волокнистые амфолиты АК-22 и АК-22-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиэлектролиты, используемые для иммобилизации глюкоамилазы, содержат в качестве функциональных следующие группы [4, 5]:



Перевод гранульных и волокнистых ионообменников в HCl-, HON- и NaOH-формы проводили согласно стандартным методикам. В работе был использован ферментный препарат глюкоамилазы *Aspergillus awamori*. Ферментативную активность нативной и иммобилизованной глюкоамилазы определяли глюкозооксидазным методом [6]. Сорбцию глюкоамилазы осуществляли в статических условиях при периодическом перемешивании при 18–20°C в течение 24 ч (время достижения равновесия определено ранее из кинетических опытов). Концентрацию ионов водорода поддерживали постоянной (рН 4.7). Содержание общего количества белка до и после адсорбции определяли по методу Лоури [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенного эксперимента представлены на рис. 1, 2. Полученные кривые сорбции глюкоамилазы имеют различные перегибы, что свидетельствует о сложности протекания процесса. Очевидно, что помимо взаимодействия сорбент–сорбат, результатом которого является формирование мономолекулярного слоя белка, дальнейшее нарастание количества сорбированного фермента происходит в ходе взаимодействия сорбат–сорбат.

Емкость волокнистых ионитов превышает емкость гранульных в среднем в 3 раза (рис. 2). Только при низких концентрациях глюкоамилазы (до 0.06 мг/мл) количество сорбированного фермента для HCl-формы ионообменников АНКБ-35 и

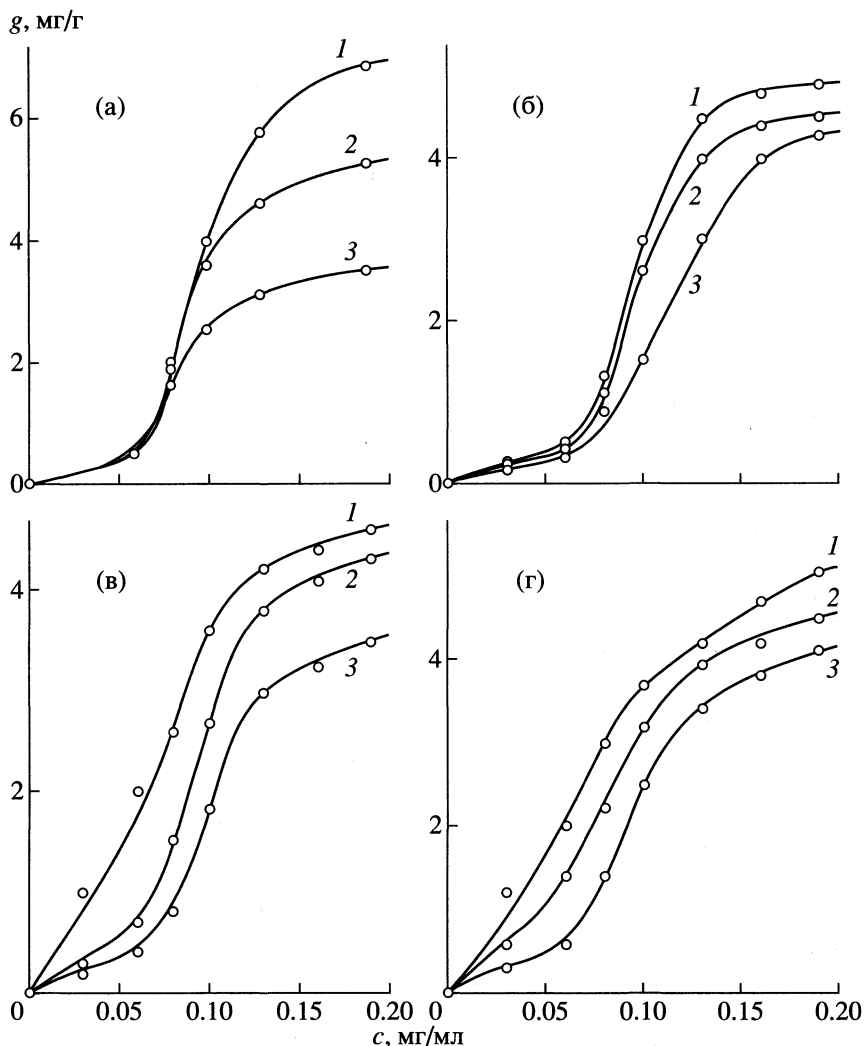


Рис. 1. Кривые сорбции глюкоамилазы на амфотерных ионообменниках гранульного типа: 1 – HCl-, 2 – NaOH-, 3 – NON-форма; а – АНКБ-2, б – АНКБ-10, в – АНКБ-35, г – АНКБ-50.

АНКБ-50 (1.95 и 2.00 мг/г) сопоставимо с этой же величиной для АК-22 и АК-22-1 (2.11 и 2.02 мг/г). Это связано, вероятно, с более легкой доступностью молекул фермента к сорбционным центрам волокон благодаря наличию транспортных пор диаметром 21–30 мкм. Процесс включения молекул фермента в поры носителя можно рассматривать как “улавливание” биомолекул. Ферменты, внедренные таким способом в матрицу носителя, защищены от действия микробов и макромолекулярных веществ, продуцируемых микробами. Биокатализаторы в виде волокон также более удобны для использования, что в ряде случаев делает их применение более предпочтительным, чем биокатализаторов в других формах [8].

Одновременно с опытами по определению сорбционной способности каждого ионообменника по отношению к глюкоамилазе контролировали активность свободного и иммобилизованного

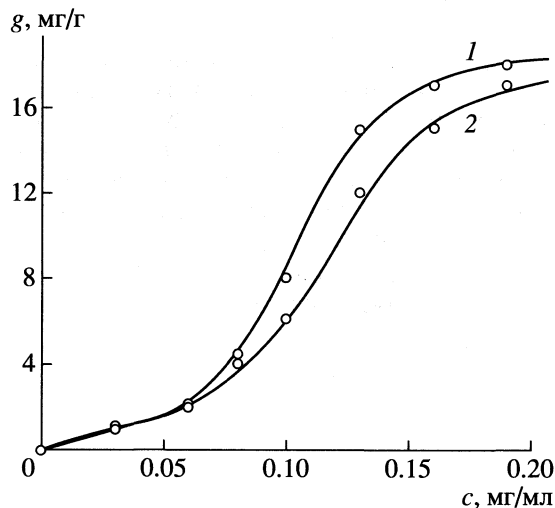


Рис. 2. Кривые сорбции глюкоамилазы на амфотерных ионообменниках волокнистого типа в HCl-форме: 1 – АК-22, 2 – АК-22-1.

Таблица 1. Относительная активность глюкоамилазы, иммобилизованной на амфотерных ионообменниках в различных ионных формах

Ионит	HCl	HOH	NaOH
АНКБ-2	0.79	0.40	0.58
АНКБ-10	0.54	0.41	0.49
АНКБ-35	0.67	0.42	0.53
АНКБ-50	0.67	0.44	0.55
АК-22	0.91	–	–
АК-22-1	0.38	–	–

Примечание. Относительная активность—отношение активности иммобилизованного фермента к активности исходного. Проведенные эксперименты показали, что для всех гранульных ионообменников типа АНКБ лучшими сорбционными характеристиками по отношению к глюкоамилазе обладает HCl-форма, поэтому при исследовании иммобилизации на волокнистых носителях мы ограничились только этой формой.

Таблица 2. Идентификация функциональных групп, входящих в активный центр глюкоамилазы

Глюкоамилаза	pK_1	pK_2	ΔH_1	ΔH_2
			кДж/моль	
Свободная	2.5	6.2	7.6	26.7
Иммобилизованная	3.0	6.4	6.4	32.2

биокатализатора. Максимальные значения общей активности представлены в табл. 1. С ростом содержания белка в препарате удельная (на единицу количества белка) активность монотонно падает. Такое понижение активности, наблюдаемое для многих ферментов, объясняется кооперативным эффектом сорбции, т.е. взаимным воздействием рядом расположенных на сорбенте молекул белка, что приводит к экранированию активного центра фермента [9].

Проведенный анализ зависимости максимальной скорости ферментативной реакции от pH субстрата для иммобилизованного фермента позволил получить информацию о тех группах иммобилизованного фермента, ионизационное состояние которых определяет процессы превращения субстрата в активном центре [10] (табл. 2).

Найденные нами значения pK для иммобилизованной глюкоамилазы соответствуют получен-

ным для карбоксильных групп аспарагиновой и глутаминовой кислот и имидазольной группы гистидина. Наличие этих групп в активном центре фермента подтверждается также рассчитанными по уравнению Вант-Гоффа значениями энергий ионизации [11]. Таким образом, определенные значения pK ионогенных групп и энергий ионизации дают основание считать, что в активный центр иммобилизованной глюкоамилазы входит система карбоксилат–имидазолий, так же как и для свободного фермента. Однако иммобилизация глюкоамилазы приводит к некоторому сдвигу pK в область больших значений, что и определяет снижение активности иммобилизованного фермента.

Предлагаемый нами способ иммобилизации не требует предварительной активации носителя, что делает его легко доступным, а иммобилизованный фермент сохраняет высокую активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халгаи Я. Биокатализаторы в органическом синтезе. М.: Мир, 1991. С. 206.
2. Иммобилизованные ферменты / Под ред. И.В. Березина, В.К. Антонова, К. Мартиника. М.: Изд-во МГУ, 1976. Т. 1. С. 296.
3. Стоянова О.Ф., Шкутина И.В., Селеменов В.Ф., Руадзе И.Д. // Тез. Междунар. конф. "Мембранные и сорбционные процессы". Краснодар, 2000. С. 128.
4. Смирнов Н.Н., Волжанский А.И., Константинов В.А. Расчет и моделирование ионообменных реакторов. Л.: Химия, 1984. С. 224.
5. Солдатов В.С., Сергеев Г.И., Марцинкевич Р.В., Покровская А.И. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 1. С. 46.
6. Lloyd J.B., Whelan W.J. // Anal. Biochem. 1969. V. 30. № 5. P. 470.
7. Lowry O.M., Rosenbrough N.J., Lewis F. // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. № 1. P. 265.
8. Вирник А.Д., Кильдеева Н.Р., Красовская С.Б. и др. // Биотехнология. 1987. Т. 3. № 5. С. 602.
9. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э. Карбоксильные катиониты в биологии. М.: Наука, 1979. С. 286.
10. Келети Т. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1990. С. 350.
11. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. М.: Мир, 1982. С. 815.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 514.1:547.5

НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ ФЕНИЛАЛАНИНА
НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ

© 2001 г. О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, Л. В. Кузнецова, В. Ю. Хохлов

Воронежский государственный университет

E-mail: Vlad@anch.vsu.ru

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

На основе анализа характеристик адсорбтива, сорбента и ряда экспериментальных данных предложен механизм необменного поглощения фенилаланина низкоосновными анионитами АН-221, АН-251, АН-31 в СI-форме, учитывающий электростатическое взаимодействие функциональных групп сорбента с биполярными ионами фенилаланина, образование и рост ассоциатов аминокислоты на поверхности сорбентов и конкуренцию процессов ассоциации на поверхности ионитов и в растворе.

Необменное поглощение аминокислот ионообменниками чаще всего изучалось как процесс, сопровождающий ионный обмен, т.е. как сверхэквивалентная сорбция [1–3]. Исследований необменного поглощения цвиттер-литов на ионитах в минеральной ионной форме в отсутствие ионного обмена практически нет. Поэтому для полного описания равновесий в системе ионит – раствор аминокислоты необходимо изучение необменного поглощения аминокислот ионитами в различных условиях.

Необменная сорбция аминокислот высокоосновными анионитами в минеральной форме в отсутствие ионного обмена возможна в том случае, когда аминокислоты выступают в виде коионокатионов. Для этого раствор должен иметь кислую среду ($\text{pH} < \text{pI}$), а следовательно, необходимо присутствие минеральной кислоты, что осложняет необменное поглощение аминокислот. Кроме того, в фазе высокоосновного анионита присутствуют функциональные группы – сильный фиксированный электролит, наличие которого противодействует поглощению электролитов из внешнего раствора [4].

Система низкоосновный анионообменник – раствор аминокислоты характерна тем, что необменное поглощение аминокислот в этом случае возможно из водного раствора, без присутствия дополнительных электролитов, когда аминокислоты существуют в виде цвиттер-ионов. Кроме того, функциональные группы сорбента диссоциируют слабо, т.е. действие фиксированного электролита фазы сорбента на необменное поглощение аминокислот выражено слабее, чем в случае высокоосновных анионитов.

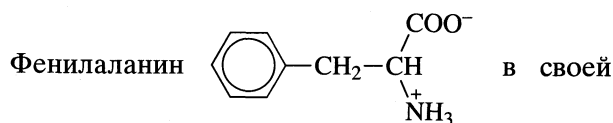
Исследование закономерностей необменного поглощения аминокислот низкоосновными анионитами позволяет расширить область изучения ионообменных систем с участием аминокислот и предложить наиболее простые, экологически и

экономически более выгодные (без присутствия дополнительных электролитов) способы разделения аминокислот. Поэтому цель работы – исследование необменного поглощения простейшей ароматической аминокислоты – фенилаланина низкоосновными анионитами АН-221, АН-251, АН-31 в СI-форме.

Сорбцию фенилаланина проводили в динамических условиях: через серию навесок (1 г воздушно-сухой смолы в СI-форме) пропускали водный раствор аминокислоты с концентрациями от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л со скоростью 2 мл/мин до выравнивания концентраций на входе и выходе из колонки. Значение pH раствора соответствовало изоэлектрической точке фенилаланина (5.91). Анализ растворов на содержание аминокислоты проводили спектрофотометрически при $\lambda = 257$ нм [5], хлориды определяли аргентометрически [6], содержание воды в сорбенте – гравиметрически [7].

Взаимодействие веществ с ионообменниками зависит, в первую очередь, от природы адсорбтива и сорбента. Поглощение фенилаланина различными сорбентами из водных растворов исследовалось рядом авторов [2, 8], но сорбционные процессы изучались в области низких концентраций – до десятка миллимолей. В данной работе необменная сорбция фенилаланина проводилась из растворов с концентрацией, сопоставимой с растворимостью аминокислоты (0.182 моль/л).

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРОВ
ФЕНИЛАЛАНИНА ПРИ ВЫСОКИХ
КОНЦЕНТРАЦИЯХ



структуре имеет ароматический радикал и две функциональные группы – карбоксильную и ами-

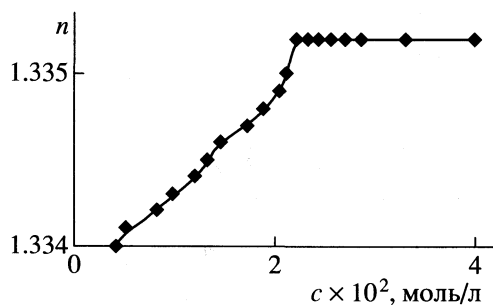


Рис. 1. Зависимость показателя преломления раствора от концентрации фенилаланина.

ногруппу, расположенные таким образом, что молекулу можно разделить на гидрофобную и гидрофильную структуры, т.е. фенилаланин по своей природе является дифильным. Двойственность в строении аминокислоты проявляется в двойственности ее свойств. Известны способность фенилаланина к гидрофобным взаимодействиям между радикалами двух молекул и взаимодействие той же природы с матрицей стирол–дивинилбензолных смол [2, 8], а также образование слоистых структур в твердом состоянии за счет образования водородных связей между функциональными группами [9].

Среди органических соединений выделяют вещества, которые вследствие дифильного строения молекул могут находиться в растворе в молекулярном (ионном) состоянии либо образовывать ассоциаты, достигающие субколлоидных размеров, – так называемые мицеллы, причем иногда в понятие мицеллы включают также небольшие агрегаты и даже димеры [10]. Таким образом, фенилаланин, в силу дифильности молекулы, можно отнести к классу мицеллообразующих веществ и предполагать, что в области низких концентраций эта аминокислота в растворе существует в виде неассоциированных молекул, при высоких концентрациях образуются мицеллы – крупные устойчивые ассоциаты, следовательно, свойства

этих растворов будут существенно отличаться. Необходимо отметить, что образование ассоциатов (мицелл) – процесс, конкурирующий с другими процессами (адсорбции или связывания), в которых участвуют мономеры [10].

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) определяется как концентрация, при которой в растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), при этом резко изменяется ряд свойств раствора. Исследование концентрационной зависимости поверхностного натяжения и показателя преломления раствора [11, 12] позволило определить ККМ фенилаланина (рис. 1). Она составила 2.22×10^{-2} моль/л. Ниже этой концентрации фенилаланин существует в растворе в виде отдельных цвиттер-ионов (свойства раствора плавно меняются), а выше – в виде устойчивых ассоциатов и отдельных цвиттер-ионов (свойства раствора практически не меняются).

Таким образом, фенилаланин является мицеллообразующим веществом, и при рассмотрении его сорбции анионитами необходимо учитывать взаимодействие молекул и устойчивых ассоциатов с фазой сорбента, а также конкуренцию процессов ассоциации на поверхности сорбента и в растворе.

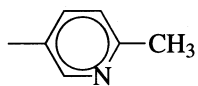
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТА НА НЕОБМЕННУЮ СОРБЦИЮ ФЕНИЛАЛАНИНА

Исследуемые низкоосновные аниониты способны обменивать ионы только в кислой среде, а аминокислоты в водном растворе находятся в виде цвиттер-ионов. В этих условиях ионный обмен сводится к минимуму, и протекает необменное поглощение аминокислот. Наибольшее поглощение наблюдается на анионите АН-221, наименьшее – на анионите АН-31, а на АН-251 имеет промежуточное значение. Таким образом, по сорбционной способности сорбенты можно выстроить в ряд: АН-31 < АН-251 < АН-221. Это связано со строением сорбентов.

Известно [4], что наибольшему необменному поглощению способствуют малая емкость, меньшая сила функциональных групп, малая сшивка сорбента (большая способность образовывать внутренний раствор) и сходство в строении сорбата и сорбента. Характеристики используемых сорбентов приведены в таблице.

Макропористый стирол-дивинилбензолный анионит АН-221 имеет два типа функциональных групп – первичные и вторичные амины. Анионит АН-251 является макропористым стирол-дивинилбензолным сорбентом, содержащим в качестве фиксированного иона азот пиридинового кольца в мета-положении. Анионит АН-31, полу-

Некоторые характеристики используемых анионитов

Анионит	Активная группа	E	m	pK
АН-221	$-\text{NH}_2$ $=\text{NH}$	5.1	0.563	8.40 6.30
АН-251		6.8	1.103	4.77
АН-31	$=\text{NH}$ $\equiv\text{N}$	9.5	1.170	6.52 2.61

Обозначения: E – обменная емкость, мг-экв/г; m – содержание H_2O , г/г смолы.

чаемый поликонденсацией полиаминов и эпихлоргидрина, в качестве ионогенных групп содержит вторичные и третичные амины. Таким образом, основность ионогенных групп сорбента наименьшая в АН-221, наибольшая в АН-31 и промежуточная в АН-251 [13, 14].

Важную роль во всех сорбционных процессах играет растворитель – его количество и состояние в сорбенте, изменение состояния в процессе сорбции и перераспределение между фазами [1, 4]. Экспериментально установлено, что содержание воды в фазе сорбента увеличивается в ряду: АН-221, АН-251, АН-31. Однако необходимо отметить, что вода в сорбенте находится в различном состоянии: прочносвязанная часть воды составляет гидратные оболочки функциональных групп и не участвует в растворении сорбированных веществ, вторая часть – свободная вода, которая образует внутренний раствор [4]. Чем сильнее диссоциирована функциональная группа, тем сильнее гидратирована. Следовательно, исходя из количества воды в сорбентах и силы их функциональных групп, по способности образовывать “внутренний” раствор аниониты располагаются в ряд АН-31 < АН-251 < АН-221.

Значительное влияние на процесс сорбции оказывают силы дополнительного взаимодействия между сорбатом и сорбентом. Особенно сильное сродство и сильную адсорбцию следует ожидать, если растворенное вещество и структурные составляющие матрицы подобны друг другу, поэтому стирол-дивинилбензолные сорбенты сильнее сорбируют ароматические соединения, чем алифатические с той же молекулярной массой [4]. Следовательно, в рассматриваемых системах ароматическая аминокислота фенилаланин лучше сорбируется анионитами АН-251, АН-221 со стирол-дивинилбензольной матрицей. Таким образом, совокупность свойств анионитов обуславливает полученный сорбционный ряд: АН-31, АН-251, АН-221, в котором необменная сорбция фенилаланина увеличивается.

Анализ характеристик рассматриваемых анионитов показывает, что возможно значительное поглощение фенилаланина, однако, экспериментально установлено, что сорбция мала. Вероятно, это связано с механизмом поглощения фенилаланина рассматриваемыми сорбентами. Можно предположить, что фенилаланин по ряду причин, основная из которых мицеллообразование, не проникает в глубь зерна ионита, и сорбция протекает в приповерхностных слоях сорбента. Поэтому для рассмотрения механизма поглощения можно привлечь представления об адсорбции [15–17].

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ФЕНИЛАЛАНИНА НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ

Наиболее предпочтительный подход для выявления механизма сорбции – исследование изотерм [17]. Важными характеристиками, влияющими на ход сорбционного процесса, являются природа взаимодействия между сорбатом и сорбентом, ориентация молекул к сорбирующей поверхности, природа растворителя, его адсорбция и взаимодействие с сорбатом и сорбентом, как следствие – тип адсорбции (моно- или многослойный) и форма изотермы (наличие перегибов, плато, экстремумов).

Полученные изотермы сорбции (рис. 2) вогнуты на начальном участке, далее следует точка перегиба, что придает изотерме S-образную форму. Кроме того, все кривые имеют максимум. Такого типа изотермы получают при адсорбции соединений, которые находятся в растворе в виде ассоциатов (мицеллы ПАВ, агрегаты красителей) [11, 18].

Как показано выше, фенилаланин при низких концентрациях существует в растворе в виде биполярного иона, при высоких концентрациях – в виде устойчивых ассоциатов и способен образовывать их на поверхности сорбента. На основании этого предлагается следующий механизм необменной сорбции фенилаланина низкоосновными анионитами.

В области низких концентраций (до 10^{-2} моль/л), вероятно, протекает сорбция отдельных цвиттер-ионов фенилаланина за счет электростатического взаимодействия с функциональными группами сорбента как на поверхности сорбента, так и в приповерхностном слое за счет проникновения в поры. Биполярные ионы фенилаланина ориентируются положительно заряженной NH_3 -группой к противоионам Cl^- с образованием ионных пар цвиттер-ион – противоион. При ориентации фенилаланина отрицательно заряженной карбоксиль-

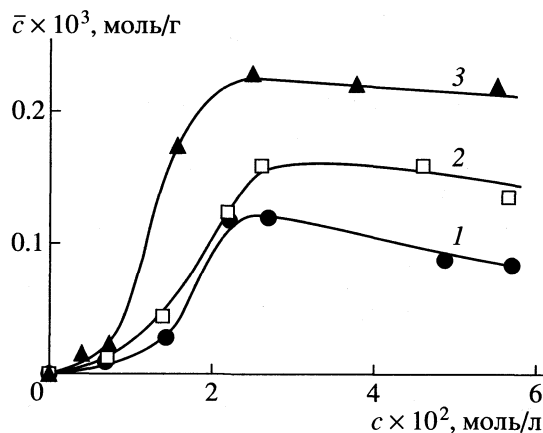


Рис. 2. Изотермы сорбции фенилаланина на анионитах АН-31 (1), АН-251 (2) и АН-221 (3).

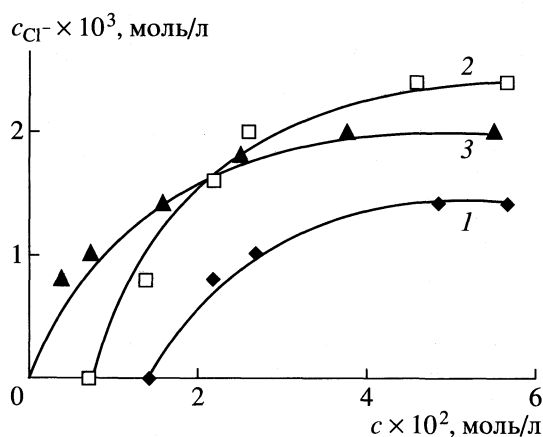


Рис. 3. Содержание хлорид-ионов в равновесных растворах в зависимости от концентрации; 1–3 – см. рис. 2.

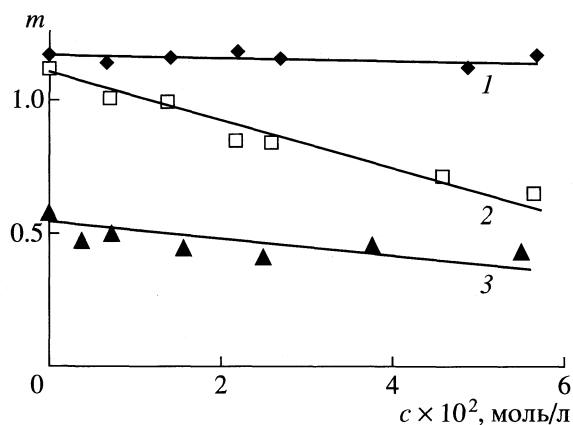


Рис. 4. Изменение содержания воды (m , г/г смолы) в сорбенте в процессе сорбции; 1–3 – см. рис. 2.

ной группой к функциональной группе сорбента возможны вытеснение ионов Cl^- и образование связи функциональная группа сорбента – цвиттер-ион фенилаланина. Следует отметить, что эти взаимодействия протекают с участием воды [2].

Повышение концентрации до ККМ фенилаланина (22.2 ммоль/л) приводит к резкому увеличению количества сорбированных молекул за счет взаимодействия радикала фенилаланина с матрицей смолы и взаимного притяжения радикалов аминокислоты, т.е. ассоциации в адсорбционном слое. Таким образом, поверхность сорбентов модифицируется, становится энергетически более однородной и гидрофобной, так как функциональные группы ионитов экранируются сорбированными молекулами.

В [15, 16] отмечается, что максимум на изотермах наблюдается в области ККМ. Это характерно и для рассматриваемых систем. Излом изотерм сорбции для всех сорбентов в одной области концентраций косвенно подтверждает величину ККМ. При дальнейшем увеличении концентрации раствора наличие ассоциатов фенилаланина приводит к невозможности их сорбции на поверхности сорбента и проникновения внутрь зерна по порам. Уменьшение количества сорбированного фенилаланина, т.е. появление максимума на изотерме, возможно вследствие конкуренции процессов ассоциации аминокислоты на поверхности ионита и в равновесном растворе [10, 15]. Причем, большая ассоциация в растворе, чем на поверхности сорбента наиболее ярко выражена для АН-31 (наибольшее уменьшение количества сорбированного фенилаланина). Это связано с тем, что матрица АН-31 не имеет стирол-дивинилбензольную структуру, как в АН-221 и АН-251.

Как показал анализ растворов аминокислот после сорбции на содержание противоионов (Cl^-) (рис. 3), общее количество вытесненных проти-

воионов составляет десятые процента от емкости смолы, следовательно, вклад ионообменного закрепления аминокислот минимален, что доказывает протекание необменной сорбции. При детальном рассмотрении количества вытесненных ионов Cl^- необходимо отметить, что при высоких концентрациях внешнего раствора накопления фенилаланина в сорбенте не происходит, но наблюдается малое вытеснение хлорид-ионов. Это связано с тем, что протекает частичный гидролиз Cl^- -формы анионитов. Следует отметить, что несмотря на большее количество сорбированной аминокислоты на анионите АН-221, количество вытесненных противоионов выше для анионита АН-251, вероятно, благодаря значительному притяжению ароматических колец фенилаланина и функциональной группы анионита, их взаимодействию с вытеснением противоиона.

В процессе сорбции аминокислоты содержание воды в сорбенте практически не меняется для анионитов АН-221 и АН-31 и незначительно уменьшается для анионита АН-251 (рис. 4). Это связано с различным состоянием воды в анионитах. Для АН-221 и АН-31 характерны сильная гидратация функциональных групп (связанная вода) и наличие воды в порах сорбента (свободная вода) [13]. При сорбции фенилаланина цвиттер-ионы растворяются в свободной воде, перестраивая ее структуру, а гидратные оболочки функциональных групп не претерпевают изменений, поэтому вытеснения растворителя практически не происходит. В анионите АН-251 как пиридиновое кольцо, так и матрица являются гидрофобными, и общая структура воды более рыхлая, поэтому при сорбции фенилаланина нарушается структура воды, в том числе и гидратных оболочек, и растворитель частично вытесняется из сорбента.

Таким образом, природа сорбата и сорбента определяет особенности необменного взаимодей-

ствия в системе низкоосновный анионит – аминокислота, причем вид изотерм (перегибы и максимум) в большей степени обусловлен строением фенилаланина – его способностью к мицеллообразованию при больших концентрациях, а количество поглощенной аминокислоты в основном определяется строением анионообменников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zuyi Tao* // Ion-exchange and separation. 1995. V. 12. P. 353.
2. *Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V.Yu.* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. V. 17. N 4. P. 851.
3. *Селеменев В.Ф., Чиканов В.Н., Фрелих П. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3300.
4. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во иностран. лит., 1962. 490 с.
5. *Коренман И.М.* Фотометрический анализ. М.: Химия, 1975. 359 с.
6. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. М.: Химия, 1990. Т. 1. 480 с.
7. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Селеменев, Г.В. Славинская, В.Ю. Хохлов, Г.А. Чикин // Воронеж: ВГУ, 1999. 173 с.
8. *Joon-Ho Koh, Wang N.-H. L., Wankat P.C.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 2700.
9. *Гурская Г.В.* Структура аминокислот. М.: Наука, 1966. 159 с.
10. Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии / Под ред. В.Н. Измайловой. М.: Мир, 1980. 600 с.
11. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Городского. М.: Химия, 1986. 216 с.
12. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
13. *Загородний А.А., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 4. С. 661.
14. *Иониты.* Каталог. Черкассы. НИИТЭХим., 1980. 36 с.
15. Адсорбция органических веществ из вод / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко. Л.: Химия, 1990. 256 с.
16. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. М.: Мир, 1986. 500 с.
17. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1989. 462 с.
18. *Клименко Н.А., Коганов В.А.* // Докл. АН УССР. Б. 1989. № 3. С. 45.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СОРБЦИИ ИОНОВ ПРИ МНОГОКОМПОНЕНТНОМ ОБМЕНЕ

© 2001 г. С. И. Карпов*, М. В. Матвеева*, В. Ф. Селеменев*,
А. И. Калиничев**, Л. Н. Дмитриева*

* Воронежский государственный университет

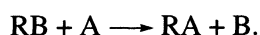
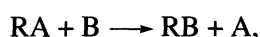
** Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: kalini@serve.phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Рассмотрена кинетика сорбции ионов при трехкомпонентном обмене. Получено выражение для потоков ионов компонентов и эффективных коэффициентов диффузии сорбирующихся ионов с учетом взаимного влияния подвижностей сорбирующихся и десорбирующегося ионов. Показано, что величина и направление потока при неизбирательном ионном обмене зависит от соотношения эффективных коэффициентов диффузии. Знание этих величин и соотношения между ними дает возможность прогнозировать вид кинетических кривых.

В настоящее время широкое применение при разделении, выделении, концентрировании, очистке веществ находит ионный обмен. Однако нельзя с уверенностью утверждать, что можно предсказать любой процесс ионообменной сорбции (десорбции). Существует ряд теорий [1–4], с помощью которых исследователи пытаются описать те или иные закономерности протекания ионного обмена. Большинство из них рассматривают лишь наиболее простые процессы, протекающие по реакциям прямого и обратного обмена:



При этом не всегда предлагаемые теории способны адекватно описать более сложные многокомпонентные системы. Усложнение приводит к значительным трудностям математического плана. Обычно решением таких проблем является упрощение системы путем уменьшения количества факторов, принимаемых во внимание. Однако такой подход в ряде случаев приводит к искажению реальной картины протекания сорбционно-го процесса.

Цель данной работы – рассмотрение кинетических закономерностей сорбции ионов из двухкомпонентных растворов на катионите в форме третьего противоиона и выяснение взаимного влияния сорбирующихся и десорбирующихся ионов на скорость и механизм сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику многокомпонентной ионообменной сорбции ионов калия и магния на катионите КУ-2-8 в водородной форме изучали методом тонкого

слоя [1]. Порцию набухшей смолы помещали в плексигласовую кювету цилиндрической формы с пористым дном. Поверх слоя ионита располагали стеклянный пористый фильтр для предотвращения образования воронки в слое обменника при больших скоростях потока. Кювету плотно закрывали пробкой с распределительным устройством, позволяющим подавать в нее три различных раствора и осуществлять их быструю смену.

Смолу переводили в исходную ионную форму, отмывали водой до отсутствия в фильтрате одноименных с ионообменником ионов. После этого с заданной скоростью (~200 мл/мин) пропускали рабочий раствор смеси ионов калия и магния в течение определенного промежутка времени. Затем его избыток удаляли быстрым потоком воды и регенерировали ионит 0.5 М раствором соляной кислоты. Концентрация рабочего раствора составляла 0.1 моль/л по каждому иону металла. Концентрацию ионов магния в фильтрате определяли комплексометрически [5], концентрацию ионов калия – методом эмиссионной пламенной фотометрии [5]. Данные кинетического эксперимента представляли в виде зависимости количества сорбированного иона (Q) от времени (t) или степени завершенности процесса $F = Q_t/Q_\infty$ от времени.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ионообменная сорбция представляет собой совокупность процессов, которые оказывают взаимное влияние на ход ионного обмена, его скорость и конечное квазиравновесное состояние ионообменной системы. К факторам, влияющим на

поглощение ионов сорбентами можно отнести: тип иона и его физико-химические характеристики (заряд z_i , концентрация c_i , ионная подвижность, гидратация), тип и структуру ионита, степень диссоциации, степень сшивки, тип растворителя и др. Учет всего многообразия факторов практически невозможен. Однако можно подобрать условия эксперимента и в их пределах определить доминирующее действие тех или иных факторов. При этом следует учитывать законы термодинамики и кинетические закономерности. Термодинамика указывает на принципиальную возможность процесса, рассматривает исходные и конечные состояния системы, не учитывая путь, который проходит процесс или реакция. В кинетике же, напротив, рассматривается механизм протекания процесса, скорость, последовательность каждой стадии, структура и свойства промежуточных состояний. Примером такой системы, где особо важен учет одновременного кинетического и термодинамического аспектов, является ионообменная сорбция двух ионов А и В на Е-форме ионита.

В немногочисленных работах [2, 6–10] отмечалось наличие максимума на кинетической кривой сорбции одного из обменивающихся компонентов. Возникновение этого нестандартного эффекта объяснялось значительным влиянием электрического поля, возникающего в фазе ионита, на скорость сорбционного процесса [6–10] (кинетический фактор), а также различной селективностью ионита по отношению к сорбируемым компонентам [9–11] (термодинамический фактор).

Термодинамический фактор отвечает за конечное соотношение ионов А и В в фазе ионита после полной или частичной десорбции иона Е и характеризуется коэффициентом разделения для равнозарядных ионов [11]:

$$K_{A,B} = \bar{N}_A N_B / \bar{N}_B N_A, \quad (1)$$

где \bar{N}_i и N_i – мольные доли ионов А и В в фазе ионита и в растворе соответственно.

Ход ионообменной сорбции в отсутствие равновесия необходимо рассматривать с точки зрения неравновесной термодинамики, в пределах которой возможно описание системы в условиях ненулевых градиентов факторов интенсивности (концентрации, потенциала). Соотношение между плотностью потока J_i и термодинамическими движущими силами (обозначенными X_j), ответственными за него, можно записать в виде [12]

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j \quad (j = A, B, \dots, E). \quad (2)$$

В изотермической системе термодинамические силы, обуславливающие диффузию i -го компонента, можно записать как [12, 13]:

$$X_i = -\text{grad} \mu_i. \quad (3)$$

В условиях сорбции двух компонентов в ионообменной системе возникает электростатическое поле, являющееся микроскопической первопричиной потенциала диффузии ϕ . Это связано с тем, что сорбирующиеся и десорбирующиеся ионы движутся во взаимно противоположных направлениях в начальные моменты обмена с различной скоростью. Однако возникающее при этом электрическое поле тормозит более быстрые и ускоряет более медленные ионы, пока вследствие условия электронейтральности скорости движения этих ионов не выровняются.

При сорбции более чем двух противоионов также возникает потенциал диффузии. Число независимых скоростей движения ионов вследствие условия электронейтральности уменьшается до одного. При этом различные виды ионов не обязательно должны двигаться с одинаковой скоростью.

Таким образом, согласно теории термодинамики необратимых процессов, в изотермических системах термодинамической силой, вызывающей диффузию разноподвижных ионов, вследствие пространственного разделения зарядов и появления электрического поля является градиент электрохимического потенциала:

$$X_i = -\text{grad} \tilde{\mu}_i, \quad (3a)$$

где $\tilde{\mu}_i = \mu_i + zF\phi$ – электрохимический потенциал.

Коэффициент L_{ij} в уравнении (2) называется кинетическим (феноменологическим) коэффициентом и отражает влияние градиента фактора интенсивности на соответствующий поток.

Таким образом, в соответствии с (2) при сорбции ионов А и В на ионите в Е-форме даже для разбавленных растворов диффузию одного из ионов нельзя описать законом Фика или характеризовать одним коэффициентом диффузии. В многокомпонентных системах следует учитывать потоки всех компонентов, так как на диффузионные потоки отдельных ионов влияют градиенты не только собственных химических потенциалов (концентраций), но и химические потенциалы других компонентов ионообменной системы [7–9]. Это приводит к усложнению уравнения закона Фика. Выражения для диффузионных потоков сорбирующихся ионов А и В в этом случае имеет вид [9, 10, 13]

$$\begin{aligned} J_A &= -D_{AA} \text{grad} c_A - D_{AB} \text{grad} c_B, \\ J_B &= -D_{BA} \text{grad} c_A - D_{BB} \text{grad} c_B. \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнениях (4) D_{AA} и D_{BB} – главные эффективные коэффициенты диффузии, отражающие влияние градиентов концентрации компонентов на их диффузию; D_{AB} и D_{BA} – перекрестные эффективные коэффициенты диффузии, отражающие эффекты наложения или интерференции, т.е. учитывающие влияние градиентов концентраций второго компонента.

Таким образом, при описании многокомпонентного обмена необходимо учитывать взаимное влияние сорбируемых и десорбирующегося ионов путем введения диффузионных коэффициентов D_{ij} в соотношения, задающие плотности диффузионных потоков каждого компонента. Однако, как отмечается в работе [14], из-за сложности обоснования этих зависимостей коэффициенты диффузии принимают постоянными. Реально D_{ij} – переменная величина, характеризующая кинетическую сторону ионообменного процесса. В начальные моменты времени сорбции, когда градиенты химических потенциалов обменивающихся ионов А и В близки между собой по абсолютной величине, количество сорбированного компонента будет определяться именно подвижностью ионов.

Для практических целей представляет интерес характер изменения величин эффективных коэффициентов диффузии. Направление и величина потока будут зависеть от соотношения между D_{ij} . Поэтому необходимо получить выражение для диффузионных коэффициентов сорбирующихся ионов с учетом десорбирующегося и их взаимного влияния.

Исходя из уравнения Нернста–Планка

$$-J_i = D_i \left(\text{grad} c_i + \frac{z_i F}{RT} c_i \text{grad} \phi \right), \quad (5)$$

где D_i – коэффициенты самодиффузии i -го иона, принимаемые постоянными при сорбции данного иона, c_i – концентрации i -го иона в фазе ионита; а также условия электронейтральности ионообменника:

$$\sum z_i c_i \approx a_0, \quad (6)$$

где a_0 – полная обменная емкость ионита, и условия отсутствия электрического тока:

$$\sum J_i z_i \approx 0, \quad (7)$$

рассмотрим вывод уравнения потока на примере одного из сорбирующихся ионов А. Запишем уравнение потока:

$$J_A = -D_A \left(\text{grad} c_A + \frac{z_A F}{RT} c_A \text{grad} \phi \right). \quad (5a)$$

Условие электронейтральности ионита можно переписать в следующем виде:

$$\sum_{i=A, B, E} z_i \text{grad} c_i = 0. \quad (8)$$

Учитывая условие отсутствия электрического тока (7), получаем

$$\sum_{i=A, B, E} D_i z_i \text{grad} c_i = - \left(\sum_{i=A, B, E} z_i^2 c_i D_i \right) \frac{F}{RT} \text{grad} \phi, \quad (9)$$

откуда

$$\frac{F}{RT} \text{grad} \phi = - \sum_{i=A, B, E} D_i z_i \text{grad} c_i \left(\sum_{i=A, B, E} z_i^2 c_i D_i \right)^{-1}. \quad (10)$$

Подставляя в выражение (5a) вместо $(F/RT) \text{grad} \phi$ правую часть уравнения (10), имеем

$$-J_A = D_A \text{grad} c_A - z_A c_A D_A \sum_{i=A, B, E} D_i z_i \text{grad} c_i \left(\sum_{i=A, B, E} z_i^2 c_i D_i \right)^{-1}. \quad (11)$$

На основании выражения (8) записываем

$$z_A \text{grad} c_A + z_B \text{grad} c_B = -z_E \text{grad} c_E. \quad (12)$$

Преобразуя уравнение (11) с учетом (12) (см. также [15]), получаем

$$-J_A = \frac{D_A (z_A^2 c_A D_E + z_B^2 c_B D_B + z_E^2 c_E D_E)}{\sum_{i=A, B, E} z_i^2 c_i D_i} \text{grad} c_A - \frac{D_A z_A c_A z_B (D_E - D_B)}{\left(\sum_{i=A, B, E} z_i^2 c_i D_i \right)} \text{grad} c_B, \quad (13)$$

где А и В – сорбирующиеся ионы, а Е – десорбирующийся ион, или

$$J_A = -D_{AA} \text{grad} c_A + D_{AB}^* \text{grad} c_B.$$

Для второго сорбирующегося иона В выражение потока принимает вид

$$J_B = D_{BA}^* \text{grad} c_A - D_{BB} \text{grad} c_B, \quad (14)$$

т.е. мы получили систему уравнений, сходную с (4), где

$$D_{AA} = D_A (z_A^2 c_A D_E + z_B^2 c_B D_B + z_E^2 c_E D_E) / \sum_{i=A, B, E} z_i^2 c_i D_i, \quad (15)$$

$$D_{BB} = D_B (z_B^2 c_B D_E + z_A^2 c_A D_A + z_E^2 c_E D_E) / \sum_{i=A, B, E} z_i^2 c_i D_i;$$

D_{AA} и D_{BB} – коэффициенты диффузии сорбирующихся ионов, которые отражают влияние градиен-

тов концентрации компонентов на их диффузию, а D_{AB}^* и D_{BA}^* отражают эффекты наложения, т.е. учитывают влияние градиентов концентраций другого компонента:

$$D_{AB}^* = D_A z_A c_A z_B (D_E - D_B) / \left(\sum_{i=A,B,E} z_i^2 c_i D_i \right), \quad (16)$$

$$D_{BA}^* = D_B z_B c_B z_A (D_E - D_A) / \left(\sum_{i=A,B,E} z_i^2 c_i D_i \right).$$

Как видно из уравнения (13), поток каждого из сорбируемых ионов зависит как от градиента концентрации первого иона ($\text{grad}c_A$), так и от градиента концентрации второго обменивающегося иона ($\text{grad}c_B$). В то же время величина эффективного коэффициента диффузии зависит и от содержания в фазе ионита десорбирующегося иона. Анализ выражения (14) показывает, что величина потока определяется суммой произведений кинетических факторов (эффективные коэффициенты диффузии D_{ij}) на термодинамические силы (градиенты концентраций $\text{grad}c_i$). Соотношение кинетического и термодинамического факторов и их влияние на величину потока можно оценить, фиксируя один из них. Для выяснения влияния подвижности ионов на конкурентную сорбцию компонентов ионообменной системы, предполагая неизбирательный обмен ($K_{A,B} = 1$), мы фиксируем термодинамический фактор. При равенстве концентраций сорбирующихся ионов в исходном растворе $\text{grad}c_A = \text{grad}c_B$ обе части выражения (14) для потоков ионов имеют противоположные знаки, следовательно, при близких значениях градиентов концентрации компонентов от соотношения D_{ij} зависит направление потока или, иначе говоря, будет протекать либо сорбция ($J > 0$), либо десорбция ($J < 0$) данного иона. Такое поведение ионообменной системы можно обосновать расчетами коэффициентов диффузии по уравнениям (15), (16). Если в начальные моменты времени $D_{AA} > D_{AB}$ (идет процесс сорбции иона А), а затем $D_{AA} < D_{AB}$ (десорбция этого иона), то на кинетической кривой сорбции данного иона будет наблюдаться максимум. Если же в течение всего времени ионного обмена $D_{BB} > D_{BA}$, то кинетическая кривая будет иметь плавно возрастающий характер.

Полученные нами кинетические кривые сорбции ионов калия и магния на катионите в водородной форме (рис. 1) имеют максимум на кривой сорбции калия. Рассчитанные эффективные коэффициенты диффузии D_{ij} калия и магния по формулам (15), (16) с учетом влияния десорбирующегося иона приведены на рис. 2 и 3. Расчет проводили в предположении о постоянстве коэф-

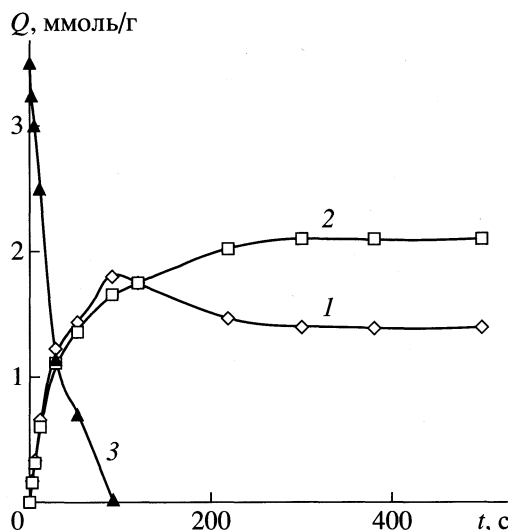


Рис. 1. Экспериментальные кинетические кривые сорбции К (1) и Mg (2) и десорбции иона водорода (3).

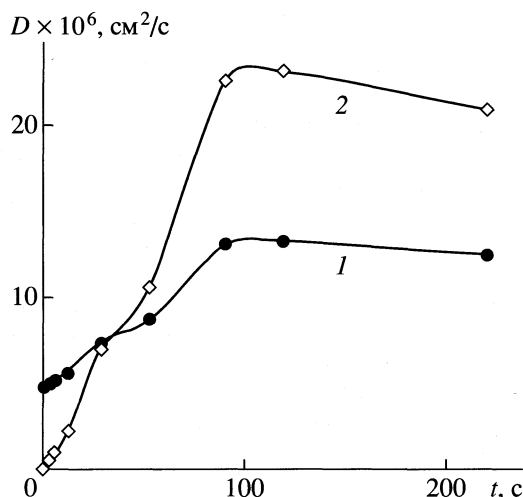


Рис. 2. Зависимости коэффициентов диффузии D_{KK} (1) и D_{KMg} (2), рассчитанных по уравнениям (15) и (16) соответственно от времени для потока ионов калия в фазе ионита.

фициентов самодиффузии: $D_{K^+} = 4.78 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{Mg^{2+}} = 0.48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{H^+} = 1.67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [3].

Как видно из рис. 2, в начальные моменты времени, когда коэффициент $D_{KK} > D_{KMg}$, идет процесс сорбции иона калия ($J_K > 0$). Далее, после того как величина коэффициента D_{KMg} становится выше, изменяется направление потока ($J_K < 0$), начинается десорбция ионов калия. На кинетической кривой сорбции при этом наблюдается максимум. Такое соотношение D_{AA} и D_{AB} характерно для более подвижного сорбирующегося иона (рис. 2). В случае же потока ионов магния (рис. 3) в ходе всего обмена $D_{MgMg} > D_{MgK}$, что выражается

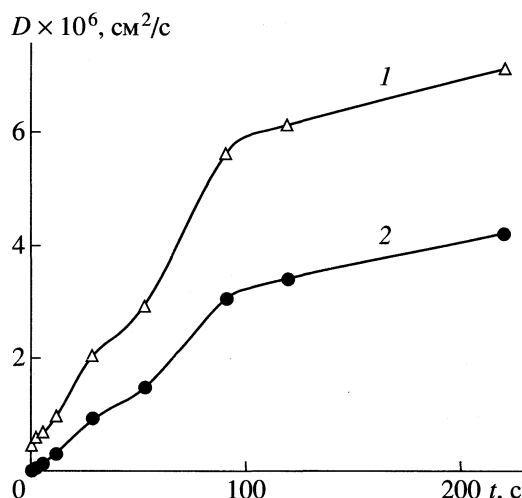


Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии D_{MgMg} (1) и D_{MgK} (2), рассчитанных по уравнениям (15) и (16) соответственно от времени для потока ионов магния в фазе ионита.

в сорбции данного иона ($J_{Mg} > 0$), и кинетическая кривая сорбции имеет плавно возрастающий вид. Такой характер изменения главных и перекрестных коэффициентов диффузии наблюдается при сорбции менее подвижного иона магния (рис. 3). Полученные данные находятся в качественном соответствии с работами [2, 8, 9], где отмечается, что максимум возникает на кинетической кривой более подвижного из сорбирующихся ионов. Это дает основание для вывода о справедливости полученных выражений для эффективных коэффициентов диффузии. Следовательно, можно прогнозировать вид кинетических кривых при сорбции ионов из многокомпонентных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyd G.E., Adamson A.W., Meyers L. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 2836.
2. Гельферих Ф. Иониты М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
3. Смирнов Н.Н., Волжский А.И., Константинов В.А. Расчет и моделирование ионообменных реакторов. Л.: Химия, 1984. 224 с.
4. Qluekauf E. // Trans. Farad. Soc. 1955. V. 51. P. 34.
5. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа: Учебник для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 1999. 494 с.
6. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 53.
7. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237.
8. Калинин А.И., Колотинская Е.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 473.
9. Карпов С.И., Дмитриева Л.Н. // Химия: Теория и технология. Воронеж, 1999. Вып. 2. С. 21.
10. Калинин А.И., Колотинская Е.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. В печати.
11. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 357 с.
12. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 592 с.
13. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
14. Марутовский Р.М., Жук П.Ф., Бондаренко Л.Н. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 1. С. 158.
15. Viswanathan S., Rao D.P., Kerke S.Y., Rao M.G. // Ion Exchange in Process Industry. L.: Soc. Chem. Industry, 1969.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543:537.228.1:547.551

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНА И ТОЛУИДИНОВ В СИСТЕМЕ ВОЗДУХ–ПЛЕНКИ ПОЛИСТИРОЛА И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

© 2001 г. Я. И. Коренман, Н. Ю. Страшила

Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 17.01.2001 г.

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучено распределение анилина и толуидинов в системе газ (воздух)–сорбент. Электроды пьезорезонатора модифицированы сорбентами – пленками полистирола и органических оксидов (триоктиламиноксид, триоктилфосфиноксид). Изучено влияние растворителя и природы модификаторов на сорбционную активность и устойчивость пленок. Оптимизированы условия сорбции анилина и толуидинов в статическом режиме на модифицированных электродах сенсора.

В основе селективных тест-датчиков находится пьезокварцевый резонатор (ПКР), электроды которого модифицированы жидкими или твердыми покрытиями [1]. В качестве модификаторов применяются газохроматографические фазы, ферменты, витамины, а также органические растворители, используемые в жидкостной экстракции. Выбор сорбента осуществляется на основе известных данных о распределении сорбата между газом и пленкой модификатора [2] и в экстракционных (жидкость–жидкость) системах [3].

Данные о межфазном распределении органических соединений не содержат сведений о распределении анилина и его гомологов (толуидинов) в сорбционных системах газ–пленка [4–8]. Известны коэффициенты распределения анилина в жидкостных системах с растворителями различной полярности [9]. К наиболее эффективным экстрагентам ароматических соединений относятся триоктиламиноксид (ТООА) и триоктилфосфиноксид (ТОФО) [10]. Полистирол (ПС) в качестве модификатора электродов сенсора выбран на основании коэффициентов Мак-Рейнольдса, как селективная газохроматографическая фаза по отношению к ароматическим аминам [2].

Цель исследования – формирование селективного покрытия электродов ПКР (оптимизация массы покрытия, выбор растворителя модификаторов, введение стабилизатора в пленку), изучение кинетики сорбции анилина и толуидинов в статических условиях, а также расчет коэффициентов концентрирования сорбатов в системе с пленочным покрытием на основе ТООА, ТОФО и ПС методом пьезокварцевого микровзвешивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сорбции анилина и толуидинов из воздуха в статических условиях применяли ПКР с Ag-эле-

ктродами. Собственная частота пьезокварца $F_0 = 8$ МГц. Изменение частоты вибрации кварцевой пластины фиксировали частотомером (ЧЗ-57). В качестве модификаторов электродов сенсора применяли сорбенты (ТООА, ТОФО, ПС), а также их смеси. Растворители сорбентов – толуол и ацетон – квалификации “х.ч.”.

Для создания пленки модификатора на тензочувствительную область электродов ПКР микрошприцем наносили растворы индивидуальных сорбентов или их смесей. Модифицированный сенсор сушили 30–60 мин при температуре не более 55°C , что соответствует температурной стабильности сорбента. Полноту удаления растворителя контролировали по постоянству частоты колебаний ПКР.

Распределение в системе сорбат–пленка модификатора (масса 3–20 мкг) изучали при концентрациях сорбатов $\sim 1 \times 10^{-6}$ моль/дм³ и $22\text{--}25^\circ\text{C}$. Массу пленки модификатора электродов ($m_{\text{пл}}$, мкг) и сорбата (m_c , мкг) рассчитывали по уравнению Зауэрбрея [11]:

$$m = \Delta F S / 2.13 \times 10^6 F_0^2,$$

где ΔF – изменение частоты вибрации модифицированного резонатора при сорбции (ΔF_c) или при нанесении пленки на электроды ПКР ($\Delta F_{\text{пл}}$), Гц; S – площадь электродов, см².

Сорбционную емкость резонатора a находили как отношение максимального изменения частоты колебаний резонатора при сорбции к изменению частоты колебаний резонатора при формировании пленки: $a = \Delta F_c / \Delta F_{\text{пл}}$. Чувствительность модифицированного пьезокварцевого резонатора к сорбату (s , Гц м³/мг) оценивали по отношению сигнала сенсора (ΔF_c , Гц) к концентрации сорбата в воздухе.

Таблица 1. Сорбционные характеристики распределения анилина и толуидинов в системе сорбат–пленка модификатора (ΔF_c , Гц; s , Гц дм³/моль)

Сорбенты	Растворители	Анилин			<i>o</i> -Толуидин			<i>m</i> -Толуидин			<i>n</i> -Толуидин		
		ΔF_c	a	s	ΔF_c	a	s	ΔF_c	a	s	ΔF_c	a	s
ПС	ацетон	480	0.1	8955	1500	0.2	32189	320	0.1	6867	80	0.02	1717
	толуол	937	0.1	17481	4700	0.1	10858	110	0.02	2361	27	0.01	579
ТОФО	ацетон	1200	0.3	22388	4740	0.5	10717	3900	0.5	83691	1000	0.2	21459
	толуол	2057	0.4	38377	2800	0.6	60086	3400	0.6	72961	750	0.2	16094
ТОАО	ацетон	2127	0.3	39683	2000	0.4	42919	3700	0.7	79399	1650	1.7	35408
	толуол	1818	0.3	33918	2770	0.5	59442	2400	0.5	51502	900	0.2	19313

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворители модификаторов (толуол, ацетон) широко используются в газовой хроматографии. Ацетон более полярный и активный растворитель по сравнению с толуолом. С органическими

оксидами эти растворители образуют водородные связи, при этом вклад ацетона в такие взаимодействия значительно больше, чем толуола. Вследствие этого сорбционные характеристики взаимодействия анилина и толуидинов с пленками оксидов, сформированными из толуольных растворов, отличаются от полученных в системах с ацетоном (табл. 1). Алкилоксиды азота и фосфора – полярные соединения с электронодонорными свойствами, активно образуют водородные связи с протондонорными соединениями за счет атома кислорода (эффективная экстракция ароматических соединений), что определяет сорбционные свойства модификаторов.

Получена зависимость $\Delta F = f(m_{пл})$ для толуольных и ацетоновых растворов оксидов и ПС (рис. 1). Для пленок оксидов связь аналитического сигнала с массой покрытия электродов описывается кривой параболического характера. Для пленок ПС сигнал ПКР более монотонно возрастает с увеличением массы модификатора электродов. В одинаковых условиях изучена кинетика сорбции анилина и его гомологов на пленках ТОФО и ТОАО. Получены зависимости $\Delta F_c = f(\tau)$ для сорбционных систем на основе индивидуальных модификаторов (рис. 2). Независимо от характера модификатора ПКР, его растворителя и сорбата кинетические кривые идентичны. Для пленок, сформированных из толуольных растворов, значение ΔF_c несколько выше, чем для полученных из ацетоновых растворов. Время половинной сорбции ($\tau_{1/2}$) зависит от природы модификатора и сорбата и практически не изменяется в системах с различными растворителями (рис. 3). При сорбции на пленках оксидов величины $\tau_{1/2}$ для анилина и его гомологов существенно не различаются. Высокая сорбционная емкость пленок на основе алкилоксидов подтверждает повышенное сродство анилина к сорбентам за счет межмолекулярных взаимодействий с относительно низкой энергией связи.

В водных системах ТОАО характеризуется большим сродством к анилину, чем ТОФО [12]. Аналогичная закономерность установлена при

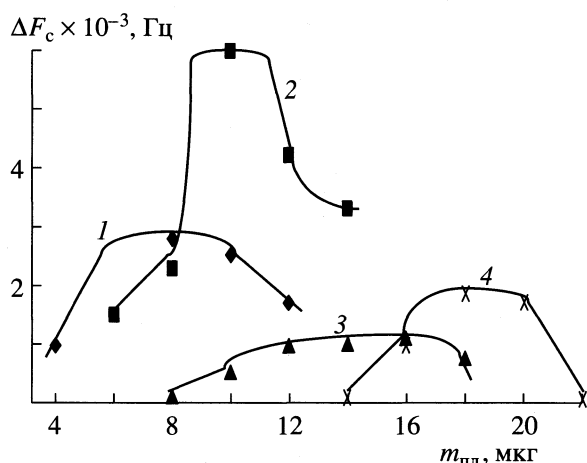
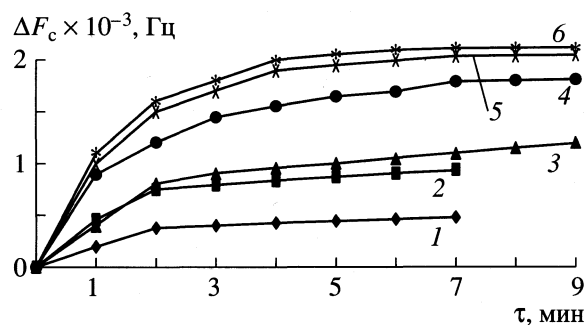
**Рис. 1.** Зависимости аналитического сигнала сорбции анилина от массы модификатора электродов ПКР: 1, 2 – ТОАО, 3, 4 – ПС; растворитель: 1, 3 – ацетон, 2, 4 – толуол.**Рис. 2.** Кинетические кривые сорбции анилина на пленках ПС (1, 2), ТОФО (3, 4) и ТОАО (5, 6), нанесенных из ацетоновых (1, 3, 5) и толуольных (2, 4, 6) растворов.

Таблица 2. Коэффициенты концентрирования анилина (А) и его гомологов (I, II и III – *o*-, *m*- и *n*-толуидин) в системе газ–пленка модификатора

Сорбенты	А	I	II	III	А	I	II	III
	ацетон				толуол			
ПС	18,4	51,2	16,0	2,9	2,6	27,7	5,8	1,3
ТОФО	33,8	273,2	164,1	11,0	76,2	107,7	125,5	32,2
ТОАО	69,4	212,1	140,5	350,1	90,4	153,7	101,0	46,6

сорбции анилина и его гомологов из воздуха на пленках алкилоксидов. Для оценки эффективности системы газ–модификатор электродов ПКР применяли коэффициент концентрирования γ :

$$\gamma = \frac{m_a V_c}{m_{пл} V_{исх}}$$

где m_a – масса сорбата в пленке модификатора после сорбции, мкг; V_c – объем ячейки детектирования, см³; $V_{исх}$ – объем сорбата, введенный в ячейку детектирования, мкл.

Сигнал сенсора при сорбции на пленках ТОАО выше, чем на пленках фосфинооксида (рис. 2), что объясняется различием в электроотрицательности центральных атомов (*P*, *N*). Характер изменения коэффициентов γ определяется природой растворителя модификатора и различен для пленок, полученных из толуольных и ацетоновых растворов (табл. 2).

Изученные модификаторы электродов ПКР не позволяют селективно определять анилин при преобладающем содержании толуидинов, коэффициент концентрирования которых в изученных системах превышает γ для анилина. Так, на пленках модификаторов, нанесенных из толуольных растворов, коэффициент γ для *o*- и *m*-толуидинов в 2–10 раз выше, чем для анилина и *n*-толуидина. Аналогичные закономерности наблюдаются в системах с пленками, нанесенными из ацетоновых растворов. Такое различие коэффициентов γ объясняется положением СН₃-группы в бензольном кольце. Коэффициенты концентрирования возрастают в рядах:

n-толуидин < *m*-толуидин < анилин <
< *o*-толуидин (ПС),

n-толуидин < анилин < *o*-толуидин <
< *m*-толуидин (ТОФО в толуоле, ТОАО в ацетоне),

n-толуидин < анилин < *m*-толуидин <
< *o*-толуидин (ТОАО в толуоле, ТОФО в ацетоне).

Существенным ограничением изученных пленок является их неустойчивость (разрушение при десорбции). Дальнейшие исследования направлены на улучшение структурных параметров пленки – однородности, адгезии к поверхности электродов, устойчивости к сорбату. С этой целью в

качестве подложки для пленки оксидов применен полистирол, характеризующийся повышенной адгезией к Ag-электроду, нелетучестью и гидрофобностью, что принципиально важно при выборе модификатора для анализа газовых сред методом пьезокварцевого микровзвешивания.

Изучены сорбционные свойства ПС по отношению к анилину и толуидинам. Сорбционная емкость полимера и коэффициент γ при сорбции анилина на пленке ПС ниже, чем для пленок алкилоксидов. Сорбция на “нетренированных” пленках происходит на центрах с повышенной электронной плотностью сорбента к π -орбиталям бензольного кольца анилина и его гомологов. Электростатическое взаимодействие изменяет структуру пленки, при этом ее масса остается постоянной (растворитель не участвует в сорбции).

Послойное нанесение ПС и алкилоксидов на поверхность электродов сенсора ПКР, вероятно, должно активизировать ПС и стабилизировать пленки оксидов при длительной эксплуатации нанесенного покрытия. Сравнительные данные о распределении анилина в системе газ – индивидуальный сорбент и газ – послойный сорбент подтверждают такое предположение (табл. 3). Увеличение содержания ПС в пленке модификатора повышает ее сорбционную емкость и соответственно усиливает аналитический сигнал.

С целью выбора оптимального состава пленки оценены параметры *a*, ΔF_c , *s* и γ . Введение ПС в пленку ТОАО снижает ΔF_c по сравнению с пленками индивидуальных модификаторов. Одноре-

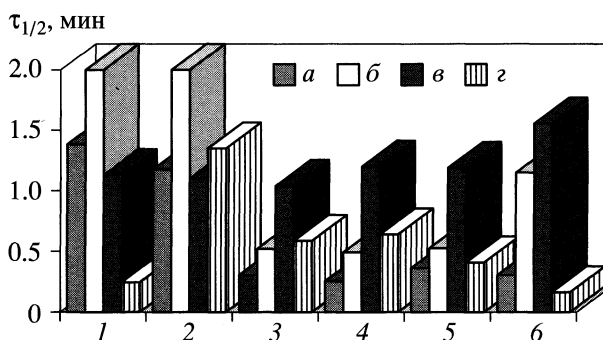


Рис. 3. Гистограмма времени половинной сорбции (τ_{1/2}, мин); а – анилин; б, в и г – *o*-, *m*- и *n*-толуидин; 1–6 – см. рис. 2.

Таблица 3. Сорбция анилина на комбинированных пленках ПС и ТОАО, нанесенных послойно и из двухкомпонентного раствора в толуоле (s , Гц $\text{дм}^3/\text{моль}$)

Сорбенты	ΔF_c , Гц	a	s	γ	ΔF_c , Гц	a	s	γ
	послойно				двухкомпонентный раствор			
ТОАО, ПС (1 : 3)	1260	0.23	23508	44.1	882	0.21	16455	36.3
ТОАО, ПС (1 : 1)	1050	0.19	19590	39.9	714	0.12	13321	~25.0
ТОАО, ПС (3 : 1)	1218	0.18	22724	35.1	756	0.14	14105	30.1

менно повышается устойчивость пленки, о чем свидетельствует отсутствие различий в нулевых сигналах при второй и третьей сорбциях, это позволяет многократно использовать модифицированный резонатор.

Исследование изменения структуры и состава пленочного покрытия электродов проводили по следующей методике. Модификатор наносили не послойно, а из двухкомпонентного раствора, приготовленного растворением ПС и ТОАО в толуоле при варьировании соотношения сорбентов в растворе и последующим его нанесением на электроды резонатора. Однако предположения о стабильности и высокой сорбционной емкости получаемого при этом модификатора не подтвердились (табл. 3). Увеличение содержания ПС в сформированной пленке не приводит к стабилизации модификатора на поверхности ПКР; параметры a , ΔF_c , s и γ несколько ниже по сравнению с полученными для пленок того же состава, нанесенными послойно.

Данные о распределении анилина и его гомологов в системе газ–сорбент, изученные методом пьезокварцевого микровзвешивания (сорбент–индивидуальные и комбинированные пленки, наносимые двумя способами – послойно и из двухкомпонентного раствора) позволяют сделать следующие выводы. Оптимальным покрытием электродов ПКР является пленка на основе ПС (подложка) и ТОАО (активный компонент), наносимая послойно из толуольного раствора в соотношении 3 : 1 (по массе). Такая пленка обеспечивает высокие адгезионные свойства, сорбционную емкость, аналитический

сигнал, чувствительность и коэффициенты концентрирования анилина и толуидинов в системе газ–сорбент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janata J., Josowicz M., Vanysek P., DeVaney M. // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. N 12. P. 179.
2. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. 264 с.
3. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П., Алешина В.В. // *Химия в интересах устойчивого развития.* Новосибирск: Наука, 1995. Т. 3. № 3. С. 231.
4. Milanko O.S., Milinkovic S.A., Rajakovic Lj.V. // *Anal. Chim. Acta.* 1992. N 264. P. 43.
5. Alder J.F., McCallum J.J. // *Analyst.* 1983. № 1291. P. 123.
6. Guibault G., Jordan Y.M. // *Anal. Chem.* 1988. N 1. P. 1.
7. Edmons T.E., West T.S. // *Anal. Chim. Acta.* 1980. N 17. P. 147.
8. Wan-Li Xing, Yan-Hong F., Xi-Wen H. // *Chim. J. Chin. Univ.* 1997. V. 18. N 5. P. 696.
9. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1992. 336 с.
10. Коренман Я.И., Лисицкая Р.П. // *Зав. лаб.* 1998. Т. 64. № 6. С. 37.
11. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. М.: Энергоиздат, 1989. 272 с.
12. Дроздова М.К. Зависимость экстракционной способности соединений R_nXO ($X = N, P, S, As$) от их строения и природы разбавителя. Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИОНХ, 1980. 232 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124.12

ГИДРАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТИОНИТА КУ-2 × 8,
НАСЫЩЕННОГО АРОМАТИЧЕСКОЙ АМИНОКИСЛОТОЙ

© 2001 г. Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, В. Ф. Селеменев, Д. С. Бейлина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 22.01.2001 г.

Методами ИК-спектроскопии и термического анализа исследованы гидратационные свойства сульфокатионита КУ-2 × 8, насыщенного ароматическими аминокислотами: тирозином (Tyr) и фенилаланином (Phe). Показано, что с увеличением количества сорбированного цвиттер-лита наблюдаются повышение степени дегидратации сорбента, увеличение энергии Гиббса набухания и давления набухания, равноценное эффекту, вызываемому увеличением сетчатости катионита.

Межфазный перенос растворителя является одним из факторов, определяющим положение ионообменного равновесия на набухающих полимерных материалах [1]. В работах [2, 3] отмечено, что изотермы сорбции воды для ионитов, насыщенных органическими ионами, проходят значительно ниже таковых для ионитов в форме неорганического иона. Наличие в структуре аминокислоты гидрофобной неполярной боковой цепи и цвиттер-ионной группировки обуславливает двойственную природу гидратации. Следует также учитывать и эффекты ассоциации аминокислот в фазе ионита за счет как прямого парного, так и гидрофобного взаимодействий. Как показано в [4, 5], большая избирательность сорбции ароматических аминокислот обусловлена дополнительными взаимодействиями в системе сорбат-сорбент, а на дегидратацию ионита в большей степени оказывает влияние ионообменная составляющая сорбции циттер-лита.

С учетом теоретической и практической важности изучения гидратационных характеристик ионообменника в форме аминокислоты значительный интерес представляло исследование процесса взаимодействия сульфокатионита, насыщенного ароматической аминокислотой, с водой в широком интервале ее активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали сульфокатиониты КУ-2 × 8 и КУ-2 × 12 в Н-форме и КУ-2 × 8, насыщенный ароматическими аминокислотами: фенилаланином (Phe[±]) и тирозином (Tyr[±]). Сорбцию аминокислоты осуществляли в динамических условиях из растворов с рН 6.20. Изучение сорбции воды катионитов проводили изопиестическим методом [6] в широком интервале активности воды (a_w) от 0.110 до 0.980. В последнем случае равновесие до-

стигалось со стороны более набухшего ионита. Применение методов динамической термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ДТА) позволило соответственно определить количество воды в фазе катионита и рассчитать тепловой эффект дегидратации [7]. Термический анализ образцов осуществляли на дериватографе системы “Паулик–Паулик–Эрдеи” в температурном интервале 293–523 К. Скорость нагрева 5 К/мин, чувствительность ДТА-1/1. В качестве эталона использовали прокаленный до 1383 К оксид алюминия. Для исследования состояния воды в фазе ионита использовали метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали на приборе “Specord IR-75” в интервале частот 4000–400 см⁻¹ [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы сорбции воды сульфокатионитом в Н-форме и насыщенным ионами аминокислоты. S-образный вид кривых указывает на полимолекулярный характер сорбции. Вероятно, на первом этапе происходит образование монослоя адсорбированных молекул воды за счет гидратации наиболее активных групп, затем образуются несколько последующих слоев в результате связывания воды менее активными центрами. В конце процесса сорбции водяных паров ионитами может иметь место набухание, обусловленное осмотическим поглощением воды [9, 11].

Для всех исследуемых образцов сульфокатионита общими являются высокая сорбционная способность и рост ее в области малых относительных давлений водяного пара. Внедрение аминокислоты вызывает уменьшение гидратационной способности ионита в широком интервале $a_w(p/p_0)$. В области низкой активности воды присутствие Phe и Tyr в фазе ионита приводит к понижению гидратационной способности сорбента соответ-

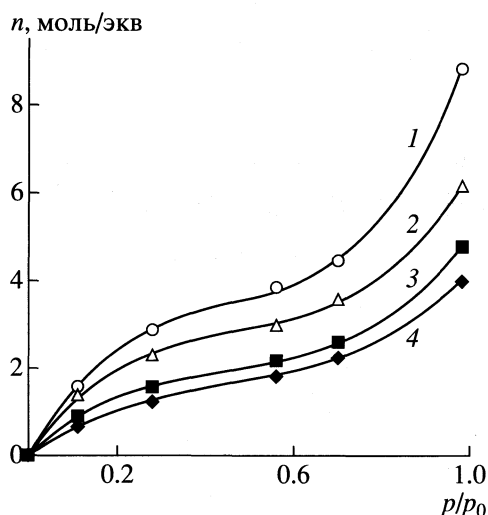


Рис. 1. Изотермы сорбции воды сульфокатионитами при 298 К. 1 – КУ-2 × 8 (Н-форма), 2 – КУ-2 × 12 (Н-форма), 3 и 4 – КУ-2 × 8, насыщенный Туг и Phe соответственно.

венно в 2.1 и 1.8 раза. В области предельного набухания внедрение фенилаланина вызывает понижение набухания в 2.5 раза, а тирозина – в 1.9 раза. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в этой области активности воды катионит, содержащий аминокислоту, поглощает молекулы воды менее интенсивно по сравнению с Н-формой. Как показано в [5], с увеличением количества сорбированного цвиттер-лита в фазе катионита наблюдается повышение степени дегидратации сорбента, что равносильно эффекту, вызываемому увеличением сетчатости. По гидратационной способности исследуемые образцы катионита располагаются в следующей последовательности: КУ-2 × 8 (Н-форма) > КУ-2 × 12 (Н-форма) > КУ-2 × 8 (Туг) > КУ-2 × 8 (Phe). Различия в гидратационной способности катионитов, содержащих аминокислоты, вероятно, обусловлено тем, что фенильный радикал тирозина участвует в образовании дополнительной водородной связи.

Сорбция аминокислот катионитом сопровождается появлением дополнительных полос поглощения в ИК-спектре в области 3600–2300 см⁻¹. Молекулы воды, образующие водородные связи с сульфогруппой ионита, проявляются в виде полос валентных колебаний для сульфокатионита, насыщенного Phe и Туг, соответственно при 3240 и 3228 см⁻¹. Наличие полос поглощения в области 2700–2300 см⁻¹ предполагает образование связи между молекулами воды и карбоксильными группами аминокислоты. Смещение полосы поглощения фенольного радикала от 3602 см⁻¹ (фенол без Н-связей в растворе ССl₄) и 3410 см⁻¹ (фенол с во-

дородной связью) к 3226 см⁻¹ указывает на увеличение энергии и прочности водородной связи. Вероятно, в фазе ионита образуется комплекс фенолят-ион-вода:



Таким образом, активными центрами, с которыми взаимодействуют молекулы воды, являются функциональные группы катионита КУ-2 × 8, карбоксильные группы и аминогруппы противоионов, а также ОН-группа тирозина. О перераспределении и образовании новых Н-связей в системе сульфокатионит-вода-аминокислота с участием ассоциированных молекул воды у ионных пар сульфогрупп-противоион аминокислоты свидетельствуют дополнительные полосы поглощения в области 3500–3330 см⁻¹. Максимумы при 3414 см⁻¹ для катионита, насыщенного цвиттер-ионами фенилаланина, и при 3420 см⁻¹ для катионита, насыщенного ионами тирозина, указывают на образование ассоциатов вода-вода, расположенных вблизи ионных пар сульфогруппа-аминогруппа аминокислоты. В пользу образования ассоциатов молекул воды между аминогруппой и карбоксильной группой внедряемого цвиттер-иона аминокислоты свидетельствуют максимумы полос поглощения соответственно при 3144 и 3150 см⁻¹ для фенилаланина и тирозина. Появление полос поглощения в области 3700–3500 см⁻¹ обусловлено присутствием слабо ассоциированных молекул растворителя вблизи гидрофобного радикала аминокислоты [8].

Результаты ИК-спектроскопии позволили предположить, что значительные различия в гидратационной способности сульфокатионита в Н-форме и содержащего аминокислоту обусловлены появлением энергетически неравноценных активных центров, а также образованием дополнительных связей, увеличивающих жесткость структуры ионита. Изменение структурных характеристик катионита может быть вызвано взаимодействием боковых радикалов аминокислот (гидрофобное связывание). Очевидно, что образование таких структур возможно при больших концентрациях аминокислоты в фазе сорбента и может рассматриваться по аналогии с увеличением степени сшивки [11].

Выявленные закономерности перераспределения молекул воды в сульфокатионите при сорбции цвиттер-ионов фенилаланина и тирозина, а также данные ИК-спектроскопии указывают на то, что внедрение ионов ароматических аминокислот вызывает изменение энергетического состояния активных центров, а также структурных характеристик ионита.

Оценка величин дифференциальной энтальпии дегидратации последовательно сорбированных молекул воды позволяет учесть вклад каждого энергетически неравноценного типа молекул растворителя в величину энергии взаимодействия в рассматриваемой системе. Согласно полученным данным (рис. 2), величина энтальпии дегидратации непрерывно уменьшается по мере набухания катионита. На энергетическую неравноценность отдельных форм сорбированной воды указывает нелинейный характер зависимости ΔH от относительной активности растворителя. Во всем интервале значений p/p_0 энтальпия дегидратации сульфокатионита в Н-форме ниже, чем для сорбентов, содержащих фенилаланин и тирозин. Значение ΔH дегидратации растворителя, поглощенного катионитом, насыщенным аминокислотой, превышает 55 кДж/моль, в то время как для Н-катионита эта величина составляет 47 кДж/моль. Для молекул воды, сорбированных в области предельного набухания, присутствие фенилаланина в фазе ионита повышает энтальпию дегидратации от 26 до 30 кДж/моль, а тирозина – от 26 до 35 кДж/моль.

Таким образом, отличия между катионитом в Н-форме и содержащим аминокислоту проявляются как в изотермах сорбции воды, так и в величинах энергетических характеристик выделения растворителя. Можно полагать, что присутствие аминокислоты в фазе катионита способствует увеличению энтальпии процесса дегидратации. Это обусловлено упрочнением связи вода–вода, появлением дополнительных связей между молекулами растворителя и функциональными группами аминокислоты.

Величина поглощения воды определяется не только присутствием лиофильных центров, но и их количеством. От числа таких групп зависит склонность адсорбированных молекул воды ассоциировать друг с другом. По-видимому, энергия взаимодействия молекул воды с гидрофильными центрами исследуемых катионитов достаточна, чтобы обеспечить локализацию первых адсорбированных молекул воды, а с их помощью и образование дискретных ассоциатов воды на гидрофобной поверхности полимерной матрицы сорбента [10]. Можно полагать, что не только содержание растворителя, но и его структурная упорядоченность в фазе катионита является одним из факторов, определяющих избирательность сорбции.

Из данных по изотермам равновесной сорбции молекул воды был рассчитан термодинамический потенциал набухания (ΔG_H) сульфокатио-

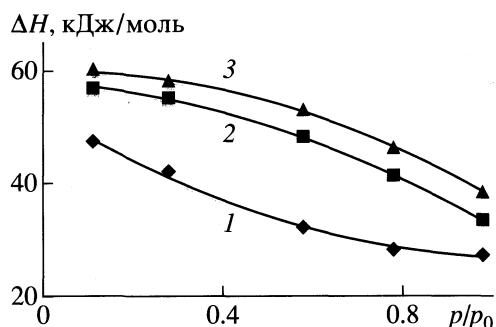


Рис. 2. Зависимости энтальпии дегидратации ионита КУ-2 × 8, насыщенного различными ионами, от относительного давления водяного пара: 1 – Н-форма, 2 – Phe; 3 – Tyr.

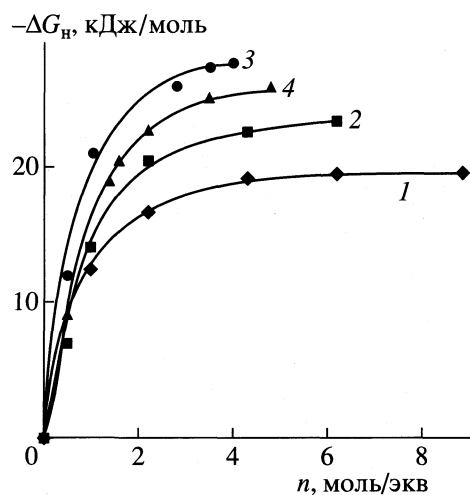


Рис. 3. Изменение термодинамического потенциала набухания сульфокатионитов, насыщенных различными ионами; 1–4 – см. рис. 1.

нита в Н-форме и содержащего Phe и Tyr по уравнению [1]:

$$\begin{aligned} -\Delta G_H &= n_w RT \ln(p/p_0) - \int_0^{p/p_0} n_w RT d(p/p_0) = \\ &= RT \int_0^{n_w} \ln(p/p_0) dn_w, \end{aligned}$$

где n_w – количество воды, моль на эквивалент фиксированных групп. Выражение под интегралом находили графическим интегрированием зависимости $nRT/(p/p_0) - (p/p_0)$.

Полученные результаты показывают, что величина ΔG_H отрицательна и существенно изменяется при увеличении содержания воды в фазе ионита. Из рис. 3 следует, что для всех исследуемых катионитов наибольшее изменение термодинамического потенциала набухания наблюдается

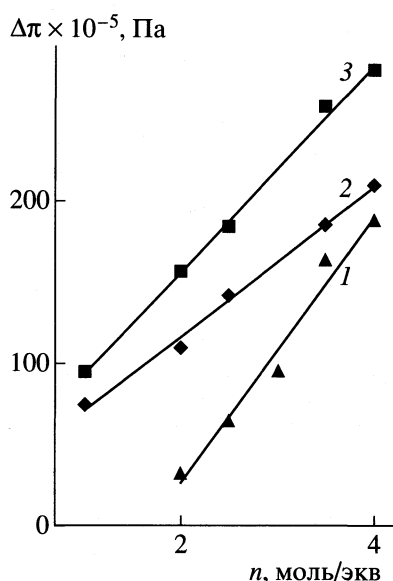


Рис. 4. Зависимости величин изменения давления набухания ионитов от влагосодержания сорбентов. Сопоставляемые катиониты: 1 – КУ-2 × 12 (H⁺)–КУ-2 × 8 (H⁺), 2 – КУ-2 × 8 (H⁺)–КУ-2 × 8 (насыщенный Тур), 3 – КУ-2 × 8 (H⁺)–КУ-2 × 8 (насыщенный Phe).

при поглощении первых двух молекул воды, когда взаимодействие вода–активные центры наиболее интенсивно. Последующие молекулы воды поглощаются с меньшими энергетическими затратами. Наблюдаемые различия в величинах ΔG_n для катионита в Н-форме и насыщенного аминокислотой могут быть обусловлены как появлением новых гидрофильных центров, так и образованием ассоциатов аминокислоты в фазе ионита. Для сульфокатионитов КУ-2 × 8 и КУ-2 × 12 наибольшие отличия в величине ΔG_n наблюдаются в области содержания воды выше 2 моль/экв, что обусловлено строением их полимерной матрицы [1, 12]. Согласно полученным результатам, наблюдается сходство в воздействии сорбированной аминокислоты и структуры катионита на процесс гидратации. Присутствие аминокислоты в фазе ионита, так же как и увеличение сетчатости, уменьшает гидратационную способность сорбента в области осмотического поглощения (предельное набухание), способствует повышению его плотности, что может быть обусловлено образованием сетки водородных связей между молекулами сорбированной аминокислоты. По-видимому, необменно сорбированная аминокислота увеличивает напряженность фазы катионита, делая его менее гибким, что характерно для сильносшитых сорбентов [12].

Изотермы сорбции воды были использованы для расчета величин давлений набухания по отношению к катиониту в Н-форме по уравнению [1]:

$$\Delta\pi = \frac{1}{\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}} RT \ln(p/p_1),$$

где p и p_1 – давления паров воды над сравниваемыми образцами ионита (1 – ионит сравнения) при одинаковых содержаниях в них воды; $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальный молярный объем воды в ионите. При расчете изменения давлений набухания использовали значения $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$, найденные как средние из соответствующих величин для сравниваемых форм катионита. Для расчета величин $\Delta\pi$ пользовались графиком зависимости n от $-\lg p/p_1$ и находили $\Delta\pi \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = RT \ln(p/p_1)$ из величины горизонтального отрезка. Значения $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ определяли пикнометрически [13].

Согласно полученным данным (рис. 4), сорбированная аминокислота, подобно возрастанию сетчатости, увеличивает величину $\Delta\pi$. Об образовании водородных связей между донорными и акцепторными группами аминокислот по типу сорбат–сорбатных взаимодействий свидетельствуют полосы поглощения при 1636 и 3010 см⁻¹ для фенилаланина и 3000 см⁻¹ и 1630 см⁻¹ для тирозина (колебания NH₃⁺, связанных с COO⁻-группами). Ассоциация аминокислот в фазе ионита возможна также в результате гидрофобного взаимодействия боковых радикалов цвиттер-литов. На спектрограмме катионита в аминокислотной форме проявляется увеличение интенсивности полос поглощения в области 1570–1500 см⁻¹, соответствующей “пульсационным” колебаниям бензольного кольца.

Наблюдаемые различия в значениях энтальпии дегидратации, энергии Гиббса набухания, давления набухания для ионитов в Н-форме и насыщенных аминокислотами могут быть обусловлены появлением новых гидрофильных центров и образованием ассоциатов аминокислот в фазе сорбента. На основании полученных данных можно предположить, что перенос растворителя из фазы ионита в фазу раствора при сорбции аминокислот (дегидратация) является одним из факторов, определяющих избирательность поглощения цвиттер-лита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических ионов. Л.: Науча, 1969. С. 336.

2. Старобинец Г.Л., Новицкая Л.В. // Коллоид. журн. 1963. Т. 25. № 6. С. 689.
3. Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Коренман Н.Я., Орос Г.Ю. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 45. № 2. С. 414.
4. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Крысанова Т.А., Зяблов А.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676.
5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979. С. 97–99.
6. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1979. С. 182.
7. Уэндланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 326.
8. Литтл Л. ИК-спектры адсорбционных молекул / Под ред. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1969. С. 514.
9. Гантман А.И., Бутенко Т.Ю. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 456–460.
10. Михеев Ю.А., Заиков Г.Е. // Рос. хим. журн. 1999. Т. 63. № 2. С. 67.
11. Гороховатская Н.В., Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1972. Т. 38. № 4. С. 338.
12. Гороховатская Н.В., Атаманенко Н.Д., Антекарь Е.Л., Куриленко О.Д. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 7. С. 705.
13. Современные физические методы исследования ионитов. Ионный обмен / Под ред. Н.И. Николаева, В.А. Григорьевой, В.И. Волковой и др. М., 1981. С. 91–110.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АДСОРБЦИИ ПАРОВ
НА ОДНОРОДНОПОРИСТЫХ АКТИВНЫХ УГЛЯХ**

© 2001 г. И. А. Годовиков, Т. А. Кузнецова, А. М. Толмачев

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

Поступила в редакцию 06.02.2001 г.

В связи с созданием компьютерного банка данных по адсорбции проанализированы различные варианты обработки экспериментальных данных по адсорбции паров на однороднопористых активных углях. Показано, что наиболее полные и достоверные характеристики соответствующих адсорбционных систем могут быть получены при сочетании уравнения Дубинина–Радушкевича и системы уравнений, вытекающих из модели Оно–Кондо. Получаемые при этом параметры рекомендовано включать в банк данных в дополнение к исходной экспериментальной информации.

В работе [1] подробно проанализированы проблемы, возникающие при создании компьютерного варианта банка данных по адсорбции. Поскольку адсорбенты достаточно лабильны и их адсорбционные свойства могут изменяться от партии к партии данного типа адсорбента и даже при многократном повторении адсорбционных измерений на одном образце, оказалось необходимым выбрать реферативный вариант банка с приведением в нем всей имеющейся экспериментальной информации. Для того чтобы пользователи могли достаточно быстро выбирать из всего массива данных интересующие их конкретные системы, было признано целесообразным дополнительно характеризовать каждую адсорбционную систему набором соответствующих физико-химических параметров, получаемых при обработке экспериментальных данных с использованием различных моделей и вытекающих из них уравнений. Очевидно, что такой набор параметров будет разным для адсорбционных систем различного типа и должен отвечать, по крайней мере, двум требованиям:

1) используемые уравнения должны описывать экспериментальные данные в достаточно широком интервале их изменений, и их параметры должны представлять определяющие физико-химические характеристики соответствующей адсорбционной системы;

2) поскольку из-за практически неизбежного различия используемых моделей и реальных систем значения получаемых параметров всегда в той или иной степени условны, необходимо, чтобы они были общепринятыми и широко использовались исследователями различных школ.

Анализ литературных данных показывает, что наиболее полный набор физико-химических характеристик рассматриваемых систем в принципе может быть получен при совместном использова-

нии: теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [2] на основе уравнения Дубинина–Радушкевича (1) и дополнительных соотношений (2); простой решеточной модели Оно–Кондо–Арановича [3–5] и вытекающей из нее системы уравнений (3), (4); уравнений стехиометрической [6] или осмотической [7] теорий адсорбции при двух эмпирических допущениях о концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора (5), (6); уравнений теории БЭТ (7) [8] и Арановича (8) [9, 10].

Соответствующие перечисленным теориям уравнения приведены ниже в рамках метода полного содержания при допущении, что избыточные (Γ) и абсолютные (a) величины адсорбции совпадают; при анализе данных при повышенных давлениях необходим предварительный пересчет избыточных величин адсорбции в полные (в случае микропористых адсорбентов такой пересчет хорошо обоснован [11]) или переход к избыточным величинам адсорбции:

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \ln^2 \frac{p_s}{p}, \quad (1)$$

$$a_0 = \frac{W_0}{V_0}, \quad x_0 = \frac{B}{\beta E_0}, \quad \beta = \frac{\Pi_i}{\Pi_{C_6H_6}}, \quad (2)$$

$$\ln \frac{N_1(n)[1 - N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1 - N_1(n)]} + L(n) \frac{\varepsilon_{01}}{kT} + \frac{\varepsilon_{11}}{kT} [z_1 N_1(n) + z_2 N_1(n+1) - z_0 N_1(\infty)] = 0, \quad (3)$$

$$a_1 = a_{1,m} \sum_{n=1}^n [N_1(n) - N_1(\infty)], \quad (4)$$

$$\ln p = -\ln K + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - 2\alpha\theta, \quad (5)$$

$$g \ln p = -g \ln K + \ln \frac{\theta}{1-\theta}, \quad (6)$$

где $\theta = a/a_{01}$. При переходе от адсорбции газов ($T > T_{кр}$) к адсорбции паров ($T < T_{кр}$) к левым и правым частям уравнений (5), (6) добавляются термы: $-\ln p_s$. При этом, как следует из строгого термодинамического анализа [6], значения θ при $p = p_s$ должны быть меньше единицы (в отличие от ТОЗМ, см. ниже);

$$a = \frac{a_m C p / p_s}{[1 + (C - 1) p / p_s] (1 - p / p_s)}, \quad (7)$$

$$a_1 = \frac{a_{1,m}^* C^* p / p_s}{(1 + C^* p / p_s) (1 - p / p_s)^{1/2}}. \quad (8)$$

В уравнениях (1)–(8): a , a_1 и $N_1(\infty)$, $N_1(n)$ – адсорбция (моль/кг) и мольные доли первого компонента в объемной фазе и n -м слое адсорбционного раствора; p – равновесное давление адсорбата (Па); a_0 – предельная величина адсорбции в ТОЗМ при $p = p_s$; a_{01} – предельная величина адсорбции при $p \rightarrow \infty$; p_s – давление насыщенного пара (Па); E_0 – характеристическая энергия адсорбции (кДж/моль); W_0 и V_0 – удельный объем микропор и мольный объем жидкого адсорбтива; x_0 – ширина щелевидных пор (нм); $B = 24$ кДж/моль; Π_i – парахоры адсорбтивов; β – коэффициент подобия характеристических кривых; a_m , $a_{1,m}^*$, $a_{1,m}$ – емкости монослоя (моль/кг); z_1 и z_2 – числа связей данной молекулы в слое и с молекулами в соседних слоях; z_0 – общее координационное число. В наших работах принято: $z_1 = 6$, $z_2 = 3$, $z_0 = 12$; ϵ_{0i} и ϵ_{ii} – энергии взаимодействия адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат; α , g – параметры, характеризующие выбранные виды концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора; K , C , C^* – константы, близкие по смыслу к константам Генри.

Необходимо специально отметить, что уравнения (1), (7) получены при рассмотрении объемной фазы как однокомпонентной, а (3)–(6), (8) – для двухкомпонентной системы (адсорбат (1) и вакансия (2)). При этом, поскольку ширины микропор изменяются в пределах от 0.4 до 1.5 нм, “толщина” слоя – в пределах 0.4–0.7 нм, а ϵ_{0i} уменьшается с номером слоя как n^3 [11], то при расчетах по (3), (4) необходимо использовать: для однослойной модели – одно уравнение (3) с $L(n) = 2$, $z_2 = 0$; для двухслойной модели – два уравнения (3) с $L(n) = 1.12$ (в результате симметрии $N_1(1) = N_1(2)$, $N_1(n-1) = 0$, $N_1(n+1) = N_1(2) = N_1(1)$). Трехслойные модели в случае однороднопористых активных углей практически не реализуются. Посколь-

ку уравнение (3) является трансцендентным, система (3), (4) решается численно. При этом сопоставление численных значений параметра ϵ_{0i} , различающихся для одно- и двухслойной моделей в ~ 2 раза, с данными для адсорбции на графитированной саже позволяет сделать вывод о числе слоев адсорбата в щелевидных порах данного адсорбента [4].

Заметим также, что уравнения, аналогичные (5) и особенно (6), неоднократно выводились разными авторами, например, уравнения для описания адсорбции паров, аналогичные (6), известны в литературе как уравнения Коэна–Кисарова [12, 13]. Подробный анализ этих уравнений приведен в [7].

В табл. 1–5 приведены результаты, полученные при обработке экспериментальных данных с использованием рассмотренных выше уравнений для систем: пропан на нуксите (I) при 333 К [14], бензол на углях ACS (II) [15] и АУ1 (III) [16] при 293 и 303 К соответственно, этиловый спирт на угле АУ1 (IV) при 338 К [16] и азот на угле АУ4 (V) при 77 К [11], а в табл. 6 представлены параметры этих уравнений для перечисленных систем, а также для систем азот на угле АУ2 (VI) при 77 К [11], пропанол на СКТ (VIII) при 303 К [17], четыреххлористый углерод на угле АУ1 (VII) при 303 К [16].

При их анализе необходимо иметь в виду, что при обработке экспериментальных данных по уравнению (1) и представленным в линейной форме уравнениям (7), (8) параметры уравнений находились по линейным участкам соответствующих зависимостей, а в остальных случаях – с использованием всего массива экспериментальных данных.

По мнению авторов, использование уравнений БЭТ (7) и Арановича (8) для получения характеристик рассматриваемых адсорбционных систем нецелесообразно. Как показано в [8, 10], эти уравнения лишь приблизительно могут описывать начальные участки изотерм (до $p/p_s < 0.3$). В этой области ошибки измерений относительно велики, и соответственно точность определения a_m , $a_{1,m}^*$ и особенно C , C^* невелика. Как видно из данных, приведенных в таблицах, значения a_m ($a_{1,m}^*$) не согласуются со значениями a_0 для физически возможных одно- ($a_m(a_{1,m}^*) = a_0$) или двухслойной ($2a_m(2a_{1,m}^*) = a_0$) моделей адсорбционной фазы, и расчеты “поверхности” микропор активного угля по этим данным весьма условны, а значения констант C , C^* значительно превышают физические допустимые пределы. Тем не менее, эти характеристики широко используются зарубежными авторами, и в этой связи в банке данных параметры этих уравнений будут приводиться в качестве дополнительных.

Таблица 1. Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям (1)–(8) для системы I (14), SQ – сумма квадратичных отклонений

p/p_s	a	(1)	(3), (4)	(5)	(6)	(7)	(8)
1.64×10^{-4}	0.316	7.81	36.8	-32.7	16.5	20.1	75.7
2.74×10^{-3}	1.222	-4.79	-6.98	2.01	1.17	-55.0	20.5
4.83×10^{-3}	1.560	-3.22	-6.93	3.09	0.24	-48.1	8.11
8.07×10^{-3}	1.923	-1.05	-4.89	3.03	0.44	-36.2	0.47
1.39×10^{-2}	2.320	-0.10	-3.37	1.74	-0.10	-23.6	-4.50
2.09×10^{-2}	2.626	0.41	-2.19	0.74	-0.25	-14.6	-5.41
2.64×10^{-2}	2.793	0.20	-1.98	0.07	-0.66	-10.4	-5.50
4.26×10^{-2}	3.151	0.59	-0.71	-0.49	-0.30	-2.15	-3.36
4.44×10^{-2}	3.168	0.18	-1.06	-0.72	-0.70	-1.99	-3.58
5.16×10^{-2}	3.270	0.10	-0.88	-0.85	-0.70	-0.12	-2.87
4.87×10^{-2}	3.227	0.03	-1.06	-0.86	-0.81	-0.92	-3.26
5.56×10^{-2}	3.318	-0.03	-0.90	-0.94	-0.78	0.64	-2.60
6.59×10^{-2}	3.445	0.28	-0.33	-0.80	-0.33	2.73	-1.35
9.69×10^{-2}	3.690	0.16	0.04	-0.65	-0.03	5.23	0.37
1.07×10^{-1}	3.756	0.22	0.20	-0.53	0.14	5.60	0.79
1.23×10^{-1}	3.842	0.41	0.51	-0.28	0.48	5.90	1.32
1.72×10^{-1}	4.040	0.77	1.08	0.32	1.15	4.79	1.72
2.07×10^{-1}	4.148	1.14	1.50	0.77	1.64	2.92	1.40
2.40×10^{-1}	4.236	1.64	2.02	1.25	2.20	0.72	0.89
2.78×10^{-1}	4.326	2.31	2.68	1.82	2.88	-2.42	0.01
0.31	4.325	1.47	1.83	1.32	2.03	-6.52	-2.21
0.35	4.307	-0.04	0.28	0.36	0.47	-14.4	-6.47
0.40	4.348	-0.05	0.21	0.35	0.35	-22.9	-10.1
0.45	4.379	-0.05	0.14	0.30	0.20	-33.1	-14.4
0.55	4.423	-0.06	-0.02	0.12	-0.16	-61.2	-25.6
0.60	4.438	-0.06	-0.09	0.00	-0.36	-80.8	-32.9
0.65	4.450	-0.06	-0.17	-0.13	-0.57	-106	-41.8
0.70	4.459	-0.06	-0.24	-0.28	-0.78	-140	-53.1
0.85	4.476	-0.07	-0.44	-0.76	-1.46	-378	-116
0.90	4.478	-0.07	-0.50	-0.93	-1.69	-617	-164
SQ		0.0355	0.1231	0.0477	0.0735	1350	120

Результаты расчетов показывают, что наиболее полную информацию о характеристиках адсорбции паров на однородномикропористых активных углях можно получить при использовании ТОЗМ и модели Оно–Кондо–Арановича. Действительно, соответствующие уравнения с достаточной точностью описывают экспериментальные изотермы в широком интервале изменения равновесных составов фаз, дают близкие значения a_0 (см. ниже) и, следовательно, объема микропор, а остальные параметры (E_0 , x_0 , n , ϵ_{01}/kT , ϵ_{11}/kT) удачно дополняют друг друга, как структурные и энергетические характеристики соответствующих адсорбционных систем в рамках

целевидной модели микропор. Действительно, как видно из данных табл. 6, наблюдается качественная корреляция значений E_0 и ϵ_{01}/kT , а значения x_0 и n хорошо согласуются, если учесть, что “толщина” слоя адсорбата может изменяться в пределах 0.4–0.7 нм. Физическая достоверность параметров уравнений (3), (4) и возможность расчета на их основе температурной зависимости адсорбции убедительно подтверждена в [4, 5].

Уравнение (6) не имеет каких-либо преимуществ при описании экспериментальных изотерм, а его параметры существенно менее информативны по сравнению с параметрами уравнений (1)–(4). Особый интерес представляет

Таблица 2. Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям (1)–(8) для системы II [15]

p/p_s	a	(1)	(3), (4)	(5)	(6)	(7)	(8)
1.63×10^{-6}	1.64	-0.53	0.35	0.93	10.8	90.4	100
1.05×10^{-5}	2.09	-4.55	-5.09	-1.17	2.13	59.7	101
1.17×10^{-5}	2.29	3.13	2.65	2.33	9.07	59.9	101
3.46×10^{-5}	2.46	-4.04	-4.12	-1.67	0.03	22.5	104
4.74×10^{-5}	2.57	-3.54	-3.41	-1.66	-0.03	12.8	106
5.27×10^{-5}	2.82	4.43	4.61	1.82	7.50	16.6	106
1.00×10^{-4}	2.88	-0.82	-0.19	-0.91	1.55	-3.47	112
4.50×10^{-4}	3.47	2.27	3.80	0.09	3.43	-11.8	168
2.07×10^{-3}	3.94	2.06	4.07	0.40	3.07	-5.78	-146
7.37×10^{-2}	4.55	-2.72	-1.85	-0.87	-1.07	-0.65	6.42
9.15×10^{-2}	4.69	-0.31	0.41	0.74	1.24	0.43	8.63
0.306	4.80	-0.62	-0.58	0.14	0.19	-27.4	-1.20
0.592	4.86	-0.07	-0.32	-0.02	-0.03	-114	-30.1
0.749	4.88	0.23	-0.11	-0.08	-0.09	-246	-65.1
0.883	4.90	0.59	0.20	-0.02	0.01	-640	-140
SQ		0.0787	0.1016	0.0136	0.1584	1168	174

Таблица 3. Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям (1)–(8) для системы III [16]

p/p_s	a	(1)	(3), (4)	(5)	(6)	(7)	(8)
2.59×10^{-6}	0.360	-43.9	-	-53.4	-29.0	65.3	103
2.61×10^{-6}	0.463	-12.2	-	-24.3	-0.62	72.8	102
3.05×10^{-6}	0.591	7.45	-	-4.84	17.1	75.2	102
5.31×10^{-6}	0.673	3.03	19.6	-3.41	13.2	63.2	103
8.00×10^{-6}	0.792	6.62	17.9	2.30	16.2	54.6	105
1.54×10^{-5}	0.909	1.54	7.51	2.19	11.0	30.4	108
2.16×10^{-5}	0.996	1.22	4.98	3.32	10.3	16.9	111
2.75×10^{-5}	1.054	0.26	2.78	3.48	9.06	5.86	113
1.35×10^{-4}	1.454	-7.28	-8.15	1.19	-1.05	-60.1	156
2.23×10^{-4}	1.641	-6.31	-7.00	1.36	-1.20	-64.4	198
2.28×10^{-4}	3.562	-0.81	2.87	-1.23	-0.05	-1.96	-5.60
5.11×10^{-2}	3.832	-0.48	2.61	-0.79	0.21	2.24	2.15
8.99×10^{-2}	3.985	-0.46	1.83	-0.63	0.03	1.92	4.51
0.145	4.105	-0.14	1.24	-0.38	0.04	-1.34	4.67
0.182	4.151	-0.10	0.76	-0.39	-0.14	4.12	3.69
0.231	4.196	0.02	0.28	-0.39	-0.30	-0.79	1.81
0.276	4.226	0.11	-0.09	-0.42	-0.45	-6.13	-0.38
0.335	4.265	0.44	-0.31	-0.32	-0.42	-14.3	-3.71
0.432	4.323	1.15	-0.36	-0.05	-0.17	-32.0	-10.6
0.501	4.343	1.32	-0.67	-0.11	-0.32	-49.7	-17.5
0.704	4.420	2.60	-0.51	0.36	0.17	-147	-49.7
0.784	4.445	3.07	-0.41	0.53	0.36	-236	-74.2
0.865	4.471	3.58	-0.23	0.74	0.60	-438	-119
0.914	4.462	3.37	-0.65	0.47	0.23	-741	-174
SQ		0.4524	0.1585	0.0684	0.2267	8481	4332

Таблица 4. Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям (1)–(8) для системы IV [16]

p/p_s	a	(1)	(3), (4)	(5)	(6)	(7)	(8)
2.05×10^{-4}	0.064	11.5	0.06	-211	-31.8	9.53	6.83
3.79×10^{-4}	0.129	14.7	0.10	-102	-13.7	17.8	15.3
8.69×10^{-4}	0.234	-6.41	0.23	-61.7	-30.9	-1.11	-4.24
1.33×10^{-3}	0.322	-13.6	0.34	-43.4	-37.5	-9.74	-13.2
1.79×10^{-3}	0.460	-2.66	0.45	-18.3	-24.0	-1.10	-4.36
2.40×10^{-3}	0.532	-12.4	0.58	-17.2	-36.4	-13.3	-17.0
5.22×10^{-3}	0.978	-9.18	1.08	1.23	-36.2	-17.6	-21.8
1.25×10^{-2}	1.821	-2.02	1.96	7.64	-31.0	-14.8	-19.4
2.01×10^{-2}	2.426	0.61	2.57	5.83	-27.7	-11.3	-15.9
2.52×10^{-2}	2.831	4.50	2.88	5.30	-22.0	-5.94	-10.2
3.30×10^{-2}	3.247	5.60	3.25	3.38	-19.1	-2.94	-6.94
4.41×10^{-2}	3.730	6.86	3.67	1.69	-15.3	0.77	-2.75
5.65×10^{-2}	4.140	7.42	4.01	0.63	-12.3	3.46	0.49
7.02×10^{-2}	4.502	7.83	4.31	0.23	-9.59	5.60	3.27
9.44×10^{-2}	4.856	5.74	4.70	-0.73	-8.73	5.35	4.12
0.110	5.044	4.95	4.90	-0.85	-7.86	5.19	4.72
0.125	5.164	3.76	5.05	-1.11	-7.73	4.27	4.55
0.148	5.344	2.78	5.24	-1.06	-6.90	3.18	4.68
0.213	5.647	0.01	5.62	-1.12	-6.02	-2.49	2.92
0.236	5.729	-0.55	5.72	-1.01	-5.64	-4.78	2.16
0.272	5.836	-1.32	5.84	-0.87	-5.14	-9.02	0.64
0.302	5.904	-1.85	5.93	-0.79	-4.86	-12.9	-0.86
0.363	6.025	-2.55	6.07	-0.55	-4.24	-22.5	-4.50
0.426	6.141	-2.60	6.17	-0.10	-3.36	-34.1	-8.73
0.487	6.198	-3.08	6.26	-0.12	-3.22	-49.5	-14.5
0.668	6.317	-3.53	6.42	-0.14	-2.84	-128	-41.1
0.863	6.428	-2.70	6.53	0.21	-2.04	-446	-116
0.982	6.636	0.38	6.59	2.28	0.75	-502	-480
1.000	6.658	0.71	6.59	2.48	1.02	-	-
SQ		0.9593	2.649	0.2788	4.432	69210	1100

сравнение уравнений (3), (4) и (5). Они являются термодинамическими аналогами, поскольку решеточная модель Оно–Кондо построена для молекул одинакового размера и соответствует модели строго регулярного раствора, а уравнение (5) получено из общих термодинамических уравнений стехиометрической или осмотической теорий в предположении, что концентрационные зависимости коэффициентов активности компонентов адсорбционного раствора (с использованием уравнений Гиббса–Дюгема один из коэффициентов активности исключается) заданы соотношениями, справедливыми именно для строго регулярных растворов [7]. Результаты расчетов показывают, что эти уравнения описывают экспериментальные изотермы практически с одинаковой

точностью, но, конечно, параметры решеточной модели существенно более информативны.

Некоторое различие в значениях a_0 , a_{01} (см. табл. 6), полученное при использовании уравнений (1), (3), (4) и (5), (6) требует более подробного обсуждения. Конечно, в соответствии с различными условиями определения, всегда должно выполняться соотношение $a_0 < a_{01}$, однако наблюдаемые различия связаны, по-видимому, и с тем, что уравнение (1) не учитывает (и не описывает) дополнительную адсорбцию в мезопорах активных углей (это обстоятельство используется для определения различными методами поверхности мезопор [2]), а в остальных случаях адсорбция в мезопорах учитывается при нахождении параметров

Таблица 5. Экспериментальные изотермы и относительные ошибки (Δ , %) их расчета по уравнениям (1)–(8) для системы V [11]

p/p_s	a	(1)	(3), (4)	(5)	(6)	(7)	(8)
3.84×10^{-5}	6.379	3.74	2.01	-0.24	0.68	39.9	88.6
9.61×10^{-5}	7.290	2.02	1.21	0.65	1.27	9.42	76.8
5.13×10^{-4}	8.953	-1.38	-0.04	0.52	0.75	-21.1	34.5
5.19×10^{-4}	8.927	-1.83	-0.47	0.26	0.32	-21.7	33.9
1.17×10^{-3}	9.775	-2.67	-0.45	0.15	0.27	-21.0	11.7
3.77×10^{-3}	10.82	-4.88	-1.95	-1.07	-1.48	-15.3	-7.12
9.09×10^{-3}	11.72	-4.53	-1.69	-1.11	-1.39	-8.48	-8.91
1.69×10^{-2}	12.54	-2.32	0.08	-0.10	0.29	-2.65	-5.59
3.25×10^{-2}	13.01	-2.84	-1.14	-0.89	-0.99	-0.80	-4.55
5.52×10^{-2}	13.76	-0.08	0.76	0.37	0.88	2.26	-0.93
9.74×10^{-2}	14.40	1.96	1.69	1.06	1.79	2.20	0.84
9.87×10^{-2}	14.39	1.83	1.53	0.95	1.63	1.98	0.67
0.153	14.72	2.52	1.22	0.82	1.29	-1.99	-0.40
0.218	14.89	2.66	0.45	0.34	0.47	-9.21	-3.42
0.327	15.01	2.57	-0.80	-0.49	-0.86	-25.8	-10.6
0.436	15.07	2.45	-1.80	-1.20	-1.97	-49.6	-20.5
SQ		1.701	0.3779	0.1489	0.3682	95.79	98.38

Таблица 6. Параметры уравнений (1)–(8) для систем I–VIII [11, 14, 17]

Параметр	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
уравнение (1)								
a_0	4.48	4.87	4.81	6.81	14.7	8.86	3.76	7.26
E_0	12839	31190	22266	9806	26422	35917	20515	15135
x_0	0.80	0.72	1.00	1.00	1.20	0.82	1.00	1.17
уравнения (3), (4)								
a_0	4.89	4.97	4.80	7.00	16.8	9.15	3.90	7.52
$-\varepsilon_{11}/kT$	0.49	2.04	1.00	0.09	2.01	2.67	0.76	0.36
$-\varepsilon_{01}/kT$	9.00	21.7	18.6	10.6	19.2	25.5	17.5	15.3
n	2	1	2	2	2	2	2	2
уравнение (5)								
a_{01}	5.17	5.62	5.08	7.03	20.5	11.1	4.03	7.85
α	1.14	1.11	1.11	1.31	0.79	0.95	1.29	1.42
K	0.29	0.12	0.18	0.42	0.13	0.09	0.19	0.27
уравнение (6)								
a_{01}	4.58	4.91	4.46	6.59	15.9	9.14	3.74	7.41
K	59.46	17857	774.4	40.27	22858	66171	1019	190.1
g	0.62	0.27	0.35	0.92	0.21	0.19	0.42	0.66
уравнение (7)								
a_m	3.22	4.24	3.56	4.84	12.7	7.95	3.03	4.90
C	518	7844	14046	59	11230	25161	3291	1020
уравнение (8)								
$a_{1,m}^*$	3.78	4.44	3.80	5.27	13.6	8.26	3.20	5.37
C^*	126	4500	4383	56	1464	4033	1558	9310

уравнений. При этом в рамках решеточной модели Оно–Кондо–Арановича адсорбция в мезопорах формально не должна учитываться, и ее наличие лишь слабо проявляется в некотором завышении значений a_{01} по сравнению с a_0 , а уравнения (5), (6) в равной мере учитывают весь массив экспериментальных данных.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что при создании компьютерного банка данных по адсорбции наиболее полная информация об адсорбции паров на активных углях и однородной структурой микропор может быть получена при обработке экспериментальных изотерм с использованием соотношений ТОЗМ и модели Оно–Кондо–Арановича.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М., Годовиков И.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. В печати.
2. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Science. N. Y.: Acad. Press, 1975. V. 9. P. 1–70.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 262–291.
4. Толмачев А.М., Трубников О.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1278.
5. Толмачев А.М., Стекли Ф., Трубников И.О., Кузнецова Т.А. // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1267.
6. Толмачев А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 6. С. 529.
7. Якубов Т.С. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1979.
8. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
9. Aranovich G.L. // J. Coll. and Interface Sci. 1991. V. 141. № 1. P. 30.
10. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2529.
11. Фомкин А.А. // Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1993.
12. Cohen G. // These Doct. Sci. Appl. Fac. Sci. Univ. Grenoble, 1967.
13. Кисаров В.М. // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 4. С. 1037.
14. Szepeszy L., Illes V. // Acta. Chim. Hung. 1963. V. 35. P. 245.
15. Dubinin M.M. // Carbon. 1987. V. 25. P. 593.
16. Ларионов О.Г. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
17. Бегун Л.Б., Ковальская Н.П., Кисаров В.М., Толмачев А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1982. Т. 23. № 2. С. 98.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА НА АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
СИЛИКАГЕЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ
К ЛИПОПРОТЕИДАМ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

© 2001 г. Н. Г. Подосенова*, В. М. Седов*, Л. В. Шаронова**, Н. В. Дричко**

* Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова

** Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 16.02.2001 г.

Исследованы адсорбционные свойства силикагеля по отношению к липопротеидам и их изменения при взаимодействии силикагеля с фуллереном C_{60} . (Содержание фуллерена в силикагеле варьировалось в пределах 0.003–3 мас. % путем использования пропитывающих растворов (C_{60} + *o*-дихлорбензол) различной концентрации, последующего вымывания C_{60} толуолом и высокотемпературной вакуумной сублимации.) Установлены высокие адсорбционная емкость и селективность по отношению к липопротеидам низкой плотности, практически не зависящие от концентрации C_{60} , включаемого в силикагель. Измерены спектры оптического поглощения в видимой области образцов силикагеля, содержащих C_{60} в различной концентрации. Интерпретация полученных результатов осуществлена с привлечением представлений теории “отпечатков” специфической адсорбции.

В данной работе исследованы адсорбционные свойства силикагеля по отношению к компонентам плазмы крови и их изменения при включении в пористую структуру силикагеля молекул фуллерена. Ранее было обнаружено, что силикагель при введении в него фуллерена (C_{60}) в количестве 0.25 мас. % приобретает высокую адсорбционную емкость по отношению к атерогенным липопротеидам низкой плотности (ЛПНП), но сохраняет инертность к другим компонентам плазмы крови, включая антиатерогенные липопротеиды высокой плотности (ЛПВП) [1]. В работе [2] было показано, что включение молекул C_{60} в структуру силикагеля обуславливает электронно-обменный механизм адсорбции. Эти свойства могут быть использованы при проведении эфферентной терапии у больных атеросклерозом.

Многие аспекты адсорбции ЛПНП с использованием адсорбента на основе силикагеля и фуллерена малоизучены, в частности, роль фуллерена в адсорбции и определение его концентраций, при которых возможно направленное изменение адсорбционных свойств силикагеля. Знание концентраций необходимо для выбора рецептуры приготовления плазмсорбента, обеспечивающей наибольшую адсорбционную емкость плазмсорбента и ее воспроизводимость. Нами рассмотрены три аспекта этой проблемы: экспериментальное исследование адсорбционных свойств плазмсорбента на основе силикагеля и фуллерена в зависимости от концентрации вводимого фуллерена; экспериментальное исследование оптического поглощения в видимой области спектра в образцах силикагеля

на разных стадиях приготовления плазмсорбента; интерпретация полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены на аморфном силикагеле МСА-200, диаметр пор 200 нм, удельная поверхность 18 м²/г, общий объем пор 0.89 см³/г. Методика включения молекул C_{60} в силикагель детально описана нами ранее [3]. В основе ее лежит пропитка зерен силикагеля раствором C_{60} в *o*-дихлорбензоле (*o*-ДХБ) с последующим удалением растворителя путем испарения в вакуумной камере при 50°C, длительным промыванием водой и этиловым спиртом, сушкой в термостате при 150°C. Использованы растворы с концентрацией C_{60} , равной 30 и 3 мг/мл. В методике использовано свойство силикагелей, являющихся пористыми на молекулярной шкале, включать внешние молекулы определенного размера в свою пористую структуру.

Фуллерен C_{60} приготовлен по технологии, описанной в [4]. Содержание C_{60} , введенного в пористую структуру силикагеля описанным способом, определялось весовым методом по разности массы исходного силикагеля и результирующей массы после включения C_{60} . Погрешность определения не превышала 1%. Содержание молекул C_{60} в силикагеле изменялось не только за счет разной исходной концентрации C_{60} в растворе, но и вымыванием его толуолом. Остаточную концентрацию C_{60} в образце силикагеля рассчитывали по уравнению материального баланса как разность

Концентрации молекул C_{60} в силикагеле и его адсорбционная емкость по отношению к липопroteидам низкой (ЛПНП) и высокой плотности (ЛПВП)

№	Условия обработки силикагеля	C_{60} , мас. %	$K_{эл}$, %	$K'_{эл}$, %	$K''_{эл}$, %
1	промывка в <i>o</i> -ДХБ	0	0	5	3
2	пропитка раствором C_{60} в <i>o</i> -ДХБ (30 мг/мл)	3	50	55	9
3	пропитка раствором C_{60} в <i>o</i> -ДХБ (3 мг/мл)	0.3	50	45	10
4	промывка образца 3 толуолом	0.03	55	55	8
5	прогрев образца 4 при 10^{-3} атм и 773 К	0.003	57	60	7

Обозначения: $K_{эл}$ и $K'_{эл}$ – коэффициенты элиминирования для индивидуальных ЛПНП и ЛПНП плазмы соответственно, $K''_{эл}$ – для ЛПВП плазмы.

масс силикагеля до и после промывки в толуоле. Погрешность такого определения также находилась в пределах 1%. Следующий шаг для уменьшения количества C_{60} в образце силикагеля осуществляли, применяя сублимацию фуллерена при 773 К и 10^{-3} атм из промытого в толуоле образца. Остаточную концентрацию C_{60} в таком образце силикагеля рассчитывали по уравнению материального баланса как разность содержания C_{60} в образце до сублимации и количества C_{60} , сконцентрированного на пленке в процессе его испарения.

Другими объектами исследования являются плазма крови и индивидуальные ЛПНП, выделяемые из плазмы крови с использованием хорошо известного метода, описанного в работах [5, 6].

Адсорбционную емкость образцов силикагелей определяли в статических условиях с использованием поликарбонатных пробирок вместимостью 10 см³, в которые к 100 мг сухого силикагеля добавляли 2 см³ плазмы крови или 2 см³ буферного раствора ЛПНП различной концентрации. Буферные растворы ЛПНП готовили в 0.1 М NaCl + 0.005 М *трис*-HCl при pH 7.4, а их концентрацию определяли путем измерения поглощения на длине волны $\lambda = 280$ нм. Содержимое в пробирках перемешивали в течение 30 мин, что по ранее полученным нами данным превышает период, необходимый для достижения адсорбционного равновесия в исследуемой системе [7]. После этого пробирки центрифугировали. Остаточную концентрацию ЛПНП в растворе определяли методом Лоури [8]. Количество адсорбированных ЛПНП рассчитывали по уравнению материального баланса. Все эксперименты выполняли при 20°C. Остаточные концентрации различных компонентов в плазме крови определяли с использованием методов биохимического анализа в соответствии с [9].

Адсорбционную емкость силикагеля характеризовали коэффициентом элиминирования, рассчитываемого по известному соотношению:

$$K_{эл} = (c_0 - c_k)/c_0,$$

где c_0 и c_k – концентрации ЛПНП до и после контакта силикагеля с плазмой крови или буферным раствором индивидуальных ЛПНП.

Спектры оптического поглощения силикагеля на различных стадиях его обработки фуллереном измеряли на спектрометре Perkin–Elmer “Lambda 9” в области 200–1300 нм с разрешением 4 нм. Все спектры регистрировали в идентичных условиях, нормировали на поглощение при 200 нм, и из спектров обработанных фуллереном образцов вычитали спектр исходного силикагеля.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования адсорбционных свойств силикагеля, исходного и после взаимодействия с фуллереном, в зависимости от концентрации C_{60} приведены в таблице. Видно, что включение молекул C_{60} в пористую структуру силикагеля существенным образом изменяет его адсорбционные свойства: резко возрастает адсорбционная емкость по отношению к ЛПНП плазмы крови и индивидуальным ЛПНП. Необходимо заметить, что при этом сохраняется инертность исходного силикагеля к другим классам липопroteидов. Такая закономерность наблюдается для всех исследованных образцов силикагеля. Уменьшение на порядок концентрации C_{60} в силикагеле не влияет существенно на его адсорбционную емкость по отношению к ЛПНП. Таким образом, высокая адсорбционная емкость модифицированного фуллереном силикагеля, сохраняющаяся при очень малых остаточных концентрациях фуллерена в матрице (после вымывания и даже после сублимации – см. таблицу, образцы 4, 5), указывает на то, что активными центрами специфической адсорбции являются не сами молекулы фуллерена, а их “отпечатки”. Этот термин заимствован из теории специфической адсорбции, основоположниками которой являются М.В. Поляков и Ф.Н. Дickey. В работах [10–13] из-

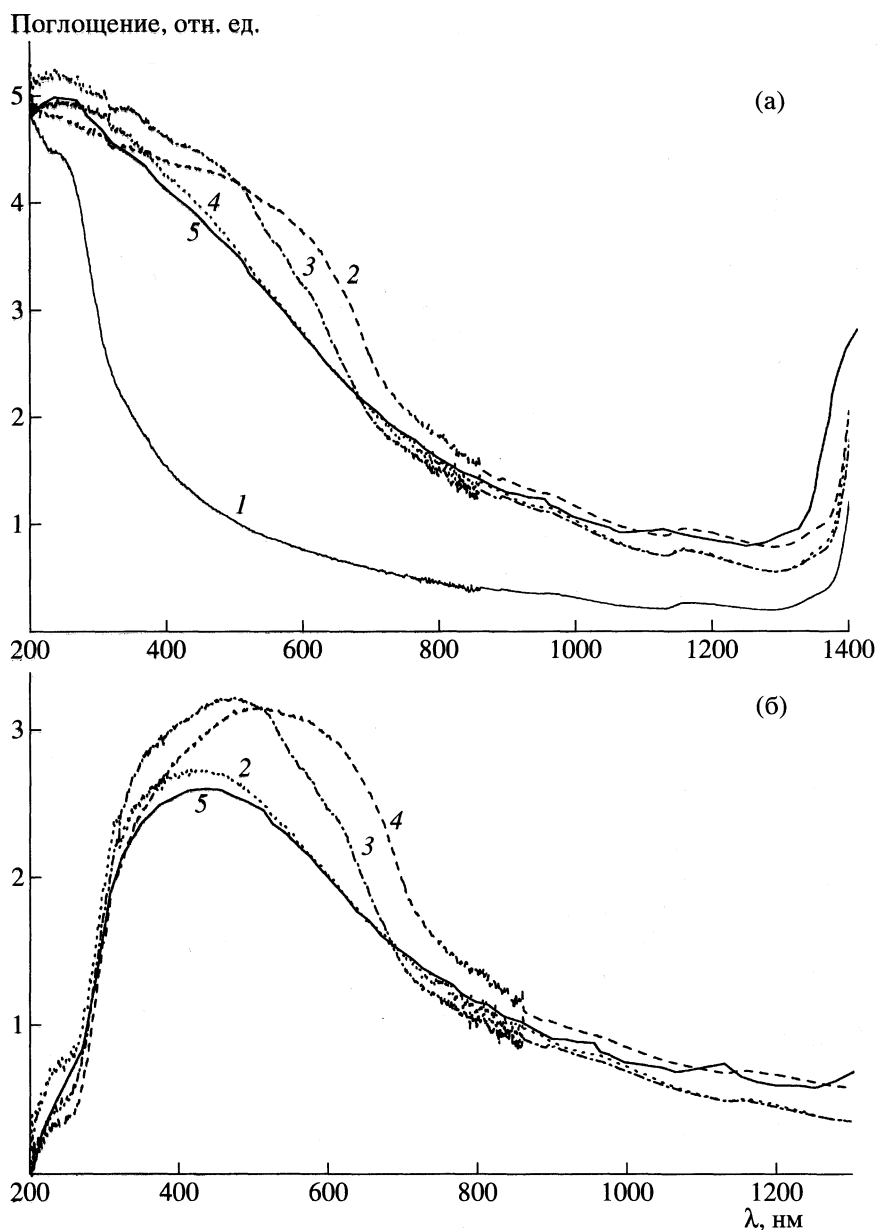


Рис. 1. Спектры оптического поглощения порошков силикагеля на различных стадиях его обработки: а – интегральные спектры силикагеля с C_{60} ; б – разностные спектры, полученные вычитанием спектра исходного силикагеля; номера образцов 1–5 – см. таблицу.

ложены основные теоретические представления о механизме формирования “отпечатков”.

С целью проверки гипотезы образования “отпечатков” молекулами C_{60} в пористой структуре силикагеля исследованы спектры поглощения в видимой области. Результаты измерения приведены на рис. 1а в виде непосредственно измеренных спектров поглощения образцов силикагеля на различных стадиях его обработки, в том числе силикагеля–матрицы, и на рис. 1б – в виде разностных спектров поглощения, полученных вычитанием спектра матрицы.

Видно значительное различие спектров (рис. 1а), относящихся к исходному силикагелю (матрице) и модифицированному силикагелю, т.е. после его адсорбционного взаимодействия с молекулами C_{60} . Заметим, что во всех спектрах, в том числе в спектре образца с наибольшим содержанием C_{60} (образец 2) в диапазоне длин волн 200–400 нм отсутствуют узкие линии поглощения, характерные для молекул C_{60} и соответствующие разрешенным в дипольном приближении внутримолекулярным переходам [14]. Вместе с тем, при адсорбции C_{60} в спектрах появляется широкая бесструк-

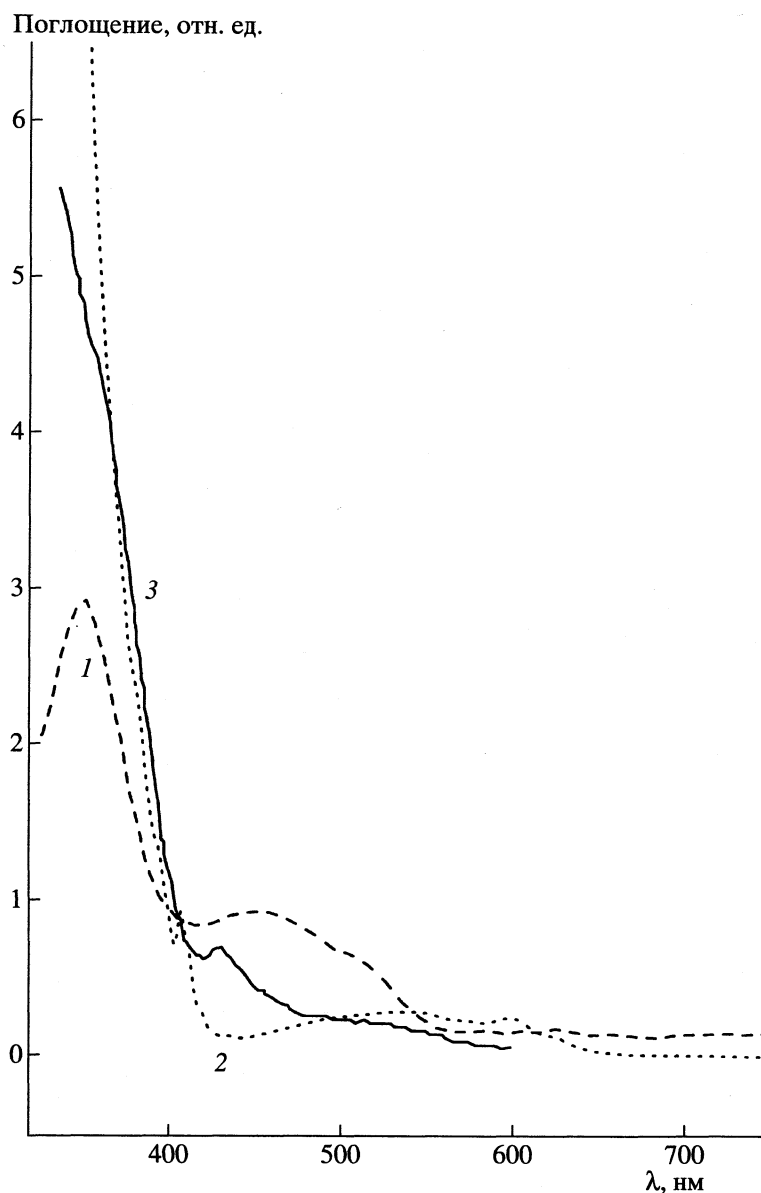


Рис. 2. Спектры оптического поглощения C_{60} : 1 – фуллерен C_{60} в кристаллическом состоянии; 2 – раствор C_{60} в толуоле (результат промывания образца 3) (см. таблицу), 3 – фуллерен C_{60} , осажденный на слюде в процессе сублимации из образца 5.

турная полоса в интервале 400–700 нм. Эта широкая полоса поглощения наблюдается не только для образцов с концентрациями C_{60} , равными 0.3 и 3 мас. %; она сохраняется после смыва молекул C_{60} с поверхности силикагеля толуолом и после сублимации C_{60} в вакууме при 773 К. Центр тяжести полосы при уменьшении концентрации фуллерена сдвигается в сторону меньших длин волн. Изменение концентрации C_{60} на 2 порядка (образцы 2 и 4) не приводит к заметным изменениям интенсивности полосы поглощения, а спектры образцов 4 (после промывки толуолом) и 5 (после сублимации) практически совпадают. Это подтверждает значительную роль в форми-

ровании спектра не самих молекул C_{60} , а изменений в структуре силикагеля (“отпечатков”) вследствие его взаимодействия с C_{60} .

Для полноты анализа представляется существенным выяснить, что происходит с самим C_{60} в результате взаимодействия с силикагелем. На рис. 2 для сравнения приведены спектры поглощения кристаллического C_{60} , раствора молекул C_{60} в толуоле и C_{60} , осажденного на слюде в процессе сублимации (в рассматриваемом диапазоне спектра поглощение толуола и слюды можно считать нулевым). Видно, что характер спектров по существу один и тот же, наблюдается сильная полоса по-

глощения вблизи 345 нм. Судить об интенсивности этой полосы невозможно из-за отсутствия единой нормировки для приведенных спектров. Таким образом, молекулы C_{60} в результате адсорбционного взаимодействия с силикагелем и последующего выхода из пор не изменяют своих оптических свойств. Они оставляют "отпечатки" на поверхности силикагеля, не претерпевая необратимых изменений.

Отсутствие концентрационной зависимости интенсивности широкой полосы в спектрах оптического поглощения указывает на определяющую роль "отпечатков" C_{60} в пористой структуре силикагеля. При этом формирование "отпечатков" происходит не за счет образования дополнительных полостей при выведении C_{60} , как предполагалось в работах [12, 13], ибо их размер должен быть сопоставимым с размером молекул адсорбата. Этот механизм не реализуется в рассматриваемой системе, так как размеры молекул ЛПНП и C_{60} различаются более, чем на порядок (25 и 0.7 нм соответственно). Наиболее вероятным механизмом образования "отпечатков" молекулами C_{60} в пористой структуре силикагеля представляется, в соответствии с мнением автора работы [15], изменение в расположении атомов или групп атомов специфического адсорбента, обеспечивающее лучшее взаимодействие его со специфическим соединением адсорбата. Энергия десорбции C_{60} как величина kT (k – постоянная Больцмана, $T = 773$ К) составляет 0.06 эВ. Полученное значение совпадает с ранее рассчитанной энергией адсорбции C_{60} силикагелем по данным хроматографического эксперимента [16] с использованием представлений корреляционной теории [10]. Значение энергии указывает на физическую (а не химическую) природу адсорбции [17]. Однако наши данные не позволяют сделать окончательного заключения о механизме образования "отпечатков".

Основываясь на представлениях теории электронного катализа Ф.Ф. Волькенштейна [17], можно только предполагать определяющую роль в их формировании двух типов взаимодействий: ван-дер-ваальсового и донорно-акцепторного. Последнее обусловлено присутствием в силикагеле координационно-ненасыщенных атомов кремния и протонных кислотных центров, механизм образования которых в настоящее время детально изучен и описан в [18]. Подобные взаимодействия по донорно-акцепторному механизму наблюдались для системы, в значительной степени подобной нашей: нафталин (фенантрен) и силикагель [19]. Заметим, что направление реакции в отношении поверхностного переноса электрона в сравниваемых системах будет принципиально различным, так как оно определяется значением сродства к электрону (A), в соответствии с представлениями теории молекулярных комплексов [20]. Так, в

случае C_{60} ($A = 2.6$ эВ) силанольные кислотные центры поверхности силикагеля выступают донорами электронов, а в системе нафталина ($A = 0.5$ эВ) те же центры играют роль акцепторов электронов.

Таким образом, изменение оптического спектра силикагеля при контакте с C_{60} и изменение его адсорбционных свойств обусловлены не присутствием самих молекул C_{60} в пористой структуре, а образованием "отпечатков", представляющих собой иное физическое состояние поверхности силикагеля. Полученный результат имеет практическое значение и может быть использован при формировании сорбентов на основе силикагеля и C_{60} . Знание и понимание закономерностей позволит направленно изменять тип "отпечатков", способы их получения и далее предсказывать степень специфичности адсорбционных свойств силикагеля, обработанного C_{60} .

Авторы выражают благодарность А.Б. Шерману за проведение эксперимента по сублимации фуллерена и А.С. Кузнецову – за эксперименты по адсорбции.

Работа выполнена при поддержке Фонда интеллектуального сотрудничества в рамках Российской научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седов В.М., Подосенова Н.Г., Андожская Ю.С., Кузнецов А.С. // Эфферентная терапия. 1996. Т. 2. № 2. С. 26.
2. Седов В.М., Подосенова Н.Г., Кузнецова А.С., Князев А.С. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 111.
3. Седов В.М., Подосенова Н.Г., Андожская Ю.С. и др. Авторское свидетельство № 96116479/14 "Сорбент для удаления атерогенных липопротеидов из плазмы крови и способ его получения". (заявка № 96116479, патент № 211854, 1998 г.).
4. Kratshchumer W.M., Fortiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
5. Havel R.J., Eder H.A., Bragdon J.H. // J. Clin. Invest. 1955. V. 34. N 9. P. 1345.
6. Poumay J., Ronveaux-Dupal M-F. // J. Lipid Res. 1985. V. 26. N 12. P. 1476.
7. Подосенова Н.Г., Седов В.М., Кузнецов А.С. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1459.
8. Lowry G.H., Rosenbourg N.J., Farr A.L., Randall A. // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. N 1. P. 267.
9. Лабораторные методы исследования в клинике / Под ред. В.В. Меньшикова. М.: Медицина, 1976. С. 380.
10. Snyder L.D. // Principles of Adsorption Chromatography. N.Y.: Marcel Dekker, 1968. 413 p.

11. *Waksmundski A., Oscik J., Nasuto R., Rozylo J.* // *Przemysl. Chem.* 1963. V. 42. P. 193.
12. *Dickey F.H.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1949. V. 35. P. 227.
13. *Высоцкий Э.З., Поляков М.В.* // *Журн. физ. химии.* 1956. Т. 30. С. 1901.
14. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* // *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes.* San Diego; Boston; N.Y.; Sydney; Toronto: Acad. Press, 1996. 616 p.
15. *Morrison J.L., Worsley M., Shaw D.R., Hodgson G.W.* // *Can. J. Chem.* 1959. V. 37. P. 1986.
16. *Подосенова Н.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 4. С. 715.
17. *Волькенштейн Ф.Ф.* // *Электронная теория катализа на полупроводниках.* М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит. 1960. С. 16.
18. *Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. А.А. Чуйко.* Киев; Ставрополь, 1993. С. 41–88.
19. *Кость М.В., Еременко А.М., Пионтовская М.А., Неймарк И.Е.* // *Адсорбенты, их получение, свойства и применение.* Л.: Наука, 1971. С. 124.
20. *Эндрюс Л., Кифер Р.* *Молекулярные комплексы в органической химии.* М.: Мир, 1967. 206 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ
АНИОНИТОМ АВ-17-2П

© 2001 г. Г. Ю. Орос, В. Ф. Селеменев, А. Н. Мануковская, Н. Я. Мокшина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 22.02.2001 г.

Установлены различные механизмы закрепления барбитурата при различных степенях заполнения ионита. Получены изотермы сорбции барбитуровой кислоты на анионите АВ-17-2П в Cl- и OH-формах. Приведен контроль содержания воды в ионите при поглощении барбитуровой кислоты.

Производные барбитуровой кислоты обладают различными типами биологического действия: ярко выраженным спотворным действием [1], противовоспалительной [2] и анальгетической активностью [1]. Поэтому при получении синтетических лекарственных средств рассматриваемого класса необходимо использовать барбитуровую кислоту высокой степени чистоты. При ее очистке и концентрировании с помощью ионитов наряду с обменом, возможно, образование ассоциатов сорбата в смоле, так как производные гексапиримидина, в частности барбитуровая кислота, способны к образованию прочных молекулярных комплексов [3]. Цель данной работы – исследование сорбционных процессов и сопутствующих факторов в системе барбитуровая кислота–анионит АВ-17-2П.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию барбитуровой кислоты на анионите АВ-17-2П проводили при 295 К в статических условиях. Концентрацию определяли спектрофотометрически на СФ-26 при 289 нм [4]. Количество сорбированного вещества находили по разности концентраций исходного и равновесного растворов, погрешность определения 2%.

Массу воды в сорбенте определяли методом центрифугирования при 3000 об/мин. Изменение содержания воды в смоле рассчитывали по формуле

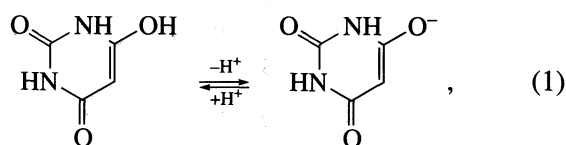
$$q = q_1 - (q_2 + q_3 + q_4),$$

где q – количество воды в фазе ионита, q_1 – масса смолы после центрифугирования, q_2 – масса матрицы ионита, q_3 – масса противоионов, q_4 – масса необменно поглощенного электролита.

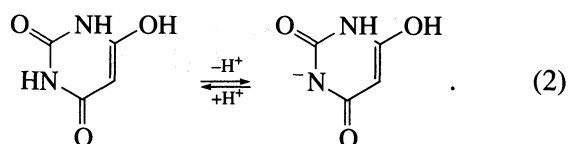
Инфракрасные спектры образцов смолы после контакта с растворами барбитуровой кислоты получали в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ на спектрофотометре Spersord-75 IR.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

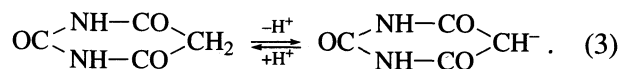
Известно, что барбитуровая кислота является одноосновной, и ее кислотные свойства обусловлены диссоциирующим протоном. Различные авторы трактуют возможность депротонирования функциональных групп барбитуровой кислоты по-разному. Так, Энферфильд [5] считает, что депротонируется оксигруппа:



а Темникова [6] полагает, что депротонируется азот гетероцикла:



Наметкин [3] утверждает, что депротонируется метиленовая группа барбитуровой кислоты:



Форма (3) более устойчива по сравнению с (1) и (2). Ее содержание в растворах составляет более 95% от общей концентрации кислоты в растворах. При диссоциации образуются анион барбитуровой кислоты (барбитурат-ион) и ион водорода. Соотношение молекулярной и ионной форм зависит от pH раствора (рис. 1).

Следует отметить, что в водных растворах образуется несколько таутомерных форм барбитуровой кислоты: амидная, имидольная и диимидольная, причем две последних ведут себя в водных растворах как слабые кислоты за счет отщепления водорода группы OH. При pH 1–2 равновесие таутомерного превращения сдвинуто в сторону амидной формы. При низких концент-

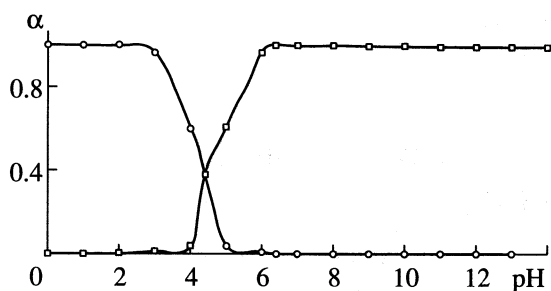
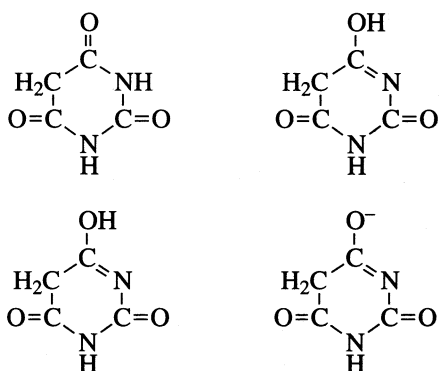


Рис. 1. Содержание различных ионных форм барбитуровой кислоты в растворе в зависимости от pH среды.

рациях ионов водорода (pH 10) барбитуровая кислота находится в имидольной форме, а при pH 13 – в диимидольной. В нейтральных растворах барбитуровая кислота существует в амидной и имидольной формах [7]. Имидольная форма барбитуровой кислоты находится в частично ионизированном состоянии, так как ее величина рК составляет 4.4. Таким образом, в водных растворах барбитуровая кислота может находиться в трех формах: амидной, недиссоциированной имидольной и в виде аниона. Концентрации всех трех форм барбитуровой кислоты могут быть определены на основе констант таутомерного равновесия и диссоциации:



$$K_T = c_{\text{R-OH}}^0 / c_{\text{R=O}} = c_{\text{R-OH}}^0 / (c^0 - c_{\text{R-OH}}^0),$$

$$K_d = c_{\text{R-O}^-} c_{\text{H}^+} / (c_{\text{R-OH}}^0 - c_{\text{R-O}^-}),$$

где c^0 – суммарная концентрация всех форм барбитуровой кислоты, $c_{\text{R-OH}}^0$ – суммарная концентрация диссоциированной и недиссоциированной имидольной формы барбитуровой кислоты, $c_{\text{R-O}^-}$ – концентрация ионизированной имидольной формы.

Из констант равновесия таутомеризации и диссоциации получаем

$$c_{\text{R-OH}}^0 = K_T c_0 / (1 + K_T),$$

$$c_{\text{R-O}^-} = c_{\text{R-OH}}^0 / (1 + K_d / c_{\text{H}^+}).$$

Ввиду незначительной концентрации барбитуровой кислоты в растворе суммарное поглощение a может рассматриваться как аддитивная функция всех трех форм барбитуровой кислоты:

$$a = f_1(c_{\text{R=O}}) + f_2(c_{\text{R-O}^-}) + f_3(c_{\text{R-OH}}^0 - c_{\text{R-O}^-}),$$

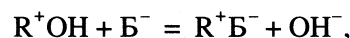
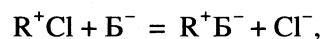
где f_1 , f_2 и f_3 – функции, описывающие изотермы сорбции соответственно амидной, ионизированной имидольной и неионизированной имидольной форм.

При поглощении барбитурата натрия в растворе присутствуют ионизированная и неионизированная имидольная формы барбитурата, причем ионизированная форма преобладает. Концентрацию неионизированной формы барбитурата можно получить, исходя из равновесия реакции гидролиза:

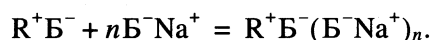
$$c_{\text{R-OH}} = -K_{\text{гидр}}/2 + [(K_{\text{гидр}}/2)^2 + K_{\text{гидр}}c_{\text{R-ONa}}^0]^{1/2},$$

где $K_{\text{гидр}} = 10^{14}/K_d$, $K_d = 1.58 \times 10^{-8}$ [8].

Рассмотрим взаимодействие в системе барбитуровая кислота–анионит АВ-17-2П в Cl- и OH-формах. Исследуемое вещество является гетероциклическим и имеет в своем составе amino- и оксигруппировки, способные к образованию ассоциатов [6]. В связи с этим возможна фиксация барбитурат-ионов как по ионообменному механизму по следующему схемат:



так и за счет взаимодействия типа сорбат–сорбат. Взаимодействие сорбат–сорбат можно представить, учитывая способность полиоксипиримидина, к классу которых относится барбитуровая кислота, к образованию ассоциатов в виде “пачек” с устойчивыми водородными связями:



Для проверки предполагаемых механизмов фиксации барбитурат-ионов ионообменником осуществляется контроль количества вытесняемых противоионов Cl- и OH-, эквивалентным сорбированным по ионообменному механизму анионам барбитуровой кислоты. Необходимо сорбированные барбитурат-ионы определяли по разности общего количества поглощенного сорбата и фиксированного за счет ионного обмена. Такой подход и необходимые экспериментальные данные позволили разделить изотерму на ионообменную и необменную составляющие (рис. 2, 3).

Полученные результаты свидетельствуют о различных механизмах закрепления сорбата на начальных стадиях заполнения ионита и при высоких степенях насыщения барбитурат-ионом. Важно от-

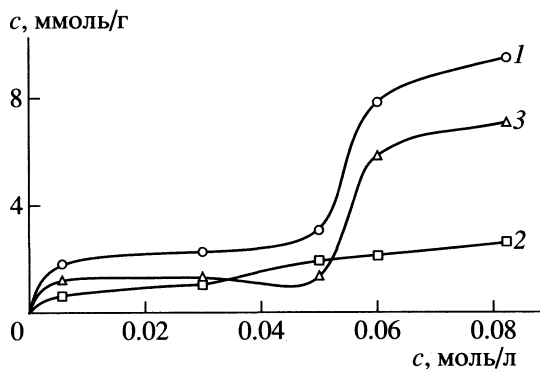


Рис. 2. Изотерма сорбции аниона барбитуровой кислоты B^- на анионите АВ-17-2П в Cl-форме (1) и ее ионообменная (2) и неионообменная (3) составляющие.

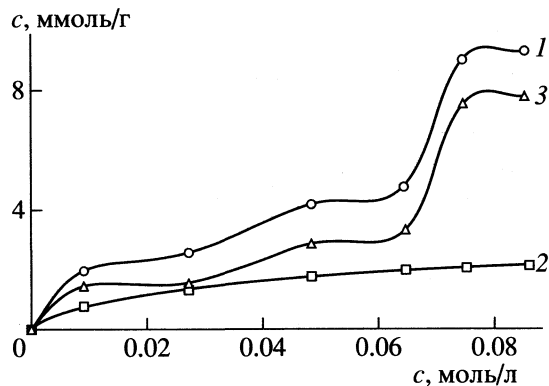


Рис. 3. Изотермы сорбции аниона барбитуровой кислоты B^- на анионите АВ-17-2П в OH-форме; 1-3 - см. рис. 2.

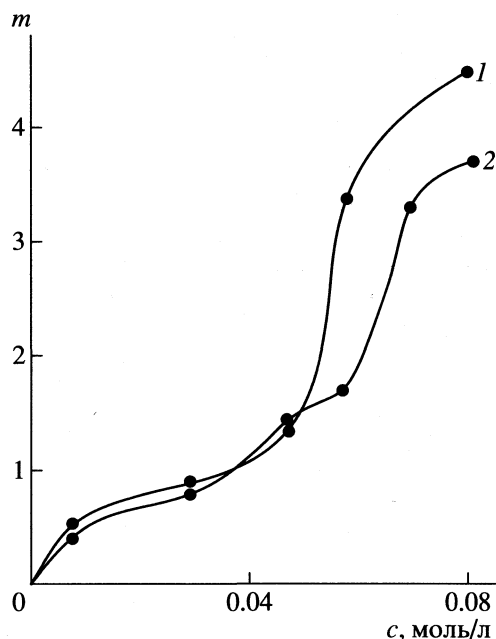


Рис. 4. Изменение молярности (m) барбитурат-ионов в фазе ионита АВ-17-2П в OH- (1) и Cl- (2) формах.

метить, что при концентрации $c_{B^-} > 0.006$ моль/л необменное поглощение сопоставимо с ионообменным, а при $c_{B^-} > 0.045$ моль/л оно резко возрастает (рис. 4). Это может свидетельствовать об изменении свойств ионита и сорбата в рассматриваемом процессе при содержании барбитурат-ионов, равном 3 ммоль/г абсолютно сухой смолы, когда значительно усиливается взаимодействие сорбат-сорбат.

Результаты контроля воды в ионите (рис. 5) подтвердили значительную дегидратацию ионита в ходе сорбционного процесса, высокую при малой степени заполнения ионита и меньшую при

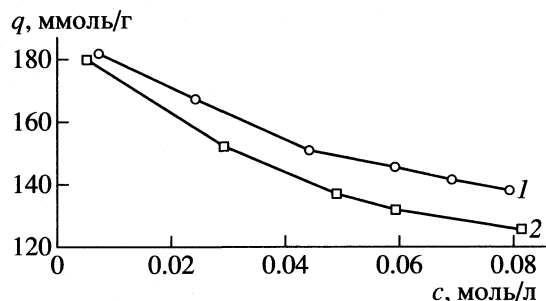


Рис. 5. Изменение содержания воды в ионите при насыщении барбитурат-ионом; 1, 2 - см. рис. 4.

преобладании взаимодействий сорбат-сорбат. По сорбционным и гидратационным характеристикам исследованных систем рассчитана концентрация сорбата в фазе ионита (рис. 4). Высокая концентрация сорбата в ионите способствует усилению взаимодействий сорбат-сорбат и образованию ассоциатов в фазе смолы (рис. 6). Число мономерных единиц сорбата в ассоциате достигает 4 для Cl-формы и несколько ниже (3.58) для OH-формы ионита. Данные инфракрасной спектроскопии (рис. 7, 8) подтверждают усиление взаи-

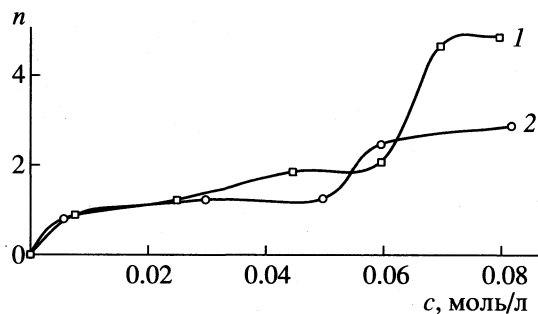


Рис. 6. Образование ассоциатов барбитуратов в фазе анионита АВ-17-2П (n - число молекул в ассоциате); 1, 2 - см. рис. 4.

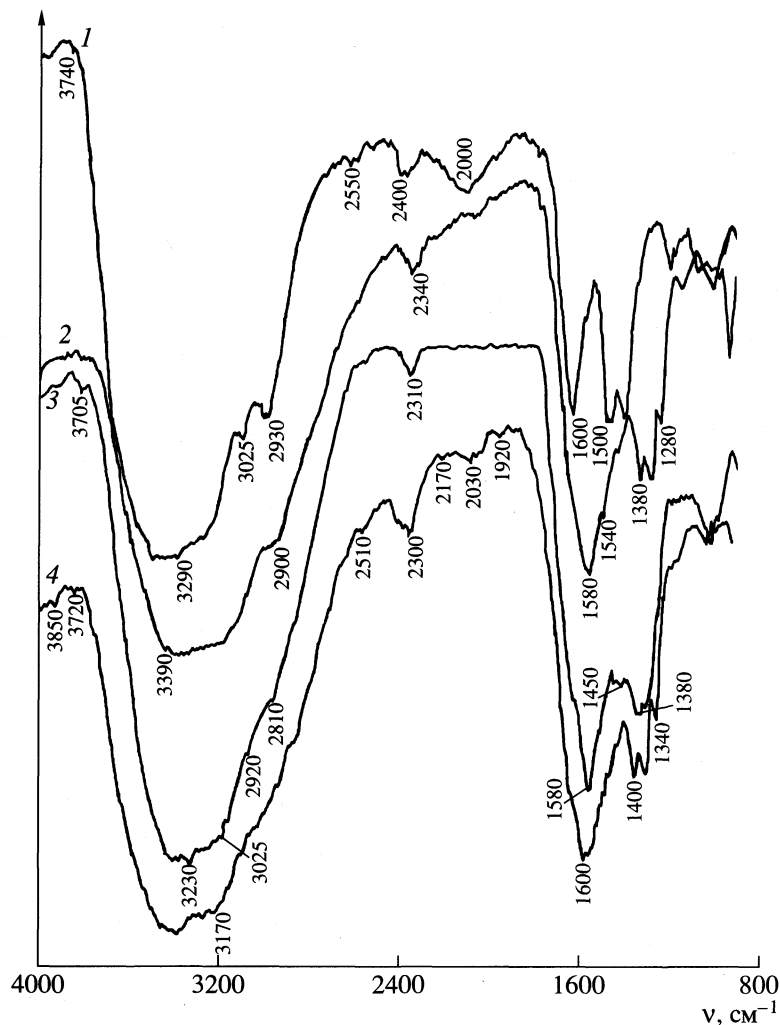


Рис. 7. ИК-спектры анионита АВ-17-2П до (1) и после контакта с барбитуровой кислотой при различной концентрации: 2 – 4.5×10^{-2} , 3 – 2.3×10^{-2} , 4 – 1.0×10^{-2} моль/л.

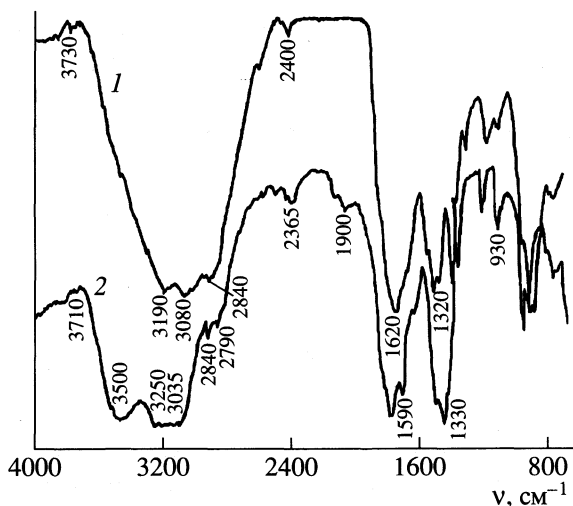


Рис. 8. ИК-спектры барбитуровой кислоты (1) и барбитурата натрия (2).

модействий сорбат–сорбат и изменение свойств воды в исследованных системах.

Таким образом, из полученных результатов следует, что изотермы, характеризующие взаимодействие в системе барбитурат-ион–анионит АВ-17-2П, имеют S-образный вид. Это свидетельствует о сложности сорбционного процесса и о возможной модификации анионита барбитурат-анионами, закрепленными в смоле в результате ионного обмена. Последующее закрепление новых молекул сорбата происходит за счет их взаимодействия с новыми адсорбционными центрами, роль которых выполняют органические противоионы. Резкая дегидратация ионита происходит на стадии ионного обмена, при последующих взаимодействиях сорбат–сорбат в смоле уменьшение содержания воды невелико.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Закс А.С., Гончаренко С.Б., Воронин В.Г. и др.* // Хим.-фарм. журн. 1986. № 5. С. 556.
2. *Закс А.С., Гончаренко С.Б., Усачев В.А. и др.* // Там же. 1986. № 4. С. 333.
3. *Наметкин С.С.* Гетероциклические соединения. М.: Наука, 1981. 356 с.
4. *Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений.* Изд. 2 / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 2. С. 758.
5. *Энферфильд А.* Гетероциклические соединения. М.: Мир, 1971. 523 с.
6. *Темникова Т.И.* Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968. 1008 с.
7. *Лужников Е.А., Трунин А.М., Кабанов О.В.* // Вопросы мед. химии. 1987. № 6. С. 64.
8. *Альберт Э.* Избирательная токсичность. М.: Изд-во иностр. лит., 1971. С. 76.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ЦИНХОНИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2001 г. О. Б. Григорьева*, С. В. Курбатова*, М. Н. Земцова**, Е. И. Петрова*

* Самарский государственный университет

** Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 09.01.2000 г.

Изучено хроматографическое поведение некоторых производных цинхониновых кислот в условиях жидкостной хроматографии. Получены значения фактора удерживания исследованных соединений для нормально-фазового варианта ВЭЖХ. Показано влияние природы заместителя в хинолиновом кольце, а также стерического фактора на хроматографическое удерживание производных цинхониновых кислот.

Большое внимание исследователей к химии хинолина в течение десятилетий определяется, главным образом, высокой физиологической активностью многих соединений этого ряда, а также возможностью их использования в качестве моделей для решения ряда задач теоретической органической химии [1, 2]. Весьма интересными объектами с этой точки зрения являются также производные 4-хинолинкарбоновой (цинхониновой) кислоты, многие из которых обладают противовирусной, противотуберкулезной, противогрибковой и другими видами активности [3, 4]. Данные соединения могут быть использованы в качестве моделей при решении проблемы установления количественных соотношений структура – свойство (Quantitative Structure – Property Relationship – QSPR) и структура – активность (Quantitative Structure – Activity Relationship – QSAR) [5]. Весьма перспективным методом установления таких соотношений является хроматография, поскольку хроматографические характеристики, достаточно легко определяемые экспериментально, хорошо коррелируют практически со всеми параметрами, рассматриваемыми в различных подходах и методах установления соотношений между структурой, физико-химическими свойствами и активностью соединений. Использование различных вариантов хроматографии, различных подвижных и неподвижных фаз позволяет выявлять типы межмолекулярных взаимодействий, определяемые различиями в структуре соединений, моделировать биохроматографические процессы, происходящие при введении физиологически активных веществ в живой организм. Во многих случаях предполагается сорбционный механизм действия лекарственного препарата или любого биологически активного вещества, поэтому интересным представляется использование сорбционных характеристик таких веществ, по-

лучаемых хроматографическим методом. Следует отметить, что сведений о хроматографическом поведении цинхониновых кислот нами в литературе не найдено.

Таким образом, цель настоящей работы – исследование влияния структуры производных 4-хинолинкарбоновой кислоты на их хроматографическое поведение в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали жидкостный хроматограф фирмы “Laboratori Pristroje” со спектрофотометрическим детектором, хроматографическую колонку Separon SGX CN длиной 150 мм, диаметром 3.3 мм, размер частиц сорбента 7 мкм. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Пробу сорбата готовили растворением кристаллического вещества в диоксане. Детектирование проводили при длине волны УФ-детектора 254 нм. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k'), рассчитанного по известной методике [6] (несорбирующееся вещество – четыреххлористый углерод), а также относительным удерживанием ($\alpha_{R/CT}$, стандарт – бензол). Полученные величины удерживания представлены в табл. 1. Значения удерживания объема, дипольного момента, поляризуемости, энергии гидратации и коэффициента распределения в системе *n*-октанол – вода были рассчитаны полуэмпирическим методом РМ 3 с полной оптимизацией геометрии молекул с использованием программы Nupet Chem (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной структурный фрагмент замещенных цинхониновых кислот – хинолин, относящийся к

Таблица 1. Величины удерживания некоторых замещенных цинхониновых кислот и их структурных аналогов в условиях нормально-фазового варианта ВЭЖХ

№	Соединение	$\alpha_{R/ст}$	k'
1	Бензол	1	0.05
2	Нафталин	1.07	0.12
3	Пиридин	11.51	11.11
4	Хинолин	7.42	6.81
5	2-(2'-Тиенил)хинолин	2.21	1.32
6	4-Карбметокси-2-(2'-тиенил)хинолин	5.46	4.75
7	6-Бром-4-карбметокси-2-(2'-тиенил)хинолин	3.86	2.78
8	4-Карбэтокси-2-(2'-тиенил)хинолин	5.03	4.29
9	6-Бром-4-карбэтокси-2-(2'-тиенил)хинолин	3.30	2.53
10	4-Карбэтокси-(2',2''-дитиенил)хинолин	2.73	1.95
11	4-Карбметокси-3-(<i>n</i> -хлорфенил)хинолин	4.11	3.33
12	6-Бром-4-карбметокси-2-(<i>n</i> -хлорфенил)хинолин	2.67	1.89
13	6-Бром-4-карбэтокси-2-(<i>n</i> -хлорфенил)хинолин	2.57	1.70
14	6-Бром-4-карбэтокси-2-фенилхинолин	3.19	2.34
15	6-Бром-4-карбэтокси-2-метилхинолин	14.52	14.28
16	4-Карбэтокси-2-(<i>m</i> -метоксифенил)хинолин	12.97	12.64

Таблица 2. Некоторые физико-химические и структурные параметры сорбатов 1–16 (см. табл. 1), рассчитанные квантово-химическим методом

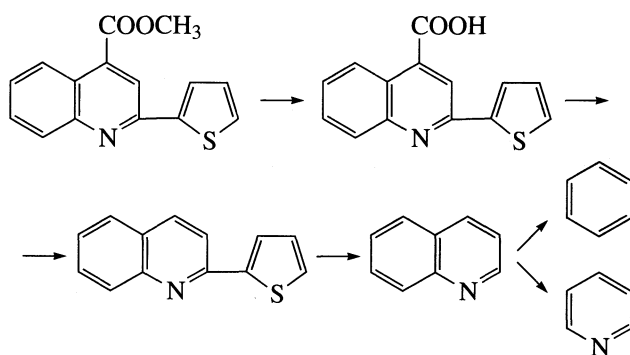
Соединение	$V, \text{Å}^3$	μ, D	$-H, \text{ккал/моль}$	$\lg P$	$\alpha, \text{Å}^3$
1	33.06	0	2.12	2.05	10.43
2	45.85	0.006	2.30	3.05	17.70
3	31.78	1.935	3.91	0.73	9.73
4	44.73	1.833	3.56	2.14	16.99
5	63.45	0.916	4.38	3.51	26.91
6	75.92	1.219	4.86	3.24	31.30
7	82.06	2.569	4.54	4.03	33.92
8	81.61	1.396	4.15	3.58	33.13
9	87.78	2.722	3.84	4.38	35.76
10	100.89	1.566	5.97	7.13	43.05
11	82.46	1.073	3.98	4.47	32.98
12	88.77	1.864	3.71	5.26	35.60
13	94.29	2.094	2.98	5.60	37.44
14	90.06	2.901	3.33	5.08	35.51
15	74.44	2.960	1.75	3.65	27.68
16	91.61	0.606	5.11	4.04	35.35

ароматическим π -дефицитным гетероциклическим соединениям. Полагают, что именно развитая π -электронная структура является причиной высокой биологической активности многих гетероциклических молекул [7], поэтому изучение особенностей электронного строения может дать информацию о взаимосвязи между структурой и биологической активностью исследованных со-

единений. Данные, полученные в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ, позволяют оценить параметры, описывающие электронную структуру молекулы. Используемая в работе неподвижная фаза с привитыми CN-группами представляет собой специфический адсорбент с сосредоточенной на периферии электронной плотностью. CN-группы специфически реагируют с π -элек-

тронной системой цинхониновых кислот и атомом азота, с которым, по-видимому, образуют донорно-акцепторные связи. Можно предположить поэтому, что сила взаимодействия производных цинхониновых кислот с неподвижной фазой будет определяться величиной основности атома азота, преимущественное влияние на которую оказывают заместители в положениях 2, 4, 5 и 7 хинолинового ядра [8].

Для оценки влияния отдельного заместителя на распределение электронной плотности в молекуле нами был выбран метод молекулярных фрагментов [9, 10], согласно которому, сложное полифункциональное соединение может быть представлено в виде более простых молекул, включающих фрагменты рассматриваемого вещества. Например, молекула 4-карбметокси-2-(2'-тиенил)хинолина в рамках этого метода может быть охарактеризована совокупностью следующих структурных аналогов:



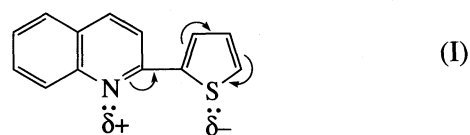
Изучение поведения таких структурных аналогов в условиях ВЭЖХ позволяет установить вклад заместителей в удерживание при постепенном уложении структуры соединения.

Как следует из табл. 1, в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ неполярные молекулы бензола и нафталина имеют низкие факторы удерживания (k'). При введении в ароматическую систему атома азота (пиридин, хинолин) величины удерживания резко возрастают, что, по-видимому, связано с возникновением дипольного момента в молекулах гетероциклов и появлением в циклической системе внешней электронной пары атома азота, способной к специфическим взаимодействиям с CN-группами неподвижной фазы. Меньшее значение k' хинолина по сравнению с полученным для пиридина может быть результатом смещения электронной плотности в хинолине в сторону бензольного кольца, приводящего к уменьшению основности хинолина ($pK_{a(\text{пир})} = 5.23$, $pK_{a(\text{хин})} = 4.94$) [11].

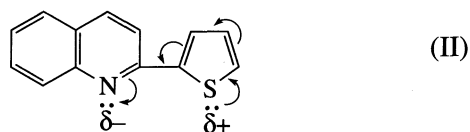
Заместители в положении 2 хинолина не только вызывают изменения в распределении электронной плотности, но и экранируют атом азота, препятствуя его взаимодействию с неподвижной фазой. Таким образом, на характер удерживания

исследованных соединений оказывает влияние как распределение электронной плотности в молекуле (индуктивный эффект), так и стерический фактор. Очевидно, что оценить вклад каждого из проявляемых эффектов достаточно сложно. Например, в молекуле 2-(2'-тиенил)хинолина отрицательный индуктивный эффект тиенильного заместителя приводит к уменьшению основности атома азота. В литературе встречаются сведения, согласно которым, в случае заместителя в положении 2 хинолина фактором, влияющим на распределение электронной плотности в большей степени, чем сопряжение, является индуктивное действие заместителя [12]. При оценке мезомерного эффекта можно предположить, что по аналогии с фенилом тиенильный заместитель способен выступать как донор, так и акцептор π -электронной плотности [11, 13].

Кольцевые системы хинолина и тиенила находятся в сопряжении, однако, определить, в какой степени электроакцепторный эффект тиенильного заместителя преобладает над таким же эффектом хинолинового кольца, сложно. При преимущественном влиянии π -электронной системы тиенильного ядра смещение электронной плотности будет наблюдаться в соответствии со схемой:



Если в цепи сопряжения преобладает электроакцепторное влияние атома азота, то сдвиг электронной плотности происходит в противоположном направлении:



Согласно схеме (I), основность азота в 2-(2'-тиенил)хинолине по сравнению с хинолином уменьшается, а согласно (II) – увеличивается. Стерический эффект тиенильного заместителя, выражающийся в экранировании реакционного центра (атома азота), и возможность взаимодействия частичных положительного и отрицательного зарядов атомов серы и азота снижают способность атома азота к донорно-акцепторному взаимодействию с CN-группами неподвижной фазы.

Как следует из полученных нами экспериментальных данных, фактор удерживания 2-(2'-тиенил)хинолина меньше фактора удерживания хинолина, что свидетельствует в пользу реализации схемы (I) при передаче мезомерного эффекта, а также о проявлении стерического эффекта заместителем, находящимся в положении 2 хинолинового кольца.

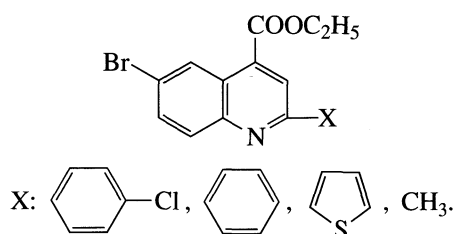
Таблица 3. Параметры корреляционной зависимости $y = a - bx$ между величинами удерживания и некоторыми молекулярными дескрипторами

x	y	Корреляционный ряд	a	b	r
μ	$\lg k'$	2-(2'-тиенил)производные хинолина	0.8828	0.1740	0.9981
$\lg P$	$\lg \alpha_{R/ct}$	метилловые эфиры производных цинхониновых кислот	1.3978	0.2000	0.9901
V	$\lg \alpha_{R/ct}$		2.5706	0.0240	0.9903
MR	$\lg k'$		2.9177	0.0298	0.9972
α	$\lg k'$		3.5835	0.0928	0.9995
V	$\lg k'$	этиловые эфиры производных цинхониновых кислот	3.1815	0.0314	0.9945
α	$\lg k'$		3.7052	0.0930	0.9892
MR	$\lg k'$		2.9739	0.0294	1.000

Дальнейшее усложнение структуры возможно при введении сложноэфирных групп в положение 4. Проявляемые этими группами отрицательные индуктивный и мезомерный эффекты должны способствовать ослаблению межмолекулярных взаимодействий между азотом и неподвижной фазой. Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют, однако, об обратном. Введение в положение 4 метокси- или этоксигрупп приводит к увеличению фактора удерживания, что может быть связано со способностью атома кислорода сложноэфирной группы вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с неподвижной фазой [14].

При введении в молекулы эфиров замещенных цинхониновых кислот атома брома в положение 6 фактор удерживания по сравнению с не содержащими Br молекулами уменьшается. Можно предположить, что в данном случае бром не оказывает влияния на изменение основности азота, поскольку заместитель и реакционный центр расположены в разных ароматических кольцах хинолинового ядра [15–17]. Кроме того, бром находится в положении 6, не участвующем в сопряжении. Однако однозначно судить о влиянии брома в такой сложной системе достаточно трудно.

Различное влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей на основность атома азота хинолинового ядра было изучено при рассмотрении величин относительного удерживания ряда структурных аналогов, отличающихся заместителями (X) в положении 2:



Отрицательный заряд азота тем выше (следовательно, выше и удерживание данной неподвиж-

ной фазой), чем сильнее стабилизирован положительный заряд во втором положении. Фенильный радикал способствует делокализации положительного заряда, в то время как *n*-хлорфенильный радикал вследствие сильного отрицательного индуктивного эффекта хлора стабилизирует резонансную структуру, уменьшая удерживание. В положении 2 тиофенового кольца повышена электронная плотность, что, по-видимому, объясняет более эффективное делокализирующее влияние тиенила по сравнению с фенилом. В отличие от рассмотренных заместителей, радикал CH_3 проявляет положительный индуктивный эффект, который в сочетании с эффектом гиперконъюгации приводит к значительному увеличению удерживания.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают основную роль хинолинового ядра в хроматографическом удерживании цинхониновых кислот. По-видимому, в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ определяющую роль в удерживании играет взаимодействие π -электронной системы и атома азота хинолинового ядра с неподвижной фазой. Влияние заместителей на удерживание выражается в изменении основности атома азота хинолинового ядра, в экранировании реакционного центра (в случае заместителей в положении 2) или в их непосредственном участии в межмолекулярном взаимодействии (сложноэфирные группы).

Оценка влияния химической структуры на хроматографическое удерживание может быть проведена с помощью молекулярных дескрипторов, в качестве которых используют молекулярный объем (V), дипольный момент (μ), логарифм распределения в системе *n*-октанол – вода ($\lg P$), энергию гидратации (H), поляризуемость (α), молекулярную рефракцию (MR) и др., а также топологические индексы (табл. 2).

Нами были изучены корреляции между относительным удерживанием в нормально-фазовом варианте ВЭЖХ и некоторыми из перечислен-

ных молекулярных дескрипторов. Коэффициенты полученных корреляционных зависимостей приведены в табл. 3. Из нее следует, что практически для всех изученных зависимостей характерны высокие коэффициенты корреляции.

Зависимости между хроматографическим удерживанием и логарифмом коэффициента распределения в системе *n*-октанол–вода для обращено-фазового варианта ВЭЖХ, позволяющего оценить гидрофобность соединений, могут оказаться полезными при оценке некоторых видов биологической активности исследованных соединений, так как известно, например, что на антибактериальную активность производных хинолина существенное влияние оказывают гидрофобные взаимодействия [18]. Однако на данном этапе исследований, по-видимому, можно лишь констатировать определяющее влияние заместителей в положении 2 на гидрофобность производных цинхониновых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наметкин С.С.* Гетероциклические соединения. М.: Наука, 1981. С. 259–263.
2. *Преображенский Н.А., Генкин Э.И.* Химия органических лекарственных веществ. М.: Госхимиздат, 1953. 350 с.
3. *Моисеев И.К., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л. и др.* // Хим.-фарм. журн. 1998. № 12. С. 1448.
4. *Михалев А.И., Зуева М.В., Закс А.С.* Синтез и противовоспалительная активность замещенных амидов 2-хлорцинхониновых кислот. М., 1996. – Деп. в ВИНТИ 17.07.96, № 2433–В96.
5. *Раевский А.О., Сапегин А.М.* // Хим.-фарм. журн. 1990. № 1. С. 43.
6. *Шатиц Д.В., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
7. *Травень В.Ф.* Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 384 с.
8. *Джоуль Д., Смит Г.* Основы химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1975. 130 с.
9. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. 560 с.
10. Применение теории графов в химии / Под ред. Н.С. Зефирова. Новосибирск: Наука, 1988. 305 с.
11. *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. школа, 1978. 559 с.
12. *Жданов Ю.А., Минкин В.И.* Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд. Ростовск. ун-та, 1966. 470 с.
13. *Реутов О.А., Куриц А.Л., Бутин К.П.* Органическая химия. Т. 1. М.: Изд-во МГУ, 1999. 100 с.
14. *Ray S., Frei R.M.* // J. Chromatogr. 1972. V. 71. N 3. P. 451.
15. *Климова Л.А., Нерсесова Г.Н., Прозоровская В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 2. С. 371.
16. *Дмитриков В.П., Набивач В.М.* // Кокс и химия. 1995. № 8. С. 27.
17. *Зацепина Н.Н., Тупицин И.Ф., Соломина Н.Е. и др.* // Реакционная способность органических соединений. 1972. Т. 9. Вып. 3(33). С. 745.
18. *Contreras G.F., Yunta M.J.R.* // Farmaco. Ed. Sci. 1985. V. 40. N 8. P. 555.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СХОДСТВА
МЕЖДУ ХРОМАТОГРАФИЕЙ И МЕТОДОМ КРЭГА**

© 2001 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук. Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 05.02.2001 г.

Получены уравнения, определяющие высоту хроматографической колонки, эквивалентную теоретической ступени разделения в хроматографическом каскаде, подобном экстрактору Крэга. Дана интерпретация сходства между хроматографией и методом Крэга.

В общей теории разделения [1, 2] существует метод анализа работы разделительных колонн, при котором колонна может быть представлена рядом ступеней [3] (разделительных ячеек [3]). Заменяя реальный процесс, протекающий в колонне, многоступенчатым с числом ступеней разделения N , авторы [3–7] вводят понятие ВЭТС – высоты, эквивалентной теоретической ступени. Такой формальный прием позволяет по данным [5–7] распространить общую теорию разделения на область непрерывной хроматографии с отбором обогащенных концевых частей хроматографической полосы [8].

В настоящей работе обсуждается сходство между хроматографией и методом Крэга [4, 9]. Оно интерпретируется на основе понятия ВЭТС(Кр) – высоты хроматографической колонки, эквивалентной теоретической ступени разделения в хроматографическом каскаде, подобном экстрактору Крэга [10, 11].

Метод Крэга применяют, как известно [4, 9], для разделения определенного количества исходной смеси при помощи многократных операций экстракции, проводимых в каскаде экстракционных трубок [11] – ступеней разделения [4]. Схема основного метода экстракции по Крэгу подробно описана в [4] и напоминает нам схему дробной (фракционной) кристаллизации [12, 13]. По известной схеме исходный раствор путем жидкостной экстракции разделяется на две фракции (первая стадия разделения). В соответствии с законом распределения, обе полученные фракции будут иметь состав, отличный от состава исходного раствора. Каждая из этих фракций аналогичным образом делится на две новые фракции, в результате чего получают четыре фракции (вторая стадия разделения), две из которых объединяются [4, 12].

Процесс фракционирования с объединением промежуточных фракций может быть продолжен, пока не будет достигнута необходимая степень разделения. При симметричном разделении исходной эквимольной бинарной смеси в коли-

честве F [4] и достаточно большом числе стадий n (циклов t в [4]) частично разделенные кривые распределения компонентов по ступеням описываются функцией нормального распределения, имеют одинаковую ширину и высоту [4, 9]. Процесс разделения в машине Крэга [11] осуществляют в безотборном режиме и завершают обычно, когда первая верхняя фаза достигает последней экстракционной трубки [9].

Используя данные [1, 4, 6, 7, 9, 14, 15], нетрудно получить уравнение

$$\ln(\varphi_n/\varphi_0) = \ln q = (n/2)\ln\alpha,$$

где

$$n = r = (N + 1)/2$$

и α – коэффициент разделения. Для тонкого разделения [1, 2], когда $\alpha - 1 \ll 1$, можно принять $\ln\alpha = \alpha - 1$ [1, 2] и $N + 1 = N$. Тогда

$$\ln q = n(\alpha - 1)/2$$

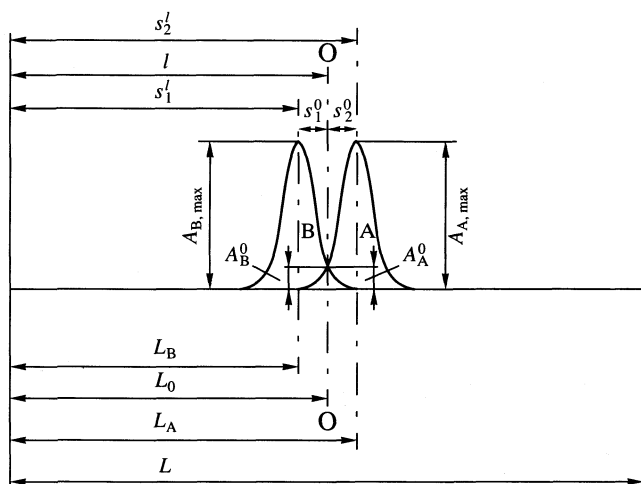
и

$$n = r = N/2.$$

Здесь q – степень разделения [1, 2, 4–7, 9], достигаемая в первой трубке (ступени) каскада Крэга после осуществления n стадий симметричного разделения, r – число трубок (ступеней) [4, 9] и $\varphi_0 = 1$ (при разделении эквимольной смеси).

С целью определения ВЭТС(Кр) воспользуемся приведенными уравнениями и модификацией подхода, разработанного нами в [5, 6] для определения ВЭТС – высоты хроматографической колонки, эквивалентной теоретической ступени разделения в противоточном многоступенчатом каскаде с центральной подачей смеси, работающем без флегмы на обоих концах каскада [1, 2, 4].

Рассмотрим хроматографическую полосу эквимольной бинарной смеси, симметрично расположенную в центре хроматографической колонки длиной L (см. рисунок и данные [4, 9]). В соответст-



Хроматографическая полоса бинарной смеси при симметричном разделении (см. иллюстрации в [4, 9]).

вии с закономерностями размывания хроматографических зон на слое сорбента [16–18], запишем

$$A_B^l = A_{B, \max} \exp[-(s_1^l)^2/4D_B t],$$

$$A_B^0 = A_{B, \max} \exp[-(s_1^0)^2/4D_B t],$$

$$\ln(A_B^l/A_B^0) = -[(s_1^l)^2 - (s_1^0)^2]/4D_B t =$$

$$= (l/4D_B t)(2s_1^0 - l),$$

где t – время,

$$A_B = kc_B(1 + k_B) = \kappa_1 a_B(1 + k_B)/k_B,$$

$$s_1^l = l - s_1^0,$$

$$D_B = D_{B, \text{эф}}/(1 + k_B).$$

Здесь k – доля сечения колонки, занятая подвижной фазой; κ_1 – доля сечения колонки, заполненная сорбентом; c_B – концентрация в подвижной фазе, a_B – концентрация в сорбенте, k_B – коэффициент емкости (фактор удерживания) и $D_{B, \text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии. Индекс “В” относится к компоненту В. Для компонента А будем иметь

$$A_A^l = A_{A, \max} \exp[-(s_2^l)^2/4D_A t],$$

$$A_A^0 = A_{A, \max} \exp[-(s_2^0)^2/4D_A t],$$

$$\ln(A_A^l/A_A^0) = -[(s_2^l)^2 - (s_2^0)^2]/4D_A t =$$

$$= -(l/4D_A t)(2s_2^0 + l),$$

где

$$s_2^l = s_2^0 + l.$$

Полагая, что

$$s_1^0 = s_2^0,$$

$$D_B = D_A = D,$$

найдем

$$\ln \frac{A_B^l/A_A^l}{A_B^0/A_A^0} = \ln \left(\frac{\varphi_l 1 + k_B k_A}{\varphi_0 1 + k_A k_B} \right) = \frac{l}{2Dt} (s_1^0 + s_2^0),$$

где

$$\varphi_l = a_B^l/a_A^l,$$

$$\varphi_0 = A_B^0/A_A^0 = A_{B, \max}/A_{A, \max} = 1.$$

Условия, при которых выполняется равенство $D_B = D_A$, подробно обсуждаются в [6, 14].

В соответствии с закономерностями движения зон в колонке [16–18] имеем

$$s_1^0 + s_2^0 = L_A - L_B = \Delta L_{AB} = tu_0 \frac{k_B - k_A}{(1 + k_A)(1 + k_B)},$$

где u_0 – линейная скорость движения подвижной фазы. Следовательно,

$$\varphi_l = \varphi_0 \frac{1 + k_A k_B}{1 + k_B k_A} \exp \left(\frac{lu_0}{2D(1 + k_A)(1 + k_B)} \frac{k_B - k_A}{1 + k_A} \right).$$

Введем, как это сделано в [6, 14, 15], представления о некотором воображаемом третьем компоненте О, максимум зоны которого расположен между максимумами зон компонентов А и В и для которого справедливо равенство

$$k_0 = (k_A k_B)^{1/2}.$$

Реальность рассматриваемой системы, включающей три компонента А, В и О, обсуждалась в [6]. Так как $k_B/k_A = \alpha$, то

$$k_B = k_0 \alpha^{1/2},$$

$$k_A = k_0/\alpha^{1/2}$$

и

$$\varphi_l = \varphi_0 \frac{\alpha^{1/2} + k_0}{1 + k_0 \alpha^{1/2}} \alpha^{1/2} \times$$

$$\times \exp \left[\frac{l}{2D/u_0(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0 \alpha^{1/2})} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \right].$$

С учетом закономерностей движения зон в хроматографической колонке

$$L_A - L_0 = \Delta L_{A0} = tu_0 \frac{k_0(\alpha^{1/2} - 1)}{(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0)} = s_2^0,$$

$$L_0 - L_B = \Delta L_{0B} = tu_0 \frac{k_0(\alpha^{1/2} - 1)}{(1 + k_0)(1 + k_0\alpha^{1/2})} = s_1^0.$$

Отсюда

$$\Delta L_{A0} - \Delta L_{0B} = tu_0 \frac{k_0(\alpha^{1/2} - 1)^2}{1 + k_0} \frac{k_0 - 1}{(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0\alpha^{1/2})}.$$

При $k_0 = 1$ ($k_B = \alpha^{1/2}$, $k_A = 1/\alpha^{1/2}$, $tu_0 = L$) получаем $\Delta L_{A0} = \Delta L_{0B}$ и $l = L_0 = L/2$, т.е. в рассматриваемом случае симметричного хроматографического разделения [7, 14, 15] через максимум зоны компонента О проходит сечение О-О, расположенное в центре колонки (см. рисунок). В этих условиях

$$\ln(\varphi_i/\varphi_0) - \ln\alpha^{1/2} = \frac{L}{4D/u_0} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

Полагая $\ln(\varphi_i/\varphi_0) \gg \ln\alpha^{1/2}$, получим

$$\ln(\varphi_i/\varphi_0) = \frac{L}{4D/u_0} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1},$$

и для тонкого разделения имеем

$$\ln(\varphi_i/\varphi_0) = \frac{L}{4D/u_0} \frac{\alpha - 1}{4}.$$

В системе координат, связанной с максимумом зоны компонента О, имеет место фиктивный противоток фаз, и справедливы уравнения [6]

$$u_0 = u + v,$$

$$u = u_0 k_0 / (1 + k_0),$$

$$\lambda = S_s v / S_m u = 1/K_0,$$

$$\lambda \frac{S_m}{S_s} = \frac{v}{u} = \frac{1}{K_0 S_s / S_m} = \frac{1}{k_0},$$

где S_s и S_m – сечения колонки, занятые стационарной и подвижной фазами, v и u – скорости движения фаз в системе координат, связанной с максимумом зоны компонента О. При $k_0 = 1$ имеет место $v = u$ и

$$\lambda = V_s / V_m = 1/(K_B K_A)^{1/2}$$

или (при $\alpha - 1 \ll 1$)

$$\lambda = 2/(K_B + K_A).$$

Как известно [4, 9], при разделении бинарной смеси (F) методом Крэга наилучшие результаты достигаются при объемном соотношении экстрагентов, соответствующему симметричному разделению

$$\lambda_0 = 1/(K_B K_A)^{1/2}.$$

Полагая $\lambda = \lambda_0$ и принимая

$$\ln(\varphi_i/\varphi_0) = \frac{L}{4D/u_0} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} = r \frac{\ln\alpha}{2} = \ln(\varphi_n/\varphi_0),$$

найдем

$$\begin{aligned} \text{ВЭТС(Кр)} &= \frac{4D\alpha^{1/2} + 1}{u_0 \alpha^{1/2} - 1} \ln\alpha^{1/2} = \\ &= 2 \frac{2D_{B, \text{эф}}}{u_0} \frac{\ln\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} - 1} \end{aligned}$$

и для тонкого разделения ($\ln\alpha = \alpha - 1$)

$$\text{ВЭТС(Кр)} = 8D/u_0 = 2H_B = 2H_A\alpha^{1/2},$$

где $H \equiv \text{ВЭТТ}$ (ВЭТТ – широко применяемое в хроматографии понятие “высоты, эквивалентной теоретической тарелке” [16–18]).

Необходимость в системе разделения, подобной экстрактору Крэга, возникает обычно при $\alpha \leq 1.5$ [4]. Принимая для ≈ 1 , что значение $\ln\alpha = (\alpha - 1)/\alpha^{1/2}$, получим уравнение

$$\text{ВЭТС(Кр)} = \frac{2D(1 + \alpha^{1/2})^2}{u_0 \alpha^{1/2}},$$

с помощью которого можно установить сходство между хроматографией и методом Крэга. При $D_B = D_A = D$ имеет место [6]

$$\mu_A = \mu_B = \mu = 4(2Dt)^{1/2},$$

а выражая ширину зон в числах теоретических ступеней, найдем

$$\begin{aligned} \omega_A = \omega_B = \omega &= \mu / \text{ВЭТС(Кр)} = \\ &= 4 \left[n \frac{k_B}{(1 + k_B)^2} \right]^{1/2} = 4 \left[n \frac{k_A}{(1 + k_A)^2} \right]^{1/2} = \\ &= 4 \left[n \frac{\alpha^{1/2}}{(1 + \alpha^{1/2})^2} \right]^{1/2} = 4(n/4)^{1/2}. \end{aligned}$$

В соответствии с [15],

$$\begin{aligned} \Delta r_{\max} &= \frac{s_1^0 + s_2^0}{\text{ВЭТС(Кр)}} = \\ &= n \frac{k_B - k_A}{(1 + k_A)(1 + k_B)} = n \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} = n\Delta p \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} R &= \frac{\Delta r_{\max}}{\omega} = n^{1/2} \Delta p / 4 \left[\frac{k_B}{(1 + k_B)^2} \right]^{1/2} = \\ &= n^{1/2} \Delta p / 4 \left[\frac{k_A}{(1 + k_A)^2} \right]^{1/2} = \frac{n^{1/2} \alpha^{1/2} - 1}{2 \alpha^{1/2} + 1}. \end{aligned}$$

Для тонкого разделения имеем

$$\Delta r_{\max} = n \frac{\alpha - 1}{4}, \quad R = \frac{n^{1/2} \alpha - 1}{2}$$

и

$$n = r = \frac{L}{\text{ВЭТС(Кр)}} = \frac{64R^2}{(\alpha - 1)^2}$$

При циркуляционной хроматографии и непрерывном разделении [5–8, 19] длина колонки может быть определена из уравнений

$$2l = (s_1^0 + s_2^0) + \mu = L \frac{\alpha - 1}{4} \frac{R + 1}{R}$$

С учетом данных [6, 76 19] и значения L получим

$$\begin{aligned} \frac{2l}{\text{ВЭТС(Кр)}} &= \frac{64R_l}{(\alpha - 1)^2} = \frac{16R(R + 1)}{\alpha - 1} = \\ &= \frac{l}{\text{ВЭТС}} = \frac{N}{2} = \frac{2 \ln q}{\alpha - 1}, \end{aligned}$$

где q – степень разделения на концевых участках хроматографической полосы, достигаемая на заданной длине слоя сорбента $2l$,

$$R_l = R(2l/L)^{1/2}$$

Приведенные уравнения для ω , Δr_{\max} и R , характеризующие размывание и разделение зон в хроматографической колонке, не отличаются от аналогичных уравнений, полученных в [9] при интерпретации процесса разделения двух растворенных веществ методом Крэга (считаем, что значения n велико и можно допустить, что $n - 1 = n$ [4, 9]). С учетом приведенных данных и результатов [9, 10] можно провести предварительную оценку ВЭТС(Кр) по уравнению $\text{ВЭТС(Кр)} = \mu/\omega$.

Таким образом, в условиях симметричного хроматографического разделения зон А и В, когда $k_B = 1/k_A = \alpha^{1/2}$, $v = u$ и $D_B = D_A$, наблюдается (при значениях α , близких к единице) сходство между хроматографией и методом Крэга. Такое сходство позволяет распространить результаты термодинамического анализа процесса Крэга, полученные в [20], на область хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колонках. М.: Атомиздат, 1960. С. 231–247.
2. Бенедикт М., Пизфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. М.: Изд. Главного управления по использованию атомной энергии при Совете Министров СССР, 1960. С. 377–406.
3. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 17–18, 59–60, 150.
4. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 224, 317–320, 348, 384–385, 392, 423–431.
5. Чижков В.П. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 161.
6. Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
7. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др. // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729.
8. Чижков В.П. // Теор. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. № 4. С. 518.
9. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Ч. 2. М.: Химия, 1972. С. 495–510, 525–534.
10. Руководство по газовой хроматографии. Ч. 1 // Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. С. 10–13, 49.
11. Гишон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Ч. 1. М.: Мир, 1991. С. 16–20.
12. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981. С. 264–267.
13. Бреслер С.Е. Радиоактивные элементы. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. С. 128–135.
14. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 2053.
15. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
16. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 20–21, 34.
17. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1975. С. 47–52, 56–57, 59.
18. Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа. 1977. С. 23, 31–35.
19. Чижков В.П., Варивончик Н.Э. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1042.
20. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9.

**ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 547.979.733:541.49+541.14

**ОБРАЗОВАНИЕ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА,
ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ
МЕТАЛЛОПОРФИРИНАМИ**

© 2001 г. С. М. Борисов, В. В. Васильев

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

E-mail: Vvasiliev@mail.aclmiral.ru

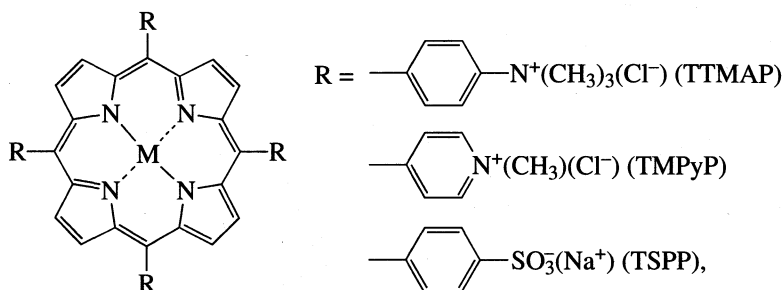
Поступила в редакцию 09.01.2001 г.

Исследовано тушение молекулярным кислородом фосфоресценции комплексов Pt (II) и Pd (II) с тремя водорастворимыми порфиринами: мезо-тетракис(4-N,N,N-триметиламинофенил) порфином (H_2TTMAP^{4+}), мезо-тетракис(4-N-метилпиридил) порфином (H_2TMPyP^{4+}) и мезо-тетракис(4-сульфонатофенил) порфином (H_2TSPP^{4-}). Тушение протекает по механизму переноса энергии и сопровождается образованием синглетного кислорода. Определены константы скорости процесса тушения, показано, что они близки к диффузионному пределу. Химическим методом (RNO) определены квантовые выходы образования синглетного кислорода ($\Phi_{\Delta} = 0.1-0.9$ для различных металлопорфиринов). Установлено, что на их величину существенное влияние оказывают процессы димеризации и агрегации металлопорфиринов.

Интерес к проблеме генерации синглетного кислорода в водных растворах обусловлен в первую очередь возможностью создания препаратов для фотодинамической терапии рака [1], кроме того, синглетный кислород может быть использован для селективного окисления различных субстратов [2]. Перспективными фотосенсибилизаторами образования синглетного кислорода являются водорастворимые порфирины и металлопорфирины [3, 4], причем особый интерес представляют координационные соединения порфиринов с металлами платиновой группы [5], для которых благодаря эффекту тяжелого атома низшее фотоактивное триплетное возбужденное состояние заселяется с вероятностью, близкой к единице [6]. Литературные данные о квантовых выходах образования синглетного кислорода (Φ_{Δ}) такими металлопорфиринами немногочисленны и доста-

точно противоречивы: так для $[PdTSPP]^{4-}$ приводятся значения $\Phi_{\Delta} = 1$ [7] и $\Phi_{\Delta} = 0.49$ [8], а для $[PdTMPyP]^{4+} - \Phi_{\Delta} \approx 0.8$ [9] и $\Phi_{\Delta} = 0.12$ [10].

Целью настоящей работы явилось изучение процесса переноса энергии от металлопорфирина в триплетном возбужденном состоянии на молекулярный кислород и измерение квантовых выходов образования синглетного кислорода, сенсibilизированного комплексами Pt (II) и Pd (II) с тремя синтетическими водорастворимыми порфиринами: мезо-тетракис(4-N,N,N-триметиламинофенил) порфином (H_2TTMAP^{4+}), мезо-тетракис(4-N-метилпиридил) порфином (H_2TMPyP^{4+}) и мезо-тетракис(4-сульфонатофенил) порфином (H_2TSPP^{4-}) следующего состава [MP] (заряд металлопорфиринов не указан):



где M = Pt(II), Pd(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Координационные соединения платины (II) и палладия (II) с водорастворимыми порфиринами

и $[Ru(dipy)_3]Cl_2$ были синтезированы по методикам, описанным ранее [11–15]. Другие реактивы (“Aldrich” и “Вектон”) использовали без дополнительной очистки. Все растворы готовили в бидистиллированной воде.

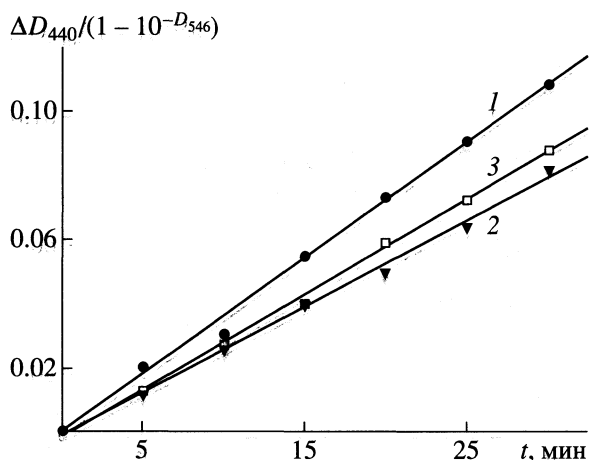


Рис. 1. Зависимости уменьшения оптической плотности RNO (ΔD_{440}) от времени облучения (t): 1 – $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$; 2 – $[\text{PtTMPyP}]^{4+}$; 3 – $\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}$ (стандарт).

Тушение флуоресценции исследовали на установке, собранной на базе универсального спектрально-вычислительного комплекса КСВУ-1 [14]. В качестве источника возбуждающего света использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 10$ нс). Раствор металлопорфирина в кварцевой кювете с краем деаэрировали, пропуская аргон высокой чистоты в течение 20 мин. Затем с помощью шприца в кювету напускали точно определенные (по 0.1 мл) объемы воздуха, после каждого напуска раствор выдерживали в темноте (3 мин) и регистрировали время жизни и спектр флуоресценции.

Концентрацию растворенного кислорода, пропорциональную объему напущенного воздуха, определяли по уравнению Штерна–Фольмера (Stern–Volmer):

$$\tau^0/\tau = I^0/I = 1 + k_q\tau^0[\text{O}_2], \quad (1)$$

где τ^0 , I^0 и τ , I – время жизни и интенсивность люминесценции в отсутствие и в присутствии кислорода соответственно; $[\text{O}_2]$ – концентрация растворенного кислорода; k_q – бимолекулярная константа скорости процесса тушения люминесценции.

В качестве стандарта при определении концентрации растворенного кислорода использовали $[\text{Ru}(\text{dipy})_3\text{Cl}_2]$, для которого известна константа скорости процесса тушения $k_q = 3 \times 10^9$ л/(моль с) (средняя величина из десяти значений [16]) и $\tau^0 = 0.6$ мкс [6]. Наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов, а концентрация растворенного кислорода в воздушно-насыщенном водном растворе ($T = 293$ К), найденная таким методом – 3.2×10^{-4} моль/л, совпадает с литературными данными [3]. Ошибка в определении констант тушения флуоресценции составляла 10%.

Квантовые выходы образования синглетного кислорода определяли известным химическим методом с использованием системы N,N -диметил-4-нитрозоанилин (RNO) и имидазол, предложенным [17] специально для водных растворов. Суть метода заключается в том, что имидазол акцептирует образующийся синглетный кислород и промежуточное пероксосоединение окисляет RNO, это сопровождается его обесцвечиванием и уменьшением оптической плотности в максимуме полосы поглощения 440 нм (ΔD_{440}), которое пропорционально величине квантового выхода. Таким методом определяют относительный квантовый выход. В качестве стандартов при определении квантовых выходов использовали $[\text{H}_2\text{TMPyP}]\text{Cl}_4$, для которого квантовый выход образования синглетного кислорода ($\Phi_\Delta = 0.74$ [10]) и водорастворимый краситель – бенгальскую розу ($\Phi_\Delta = 0.76$ [3]).

Воздушно-насыщенный раствор, содержащий фосфатный буфер (pH 7.4, $\mu = 0.01$ моль/л), имидазол (8×10^{-3} моль/л), RNO (5×10^{-5} моль/л) и исследуемый металлопорфирин (или стандарт) готовили в темноте непосредственно перед экспериментом. Затем 3 мл этого раствора облучали в течение равных промежутков времени (5 мин) светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 546$ нм, используя ртутную лампу ДРШ-250 с набором стеклянных светофильтров (ЖС-18 + ПС-7 + СЗС-21) и измеряли оптическую плотность в максимуме полосы поглощения RNO.

Свет с длиной волны 546 нм поглощает только металлопорфирин, концентрацию которого ($(2-4) \times 10^{-5}$ моль/л) выбирали таким образом, чтобы оптическая плотность в кювете с длиной оптического пути 1 см была $D_{546} \approx 0.1$. Квантовый выход определяли по результатам не менее пяти экспериментов из тангенсов углов наклона зависимостей уменьшения оптической плотности RNO (ΔD_{440}) с учетом доли поглощенного света ($1 - 10^{-D_{546}}$) от времени облучения (рис. 1). Ошибка в определении квантовых выходов образования синглетного кислорода составляла 20%.

Была также исследована возможность применения химического иодидного метода [18] для определения квантовых выходов образования синглетного кислорода. Установлено, что использование данного метода невозможно для катионных металлопорфиринов, так как их флуоресценция тушится Γ -ионами. Вероятно, именно по этой причине в работе [10] получено низкое значение Φ_Δ для комплекса $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$ с внешнесферными Γ -ионами.

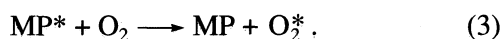
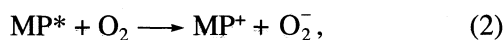
Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах “Specord UV-VIS” и СФ-26. Экспериментальные данные обрабатывали с использованием программы Origin®6.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тушение фосфоресценции. Установлено, что в водных растворах при комнатной температуре фосфоресценция всех исследованных металлопорфиринов эффективно тушится молекулярным кислородом. На рис. 2 в качестве примера показаны зависимости сокращения времени жизни и уменьшения интенсивности фосфоресценции комплексов [PdTTMAP]⁴⁺ и [PtTTMAP]⁴⁺ от концентрации растворенного кислорода. Указанные зависимости для всех исследованных комплексов совпадают, что свидетельствует о динамическом характере процесса тушения, т.е. об отсутствии образования комплексов между молекулярным кислородом и металлопорфирином в основном состоянии.

Это подтверждается также совпадением спектров поглощения металлопорфиринов в присутствии и в отсутствие кислорода. Из тангенсов углов наклона полученных прямых по уравнению Штерна–Фольмера (1) с использованием времени жизни фосфоресценции металлопорфиринов в отсутствие кислорода (τ^0) были рассчитаны бимолекулярные константы скорости процесса тушения (k_q), собранные в табл. 1. В табл. 1 также представлены оцененные нами ранее энергии триплетных возбужденных состояний (E_T) и потенциалы окисления комплексов в триплетном состоянии (E_{MP^+/MP^*}) [13, 14, 19–21].

Тушение фосфоресценции молекулярным кислородом может протекать по двум основным механизмам – перенос электрона (2) и перенос энергии (3):



Эффективность процесса (2) определяется разностью окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ (в кислой среде:

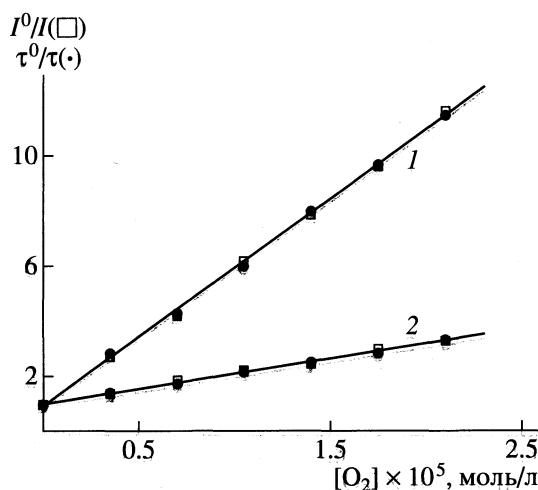


Рис. 2. Зависимости уменьшения интенсивности (I^0/I) и сокращения времени жизни (τ^0/τ) фосфоресценции от концентрации растворенного кислорода: 1 – [PdTTMAP]⁴⁺; 2 – [PtTTMAP]⁴⁺.

$O_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2$) и $MP^+ + e^- \rightleftharpoons MP^*$. Как видно из табл. 1, отсутствует какая-либо корреляция между величиной константы скорости процесса тушения и восстановительными свойствами металлопорфирина в триплетном возбужденном состоянии (фосфоресценция самого слабого восстановителя – [PtTMPyP]⁴⁺ тушится лучше, чем фосфоресценция самого сильного восстановителя – [PdTTMAP]⁴⁺). Кроме того, измеренные константы скорости процесса тушения не зависят от pH раствора, хотя стандартный потенциал восстановления кислорода уменьшается с ростом pH от 0.12 В (pH 1) до –0.16 В (pH 7) [22].

Таким образом, наиболее вероятным механизмом тушения фосфоресценции исследованных металлопорфиринов является обменно-резонансный перенос энергии [23], приводящий к образованию кислорода в синглетном возбужденном состоянии. На рис. 3 представлена качественная диаграмма

Таблица 1. Свойства металлопорфиринов в триплетном возбужденном состоянии и бимолекулярные константы скорости процесса тушения фосфоресценции молекулярным кислородом ($T = 293$ К)

Комплекс	E_T , кДж/моль	$-E_{MP^+/MP^*}$, В	$\tau_0 \times 10^6$, с	$k_q \times 10^{-9}$, л моль ⁻¹ с ⁻¹
[PtTMPyP] ⁴⁺	190.1	0.41	3	3.1
[PtTTMAP] ⁴⁺	190.1	1.10	40	3.1
[PtSPP] ⁴⁻	189.1	0.75	35	2.4
[PdTMPyP] ⁴⁺	183.3	0.49	115	1.9
[PdTTMAP] ⁴⁺	184.3	1.19	230	1.9
[PdSPP] ⁴⁻	181.4	0.79	290	1.6

Примечание. Потенциалы $-E_{MP^+/MP^*}$ приведены относительно стандартного водородного электрода.

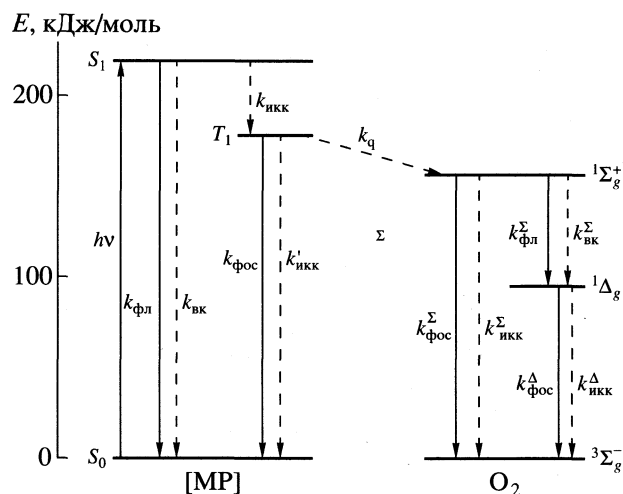


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней металлопорфиринов и молекулярного кислорода.

энергетических уровней металлопорфиринов и молекулярного кислорода. Энергия триплетного состояния исследованных металлопорфиринов выше энергии как Δ_g , так и Σ_g^+ синглетных возбужденных состояний кислорода. Теоретическое рассмотрение [2], а также некоторые экспериментальные данные [24, 25] указывают на то, что если энергия триплетного состояния фотосенсибилизатора выше 167 кДж/моль, то преимущественно заселяется состояние $^1\Sigma_g^+$.

Константа скорости экзотермического процесса переноса энергии (при $E_T \gg E(^1O_2)$), приводящего к образованию синглетного кислорода $k_q = 1/9k_d$ (k_d – константа скорости контролируемого диффузией процесса образования комплекса встречи металлопорфирина и кислорода). Статистический спиновый фактор (1/9) возникает, т.к. только одно из девяти спиновых состояний комплекса встречи двух триплетных молекул приводит к образованию конечных продуктов в синглетном состоянии [26]. Величину k_d можно оценить по уравнению Смолуховского (Smoluchowski)

$$k_d = 4\pi N_A \times 10^{-3}(D_{MP} + D_{O_2})(R_{MP} + R_{O_2}), \quad (4)$$

Таблица 2. Квантовые выходы образования синглетного кислорода, определенные химическим методом (RNO)

Порфирин	Φ_Δ	K_D , л/моль	Φ_Δ	K_D , л/моль
	Pd (II)		Pt (II)	
TMPyP	0.9	<100	0.7	<100
TTMAP	0.8	2×10^3	0.5	4×10^3
TSPP	0.5	7×10^4	0.1	2×10^4

где D_{MP} , R_{MP} , D_{O_2} и R_{O_2} – коэффициенты диффузии в воде при комнатной температуре и радиусы иона металлопорфирина и молекулы кислорода соответственно, N_A – число Авогадро (Avogadro).

Для водорастворимых металлопорфиринов мы использовали следующие средние значения из литературных данных: $D_{MP} = 0.9 \times 10^{-5}$ см²/с [27, 28], $R_{MP} = 10 \times 10^{-8}$ см [29–31], для кислорода: $D_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$ см²/с [32], $R_{O_2} = 2 \times 10^{-8}$ см [23]. Рассчитанное по (4) значение $k_d = 2.6 \times 10^{10}$ л/(моль с) и теоретическое значение k_q для диффузионно-контролируемой реакции переноса энергии составляет 2.9×10^9 л/(моль с). Как видно из табл. 1, полученная оценка хорошо совпадает с максимальными величинами констант скорости процесса тушения фосфоресценции для порфиринов платины(II), имеющими самую большую энергию триплетного состояния. По мере уменьшения энергии триплетного состояния константа скорости уменьшается.

Таким образом, мы считаем, что первоначально происходит эффективный (с константами скорости близкими к диффузионному пределу) перенос энергии от металлопорфирина в триплетном возбужденном состоянии на молекулярный кислород, приводящий к образованию кислорода в $^1\Sigma_g^+$ состоянии. Время жизни кислорода в этом синглетном возбужденном состоянии в конденсированной фазе очень мало (в воде ≈ 8 пс [25]), так как эффективно протекает разрешенный по спину процесс $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Delta_g$ (рис. 3). Именно синглетный кислород в состоянии Δ_g , имеющий в водных растворах относительно высокое время жизни (≈ 3 мкс [33]), регистрируют химическими методами.

Квантовые выходы образования синглетного кислорода. Экспериментально определенные химическим методом (RNO) величины квантовых выходов образования синглетного кислорода (Φ_Δ) представлены в табл. 2, там же приведены полученные нами ранее константы равновесия (K_D) процесса димеризации металлопорфиринов в водных растворах [12–14]. Величина квантового выхода образования синглетного кислорода при переносе энергии только от триплетного возбужденного состояния сенсибилизатора определяется тремя основными факторами [3] (рис. 3):

$$\Phi_\Delta = \Phi_T P_{O_2} f_\Delta. \quad (5)$$

1. Квантовый выход образования триплетного возбужденного состояния $\Phi_T = k_{и́кк}/(k_{и́кк} + k_{фл} + k_{вк})$. Для [PdTSPP]⁴⁺ и [PdTMPyP]⁴⁺ величина $\Phi_T = 1$ [6, 7, 34, 35]. Исходя из теоретических предпосылок и данных для водонерастворимых порфиринов Pt(II) и Pd(II) [6, 36, 37] можно предположить, что и для остальных исследованных металлопорфиринов Φ_T также близок к единице [20].

2. Доля триплетных состояний сенсibilизатора, потушенных молекулярным кислородом $P_{O_2} = k_q[O_2]/(k_q[O_2] + k_{фос} + k'_{икк})$. Для всех исследованных металлопорфиринов рассчитанные величины P_{O_2} составляют 0.97–1, кроме $[PtTMyP]^{4+}$ (имеющего самое малое время жизни триплетного состояния), для которого $P_{O_2} = 0.85$.

3. Доля потушенных кислородом триплетных состояний сенсibilизатора, приведших к образованию синглетного кислорода в состоянии $\Delta_g (f_\Delta)$.

Для исследованных металлопорфиринов в рядах: $[MTMyP]^{4+} - [MTTMAP]^{4+} - [MTSPP]^{4+}$ ($M = Pd(II)$ или $Pt(II)$) наблюдается заметное уменьшение величин квантовых выходов. Именно в таком порядке увеличивается способность исследованных металлопорфиринов к димеризации в водных растворах (табл. 2). Ранее было установлено [12, 14], что димеризация и агрегация стимулируется увеличением ионной силы раствора. На рис. 4 показана зависимость квантового выхода образования синглетного кислорода от ионной силы раствора для $[PdTTMAP]^{4+}$. Димеризация и особенно агрегация увеличивают скорости безызлучательных переходов в металлопорфинах [12, 14, 20], поэтому могут уменьшаться как величина Φ_T , так и P_{O_2} .

Известно, что димеризация и агрегация уменьшает квантовые выходы образования синглетного кислорода, сенсibilизированного некоторыми порфинами [38–41]. Комплексы $Pd(II)$ и $Pt(II)$ с $TMyP$ в водных растворах преимущественно мономерны, поэтому величины квантовых выходов для этих металлопорфиринов являются предельными и для остальных комплексов. При этом $f_\Delta \approx 0.9$ для $[PdTMyP]^{4+}$ и $f_\Delta \approx 0.8$ для $[PtTMyP]^{4+}$, т.е. тушение кислородом не всех триплетов приводит к образованию синглетного кислорода в состоянии Δ_g .

Это можно объяснить либо протеканием параллельно с переносом энергии процесса безызлучательной дезактивации триплетного состояния металлопорфина стимулированного кислородом $[MP](T_1) + O_2(^3\Sigma_g^-) \rightarrow [MP](S_0) + O_2(^3\Sigma_g^-)$ [42, 43], либо тем, что в присутствии внешнего тяжелого атома (Pd и особенно Pt) происходит интеркомбинационный переход из первоначально образовавшегося в результате переноса энергии Σ_g^+ синглетного состояния кислорода в основное состояние, минуя $^1\Delta_g$, состояние $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^-$ (рис. 3). И тот и другой запрещенные по спину переходы должны лучше осуществляться для комплексов платины, т.к. для нее константа спин-орбитального взаимодействия больше чем для палладия [37, 44], поэтому квантовые выходы образования

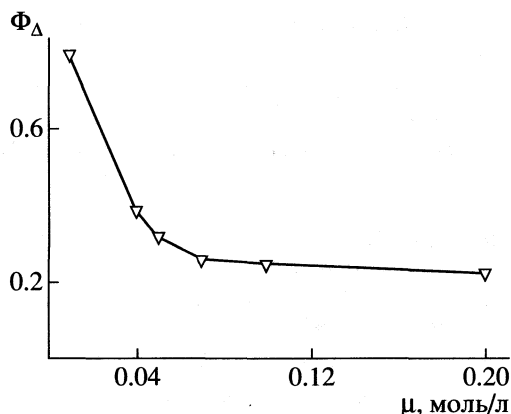


Рис. 4. Зависимость квантового выхода образования синглетного кислорода от ионной силы раствора ($NaCl$) для $[PdTTMAP]^{4+}$.

синглетного кислорода для всех комплексов платины ниже.

Таким образом, установлено, что фосфоресценция водорастворимых порфиринов $Pt(II)$ и $Pd(II)$ эффективно тушится молекулярным кислородом по механизму переноса энергии и при этом образуется синглетный кислород. Величины квантовых выходов образования синглетного кислорода уменьшаются при димеризации и агрегации. Однако даже в этом случае квантовые выходы достаточно высоки и исследованные металлопорфирины являются перспективными сенсibilизаторами для фотодинамической терапии и для окисления различных веществ [45].

Авторы выражают благодарность к.х.н. Блиновой И.А. (РГПУ им. А.И. Герцена) за помощь в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bonett R. // Chem. Soc. Rev. 1995. V. 24. № 1. P. 19.
- Kearns D.R. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 4. P. 395.
- Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1993. V. 22. № 1. P. 113.
- Redmond R.W., Gamlin J.N. // Photochem. Photobiol. 1999. V. 70. № 4. P. 391.
- Buchler J.W., Dreher C., Künzel F.M. // Struct. Bonding. 1995. V. 84. P. 1.
- Kalyanasundaram K. Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes. London: Acad. Press, 1992. 626 p.
- Джагаров Б.М., Салохиддинов К.И., Егорова Г.Д., Гуринович Г.П. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2450.
- Mosinger J., Micka Z. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1997. V. 107. № 1–3. P. 77.
- Brun A.M., Harriman A. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 23. P. 10383.

10. Verlhac J.B., Gaudemer A., Kraljic I. // *Nouv. J. Chim.* 1984. V. 8. № 6. P. 401.
11. Pasternack R.F., Brigandi R.A., Williams A.P. et al. // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. № 22. P. 4483.
12. Блинова И.А., Васильев В.В., Шагисултанова Г.А. // *Журн. неорган. химии.* 1994. Т. 39. № 2. С. 266.
13. Блинова И.А., Васильев В.В. // *Журн. физ. химии.* 1995. Т. 69. № 6. С. 1097.
14. Блинова И.А., Васильев В.В. // *Журн. неорган. химии.* 1998. Т. 43. № 12. С. 1871.
15. Burstall F.H. // *J. Chem. Soc.* 1936. № 2. P. 173.
16. Hoffman M.Z., Bolletta F., Moggi L., Hug G.L. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1989. V. 18. № 1. P. 219.
17. Kraljic I., Mohsni S.E. // *Photochem. Photobiol.* 1978. V. 28. № 3. P. 577.
18. Mosinger J., Mosinger B. // *Experientia.* 1995. V. 51. № 2. P. 106.
19. Блинова И.А., Васильев В.В., Шагисултанова Г.А. // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. № 5. С. 841.
20. Васильев В.В., Блинова И.А., Головина И.В., Борисов С.М. // *Журн. прикл. спектр.* 1999. Т. 66. № 4. С. 528.
21. Blinova I.A., Vasil'ev V.V. // *Abstracts of the XI International Symposium on the Photochemistry and Photo-physics of Coordination Compounds.* Kraków, Poland. 1995. P. 115.
22. Sawyer D.T., Nann E.Y., Roberts Y.L. // *Adv. Chem. Ser.* 1982. № 201. P. 585.
23. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 312 с.
24. Wang B., Ogilby P.R. // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. № 38. P. 9593.
25. Weldon D., Poulsen T.D., Mikkelsen K.V., Ogilby P.R. // *Photochem. Photobiol.* 1999. V. 70. № 4. P. 369.
26. Saltiel J., Atwater B.W. // *Adv. Photochem.* 1988. V. 14. P. 1.
27. Chan R.J.H., Su Y.O., Kuwana T. // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. № 23. P. 3777.
28. Segawa H., Shimidzu T., Honda K. // *Polym. J.* 1988. V. 20. № 6. P. 441.
29. Nakato T., Iwata Y., Kuroda K. et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1993. № 9. P. 1405.
30. Ribo J.M., Crusats J., Farrera J.-A., Valero M.L. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994. № 6. P. 681.
31. Zhuang Q.-K., Gao X.-X. // *Electrochim. Acta.* 1995. V. 40. № 8. P. 959.
32. Forshey P., Kuwana T. // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. № 5. P. 699.
33. Egorov S.Yu., Kamalov V.F., Koroteev N.I. et al. // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 163. № 4, 5. P. 421.
34. Kalyanasundaram K., Neumann-Spallart M. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 26. P. 5163.
35. Harriman A., Porter G., Walters P. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* 1983. V. 79. № 3. P. 1335.
36. Gouterman M. *The Porphyrins.* / Ed. Dolphin D. N.Y.: Acad. Press, 1978. V. 3. Chap. 1.
37. Harriman A. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1981. V. 77. № 7. P. 1281.
38. Красновский А.А. (мл.), Егоров С.Ю., Назарова О.В. и др. // *Биофизика.* 1987. Т. 32. № 6. С. 982.
39. Таубер А.Ю., Нижник А.Н., Миронов А.Ф. и др. // Там же. 1989. Т. 34. № 3. С. 364.
40. Tanielian C., Heinrich G. // *Photochem. Photobiol.* 1995. V. 61. № 2. P. 131.
41. Tanielian C., Wolff C., Esch M. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 16. P. 6555.
42. Gijzeman O.L.J., Kaufman F., Porter G. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* 1973. V. 69. № 5. P. 708.
43. Davila J., Harriman A. // *Photochem. Photobiol.* 1990. V. 51. № 1. P. 9.
44. Crosby G.A., Hipps K.W., Elfring W.H. (Jr.) // *J. Amer. Chem. Soc.* 1974. V. 96. № 2. P. 629.
45. Vasil'ev V., Blinova I., Borisov S. et al. // *Book of Abstracts of the Fifth International Conference on Solar Energy and Applied Photochemistry (SOLAR'99).* Cairo, Egypt. 1999. P. 119.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.215+541.14

ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ
ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ПРЫЖКОВОЙ
ПРОВОДИМОСТИ В ПЛЕНКАХ ПОЛИАНИЛИНА

© 2001 г. Т. С. Журавлева*, В. Е. Бондаренко*, И. А. Мисуркин**, С. В. Титов**

* Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

** Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 22.01.2001 г.

Обсуждены результаты экспериментов по измерению затухающей со временем фотоиндуцированной проводимости в пленках полианилина после облучения лазерным импульсом при температурах от 120 до 300 К. Найдено, что фотоиндуцированная проводимость для пленок первого типа при $T < 220$ К и для пленок второго типа при $T < 300$ К с хорошей точностью описывается формулой Мотта $\sigma_{ph}(T, t) \approx B^{-2}T^{-0.5}\exp(-B/T^{0.25})$ для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Определена зависимость параметра B от времени t после выключения лазерного импульса.

Электрофизические свойства материалов на основе полимеров с сопряженными связями, например, пленок проводящих полимеров, определяются взаимным расположением полимерных цепей. Полимерные цепи разбиты разными дефектами на фрагменты со сплошным сопряжением разной длины. От того, как упакованы эти фрагменты в твердой пленке или ином материале, и зависят свойства материала [1]. Среди проводящих полимеров полианилин выделяется относительно высокой стабильностью в присутствии кислорода воздуха, влаги и т.п. Неокисленная форма полианилина называется лейкоэмеральдином. Исследованию электрофизических свойств полианилина и его различных форм, отличающихся степенью окисления, посвящено много работ (см. [2, 3] и ссылки в них). В [4–6] впервые были получены экспериментальные данные по релаксации импульсного фототока в пленках эмеральдинового основания (ЭО) – наполовину окисленной формы лейкоэмеральдина. Полимерные цепи ЭО содержат примерно равное количество иминоатомов ($-N=$) и аминокатомов ($-NH-$) азота. Пленки получались осаждением ЭО, предварительно растворенного в разных растворителях, и отличались морфологией полимерного материала. Были исследованы пленки ЭО, полученные из раствора в *N*-метил-2-пирролидоне (ЭО–МП), и пленки ЭО, полученные из раствора ЭО в муравьиной кислоте (ЭО–МК). Оказалось, что времена затухания фототока в пленках ЭО–МП в 10^4 раз короче, чем в пленках ЭО–МК.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В работе [2] была построена кинетическая модель релаксации фототока и развита методика, позволяющая оценивать параметры распределения электронов по ловушкам и исследовать зависимости параметров от времени и температуры. Предполагалось, что релаксация фототока вызвана рекомбинацией зарядов. Чтобы подойти к катиону и рекомбинировать, электрон должен выйти из ловушки, преодолев барьер высоты E . Константа скорости этого процесса есть $k(E) = k_0 \exp(-E/k_B T)$; здесь k_B – константа Больцмана, величина k_0 не зависит от E и T , а зависит от типа полимерных цепей и их взаимного расположения.

Модель была применена для анализа релаксации фототока в пленках ЭО–МК [2]. Было показано, что, во-первых, заряды, образуемые в полимерном материале при воздействии света, в первую очередь, выходят из мелких ловушек, рекомбинируют с зарядами противоположного знака и уменьшают тем самым число носителей заряда и величину фототока. Во-вторых, с ростом температуры происходит увеличение глубины и числа ловушек, где находятся фотоиндуцированные заряды. В работе [3] кинетическая модель была использована при анализе релаксации фототока в пленках ЭО–МП. Оказалось, что в ЭО–МП пленке константа скорости процесса рекомбинации зарядов $k_0 = 40 \text{ мкс}^{-1}$. Это значение на 4 порядка величины больше, чем в пленке ЭО–МК (4 мс^{-1} [3]). Причина такого большого отличия в том, что параметр перескока электронов между соседними сопряженными фрагментами на соседних цепях очень быстро уменьшается при нарушении параллельного расположения сопряженных фрагмен-

тов, что (см. ниже) имеет место в пленке ЭО–МК. Максимальная глубина ловушек для электронов в ЭО–МП пленке составляет ~ 0.1 эВ (примерно такое же значение было найдено для пленки ЭО–МК [2, 3]).

МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК И РАСТВОРИТЕЛЬ

Причины влияния растворителя на морфологию и свойства пленок ЭО–МК и ЭО–МП были объяснены в работе [3]. При растворении ЭО в МК полимерные цепи в значительной мере самоассоциированы вследствие образования межцепочечных водородных связей между имино- и аминатомами азота полимерного остова. Молекулы МК практически не влияют на образование ассоциатов, так как они сами объединяются в димеры, связанные двумя водородными связями. Водородное связывание полимерных цепей ЭО (N...N–N) в МП предотвращено тем, что молекула МП образует водородные связи с аминогруппой полимерной цепи (–C=O...N–N). Молекулы МП нарушают межцепочечное водородное связывание, значительно уменьшают самоассоциирование полимерных цепей, что обеспечивает фибриллярную морфологию пленок ЭО–МП. Фибрилла (волоконце) представляет собой пучок (связку) параллельно упакованных полимерных цепей. В ней значительно облегчен перескок заряда между соседними полимерными сопряженными фрагментами. Обычно фибрилла включает много сотен полимерных цепей; она достаточно велика для того, чтобы определять трехмерный характер электрофизических процессов в полимерном материале, состоящем из фибрилл. По-видимому, пленки ЭО–МК имеют нефибриллярную морфологию с беспорядочно ориентированными полимерными цепями. Это затрудняет перескок заряда между полимерными цепями.

ФОТОТОК И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Из кинетической модели [2] ясно, как распределены носители заряда по ловушкам, с какой скоростью происходит рекомбинация зарядов. В работе [2] было отмечено, что фототок в пленках полианилина обусловлен фотоиндуцированными зарядами, находящимися в ловушках разной глубины. При этом предполагалось, что все заряды, находящиеся в ловушках, принимают участие в процессе фотоиндуцированной электропроводности. Исчезновение фототока объяснялось рекомбинацией всех зарядов. Ниже процесс затухания фототока рассмотрен с точки зрения прыжковой проводимости.

Эксперименты по измерению фототока I были выполнены при одном значении постоянного напряжения ($U = 10$ В) на пленках при всех температурах T . Один и тот же по длительности и ин-

тенсивности лазерный импульс давал одну и ту же начальную плотность заряда N_0 [4–6]. Тогда из известного соотношения $I \approx \sigma_{ph} U$ (закон Ома выполнялся при выбранном значении U) следует, что [3]

$$I(T, t) \approx \sigma_{ph}(T, t). \quad (1)$$

Следовательно, по существу в этих экспериментах [4–6] измерялись фотоиндуцированная проводимость $\sigma_{ph}(T, t)$ и ее зависимость от времени и температуры.

Экспериментальные данные для фототока с помощью кинетической модели были с хорошей точностью аппроксимированы функцией [2]

$$I(T, t) = u_3[Ei(-tu_1) - Ei(-tu_2)] - u_4. \quad (2)$$

Здесь $Ei(-z)$ – интегральная показательная функция; параметры u_1, u_2, u_3, u_4 были получены для всех температур. Тогда, в согласии с (1) и (2), будем считать, что экспериментальные данные для фотопроводимости представляются формулами

$$\sigma_{ph}(T, t)^{exp} = \text{const}(u_3[Ei(-tu_1) - Ei(-tu_2)] - u_4), \quad (3)$$

где const зависит только от типа пленки.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ОБЛАСТИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ

Для пленки ЭО–МП регистрация фототока начиналась с $t = 0.3$ мкс после окончания лазерного импульса, а для пленки ЭО–МК – с $t = 0.9$ мс после лазерного импульса. Ниже при описании временных зависимостей для каждого типа пленок используется время t , отсчитанное с момента начала измерения. В работе [3] было найдено, что электропроводность $\sigma_{ph}(T, t = 0)$ для ЭО–МК обнаруживает аномальную зависимость от температуры с участками “диэлектрической” ($d\sigma_{ph}/dT > 0$) и “металлической” ($d\sigma_{ph}/dT < 0$) зависимостей. При низких температурах ($T < 220$ К) наблюдается типичное диэлектрическое поведение, в области от 220 до 280 К величина σ_{ph} примерно постоянна, и при $T > 280$ К обнаруживается уменьшение проводимости с ростом температуры, что характерно для металлов. Аналогичное поведение темновой электропроводности с широким максимумом в области 200–250 К наблюдалось для других материалов сложной структуры (допированный полиацетилен и другие полимерные и углеродные материалы [7, 8], углеродные волокна [9]). Общая причина аномального температурного поведения электропроводности связывается с несколькими механизмами переноса электрона в материалах сложной структуры [9]. Электропроводность $\sigma_{ph}(T, 0)$ для ЭО–МП в области от 220 до 300 К возрастает, что типично для диэлектриков.

В работе [3] было обнаружено, что для момента $t = 0$ фотопроводимость для пленок ЭО–МП и ЭО–

МК в “диэлектрической” области с хорошей точностью можно описать зависимостью Мотта [10]:

$$\sigma_{ph}(T, 0) = \text{const} \times \exp(-B/T^{0.25}).$$

Ниже при описании временной релаксации $\sigma_{ph}(T, t)$ при $t > 0$ для пленок ЭО–МП и ЭО–МК в “диэлектрической” области фотопроводимости использованы формулы моттовской прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [10].

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ С ПЕРЕМЕННОЙ ДЛИНОЙ ПРЫЖКА

Экспериментальные зависимости фотопроводимости (3), известные для дискретного набора температур для каждого типа пленок, будут представлены одной формулой с явной зависимостью от температуры и с одним параметром, зависящим от времени. Вывод формулы для прыжковой проводимости приведен в [10]. Рассматривается термически активированная прыжковая проводимость электронов, находящихся в локализованных состояниях вблизи уровня Ферми. Плотность состояний $p(E)$ определяется так, что величина $p(E)dE$ равняется числу состояний в единице объема и в интервале энергий между E и $E + dE$. Пусть p обозначает плотность состояний вблизи поверхности Ферми. В каждом состоянии находится по одному электрону, тогда число электронов в единице объема в интервале $k_B T$ вблизи энергии Ферми равно $p k_B T$ [10]. В случае слабых электрических полей выражение для проводимости с переменной длиной прыжка $\sigma(T)^{v.r.h.}$ является произведением двух сомножителей: $w_1 = e^2 p R^2$, где R является оптимальной величиной прыжка электрона:

$$R = 0.375 B_0 / (\alpha p k_B T)^{0.25},$$

и оптимальной вероятности прыжка

$$w_2 = v \exp(-B/T^{0.25}),$$

где

$$B = B_0 \alpha^{0.75} (k_B p)^{-0.25} \text{ и } B_0 = 1.66. \quad (4)$$

Здесь e – заряд электрона, а v и α не зависят от температуры. Таким образом, получаем [10]

$$\begin{aligned} \sigma(T)^{v.r.h.} &= w_1 w_2 = \\ &= 1.07 e^2 \alpha v k_B^{-1} B^{-2} T^{-0.5} \exp(-B/T^{0.25}). \end{aligned} \quad (5)$$

Предположим, что фотоиндуцированная проводимость определяется формулой (5) для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, где параметр B зависит от времени:

$$\sigma_{ph}(T, t)^{v.r.h.} = \text{const} \times B(t)^{-2} T^{-0.5} \exp(-B(t)/T^{0.25}). \quad (6)$$

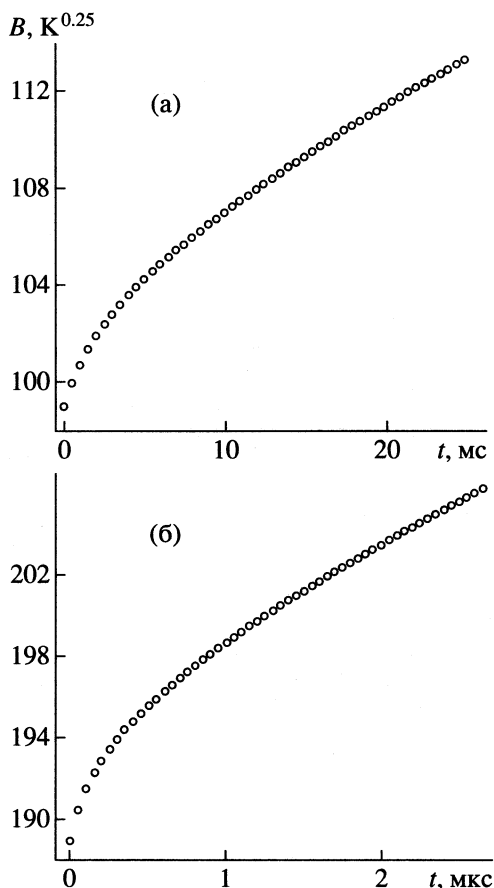


Рис. 1. Зависимости параметра B от времени для пленок ЭО–МК (а) и ЭО–МП (б).

Физически значимым параметром, зависящим от времени, является плотность электронов: $p = p(t) \approx B(t)^{-4}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные значения фотопроводимости определяются по формуле (3). Для каждого момента времени $t + n\Delta t$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots, 50$) нам известны экспериментальные значения $\sigma_{ph}(T, t)^{exp}$ для $T = 120, 140, 160, 180, 200, 220$ (пленка ЭО–МК; $\Delta t = 0.5$ мс) или для $T = 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300$ (пленка ЭО–МП, $\Delta t = 0.05$ мкс). Для каждой пленки рассматривается набор точек, представляющий температурную зависимость фотопроводимости для данного значения t , и находится такое значение параметра $B(t)$, при котором функция $\sigma_{ph}(T, t)^{v.r.h.}$ (6) наилучшим образом проходит через выбранные точки. Найденные значения $B(t)$ для двух типов пленок приведены на рис. 1. Функция $B(t)$ монотонно растет со временем. Найденные величины B в ~ 10 – 30 раз превышают характерные значения для прыжковой проводимости в неорганических полупроводниках и оксидах. В соответствии с формулой (4),

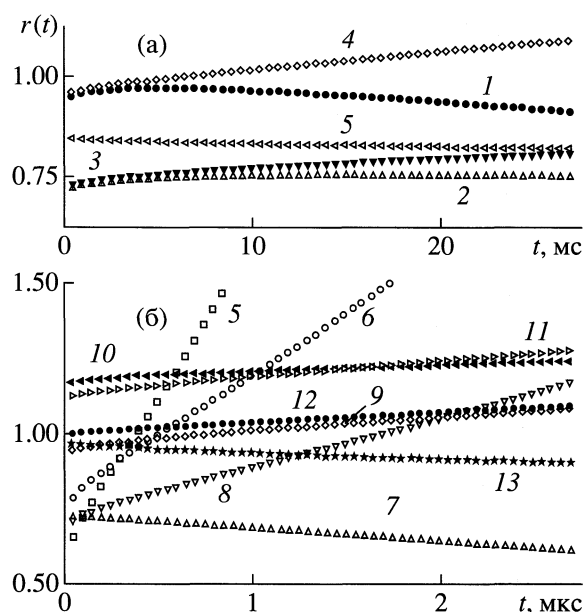


Рис. 2. Зависимости отношения (7) от времени для пленок ЭО–МК и ЭО–МП при различных температурах: 1 – 140, 2 – 160, 3 – 180, 4 – 200, 5 – 220, 6 – 230, 7 – 240, 8 – 250, 9 – 260, 10 – 270, 11 – 280, 12 – 290, 13 – 300 К.

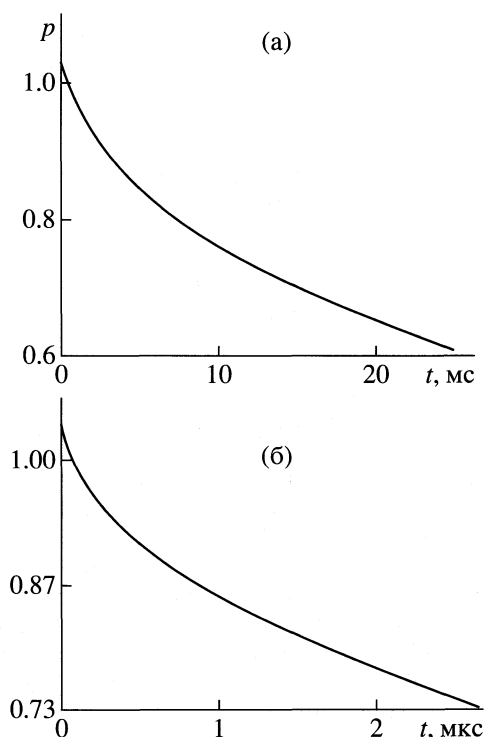


Рис. 3. Зависимости плотности фотоиндуцированных электронов (произвольные единицы) от времени для пленок ЭО–МК (а) и ЭО–МП (б).

большие значения V свидетельствуют о том, что плотность p избыточных фотоиндуцированных электронов в $\sim 10^4$ или 10^6 раз меньше, чем в обычных полупроводниках в случае темновой

проводимости. Этот результат дает оценку для плотности фотоиндуцированных зарядов, которых и должно быть немного.

Мы исследовали точность воспроизведения экспериментальных зависимостей от времени для фотопроводимости пленок с разными температурами с помощью формулы (6). Были вычислены функции

$$r(t) = \sigma_{\text{ph}}(T, t)^{\text{exp}} / \sigma_{\text{ph}}(T, t)^{\text{v.r.h.}} \quad (7)$$

при каждом значении T . Найденные функции $r(t)$ (с точностью до некоторого множителя) приведены на рис. 2. Функции $r(t)$ для пленки ЭО–МК при T от 140 до 220 К практически постоянны, они отклоняются от некоторого среднего значения не более чем на 15%. Функция $r(t)$ при $T = 120$ К в выбранном масштабе значительно больше единицы, сильно зависит от t и на рис. 2 не указана. По-видимому, такое поведение $r(t)$ вызвано низкой точностью определения экспериментальных зависимостей (2) и (3) для пленки ЭО–МК при 120 К [2]. Для пленки ЭО–МП функция $r(t)$ сильно отклоняется от некоторого среднего значения для низких температур (220 и 240 К), так как здесь велики ошибки при определении экспериментальных зависимостей (2) и (3). Для других температур пленки функции $r(t)$ отклоняются от среднего значения не более чем на 25%.

Таким образом, для обоих типов пленок зависимости фотопроводимости от температуры и времени с приличной точностью описываются одной формулой (6). Модель Мотта, приводящая к этой формуле, во многом интуитивна, она главным образом ориентирована на получение зависимости $\exp(-V/T^{0.25})$, которая наблюдалась для проводимости ряда веществ. В нашем случае вряд ли можно делать вывод о том, что в проводимости участвуют электроны из интервала $k_B T$ вблизи энергии Ферми. По-видимому, все фотоиндуцированные электроны могут совершать прыжки, и учет этого изменит множитель перед экспонентой в формулах (5) и (6). Однако формула Мотта передает общие закономерности фотоиндуцированной проводимости.

На рис. 3 приведены кривые затухания плотности $p(t)$ фотоиндуцированных зарядов. Они построены с использованием формулы (4) по временным зависимостям $V(t)$ от пленок ЭО–МК и ЭО–МП. Отметим следующие характерные особенности поведения p со временем. Зависимости $p(t)$ выглядят очень похожими. Это происходит потому, что размеры рис. 3а и 3б одинаковы, и на оси абсцисс для ЭО–МК полный интервал времени (25 мс) в 10^4 раз больше, чем для ЭО–МП (2.5 мкс). Такой выбор масштаба соответствует тому, что константы скорости для пленок с разной морфологией отличаются именно в 10^4 раз. На указанных интервалах времени плотности состояний

уменьшаются на ~30–40% для обоих типов пленок. При этом на первых отрезках времени значения $\rho(t)$ убывают быстрее, чем для последующих моментов времени.

Далее заметим, что наблюдаемый фототок в исследуемых пленках к соответствующим моментам времени (25 мс и 2.5 мкс) уменьшается не на 30–40%, а в несколько раз [2–6]. Это обусловлено тем, что фотопроводимость является производением плотности зарядов на вероятность прыжка, а последняя сильно уменьшается при небольшом уменьшении плотности. Поэтому фотоиндуцированные заряды могут еще находиться в пленке, а фототок уже не виден вследствие малой вероятности прыжка электрона.

Полученная нами точность описания экспериментальных зависимостей для фотопроводимости в пленках полианилина с помощью формулы для прыжковой проводимости показывает перспективность исследований по разработке более реальной модели прыжковой проводимости в пленках проводящих полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33176 и № 00-15-

97334) и Международным научно-техническим центром (проект № 872).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мисуркин И.А. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 8. С. 110.
2. Бондаренко В.Е., Журавлева Т.С., Мисуркин И.А. и др. // Там же. 1999. Т. 18. № 2. С. 36.
3. Мисуркин И.А., Тутов С.В., Трахтенберг Л.И. и др. Там же. 2000. Т. 19. № 11. С. 11.
4. Zhuravleva T.S., Gladkevich A.V., Misurkin P.I. // Synth. Met. 1995. V. 69. N 1–3. P. 269.
5. Бондаренко В.Е., Журавлева Т.С., Русев А.В. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 12. С. 56.
6. Бондаренко В.Е., Журавлева Т.С., Русев А.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1996. Т. 38А. № 10. С. 1741.
7. Kaiser A.B. // Synth. Met. 1991. V. 45. N 2. P. 183.
8. Kaiser A.B., Dusberg G., Roth S. // Phys. Rev. B. 1998. V.57. P. 1418.
9. Мисуркин И.А., Тутов С.В., Деев М.М., Журавлева Т.С. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 356.
10. Мотт Н., Дэвис Э. // Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
D,L- α -АЛАНИЛ-D,L- α -АЛАНИНА И ПРОДУКТОВ
ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

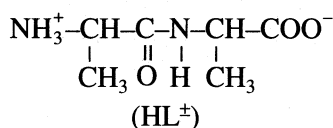
© 2001 г. В. П. Васильев, Г. Г. Горболетова, Л. А. Кочергина

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 07.07.2000 г.

Определены тепловые эффекты растворения кристаллического D,L- α -аланил-D,L- α -аланина в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования D,L- α -аланил-D,L- α -аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе.

Данные по стандартным термодинамическим свойствам дипептидов весьма немногочисленны, а для D,L- α -аланил-D,L- α -аланина:



вообще отсутствуют. Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образований D,L- α -аланил-D,L- α -аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения пептида в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали D,L- α -аланил-D,L- α -аланин марки “хроматографически чистый” фирмы “Reanal” (Венгрия) без дальнейшей очистки. Перед взятием навески дипептид высушивали до постоянной массы при 343 К. Бескарбонатную щелочь готовили по методике [1]. Измеряли теп-

ловые эффекты растворения кристаллического D,L- α -аланил-D,L- α -аланина в воде и в растворах гидроксида калия. Измерения теплот растворения проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [2]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 40.02 мл. Навеску пептида взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH из трех-четырёх параллельных опытов критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы RRSU [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения D,L- α -аланил-D,L- α -аланина в воде можно представить схемой

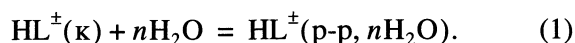


Таблица 1. Тепловые эффекты растворения D,L- α -аланил-D,L- α -аланина в воде при 298.15 К (Дж/моль)

$p, \text{г}$	$m \times 10^3$	α	$-\Delta_{\text{sol}}H$	$p, \text{г}$	$m \times 10^3$	α	$-\Delta_{\text{sol}}H$
0.00710	1.108	50110	5160	0.01800	2.808	19770	5400
0.00720	1.123	49420	5290	0.02365	3.689	15040	5520
0.00730	1.139	48740	5140	0.02380	3.713	14950	5520
0.01185	1.849	30030	5250	0.02380	3.713	14950	5550
0.01195	1.864	29770	5400	0.03560	5.554	9990	5760
0.01205	1.880	29530	5320	0.03575	5.577	9950	5790
0.01770	2.761	20100	5540	0.03585	5.593	9920	5700
0.01800	2.808	19770	5610				

Обозначения: p – навеска пептида; m – моляльность, моль $\text{HL}^\pm/1000 \text{ г H}_2\text{O}$; α – разведение, моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль HL}^\pm$.

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) растворения D,L- α -аланил-D,L- α -аланина в растворе KOH при 298.15 К (c – концентрация KOH, моль/л)

ρ , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	ρ , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	ρ , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$	ρ , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$
$c = 0.0057$		$c = 0.0307$		$c = 0.0421$		$c = 0.0571$	
0.01810	15470	0.09850	15910	0.13495	16370	0.18275	16600
0.01830	15470	0.09855	16010	0.13505	16210	0.18305	16630
0.01850	15530	0.09855	16080	0.13525	16210	0.18315	16620
	15490 \pm 100		16000 \pm 210		16260 \pm 220		16620 \pm 100

Стандартные энтальпии образования D,L- α -аланил-D,L- α -аланина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического D,L- α -аланил-D,L- α -аланина [4] (табл. 3); $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HL}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K})$ – теплота растворения пептида в воде (табл. 1). Результаты расчета приведены в табл. 3.

Энтальпии образования цвиттер-иона D,L- α -аланил-D,L- α -аланина в водном растворе находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ - \alpha(\text{H}_2\text{L}^+) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HL}^\pm) + \alpha(\text{L}^-) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{L}^-), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{L}^+)$ и $\alpha(\text{L}^-)$ – доли частиц H_2L^+ и L^- соответственно; $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HL}^\pm)$ и $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{L}^-)$ – тепловые эффекты протонирования частиц HL^\pm и L^- соответственно [5]. Расчет равновесного состава растворов по программе RRSU показал, что доля цвиттер-иона была не менее 99.9%, а суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (3) не превышал 0.1 кДж/моль и практически не изменялся в серии опытов.

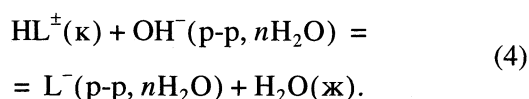
Стандартную энтальпию образования пептида в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (3), на нулевое значение моляльности раствора. Точки удовлетворительно укладываются на прямую. В результате по МНК найдена величина

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -812.4 \pm 1.9 (\pm 0.26) \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Суммарная погрешность экстраполяции и энтальпии растворения не превышала ± 0.26 кДж/моль (указана в скобках). Погрешность энтальпии образования пептида в стандартном растворе прак-

тически целиком определяется, как видно, погрешностью энтальпии образования кристаллического соединения.

Стандартная энтальпия образования частицы L^- в водном растворе была рассчитана по теплотам растворения кристаллического пептида в растворах KOH (табл. 2). Процесс растворения D,L- α -аланил-D,L- α -аланина в растворе KOH можно представить схемой



Количество щелочи не менее, чем в 2 раза, превышало стехиометрическое соотношение по реакции (4). Расчет показал, что полнота протекания данной реакции составляла 99.9%. Поскольку в реакции (4) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения пептидов при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [6]

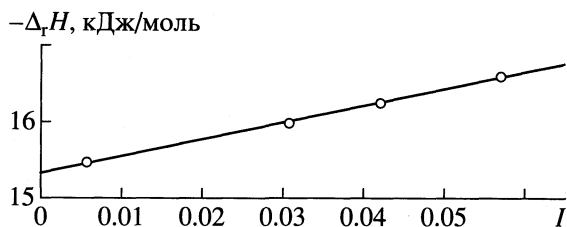
$$\Delta_r H_4 = \Delta_r H_4^\circ + iI, \quad (5)$$

где $\Delta_r H_4$ и $\Delta_r H_4^\circ$ – тепловые эффекты процесса (4) при конечном и нулевом значениях ионной силы. Результаты графической экстраполяции представлены на рисунке. По МНК получили $\Delta_r H_4^\circ(\text{HL}^\pm) = -15.36 \pm 0.26$ кДж/моль.

Таблица 3. Стандартные энтальпии (кДж/моль) образования D,L- α -аланил-D,L- α -аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \pm 1.9$
HL^+	к	807.3
	р-р, 10000 H_2O	813.1 (0.11)
	р-р, 50000 H_2O	812.5 (0.22)
	р-р, H_2O , станд., гип. недисс.	812.6 (0.26)
H_2L^+	р-р, H_2O станд., гип. недисс.	810.9 (0.26)
	L^-	766.9 (0.26)

Примечание. В скобках, как обычно [7], приведена погрешность энтальпий растворения и экстраполяции, рассчитанных с доверительным интервалом 0.95.



Графическое определение теплового эффекта растворения D,L- α -Ala-D,L- α -AlaH[±](к) в растворе KOH при бесконечном разведении.

Используя полученные величины $\Delta_f H_4^\circ$ и значения $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-$, p-p H₂O, 298.15 K), $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}$, ж, 298.15 K) из справочника [7], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона пептида по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, 298.15 K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^+, \text{к, 298.15 K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p H}_2\text{O, 298.15 K}) + \\ &+ \Delta_f H_4^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O, ж, 298.15 K}). \end{aligned} \quad (6)$$

После подстановки численных значений получили

$$\Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, 298.15 K}) = -807.32 - 230.04 - 15.36 + 285.83 = -766.9 \pm 1.9 (\pm 0.26) \text{ кДж/моль.}$$

Результаты расчета также представлены в табл. 3. В скобках указана погрешность стандартной энтальпии растворения пептида в бесконечно разбавленном растворе KOH.

Полученную величину использовали для расчета стандартной энтальпии образования HL[±] по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недисс., 298.15 K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p, H}_2\text{O, 298.15 K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (7)$$

где $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K})$ – тепловой эффект диссоциации цвиттер-иона [5]. В результате расчета получили

$$\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недисс., 298.15 K}) = -766.89 - 45.89 = -812.8 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартная энтальпия образования цвиттер-иона D,L- α -аланил-D,L- α -аланина удовлетворительно согласуется с полученной по уравнению (3). В качестве наиболее вероятной была принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений (табл. 3).

Стандартную энтальпию образования частицы H₂L⁺ рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недисс., 298.15 K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p H}_2\text{O, гип. недисс., 298.15 K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (8)$$

В результате расчета получили

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p, H}_2\text{O, гип. недисс., 298.15 K}) &= \\ &= -812.61 + 1.72 = -810.9 \pm 1.9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Значения стандартных энтальпий образования D,L- α -аланил-D,L- α -аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 3) получены впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии пептида, открывают возможности проведения различных термодинамических расчетов в его растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
2. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиантарной, 1-аминоэтилен-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот: Дис. ... канд. хим.наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
3. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики, Новосибирск, Наука, 1985. С. 219.
4. Diaz E.L., Domalski E.S., Colbert J.C. // J. Chem. Thermodyn. 1992. V. 24. N 12. P. 1311.
5. Васильев В.П., Горболетова Г.Г., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1020.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
7. Термические константы веществ. Спр. Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 548.5

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
АМОРФНОГО ПАРАЦЕТАМОЛА

© 2001 г. А. А. Политов*, В. Г. Костровский*, В. В. Болдырев**

* Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск

** Научно-образовательный центр “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии”
при Новосибирском государственном университете

E-mail: politov@solid.nsk.su

Поступила в редакцию 25.12.2000 г.

Приведены условия охлаждения расплава парацетамола, при которых вещество кристаллизуется либо в заданную кристаллическую фазу в процессе охлаждения, либо остается в стеклообразном состоянии. Показано, что при закалке расплава (2000 К/мин) полученное аморфное состояние кристаллизуется при повторном нагреве в моноклинную модификацию, а при быстром охлаждении расплава (от 10 до 40 К/мин) получается аморфное состояние, которое при повторном нагреве кристаллизуется в орторомбическую модификацию. Установлено, что, изменяя состав парацетамола, его массу и режим охлаждения, можно получить также смесь различных кристаллических и аморфной фаз. Обнаружено, что в зависимости от времени хранения аморфного парацетамола значение $T_{кр}$ понижается на 20–40 К, при этом величина $\Delta H_{кр}$ остается постоянной, возможно, вследствие неких релаксационных процессов в аморфном состоянии, отличных от кристаллизации. Сделан вывод, что расщепление и смещение полос амидных колебаний в аморфном парацетамоле указывают на образование различных молекулярных комплексов; процесс релаксации может быть обусловлен переходами из менее стабильных комплексов в более стабильные, которые и являются центрами зародышеобразования соответствующих фаз.

Парацетамол (4-ацетаминофен) – один из широко используемых в медицине анальгетиков, и поэтому исследование его физико-химических свойств и особенностей полиморфных превращений является актуальной задачей, поскольку известно, что различные полиморфные формы лекарственных препаратов отличаются и по биологической активности [1]. Парацетамол образует три полиморфные модификации: моноклинную (I), орторомбическую (II) и модификацию (III), структура которой пока не определена. Модификации I и II получают кристаллизацией из раствора и расплава [2–4]. Модификацию III получают охлаждением расплава в определенном температурном интервале. Эту модификацию можно стабилизировать, поместив в капилляр или между стеклянными пластинами. При нагревании до 120–130°C она переходит в модификацию II с выделением тепла [5, 6]. В некоторых случаях орторомбическая фаза до своего плавления при 160°C переходит в моноклинную. Это наблюдали, например, при очень низких скоростях нагрева (0.1 К/мин) [5] на массивных образцах (50 г) орторомбической фазы, полученной охлаждением расплава парацетамола [7] или на монокристаллах, выращенных из метанол-этанольного раствора [8].

Перехода из менее плотной моноклинной фазы в более плотную орторомбическую модификацию не происходит, если образец подвергнут действию гидростатического давления 4 ГПа или охлаждению до –123°C [9, 10].

Кроме кристаллических модификаций, парацетамол может находиться в аморфной фазе, которая получается при быстром охлаждении расплава. При хранении полученной стеклообразной массы в течение 2 ч или нагревании до 79°C она кристаллизуется, переходя в орторомбическую фазу [5, 6]. Авторам [11] удалось сохранить аморфную фазу в течение суток. При кристаллизации аморфной фазы в этом случае образуется смесь двух форм I и II. Имеются данные, что орторомбическая фаза может сразу образовываться при охлаждении расплава.

Из изложенного ясно, что процессы получения аморфной фазы и кристаллизация парацетамола, во-первых, достаточно сложны, а во-вторых, имеющиеся на этот счет литературные данные противоречивы. Это явилось поводом для постановки нашего исследования механизма кристаллизации аморфной фазы парацетамола при различных условиях.

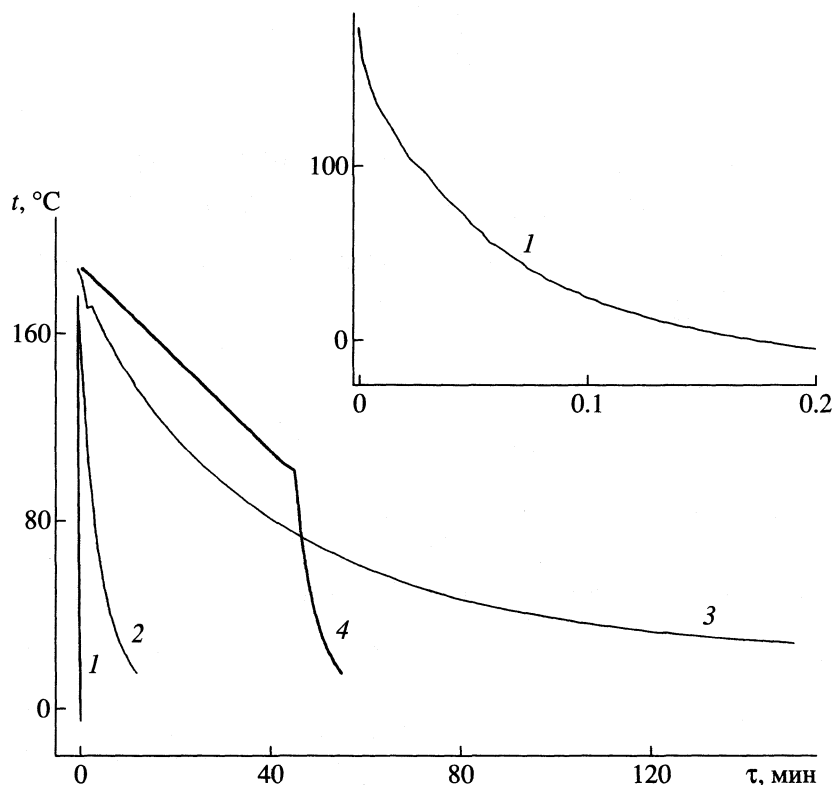


Рис. 1. Различные режимы охлаждения расплава парацетамола: 1 – закалка, 2 – быстрое охлаждение, 3 – медленное охлаждение, 4 – ступенчатое охлаждение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные исследования проводили на перекристаллизованном из этанола парацетамоле Курского комбината лекарственных средств. Содержание парацетамола в исходном реагенте до перекристаллизации 99.17%. Сравнительные эксперименты проводили на неочищенном перекристаллизацией веществе; этом же веществе, но специально окисленном до появления розовой окраски, а также на парацетамоле, любезно предоставленном проф. Грантом (Университет Сент-Пола, США). Калориметрические исследования проводили со скоростью нагрева 10 К/мин на приборе DSC 550 (IS Inc., США). Охлаждение образца выполняли в ячейке DSC по программе, указанной на рис. 1, кривые 1–4. Данная комплектация прибора не позволяла проводить охлаждение со скоростью выше 35 К/мин. Поэтому контролируемую закалку со скоростью 2000 К/мин (кривая 1 на рис. 1) и выше проводили перемещением алюминиевой кюветы с образцом из нагревательной ячейки калориметра на охлажденный металлический цилиндр. При такой процедуре скорость охлаждения образца записывалась в специальных калибровочных экспериментах. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на приборе Brucker RFS-100 S.

Эксперименты показали существенное влияние на процессы кристаллизации расплава парацетамола таких факторов, как скорость охлаждения, время хранения охлажденного стеклообразного парацетамола, состав вещества, а также появление после определенного времени хранения ускоряющего воздействия механического напряжения (индентирования) на процесс кристаллизации. Возможно, последнее обстоятельство, а также градиенты температур, которые возникают при охлаждении образцов, объясняют частую невоспроизводимость результатов при изменении массы образца в 3–5 раз и влияние металлической, стеклянной или кварцевой подложки, которые использовались нами в первых экспериментах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Неконтролируемое охлаждение расплава парацетамола приводит к различному фазовому составу. При этом можно получить только кристаллическую фазу I или II, смесь фаз I и II, смесь фазы I или II со стеклообразным состоянием парацетамола, практически чистую аморфную фазу (в пределах обнаружения кристаллической фазы методами рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии). В зависимости от метода получения аморфная фаза превращалась при повторном нагреве в моноклинную (I) или ор-

торомбическую (II) модификации с различным временем жизни при комнатной (20–25°C) температуре (от 2 до 36 ч). Контролируя три параметра (скорость охлаждения, время хранения при заданной температуре до повторного нагрева и состав образца), удается объяснить особенности кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и управлять устойчивостью аморфной фазы к процессам кристаллизации.

Влияние скорости охлаждения расплава парацетамола на его фазовый состав

При охлаждении расплава с процессом стеклования конкурирует кристаллизация, которую (как фазовый переход первого рода) представляют как процессы зародышеобразования и роста зародышей, описываемые различными кинетическими уравнениями. Согласно Фольмеру [12], зародышеобразование описывается соотношением

$$Jdt = K \exp\{-[u_1/kT + B/(T_s - T)^2 T]\} dt, \quad (1)$$

в котором Jdt – число зародышей кристаллической фазы, возникающих за время dt в кубическом сантиметре расплава; K – константа, в которую входит число молекул на единицу объема расплава, u_1 – энергия активации фазового перехода расплав–кристалл, T_s – температура плавления кристалла, k – константа Больцмана, T – текущая температура и B – константа, равная

$$B = (4\omega/3k)(M/d)^2 \sigma^3 T_s^2 / Q_s^2,$$

где ω – геометрический фактор зародыша, M – молекулярная масса вещества, d – плотность кристаллической фазы, σ – энергия Гиббса на единицу поверхности соприкасающихся фаз, Q_s – теплота плавления.

В выражение (1) кроме измеряемых величин входят u_1 и σ , значения которых можно оценить лишь приблизительно. В силу этого скорость зародышеобразования твердой фазы в зависимости от величины переохлаждения расплава можно охарактеризовать только качественно. При небольших величинах переохлаждения ($\Delta T = T_s - T$) скорость зародышеобразования будет также небольшой. По мере охлаждения скорость будет сначала расти, а затем падать вследствие увеличения вязкости расплава с понижением температуры и затруднения транспорта молекул к зародышу новой фазы. При этом в координатах число зародышей – температура получают кривые с максимумом, в котором число образования зародышей в единицу времени наибольшее. Максимум скорости роста зародышей не совпадает с максимумом скорости зародышеобразования, что еще больше затрудняет теоретическое предсказание процесса кристаллизации расплавов.

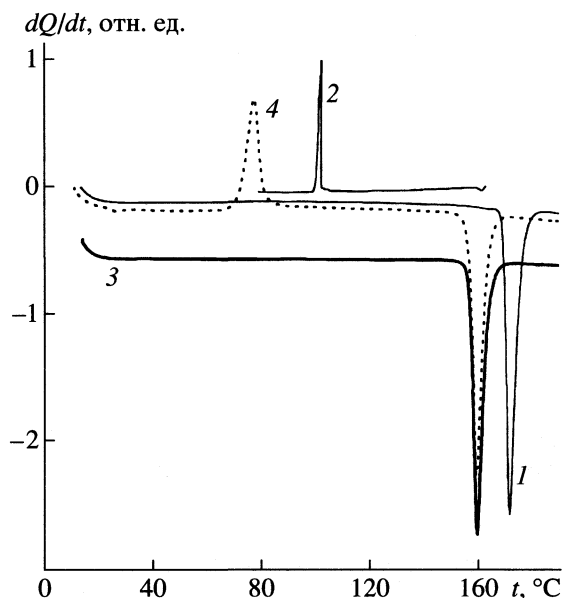


Рис. 2. Кристаллизация парацетамола в фазу II (масса 3.8 мг): 1 – плавление исходной моноклинной модификации, 2 – кристаллизация расплава в фазу II при медленном охлаждении, 3 – повторный нагрев образца после медленного охлаждения (аморфная фаза отсутствует), 4 – повторный нагрев после быстрого охлаждения (аморфная фаза кристаллизуется в фазу II).

Экспериментальные кривые кристаллизации некоторых органических веществ, качественно совпадающие с кривой, описываемой уравнением (1), еще в начале века были получены Тамманом [13]. Если скорость охлаждения достаточно велика, то можно охладить расплав за время, меньшее, чем время образования зародышей, и получить вещество в стеклообразном или аморфном состоянии. Для парацетамола в области температур от комнатной температуры (20–25°C) до $T_{пл}$ в процессе охлаждения расплава могут образовываться зародыши всех трех модификаций в соответствии с их кривыми кристаллизации, и в общем случае будет получаться смесь различных кристаллических и аморфной фаз. Скорости охлаждения расплава, при которых нами была получена преимущественно одна из фаз, представлены на рис. 1.

Медленное охлаждение расплава ($m = 3.8$ мг) со скоростью, соответствующей кривой 3 на рис. 1, приводит к полной кристаллизации в орторомбическую фазу II (кривые 1–3 на рис. 2). При еще более медленном ступенчатом охлаждении в соответствии с кривой 4 на рис. 1, как правило, наблюдается кристаллизация расплава в фазу I (рис. 3, кривые 1–3). Это часто наблюдается и при увеличении массы образца.

Влияние массы образца легко объяснить тем, что, как следует из выражения (1), при увеличении объема возрастает и общее количество заро-

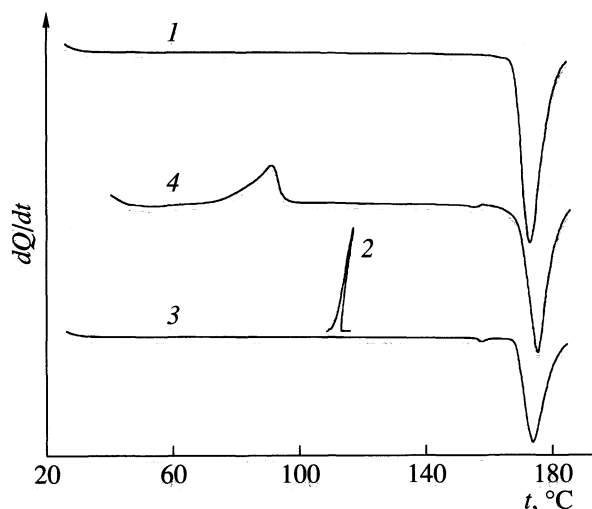


Рис. 3. Кристаллизация парацетамола в фазу I (масса 8.3 мг): 1 – плавление исходной моноклинной модификации, 2 – кристаллизация расплава в фазу I при ступенчатом охлаждении, 3 – повторный нагрев после ступенчатого охлаждения (аморфная фаза отсутствует), 4 – повторный нагрев после закалки (аморфная фаза кристаллизуется в фазу I).

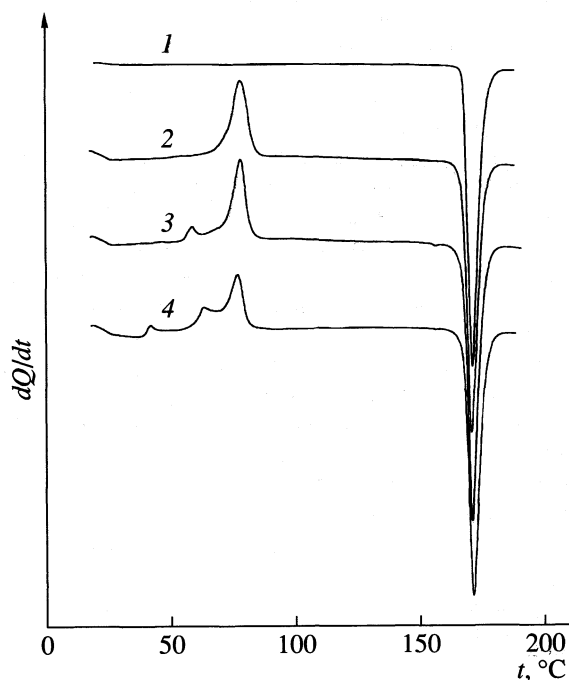


Рис. 4. Кристаллизация в фазу I аморфного парацетамола после различного времени хранения при 24°C: 1 – исходный образец, 2 – 7, 3 – 15, 4 – 30 мин. Виден стадийный характер кристаллизации.

дышей, и если зародышеобразование является лимитирующей стадией кристаллизации, то она будет тем вероятней, чем больше масса расплава парацетамола. Преимущественная кристаллизация расплава в фазу I при медленном охлаждении

(2–3 К/мин) находится в согласии с данными по температурам плавления двух кристаллических модификаций. Поскольку значения $T_{пл}$ для фаз I и II равны соответственно 170 и 160°C, то при 125–100°C, где нами наблюдалась кристаллизация в твердую фазу, расплав будет находиться в большем переохлаждении именно по отношению к фазе, имеющей более высокую температуру плавления, т.е. к моноклинной фазе I.

При быстром охлаждении расплава от 190 до 25°C и при закалке, которая характеризуется нами как охлаждение со скоростью ≥ 2000 К/мин, (соответственно кривые 2 и 1 на рис. 1), вещество полностью сохраняется в аморфном состоянии, о чем можно судить по отсутствию рефлексов кристаллической фазы на дифрактограмме и появлению широкого гало, характерного для веществ, находящихся в аморфном или в мелкодисперсном кристаллическом состоянии (с малыми областями когерентного рассеяния). При повторном нагревании охлажденного аморфного расплава происходит его кристаллизация либо в моноклинную модификацию I, если аморфное состояние было получено в результате закалки (кривая 4, рис. 3), либо в орторомбическую фазу II, если вещество было получено быстрым охлаждением расплава (кривая 4, рис. 2).

Приблизительное количество аморфной фазы можно также оценить по величине экзоэффекта в процессе ее перехода в кристаллическую фазу. При температуре плавления энтальпия кристалла увеличивается скачком на величину ΔQ – скрытую теплоту плавления кристалла. Эта теплота идет на разрушение дальнего кристаллографического порядка (ΔQ_1) и перестройку ближнего порядка (ΔQ_2) в соответствии со структурой расплава при $T_{пл}$. Обычно ΔQ_1 и ΔQ_2 – величины одного порядка. Кристаллизация аморфного вещества должна, следовательно, сопровождаться выделением теплоты $\sim \Delta Q/2$ [14]. Величина тепловыделения при кристаллизации аморфного состояния парацетамола после быстрого охлаждения в орторомбическую модификацию II (кривая 4 на рис. 2) равна 13.3 кДж/моль, что как раз соответствует примерно половине теплоты плавления (26.4 кДж/моль).

При скоростях охлаждения между кривыми 1, 2 и 2, 3 рис. 1, а также при различных сочетаниях быстрого и медленного ступенчатого охлаждения в интервале температур 190–20°C получают различные по составу смеси парацетамола из кристаллических (I, II, а возможно, и III) и аморфной фаз.

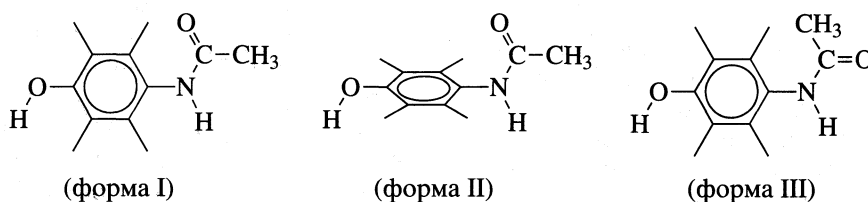
Влияние времени хранения на процессы кристаллизации аморфного состояния

При закалке расплава парацетамола кроме кристаллической фазы I [5] или II [11] мы можем получать аморфную фазу, которая кристаллизуется только в моноклинную модификацию I. Рас-

хождение с литературными данными можно объяснить неопределенностью употребления терминов “закалка” или “немедленное охлаждение”, малой устойчивостью аморфного состояния к процессам кристаллизации и, возможно, обнаруженным нами явлением механически вызываемой кристаллизации стеклообразного парацетамола после определенного времени его хранения.

На рис. 4 приведены ДСК-кривые нагрева аморфного парацетамола, полученного закалкой расплава и хранившегося различное время при 24°C. Максимум плавления всех образцов лежит при 171°C – температуре плавления моноклинной модификации, но пик экзоэффекта разделяется на два или три пика, смещенных в область низких температур. При этом интегральная величина тепловыделения в пределах ошибки измерения теплоты кристаллизации сохраняется. Идентифирование или сжатие кюветы с аморфным парацетамолом, находящимся в состояниях, характеризующихся кривыми 3 и 4 рис. 3, приводит к немедленной кристаллизации. Такие же релаксационные процессы, протекающие при старении аморфной фазы, удастся наблюдать и при кристаллизации аморфной фазы в орторомбическую модификацию (рис. 5).

Аморфные состояния парацетамола, кристаллизующиеся в орторомбическую или моноклинную фазу, можно охарактеризовать формой кривой тепловыделения при кристаллизации. Как правило, экзоэффект, сопровождающий кристаллизацию аморфного состояния в моноклинную фазу, начинается при более низких (на 10–20 К) температурах и заканчивается примерно при тех же температурах, что и кристаллизация в орторомбическую фазу. Таким образом, аморфное состояние “знает”, в какую модификацию оно будет кристаллизоваться. Это можно объяснить образованием зародышей той или иной модификации при охлаждении расплава. При нагреве аморфного вещества на этих зародышах происходит кристаллизация.



Экспериментальные результаты [16] показывают, что при комнатной температуре в 93% молекул парацетамола атомы водорода и кислорода амидной группы находятся в *транс*-положении, а 7% приходится на молекулы, в которых карбонильный кислород и атом водорода находятся в *цис*-положении. Оценка, сделанная из этих данных в предположении Больцмановского распределения молекул по энергиям, показывает, что

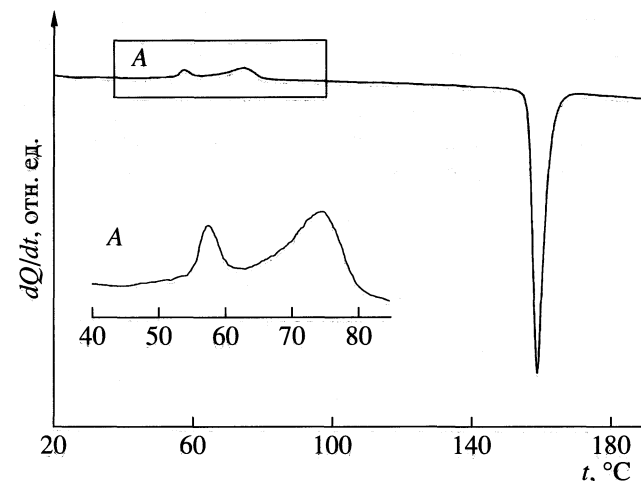


Рис. 5. Кристаллизация в фазу II аморфного парацетамола при хранении при 24°C в течение ~20 мин.

Такие процессы наблюдали под микроскопом при кристаллизации фаз III [5] и II [11].

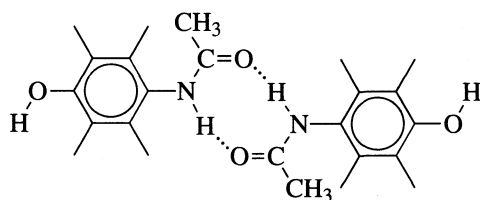
Причина образования зародышей определенной модификации может заключаться в возможности существования при температурах плавления и выше молекул парацетамола с такой конформацией, которая отсутствует в кристаллах, а в небольших количествах присутствует при комнатной температуре в растворах. Как следует из кристаллографических данных, в амидной группе атом водорода и карбонильный кислород находятся в *транс*-положении в обеих кристаллических модификациях. Амидная группировка лежит почти в плоскости бензольного кольца, однако, небольшой торсионный угол различается в различных модификациях. В растворах или расплаве возможны вращения вокруг связи N–C_{Ph}, связи N–C, а также связи O–C_{Ph}. Это приводит к трем различным конформациям молекул парацетамола (формы I–III), энергии которых рассчитаны в [15].

при 190°C до 30% молекул могут иметь *цис*-положение атомов амидной группировки. Поскольку вращение радикала –ОН требует значительно меньшей энергии активации, можно считать, что в расплаве реализуется широкое хаотическое распределение молекул по различным конформациям. Закалка позволяет сохранить высокотемпературное разупорядочение при комнатной температуре. Полученное при этом аморфное со-

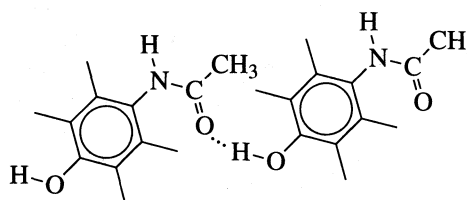
стояние, в силу своей неравновесности, релаксирует при хранении, образуя последовательно водородные связи между парами, тройками и цепочками атомов. Именно на стадии образования цепочек водородных связей, когда уже существует дальний порядок, механическое воздействие

приводит к пластической деформации и кристаллизации стеклообразного состояния.

При медленном охлаждении расплава может происходить образование димеров типа I или II с относительно более прочными водородными связями, чем в кристалле:



(димер I)



(димер II)

При длительном хранении или нагреве до температур, при которых происходит разрыв связей в димерах, аморфное состояние переходит в кристаллическое, в котором молекулы связаны друг с другом большим количеством менее прочных связей, что обеспечивает суммарный выигрыш энергии.

Если проводить быстрое охлаждение (в соответствии с кривой охлаждения 2), то аморфное состояние кристаллизуется, как и в случае чистого образца, в орторомбическую фазу (рис. 6, кривая 2). Наряду с кристаллизацией и плавлением для парацетамола с примесями в области 100–130°C наблюдается экзоэффект, обнаруженный ранее [5, 11] и отнесенный к фазовому переходу из III в полиморфную модификацию II.

Влияние примесей на образование и устойчивость аморфного состояния

Кроме естественных примесей, которые присутствуют в коммерческом парацетамоле и связаны с технологией его получения, при хранении могут накапливаться продукты окисления, окрашивающие вещество в розовый цвет. Чистый парацетамол легко окисляется в теплом спиртовом растворе и в расплавленном состоянии на воздухе. Мы готовили окисленный препарат вторым способом. Концентрация примесей, оцененная по спектрам диффузного отражения в области 390–450 нм, была приблизительно вдвое выше, чем в препарате, имеющем розовую окраску и разрешенном к применению.

Сравнивая результаты по стеклованию расплава и его кристаллизации в разные фазы для чистого парацетамола и парацетамола, содержащего примеси, следует отметить хорошее совпадение данных, полученных для чистого парацетамола, с работами [5, 6], а для содержащего примеси – с результатами [11]. То, что на процессы аморфизации и кристаллизации различных по своей природе материалов оказывают влияние примеси атомов, молекул и дисперсных частиц, хорошо известно [17]. Наиболее эффективны примеси, которые не образуют кристаллических твердых растворов с основным веществом. Такие примеси способствуют как получению аморфной структуры, так и повышению ее температурной устойчивости. На самом деле температура кристаллизации аморфного состояния парацетамола с примесями заметно выше, чем чистого. Стабильность аморфного состояния парацетамола, содержащего примеси, должна существенно увеличиться и при хранении при комнатной температуре.

Полученные при охлаждении расплава фазы проявляют ряд особенностей по сравнению с чистыми образцами парацетамола (рис. 6). Так, при закалке образец преимущественно стеклуется, однако, кристаллизация при повторном нагреве приводит к незначительному образованию орторомбической фазы. Охлаждение в соответствии с кривой 3 рис. 1 приводит к кристаллизации чистого образца в орторомбическую фазу II, а образца, содержащего продукты окисления – к кристаллизации в фазу I. При увеличении скорости охлаждения расплава в области температур 170–100°C до 3 К/мин в критической для парацетамола области кристаллизации, вещество не успевает перейти в кристаллическую фазу и при последующем нагреве кристаллизуется, по крайней мере, в две полиморфные модификации (рис. 6, кривая 1).

Для подтверждения этого образцы чистого парацетамола нагревали до плавления и выдерживали определенное время в окислительной атмосфере. Поскольку, как показали наблюдения, кристаллизация стеклообразной капли парацетамола начиналась именно с ее поверхности, такая процедура способствовала накоплению продуктов окисления в области преимущественного образования зародышей кристаллической фазы.

Продукты окисления нами не идентифицировались и контролировались по изменению окрас-

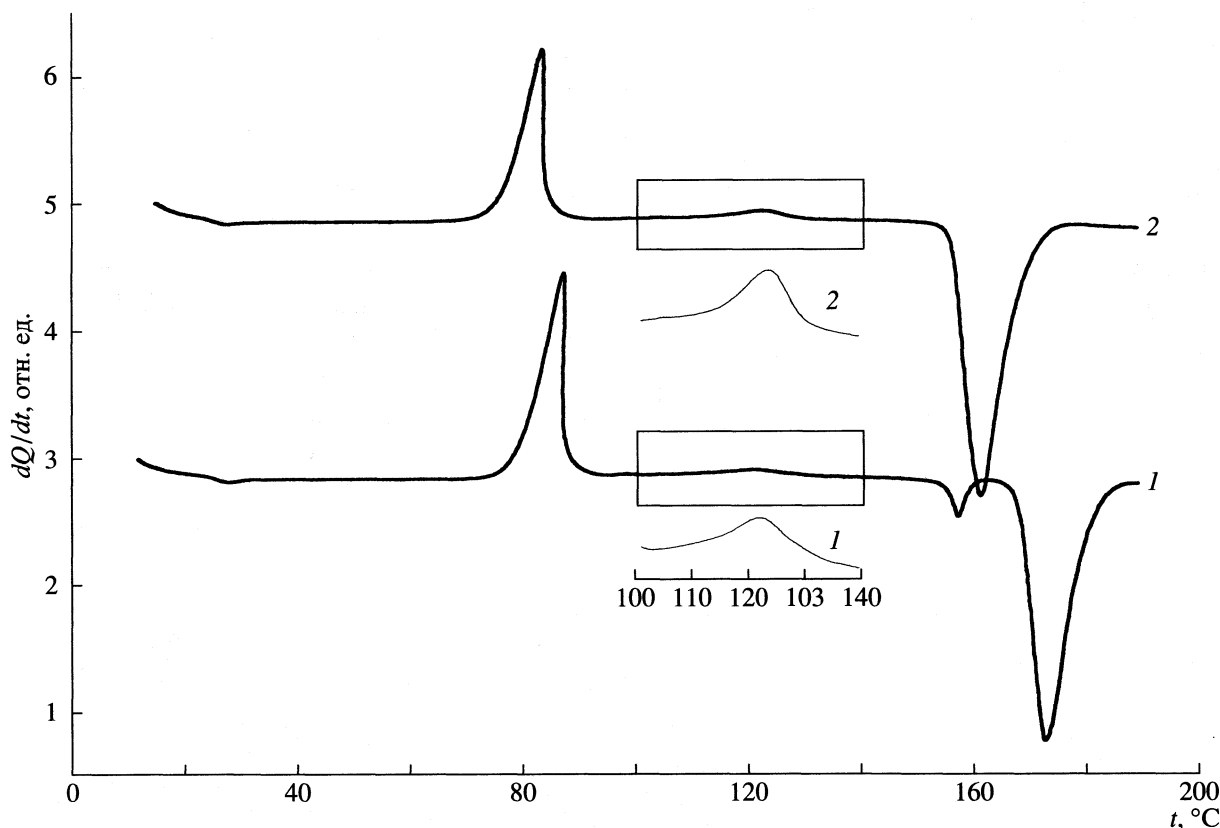


Рис. 6. Кристаллизация аморфного парацетамола, содержащего продукты окисления: 1 – после охлаждения со скоростью 3 К/мин, 2 – после быстрого охлаждения.

ки. В парацетамоле как фенольная функциональная группа, так и амидная могут дать продукты окисления, имеющие красный цвет. При этом на промежуточной стадии возникает большой набор продуктов полупревращений [18]. Часть может образовывать твердые кристаллические растворы, однако, продукты окисления, обуславливающие розовый или кремовый цвет, не соответствуют, по-видимому, критерию, в соответствии с которым, они могут образовывать с парацетамолом твердые растворы с широкой областью гомогенности [19]. Поэтому полученный таким образом образец должен иметь большую стабильность в стеклообразном состоянии, чем чистый, для которого (согласно литературным данным) наблюдаемое время жизни составило 2 ч.

На самом деле слегка розовый парацетамол оставался в аморфном состоянии при 20°C несколько десятков часов. После этого наблюдался медленный переход в кристаллическую фазу. В начале хранения парацетамол в аморфном состоянии не проявлял чувствительности к механическим воздействиям, однако, через несколько часов индентирование могло вызвать или ускорить начавшийся на поверхности процесс кристаллизации.

Совокупность приведенных результатов вполне объясняется теорией образования и роста зародышей. Учитывая критический характер этих процессов, можно понять решающее влияние на фазовый состав условий охлаждения образцов, их массу и другие упомянутые факторы. Для объяснения же своеобразного эффекта “памяти” аморфного состояния об условиях охлаждения необходимо сделать несколько допущений о механизме зародышеобразования. В жидком состоянии органическая молекула может находиться в нескольких конформационных состояниях. В отличие от твердых тел с ионным или ковалентным характером связей, органические молекулы удерживаются в кристаллическом состоянии более слабыми водородными и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, энергия которых сравнима с энергией конформационных переходов в молекулах. В связи с этим при закалке расплава сохраняется близкое к больцмановскому распределение молекул по энергиям при высоких температурах, тогда как при быстром охлаждении возможны образование и замораживание молекулярных комплексов в виде промежуточных димеров, тримеров или более сложных образований. По-видимому, распад этих комплексов (или их трансформация

Частоты полос (см^{-1}) для фаз I и II и аморфного (A) состояния

Фаза I		Фаза II		A	Отнесение
[7]	*	[7]	*	*	
207–215	214.3	200–201	204–209	206–208	–
460–466	465.5	451–452	454	454	–
795–798	797.5	797–798	799	797	–
857–859	858	860	861	862.3	–
1233–1238	1236.9	1218–1219	1219.6	1233	CNC, Ph-N
1254–1258	1257.2	1242	1242.8		HCC, HOC
	1277.5		1263.2	1275.6	C–O
	1323.7		1325.7	(1321.8)	C–N, HNC, Ph-N
				(1331.6)	
				(1345)	
	1561		1558.6	1553.3	HNC, CNC, CC
			1574.5		
	1611.1		1607.3	(1605)	CC, HNC
			1623.2	1617	HNC
	1649		1645.8	(1642.4)	C=O, HNC
				(1657.1)	
				(1668)	
	3322.4		3328.5	сл.	N–H

Примечание. Звездочкой отмечены данные этой работы. В скобках приведены значения, определенные по второй производной соответствующих полос.

при релаксации) и приводит к преимущественному зародышеобразованию орторомбической фазы.

Особенности аморфного состояния парацетамола исследовались методом КР-спектроскопии. В таблице приведены значения частот в КР-спектрах моноклинной, орторомбической и аморфной фаз парацетамола в области частот первой, второй и третьей полос колебаний амидной группы [20], которые должны быть наиболее чувствительны к образованию межмолекулярных связей. Там же приведены частоты колебаний молекул парацетамола в области $200\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, которые позволяют сопоставить наши исследования с данными [7]. Идентификация колебаний проведена на основании работы [15], в которой интерпретация ИК-спектра парацетамола в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) подтверждена теоретическими расчетами.

В пользу предположения о хаотичной ориентации молекул в охлажденном расплаве могут служить результаты КР-спектроскопии парацетамола в растворе, в кристаллическом и аморфном состояниях, представленные на рис. 7. Видно, что спектр парацетамола в аморфном состоянии близок спектру растворов. В растворах существует динамическое равновесие между хаотически ориентированными молекулами и ассоциатами,

которые связаны межмолекулярными связями преимущественно через гидроксильные и амидные группы. Это приводит к уширению и смещению полос соответствующих колебаний в спектрах. Так, полоса колебания $\text{C}=\text{O}$ парацетамола в растворе ДМСО находится при 1678 см^{-1} [15], в растворе этанола – при 1667 см^{-1} , а в воде сильно уширенный максимум полосы смещается до 1647 см^{-1} . Сдвиг данной полосы амидного колебания, как известно [21], указывает на вовлечение кислорода в образование молекулярных комплексов. Наименьший сдвиг наблюдается в растворе ДМСО, в молекуле которого отсутствуют центры, образующие прочные межмолекулярные связи с амидным кислородом; наибольший – в водных растворах, в которых протоны координируют кислород прочными водородными связями.

С другой стороны, молекулы парацетамола в аморфной фазе не обладают той трансляционной и вращательной подвижностью, которая характерна для молекул в растворах. Поэтому в КР-спектре аморфного состояния могут проявляться полосы колебаний, обусловленные образованием более устойчивых, чем в растворах молекулярных комплексов.

Как видно из рис. 8, в аморфном состоянии полоса колебания $\text{C}=\text{O}$ парацетамола расщепляется

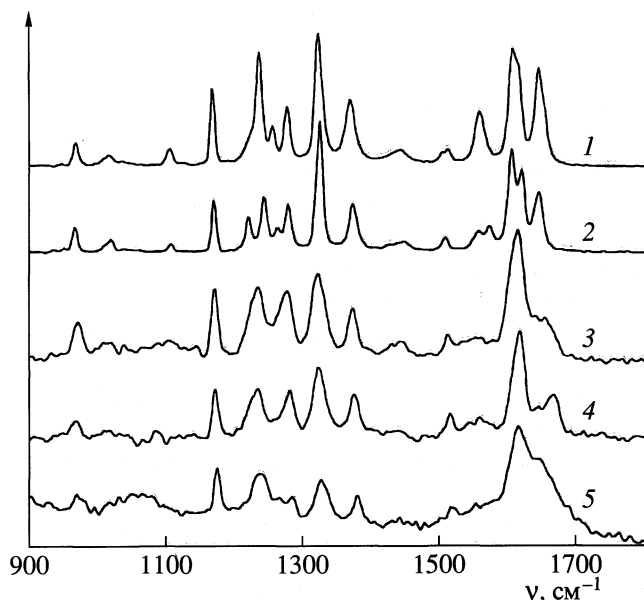


Рис. 7. Спектры КР парацетамола в области амидных колебаний в твердой фазе (1 – моноклинная, 2 – орторомбическая, 3 – аморфная) и в растворах в этаноле (4) и в воде (5).

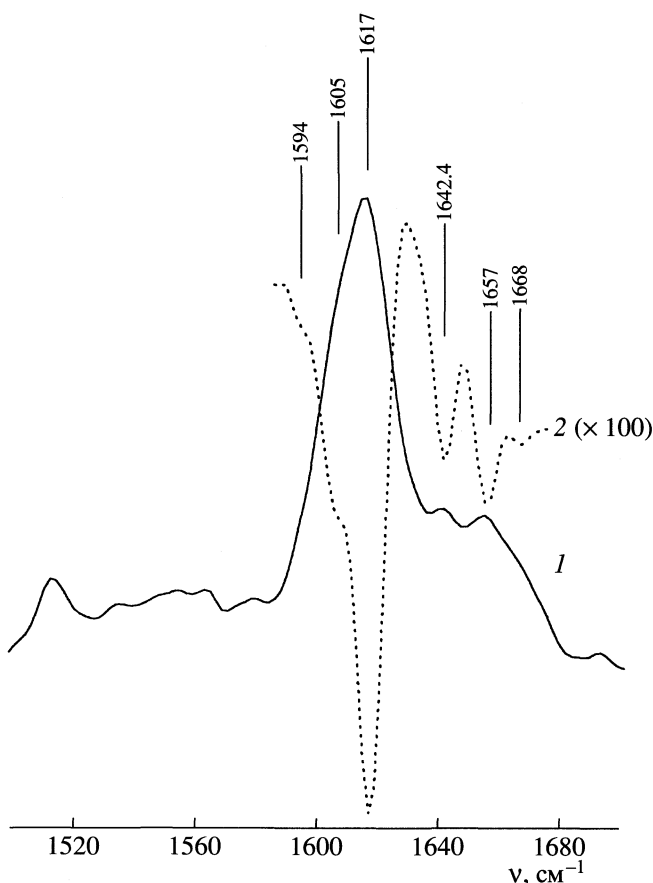
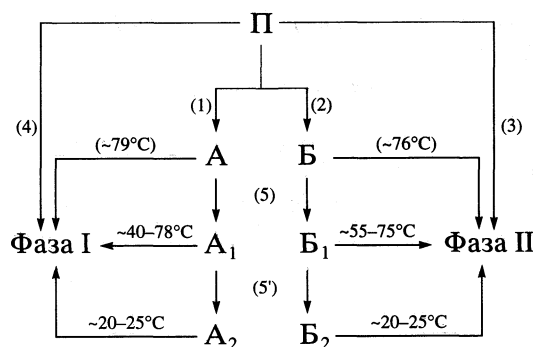


Рис. 8. Спектр ИК аморфного парацетамола: 1 – участок спектра в области валентного колебания С=О, 2 – вторая производная этой полосы.

на несколько полос, что отчетливо видно на второй производной полосы колебательного спектра в области $1640\text{--}1670\text{ см}^{-1}$. Мы полагаем, что такое расщепление полосы может указывать на существование трех групп молекулярных комплексов с частотами колебаний 1642 , 1657 и 1668 см^{-1} карбонильной группы, замороженных в аморфном состоянии при закалке расплава.

Проведенные нами исследования влияния скорости охлаждения расплава на образование аморфного состояния и его последующее превращение в кристаллическую модификацию можно представить следующей схемой:



Здесь П – расплав парацетамола при 190°C A_i и B_i – аморфные фазы, (1) – закалка, (2) – быстрое охлаждение, (3) – медленное охлаждение, (4) – медленное ступенчатое охлаждение, (5) и (5') – релаксация; указаны температуры кристаллизации, в скобках – температура максимальной кристаллизации.

Каждое превращение в этой схеме подтверждено экспериментально. Можно предполагать, что аморфные состояния (А и В), получающиеся при разных скоростях нагрева должны отличаться по физическим и химическим свойствам. Такое предположение можно сделать, исходя из релаксационной теории стеклования Кобеко [22] и многочисленных экспериментальных результатов, полученных на силикатах [23], однако, оно требует дальнейшей проверки.

Авторы приносят благодарность Н.Ф. Уварову и Ю.Т. Павлюхину за полезную дискуссию в ходе выполнения данной работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-32482), а также грантов Интеграционного проекта СО РАН и Российско-Американского фонда CRDF REC-008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Byrn S.R. Solid State Chemistry of Drugs. N.Y.: Acad. Press, 1982, P. 1–346.
2. Haisa M., Kashino S., Maeda H. // Acta. Cryst. 1974. V. 30. P. 2510.

3. Haisa M., Kashino S., Rawasai R., Maeda H. // *Ibid.* 1976. V. 32. P. 1283.
4. Burger A., Ramberger R. // *Microchem. Acta* II. 1979. V. 3-4. P. 273.
5. Di Martino P., Conflant P., Droche M. et al. // *J. Therm. Anal.* 1997. V. 48. P. 447.
6. Barra J., Kubel F., Doelker E. // *Chem. Abst.* 1996. V. 124. 15341 q.
7. Szlagiewicz M., Marcolli C., Cianferani S. et al. // *J. Therm. Ana. Cal.* 1999. V. 57. P. 23.
8. Nichols G., Frampton C.S. // *J. Pharm. Sci.* 1998. V. 87(6). P. 684.
9. Boldyreva E.V., Shakhtashneider T.P., Vasilchenko M.A. et al. // *Acta Cryst.* 2000. V. 56. P. 299.
10. Naumov D.Y., Vasilchenko M.A., Hovard, J.A.K. // *Ibid.* 1998. V. 54. P. 653.
11. de Wet F.N., Gerber J.J., Lötter A.P. et al. // *Dev. & Ind. Pharm.* 1998. V. 24(5). P. 447.
12. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 205 с.
13. Tammann G. *Kristallisieren u. Schmelzen.* Munich: Johann Ambrosium Brath, 1904.
14. Петраковский Г.А. // *УФН.* 1981. Т. 134. Вып. 2. С. 305.
15. Binev I.G., Vassileva-Boyadjieva P., Binev Y.I. // *J. Mol. Struct.* 1998. V. 447. P. 235.
16. Moriyasu M., Kawanishi K., Kato A. et al. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985. V. 58. P. 2581.
17. Осипов К.А. Аморфные и ультрадисперсные кристаллические материалы. М.: Наука, 1972. 75 с.
18. Робертс Дж., Касерио А. Основы органической химии. Ч. 2. М.: Мир, 1968.
19. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.
20. Наканиси Н. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
21. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
22. Кобеко П.П. Аморфные вещества.: М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
23. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 235 с.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 541.183:547.979.7

АДСОРБЦИОННЫЕ СЛОИ ХЛОРОФИЛЛОВ *a* И *b* НА ПОВЕРХНОСТИ
АЛЬБУМИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ

© 2001 г. Н. А. Мамлеева*, Е. М. Бенько*, А. Н. Митрофанова*,
Т. Н. Кропачева**, А. Н. Пряхин*

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

** Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 24.01.2001 г.

Изучена адсорбция хлорофилла *a* (Хл *a*) и хлорофилла *b* (Хл *b*) на силикагеле, модифицированном монослоем бычьего сывороточного альбумина (БСА). Измерены спектры диффузного отражения и флуоресценции адсорбированных Хл *a* и Хл *b*. Показано, что увеличение концентрации адсорбированных пигментов приводит к образованию ассоциатов. На основании адсорбционных и спектральных данных сделан вывод, что сорбция Хл осуществляется, главным образом, за счет координационных взаимодействий Mg с электронодонорными группами поверхности БСА, а ассоциация пигментов обусловлена π - π -взаимодействием макроциклов адсорбированных молекул Хл. Установлено, что структура адсорбционных слоев Хл *a* и Хл *b* определяется в первую очередь особенностями взаимодействия этих пигментов с белковым носителем.

Светособирающая антенна фотосинтетического аппарата высших растений представляет собой высокоорганизованную систему пигмент-белковых комплексов. В этих комплексах белки играют важную роль, специфически взаимодействуя с пигментами и тем самым обеспечивая эффективный перенос энергии электронного возбуждения внутри антенны и к реакционным центрам [1, 2].

Один из подходов к изучению структуры и свойств пигмент-белковых комплексов *in vivo* связан с изучением модельных систем. Интерес к адсорбционной модели обусловлен возможностью воспроизведения нековалентного характера связи хлорофилла (Хл) с полипептидами антенны, а также межпигментных взаимодействий. Изучение адсорбционных слоев Хл на поверхности твердых носителей, содержащих различные функциональные группы, позволило установить основные закономерности формирования данных систем [3–9]. Результаты этих исследований могут быть положены в основу при рассмотрении механизма образования более сложных моделей хлорофилл-белковых комплексов мембран хлоропластов – адсорбционных слоев Хл на поверхности белка.

Цель данной работы – изучение адсорбции хлорофилла *a* (Хл *a*) и хлорофилла *b* (Хл *b*) на силикагеле, модифицированном монослоем бычьего сывороточного альбумина (БСА), и исследование структуры адсорбционных слоев пигментов методами адсорбционной и флуоресцентной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хл *a*, Хл *b* и феофитин *a* (Фн *a*) получали по стандартной методике из листьев крапивы. Носитель, представляющий собой монослой БСА (“Reanal” (Hungary)) на поверхности силикагеля ($s_{уд} = 30 \text{ м}^2/\text{г}$), получали путем равновесной адсорбции БСА на SiO_2 из водного раствора (рН 6.8). Количество адсорбированного белка определяли по методу Лоури. После проведения адсорбции образец высушивали на воздухе. Полученный носитель содержит $2.6 \times 10^{-8} \text{ М БСА}/\text{м}^2$, что соответствует площади, приходящейся на молекулу БСА, равной $7.1 \times 10^3 \text{ \AA}^2$. Это значение близко к геометрическим размерам молекулы альбумина $4.7 \times 10^3 \text{ \AA}^2$. Очевидно, что белковые глобулы практически полностью покрывают поверхность широкопористого силикагеля, образуя монослой.

Сорбция Хл *a*, Хл *b* на Фн *a* на белковом носителе проводили из растворов в бензоле (концентрацию растворов пигментов варьировали от 0.5×10^{-6} до $1 \times 10^{-4} \text{ М}$). Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения (ДО) адсорбатов пигментов записывали на спектрофотометре Spesord M-40. Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 50B. Спектры флуоресценции корректировали с учетом спектральной чувствительности детектора.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что сорбция Хл *a*, Хл *b* и Фн *a* на поверхности БСА обратима. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции Хл *a*, Хл *b* и

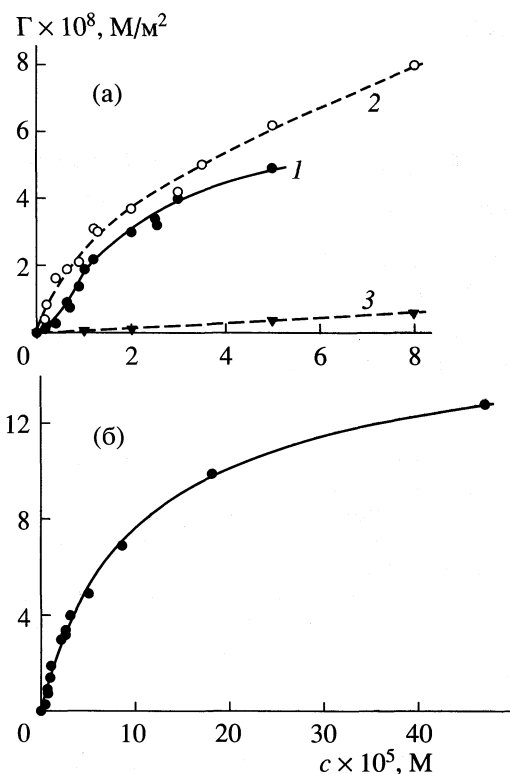


Рис. 1. А. Начальные участки изотерм адсорбции Хл *a* (1), Хл *b* (2) и Фн *a* (3) на поверхности БСА (а) и изотерма адсорбции Хл *a* на БСА (б).

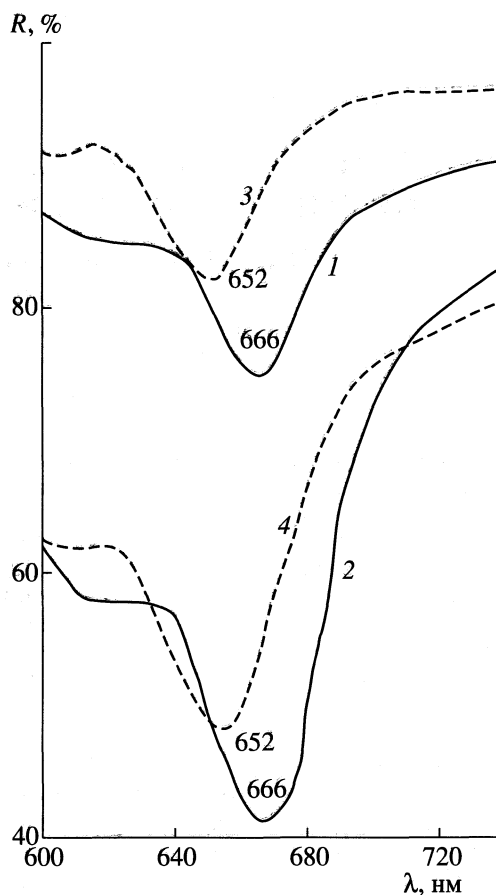


Рис. 2. Спектры диффузного отражения Хл *a* (1, 2) и Хл *b* (3, 4) адсорбированных на БСА при $\Gamma = 0.2 \times 10^{-8}$ (1, 3) и $2.9 \times 10^{-8} \text{ M/m}^2$ (2, 4).

Фн *a* на БСА. Полученные результаты указывают на незначительное сродство Фн *a* к поверхности белка по сравнению с Хл *a* и Хл *b*. Сопоставление полученных данных с результатами исследования адсорбции пигментов на поверхностях различного типа [3–9] позволяет сделать ряд предположений относительно механизмов адсорбции хлорофиллов и феофитина на поверхности белка. Фн *a*, вероятно, адсорбируется за счет образования водородных связей между кислородсодержащими группами молекулы с полярными группами БСА. Более высокое сродство Хл *a* к поверхности носителя по сравнению с Фн *a* указывает на определяющую роль Mg в связывании пигмента с поверхностью БСА. Можно предположить, что Хл *a* образует координационные комплексы с электронодонорными группами аминокислотных остатков. Наиболее вероятным представляется связывание с гистидином и триптофаном, а также с группами $-\text{CO}-\text{NH}$, NH_2 , SH , OH носителя. Во взаимодействие с БСА могут вступать также и кислородсодержащие группы молекулы Хл *a*, образуя водородные связи с функциональными группами белка.

Более высокое сродство Хл *b* к БСА по сравнению с Хл *a* можно объяснить как более высокими энергиями связывания Mg Хл *b* с электроно-

донорными группами носителя по сравнению с Хл *a*, так и участием альдегидной группы молекулы пигмента в адсорбционном взаимодействии с БСА (рис. 1а). Возможно, при сорбционном взаимодействии пигментов с носителем реализуются и различные варианты многоточечной адсорбции, причем благодаря наличию у молекулы Хл *b* дополнительной СНО-группы вероятность многоточечной адсорбции для этого пигмента выше, чем для Хл *a*.

Величина адсорбции, соответствующая монослоюному заполнению поверхности носителя хлорофиллом *a* ($\Gamma_\infty = 12.6 \times 10^{-8} \text{ M/m}^2$), соответствует 5 молекулам Хл *a* на 1 молекулу БСА. Площадь, приходящаяся на одну молекулу Хл *a* в монослое, составляет 1300 \AA^2 . Сопоставление ее с размерами молекулы Хл указывает на образование неплотного монослоя пигмента.

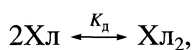
В работе были измерены спектры ДО и флуоресценции пигментов при изменении поверхностной концентрации от 0.1×10^{-8} до $2.9 \times 10^{-8} \text{ M/m}^2$. Спектры ДО адсорбированных Хл *a* и Хл *b* приведены на рис. 2. Максимум поглощения адсорбиро-

ванного Хл *a* совпадает с его положением в растворе и находится при 666 нм ($\Gamma = 0.1 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$). Сопоставление с известными спектрами поглощения Хл *a* в растворах и адсорбционных слоях [3–10] позволяет предположить, что при низких поверхностных концентрациях Хл *a* находится на поверхности БСА в основном в мономерном состоянии. Наблюдаемое положение максимума поглощения адсорбированного Хл *a* (666 нм) характерно для этого пигмента в таких средах, как метанол, изопропанол [10], а также для Хл *a* в ряде адсорбционных систем, содержащих как полярные, так и неполярные группы [3, 8, 9].

У адсорбатов Хл *b* красный максимум поглощения находится при 652 нм, т.е. сорбция Хл *b* сопровождается небольшим длинноволновым смещением максимумов поглощения (3–4 нм) по сравнению с максимумом поглощения пигмента в растворе, что указывает на некоторое возмущение π -системы макроцикла, вызванное взаимодействием молекулы с функциональными группами поверхности белка. Следует отметить, что близкие положения максимума поглощения (652–653 нм) наблюдали в [11] для Хл *b* в комплексах с белком и относили к мономерному Хл *b*.

Из рис. 2 видно, что увеличение концентрации хлорофиллов на поверхности БСА до $\Gamma = 2.9 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ не приводит к смещению максимумов поглощения. В обоих случаях наблюдается незначительное расширение красных максимумов поглощения в длинноволновую область (рис. 2). Из спектров ДО по формуле Кубелки–Мунка $F(R) = (1 - R)^2/2R$ (R – коэффициент отражения в максимуме поглощения адсорбатов Хл *a* и Хл *b*) были рассчитаны значения $F(R)$. Так как величину $F(R)$ можно рассматривать как эквивалент оптической плотности слоя бесконечной толщины, то нелинейный характер зависимости $F(R)$ от Γ рис. 3 можно объяснить образованием ассоциатов Хл.

Если предположить, что на поверхности существует равновесие



то можно записать

$$F(R) = A_1\Gamma_1 + A_2\Gamma_2, \quad (1)$$

$$\Gamma_1 = \Gamma_2^{1/2}/K_d^{1/2}, \quad (2)$$

где Γ_1 и Γ_2 – поверхностные концентрации, A_1 и A_2 – удельное поглощение мономера и димера соответственно, K_d – константа димеризации. Общая концентрация Хл *a* или Хл *b* в слое может быть выражена следующим образом:

$$\Gamma_0 = \Gamma_1 + 2\Gamma_2. \quad (3)$$

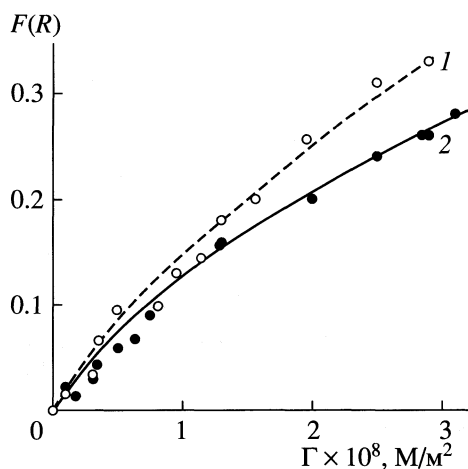


Рис. 3. Зависимости $F(R)$ от поверхностной концентрации Хл *a* (1) и Хл *b* (2) на поверхности БСА.

Из уравнений (1)–(3) может быть получено

$$\frac{\Gamma_0}{(F(R) - A_1\Gamma_0)^{1/2}} = \frac{1}{[K_d(A_2 - 2A_1)]^{1/2}} + \frac{2(F(R) - A_1\Gamma_0)^{1/2}}{(A_2 - 2A_1)}. \quad (4)$$

Использование уравнения (4) позволило определить эффективные константы равновесия K_d . Константы димеризации K_d составили $(5.0 \pm 0.8) \times 10^8$ и $(1.0 \pm 0.5) \times 10^8 \text{ м}^2/\text{М}$ для Хл *b* и Хл *a* соответственно.

На рис. 4 представлены спектры флуоресценции Хл *a* и Хл *b*, адсорбированных на БСА, а на рис. 5 – зависимость относительного квантового выхода от концентрации пигментов на поверхности белка. При малых поверхностных концентрациях ($\Gamma = 0.1 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$) спектр флуоресценции адсорбированного Хл *a* имеет максимум при 678 нм и плечо при 730 нм; а в случае Хл *b* максимум флуоресценции находится при 660 нм, а плечо – при 715 нм. Эти данные вполне согласуются с предположением о мономерном состоянии адсорбированных пигментов.

При увеличении поверхностной концентрации происходит изменение спектров флуоресценции (рис. 4). Максимумы флуоресценции пигментов смещаются в длинноволновую область и находятся при 673 (Хл *b*) и 690 нм (Хл *a*); относительная интенсивность длинноволнового плеча растет. При $\Gamma = 2.9 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ для образцов Хл *a* и Хл *b* главным максимумом становится длинноволновая полоса флуоресценции. Отмеченные изменения в спектрах флуоресценции Хл *a* и Хл *b*, а также уменьшение квантового выхода флуоресценции, сопровождающие увеличение концентрации пигмента (рис. 5), ранее наблюдали в адсорбцион-

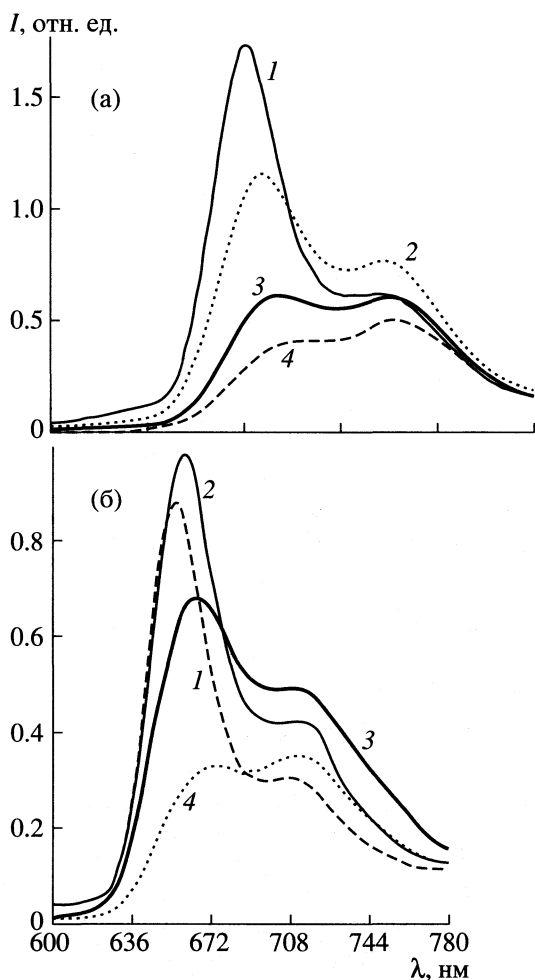


Рис. 4. Спектры флуоресценции и Хл *a* (а) и Хл *b* (б) на поверхности БСА при $\lambda_{\text{возб}} = 430$ (а) и 460 нм (б); $\Gamma \times 10^8$, $\text{M}/\text{M}^2 = 0.1$ (1), 0.4 (2б), 0.6 (3б), 0.8 (2а), 2.0 (3а), 2.9 (4).

ных слоях Хл и объясняли это явление образованием ассоциатов [5, 10].

Уменьшение квантового выхода флуоресценции пигментов с увеличением Γ обусловлено как неактивным поглощением ассоциатов, так и миграцией энергии с мономеров на ассоциаты пигментов. Ход кривых тушения флуоресценции Хл *a* и Хл *b* (рис. 5) можно объяснить тем, что при одинаковых с Хл *a* поверхностных концентрациях в адсорбционных слоях Хл *b* содержание ассоциатов выше. Это согласуется с более высоким значением эффективной константы димеризации Хл *b*. Так как радиусы Ферстера R_0 пары Хл *a*–Хл *a* (81 Å) больше R_0 для пары Хл *b*–Хл *b* (63 Å) [12], то миграция энергии в адсорбционных слоях Хл *a* начинается при более низких величинах адсорбции. С этим, вероятно, связано постепенное сближение кривых концентрационного тушения флуоресценции по мере увеличения Γ .

Присутствие координационных ассоциатов Хл *a* и Хл *b* на поверхности БСА маловероятно, так как их формированию на поверхности белка препятствует значительное количество воды, покрывающей белковые глобулы. Наиболее вероятным механизмом ассоциации пигментов на поверхности БСА являются π – π -взаимодействия макроциклов молекул Хл, связанных с центрами, близко расположенными друг от друга на белковом носителе. Ассоциаты Хл могут также образоваться при участии молекул воды, выполняющих роль связующих мостиков между адсорбированными молекулами. В зависимости от взаимной ориентации макроциклов и расстояния между ними ассоциаты характеризуются различными квантовыми выходами. Подробнее механизмы межмолекулярных взаимодействий на поверхности альбумина и структура образующихся ассоциатов Хл обсуждаются нами в работе [13].

Присутствие ассоциатов Хл *a* и Хл *b* на поверхности БСА при незначительных степенях заполнения ($\theta < 0.05$) свидетельствует о неравномерном распределении молекул пигментов по поверхности носителя, в результате чего на белке возникают участки, где локальные концентрации адсорбированных молекул Хл намного больше средних расчетных значений. Неравномерный характер заполнения поверхности сохраняется и при увеличении θ . Так, мы отмечали, что при $\Gamma = 2.9 \times 10^{-8} \text{ M}/\text{M}^2$ в слое присутствуют значительные концентрации ассоциатов, хотя это значение Γ соответствует соотношению Хл : БСА = 1 : 1.

Спектральные данные показали, что адсорбционные слои Хл *b* характеризуются более высоким содержанием ассоциатов по сравнению с Хл *a*, скорее всего, вследствие их различного распределения по поверхности носителя. Необходимо отметить, что на особенности распределения Хл *a* и Хл *b* по поверхности белка оказывает влияние как возможность связывания пигментов с различными функциональными группами, так и различный характер конформационных изменений белковой глобулы, вызванных сорбционным связыванием хлорофиллов с молекулой БСА [14, 15]. Можно представить, что вследствие отмеченных причин при одинаковых с Хл *a* средних поверхностных концентрациях в адсорбционных слоях Хл *b* на некоторых участках белка достигаются более высокие локальные концентрации этого пигмента.

Сопоставим исследованную адсорбционную модель с другими адсорбционными системами. В отличие от многих систем [5, 6, 9], в которых полное тушение флуоресценции наблюдали при очень низких степенях заполнения (~ 0.01 – 0.05), адсорбционные слои Хл на поверхности БСА и при высоких степенях заполнения поверхности характеризуются относительно высоким содержанием флуоресцирующих форм пигментов и не-

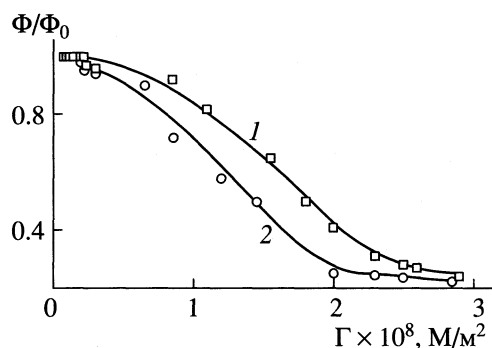


Рис. 5. Зависимости относительного квантового выхода флуоресценции Хл *a* (1) и Хл *b* (2) от концентрации пигмента на поверхности БСА.

значительным содержанием практически нефлуоресцирующих ассоциатов, которые возникают при сильном сближении макроциклов. Так, из рис. 5 видно, что при $\Gamma = 2.9 \times 10^{-8} \text{ M/M}^2$ ($\theta = 0.23$) квантовый выход флуоресценции адсорбированного Хл *a* и Хл *b* составляет 0.24 и 0.22 соответственно. Сопоставление приведенных данных с кривыми концентрационного тушения хлорофиллов, адсорбированных на аминированном кремнеземе [8], показывает, что эти системы характеризуются близкими относительными выходами флуоресценции при одинаковых величинах θ . Несомненно, одна из причин отмеченной аналогии состоит в том, что адсорбционная иммобилизация Хл на поверхности альбумина осуществляется, как и в случае кремнезема с привитыми NH_2 -группами, главным образом, за счет координационных взаимодействий молекул пигментов с поверхностью белка.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант NBM 300).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paulsen H. // Photochem. Photobiol. 1995. V. 62. N 3. P. 367.
2. Zucchelli G., Jennings R.C., Garlacchi F.M. // J. Photochem. Photobiol. 1990. V. Biol. 6. P. 381.
3. Seely G.R., Rutkoski A.M., Kusumoto Y. et al. // Photochem. Photobiol. 1982. V. 36. N 5. P. 630.
4. Kusumoto Y., Seely G.R., Senthilathipan V. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 1598.
5. Мамлеева Н.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 593.
6. Комлева И.Л., Митрофанова А.Н., Некрасов Л.И. // Там же. 1989. Т. 63. № 7. С. 1861.
7. Комлева И.Л., Митрофанова А.Н., Некрасов Л.И. // Там же, 1987. Т. 61. № 10. С. 2754.
8. Мамлеева Н.А., Митрофанова А.Н., Кропачева Т.Н. // Там же. 1997. Т. 71. № 6. С. 1127.
9. Мамлеева Н.А., Кропачева Т.Н., Некрасов Л.И. // Там же. 1988. Т. 72. № 6. С. 1455.
10. Szalay I., Tombacz E., Singhal G.S. // Acta. Phys. Acad. Sci. Hung. 1974. V. 35. N 1-4. P. 29.
11. Гиллер Ю.Е. // Мол. биол. 1980. Т. 14. № 5. С. 1057.
12. Лосев А.П., Зенькевич Э.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. С. 144.
13. Мамлеева Н.А., Кропачева Т.Н., Митрофанова А.Н. и др. // Журн. физ. химии. Т. 75. № 11. С. 2077.
14. Wright K.A., Boxer S.G. // Biochemistry, 1981. V. 20. P. 7546.
15. Митрофанова А.Н., Бенько Е.М., Мамлеева Н.А., Пряхин А.Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1194.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ

УДК 541.183:547.979.7

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В АДсорбЦИОННЫХ СЛОЯХ
ХЛОРОФИЛЛА *a* НА ПОВЕРХНОСТИ БЕЛКА

© 2001 г. Н. А. Мамлеева*, Т. Н. Кропачева**,
А. Н. Митрофанова*, Е. М. Бенько*, А. Н. Пряхин*

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

** Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 24.01.2000 г.

Измерены спектры поглощения и флуоресценции хлорофилла *a* (Хл *a*), адсорбированного на поверхности бычьего сывороточного альбумина (БСА). Проведено разложение спектров поглощения и флуоресценции адсорбатов Хл *a* на индивидуальные гауссовы компоненты. Получены зависимости вклада индивидуальных компонент поглощения и флуоресценции от поверхностной концентрации Хл *a*. Показано, что уменьшение средних расстояний между молекулами пигмента в системе сопровождается переносом энергии синглетного возбуждения с мономеров Хл *a* на некоторые ассоциаты пигмента. Сделан вывод, что миграция энергии в адсорбционных слоях пигмента на поверхности БСА происходит с участием форм Хл *a*, характерных для мембраны хлоропластов высших растений.

Исследование миграции энергии между молекулами хлорофилла (Хл) в искусственных системах является важным этапом при выяснении механизмов переноса энергии в фотосинтетической мембране высших растений. Для моделирования процессов миграции энергии синглетного возбуждения между молекулами Хл в работах [1–4] использовали адсорбционные слои пигмента на различных носителях. Изучение адсорбционных слоев хлорофилла *a* (Хл *a*) и хлорофилла *b* (Хл *b*) на поверхности бычьего сывороточного альбумина (БСА) показало, что эти системы характеризуются низким содержанием нефлуоресцирующих ассоциатов, играющих роль центров тушения энергии возбуждения [5].

В данной работе адсорбционные слои Хл *a* на поверхности БСА исследованы с точки зрения переноса энергии возбуждения между различными формами Хл *a*. В задачу также входило изучить, как распределяется энергия между различными формами Хл *a* и сопоставить полученную модель с нативными системами. С этой целью измерены спектры поглощения и флуоресценции адсорбатов Хл *a* и проведено разложение спектров на индивидуальные гауссовы компоненты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбционные слои Хл *a* на поверхности БСА получали равновесной адсорбцией из растворов в бензоле [5]. Адсорбцию Хл *a* проводили на носителе, представляющем собой монослой БСА на поверхности силикагеля. Количество адсорбированного БСА составляло 2.6×10^{-8} М/м².

Измерение спектров поглощения растворов и адсорбатов пигментов проводили на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR. Спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре Spex Fluorolog 2. Полученные спектры флуоресценции корректировали с учетом спектральной чувствительности детектора. Спектры поглощения и флуоресценции Хл *a* аппроксимировали суммой индивидуальных компонент. Для разложения использовали гауссово распределение интенсивности как функцию длины волны.

При разложении спектров поглощения и флуоресценции адсорбатов пигментов на гауссовы компоненты использовали программу, позволяющую проводить разложение спектра не более, чем на восемь компонент. Варьировали число компонент, их положение, полуширину и интенсивность. Математической обработке экспериментальных спектров предшествовали процедуры полиномиального сглаживания и дифференцирования. Вторая производная спектра позволяла определить положения максимумов индивидуальных компонент разложения и оценить их ширину. Ширина гауссовой компоненты разложения в соответствии с программой равна полной ширине на половине высоты индивидуальной компоненты. Вторые производные спектров поглощения и флуоресценции адсорбатов Хл *a* характеризуются большим числом полос, соответствующих индивидуальным гауссовым компонентам. Однако из-за невозможности использовать более восьми компонент при проведении разложения полосами, имеющими относительно низкую интенсивность (<4%), пренебрегали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены спектры поглощения адсорбированного Хл *a*, разложение их на индивидуальные гауссовы компоненты, а также вели-

чины отклонения экспериментального спектра от теоретического. В табл. 1 приведены положения максимумов индивидуальных гауссовых компонент, а также их относительная интенсивность

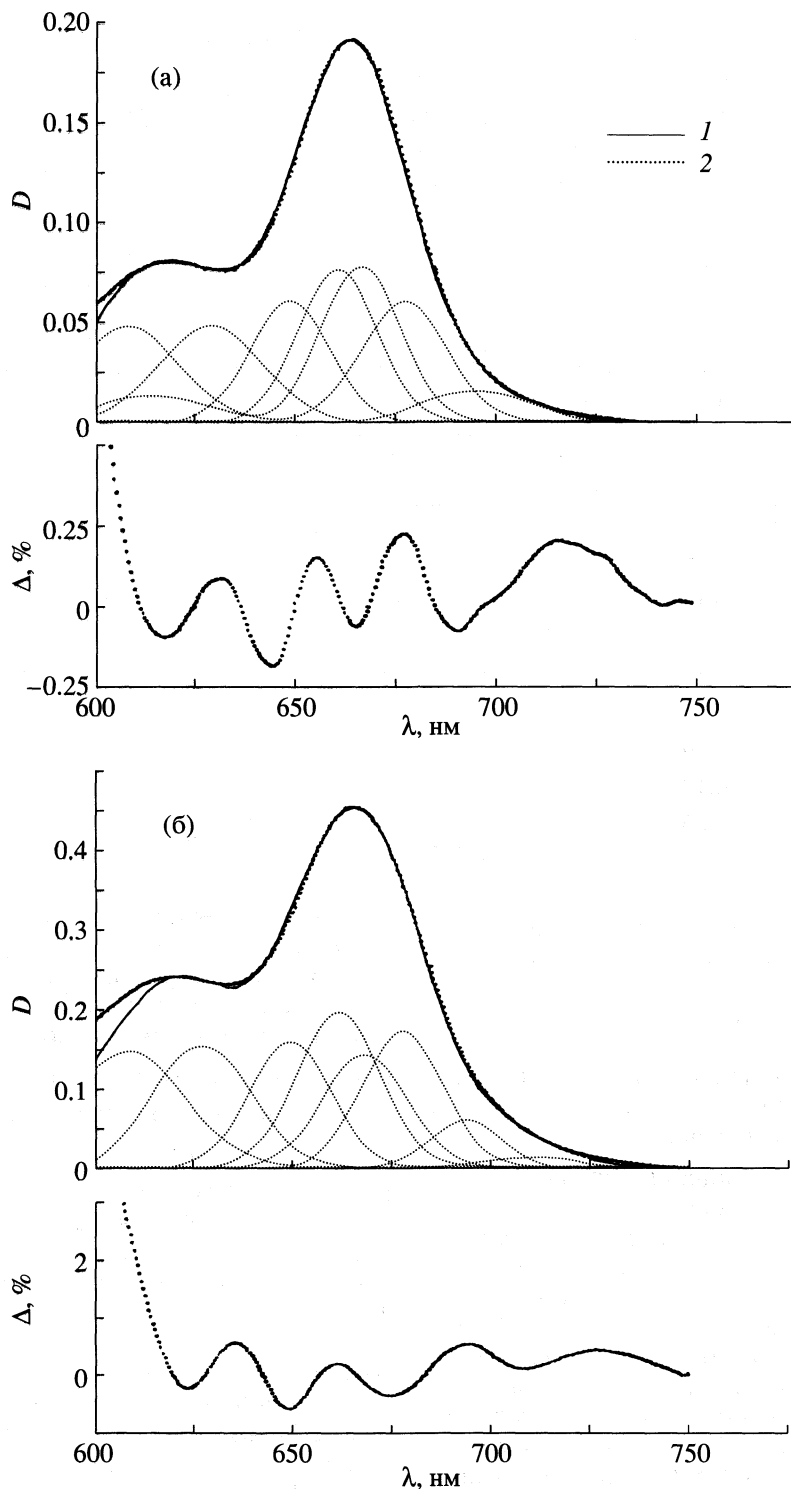


Рис. 1. Экспериментальный (1) и теоретический (2) спектры поглощения Хл *a*, адсорбированного на БСА и разложение спектра на индивидуальные гауссовы компоненты при $\Gamma = 0.35 \times 10^{-8}$ (а) и $3.6 \times 10^{-8} \text{ M/m}^2$ (б); Δ – величина отклонения экспериментального спектра от теоретического.

Таблица 1. Положения максимумов (λ , нм), полуширина (δ , нм) и относительный вклад (f_{λ}^{abs}) гауссовых компонент разложения спектров поглощения адсорбатов Хл *a* на поверхности БСА

λ	δ	f_{λ}^{abs}	λ	δ	f_{λ}^{abs}	λ	δ	f_{λ}^{abs}
$\Gamma = 0.35 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$			$\Gamma = 1.15 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$			$\Gamma = 3.6 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$		
608	12.72	0.11	608	13.00	0.08	608	14.37	0.14
615	14.36	0.05	617	14.31	0.07	627	12.24	0.17
629	12.80	0.15	627	13.28	0.12	649	10.16	0.13
649	9.69	0.12	647	9.65	0.13	662	10.68	0.18
661	9.69	0.19	661	9.65	0.19	669	10.68	0.13
667	9.69	0.19	667	10.16	0.20	678	10.17	0.15
677	10.73	0.15	679	10.16	0.15	695	11.05	0.08
695	11.50	0.05	699	11.50	0.05	714	12.76	0.09

Таблица 2. Положения максимумов (λ , нм), полуширина (δ , нм) и относительный вклад (f_{λ}^{fl}) гауссовых компонент разложения спектров флуоресценции адсорбатов Хл *a* на поверхности БСА ($\lambda_{\text{возб}} = 430 \text{ нм}$)

λ	δ	f_{λ}^{fl}	λ	δ	f_{λ}^{fl}	λ	δ	f_{λ}^{fl}
$\Gamma = 0.35 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$			$\Gamma = 1.15 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$			$\Gamma = 3.6 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$		
656	10.26	0.05	657	10.80	0.04	666	10.00	0.05
668	9.84	0.15	669	10.80	0.13	678	11.50	0.12
680	9.84	0.20	679	11.89	0.16	691	11.50	0.07
689	11.09	0.10	691	10.80	0.14	695	11.50	0.09
704	11.90	0.15	707	11.92	0.15	710	11.92	0.13
724	12.33	0.19	724	11.50	0.17	726	13.30	0.37
737	12.75	0.10	740	13.00	0.15	744	13.00	0.10
752	13.16	0.06	758	13.00	0.06	756	14.50	0.07

(f_{λ}^{abs}) для некоторых образцов с различным содержанием Хл *a* на поверхности БСА:

$$f_{\lambda}^{\text{abs}} = s_{\lambda}/s_{\Sigma},$$

где s_{λ} и s_{Σ} – площадь i -й гауссовой компоненты и суммарная площадь всех компонент разложения данного спектра соответственно.

На рис. 1а спектр поглощения образца при $\Gamma = 0.35 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ представлен суммой индивидуальных компонент со следующим положением максимумов: 608, 615, 629 (колебательные компоненты), 649, 661, 667, 677, 695 нм. Ширина всех компонент разложения составила 21–32 нм. Удовлетворительное описание спектров поглощения Хл *a* при повышении величины Γ до $2.0 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ удается получить при использовании компонент с близким (± 2 –5 нм) положением максимумов. При $\Gamma = 3.6 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ для разложения использованы восемь следующих компонент: 608, 627 нм (колебательные компоненты), 649, 662, 669, 678, 695 и 714 нм (рис. 1б, табл. 1).

Экспериментальные спектры флуоресценции, а также результат их моделирования суммой индивидуальных гауссовых компонент представлен на рис. 2. В табл. 2 приведены положения индивидуальных компонент разложения спектров флуоресценции и их относительная интенсивность f_{λ}^{fl} , определенная из спектров флуоресценции аналогично f_{λ}^{abs} . При $\Gamma = 0.35 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ компоненты разложения имеют максимумы флуоресценции 656, 668, 680, 689, 704, 724, 737, 752 нм. Из табл. 2 видно, что удовлетворительное разложение спектров флуоресценции образцов с различным содержанием пигмента достигается при использовании компонент разложения, положение максимумов которых отличается на 3–5 нм. Ширина всех компонент разложения варьируется в пределах 22–34 нм. Для $\Gamma = 3.6 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ при разложении спектра флуоресценции используется компонента 695 нм (рис. 2б).

Из табл. 1 и 2 видно, что каждой полосе поглощения соответствует полоса флуоресценции со

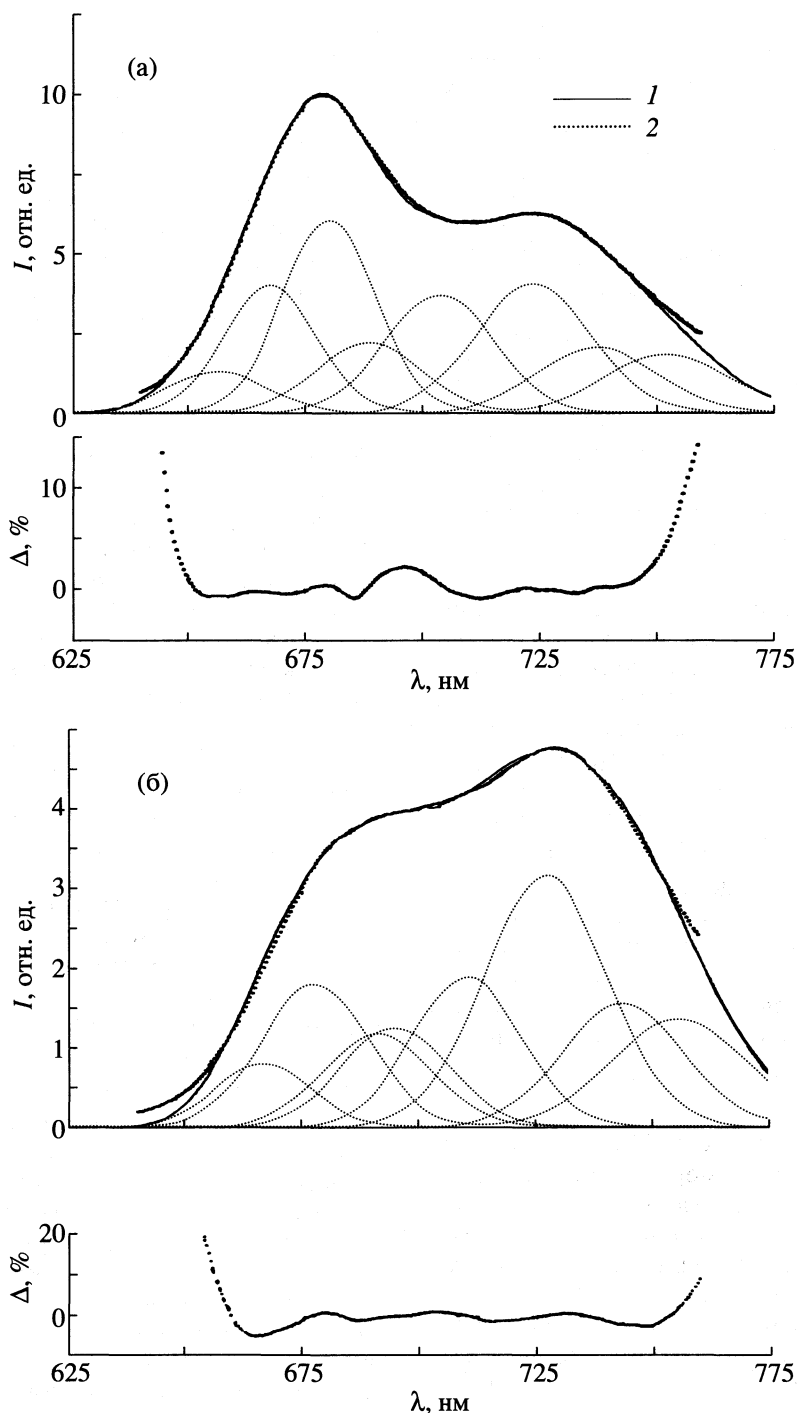


Рис. 2. Спектры флуоресценции образцов Хл *a*, адсорбированного на БСА ($\lambda_{\text{возб}} = 430$ нм) и разложение спектров на индивидуальные гауссовы компоненты; обозначения см. рис. 1.

сдвигом Стокса в 6–12 нм, т.е. наблюдаются следующие формы Хл *a*: Хл_{647–649}^{656–657} (поглощение при 647, флуоресценция – при 656 нм), Хл_{660–662}^{666–671}, Хл_{667–669}^{678–680}, Хл_{678–679}^{690–692}, Хл_{695–699}^{704–710}. Для всех исследованных образцов наблюдается сильная эмиссия в длинно-

волновой области (720–760 нм), в то время как соответствующие им полосы поглощения не обнаруживаются. Из сопоставления спектров поглощения и флуоресценции образца с $\Gamma = 0.35 \times 10^{-8}$ М/м² видно, что спектр флуоресценции не является зеркальным отражением спектра поглощения (рис. 1а, 2а). Это свидетельствует о том,

что отмеченные длинноволновые компоненты флуоресценции не могут быть колебательными полосами. Очевидно, они относятся к формам Хл *a*, присутствующим в незначительных концентрациях и поглощение которых невелико. При всех исследованных концентрациях пигмента в системе присутствуют Хл^{723–726}, Хл^{737–744}, Хл^{752–757}; при $\Gamma = 3.6 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$, обнаруживаются Хл⁶⁹⁵ и Хл⁷²⁶₇₁₄.

Результаты спектральных исследований растворов Хл *a* в различных средах [6–8], адсорбционных слоев на поверхности различных носителей и в присутствии различных поверхностно-активных веществ [1–4, 9, 10], а также данные квантово-механического моделирования спектров поглощения Хл *a* [11, 12] позволяют провести отнесение перечисленных выше спектральных форм к различным агрегированным формам адсорбированного пигмента.

Изучение адсорбции Хл *a*, Хл *b* и Фн *a* на поверхности БСА позволило сделать вывод, что наиболее вероятным механизмом адсорбции Хл *a* на поверхности альбумина является координационное взаимодействие Mg с электронодонорными группами белковой глобулы [5]. Отмечается также возможность связывания Хл *a* с БСА за счет водородных связей с участием кислородсодержащих групп молекулы пигмента [5].

Согласно [12], поглощение при 659–671 нм принадлежит координационным комплексам Хл *a* с электронодонорными группами молекул растворителя. Положение максимума зависит от числа и природы лигандов, а также от природы растворителя (полярность, дипольный момент). Исходя из этого, Хл^{666–671}_{660–662} и Хл^{679–680}_{667–669} можно отнести к мономерам Хл *a*, координационно-связанным с молекулами БСА. По-видимому, существуют две формы мономерного Хл *a*, окруженные макроциклов которых характеризуется различной полярностью. Приведенные формы мономерного Хл *a* наблюдали в комплексах пигмента с казеином и БСА [13, 14]. Данные [11] позволили сделать вывод, что поглощение полимерных структур, состоящих из моногидрата Хл *a* (Chl · H₂O)_{*n*}, находится в области 693–721 нм. (Чем больше *n*, тем более длинноволновое поглощение.) Формы с поглощением 695–714 нм (Хл^{704–710}_{695–699}, Хл⁷²⁶₇₁₄) соответствуют олигомерам Хл *a*, образованным при участии молекул воды, присутствующих на поверхности белка. Возможно, олигомеры образуются при участии молекул Хл *a*, связанных с полярными группами носителя с помощью водородных связей или молекул, фитоловые остатки которых встроены в гидрофобные участки поверхности альбумина.

Полосу при 678 нм относят к поглощению димера (Chl *a*)₂, образующегося при координацион-

ном взаимодействии С=О-группы одной молекулы с атомом Mg другой. Полоса поглощения формы Хл^{689–692}_{677–679} близка к полосе поглощения частиц (Chl *a*)₂. Однако ее отнесение к координационным димерам Хл *a* вызывает сомнение. Во-первых, флуоресценция при 689–692 нм, соответствующая полосе поглощения 677–679 нм, весьма интенсивна, а координационные димеры характеризуются низкими выходами флуоресценции [9]. Во-вторых, так как эти ассоциаты (так называемые “сухие” димеры) устойчивы в сухих неполярных растворителях, то их образование на поверхности белка, содержащей значительные количества воды, представляется маловероятным. Форма Хл^{689–692}_{677–679}, скорее, обусловлена взаимодействием макроциклов мономеров Хл *a*, сближенных за счет связывания с адсорбционными центрами БСА. Агрегированные формы Хл *a* с близкими положениями максимумов поглощения и флуоресценции наблюдали для комплексов Хл *a* с казеином [13]. В работе [13] отмечали, что они могут образовываться на гидрофильных областях белковых глобул.

Хл^{656–657}_{647–649} относится к молекулам Хл *a*, вступившим в химическую реакцию с аминогруппами носителя с образованием хлорин-амида. Этот вывод основывается на сопоставлении результатов разложения спектров с данными работы [15], в которой полосу флуоресценции 656–657 нм относили к флуоресценции продукта взаимодействия Хл *a* с аминогруппами поверхности аминированного кремнезема. Доля этого продукта в поглощении различных образцов постоянна и составляет 12–15% (табл. 1).

Сопоставление результатов разложения спектров поглощения и флуоресценции Хл *a*, адсорбированного на БСА, с аналогичными данными для водных растворов комплексов Хл *a* с БСА [14] приводит к заключению, что в обоих случаях формируются одни и те же формы пигмента; имеется также корреляция и величин относительного содержания ряда форм Хл *a*. Наиболее существенное различие между этими системами состоит в том, что при одинаковом содержании Хл *a* на поверхности альбумина (отношение Хл/БСА ≈ 1) в адсорбционных слоях пигмента отсутствуют формы с поглощением $\lambda > 715$ нм, в отличие от случая комплексов Хл *a* с БСА в водной среде [14].

На рис. 3а приведены зависимости относительной интенсивности полос поглощения (f_{λ}^{abs}) от величины Γ . Видно, что при увеличении Γ в 10 раз практически постоянными остаются вклады полос поглощения при 660–662 и 667–678 нм вклад полосы при 667–669 нм падает, а доля полосы при 695–700 нм немного возрастает. Уменьшение доли поглощения мономеров и возрастание доли поглощения ассоциатов связано с усилением ассо-

циации адсорбированного пигмента. Этим же объясняется и появлением формы Хл₇₁₄⁷²⁶ у образца при $\Gamma = 3.6 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$. Отметим, что основной вклад в поглощение у всех образцов дают полосы при 667–669, 660–662, а также 677–679 нм. Суммарная интенсивность колебательных полос сохраняется постоянной, независимо от концентрации пигмента, и составляет ~30% (табл. 1).

Зависимости относительной интенсивности полос флуоресценции (f_{λ}^{fl}) от величины Γ представлены на рис. 3б. Видно, что для разных полос флуоресценции они имеют различный характер. С ростом Γ величины f_{λ}^{fl} при 666–671 и 678–680 нм постепенно падают, а при 704–710, 724–731 и 752–758 нм – возрастают; зависимости f_{λ}^{fl} при 689–692 и 737–744 нм от величины Γ имеют максимум (кривые 3 и 6 рис. 3б).

Отмеченный характер кривых зависимости f_{λ}^{fl} от Γ нельзя объяснить только изменением соотношения концентрации различных агрегированных форм, которое сопровождается увеличением Γ . По мере уменьшения межмолекулярного расстояния все большую роль играют миграционные процессы. Из рис. 3б видно, что при величинах Γ , при которых среднее расстояние между молекулами (R) меньше величины радиуса Ферстера R_0 (для пары Хл *a* – Хл *a* значение $R_0 = 81 \text{ \AA}$ [16]), происходит перенос энергии с форм, соответствующих мономерам Хл *a*. Миграционными процессами объясняется и характер зависимости f_{λ}^{fl} от Γ . Видимо, энергия передается с мономеров Хл₆₆₀₋₆₆₂⁶⁶⁶⁻⁶⁷¹ и Хл₆₆₇₋₆₆₉⁶⁷⁹⁻⁶⁸⁰ на Хл₆₇₇₋₆₇₉⁶⁸⁹⁻⁶⁹², а при более высоких концентрациях пигмента происходит перенос энергии на более длинноволновые формы Хл *a*.

Так как в длинноволновой области спектра адсорбированного Хл *a* полосы флуоресценции донора сильно перекрываются с полосами поглощения акцептора, то возникают многочисленные возможности для участия различных форм Хл *a* в переносе энергии. Из зависимостей рис. 3 можно предположить, что в роли доноров энергии возбуждения выступают Хл₆₆₀₋₆₆₂⁶⁶⁶⁻⁶⁷¹ и Хл₆₆₇₋₆₆₉⁶⁷⁹⁻⁶⁸⁰, а остальные формы Хл *a* в зависимости от величины R играют роль как доноров, так и акцепторов. При $R = 38 \text{ \AA}$ 37% энергии эмиттируется формой Хл₇₁₄⁷²⁶, которой соответствует всего 8% поглощения; 17% энергии принадлежит Хл₇₃₇₋₇₄₄⁷³⁷⁻⁷⁴⁴ и Хл₇₅₂₋₇₅₇⁷⁵²⁻⁷⁵⁷. Примечательно, что 9% энергии приходится на Хл₆₉₅⁶⁹⁵. Соответствующая полоса поглощения (~685 нм) в разложении отсутствует, оче-

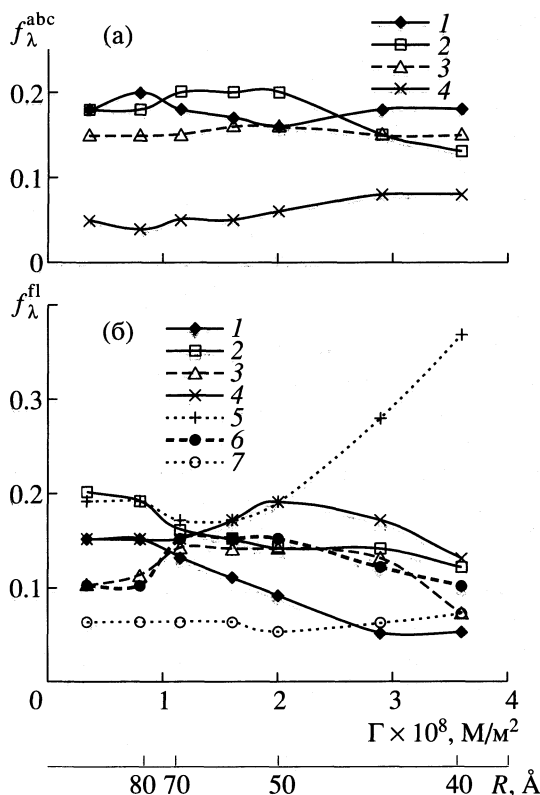


Рис. 3. Зависимости относительного вклада индивидуальных компонент поглощения (а) и флуоресценции (б) от величины адсорбции Хл *a*; а: $\lambda = 660-662$ (1), 667–669 (2), 677–679 (3) и 695–700 нм (4); б: $\lambda = 666-671$ (1), 679–681 (2), 689–692 (3), 704–710 (4), 724–731 (5), 737–744 (6) и 752–758 нм (7).

видно, из-за относительно низкой интенсивности (рис. 1–3, табл. 1, 2).

Исследование структуры адсорбционных слоев Хл *a* и Хл *b* на поверхности БСА [5] показало, что для этих систем характерно неравномерное распределение молекул пигментов по поверхности, предполагающее существование на альбумине ряда областей, в которых группируются молекулы Хл. В этой связи тот факт, что в присутствии большого числа длинноволновых форм, способных играть роль акцепторов энергии по отношению к Хл₆₉₅⁶⁹⁵, часть энергии эмиттируется в виде флуоресценции при 695 нм, свидетельствует о наличии препятствий для переноса энергии возбуждения, видимо, связанных с взаимным пространственным расположением этих форм на белке.

Сопоставим исследованную модельную систему с состоянием пигмента in vivo. Для светособирающего пигмент-белкового комплекса фотосистемы II характерны пять полос, соответствующих различным формам Хл *a* с полосами поглощения 661, 669, 677, 683, 694 нм [17]. Формы Хл *a* с поглощением 695–700 нм характерны для хлорофилл-белкового комплекса фотосистемы I [18]. В адсорбционных слоях Хл *a* также наблюдаются не-

которые из указанных полос. Так, при $\Gamma_a = 3.6 \times 10^{-8} \text{ М/м}^2$ ($R = 38 \text{ \AA}$) основными являются формы с поглощением при 662, 669, 678, 694 и 714 нм. Одна из компонент разложения спектра флуоресценции данного образца имеет максимум при 695 нм. Этот результат вызывает интерес, так как эмиссию при 685–695 нм, наблюдали при исследовании флуоресценции препаратов хлоропластов [19, 20] и приписывали формам Хл *a*, связанным с фотосистемой II фотосинтетического аппарата. Интенсивную компоненту флуоресценции при 695 нм наблюдали также в работе [15] в препаратах хлорофилл–антенны высших растений.

Таким образом, спектральное исследование адсорбционных слоев Хл *a* на поверхности БСА позволяет сделать вывод об эффективной миграции энергии с участием ряда форм, характерных для Хл *a* мембраны хлоропластов. Эти данные свидетельствуют о сходстве пространственного распределения спектральных форм Хл *a* на поверхности БСА и *in vivo*.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда (грант NBM 300).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seely G.R., Rutkoski A.M., Kusumoto Y. et al. // Photochem. Photobiol. 1982. V. 36. N 5. P. 630.
2. Кропачева Т.Н., Мамлеева Н.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 680.
3. Мамлеева Н.А., Митрофанова А.Н., Кропачева Т.Н. // Там же. 1997. Т. 71. № 6. С. 1127.
4. Мамлеева Н.А., Кропачева Т.Н., Митрофанова А.Н., Прыхин А.Н. // Там же. 1999. Т. 73. № 7. С. 1256.
5. Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Митрофанова А.Н. и др. // Там же. В печати.
6. Uehara K., Mimuro M., Tanaka M. // Photochem. Photobiol. 1991. V. 53. N 3. P. 371.
7. Yuen M.J., Shipman L.L., Katz J.J., Hindam J.C. // Ibid. 1982. V. 36. N 1. С. 211.
8. Szalay L., Tombacz E., Singhal G.S. // Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 1974. V. 35. N 1–4. P. 29.
9. Мамлеева Н.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 593.
10. Kusumoto Y., Seley G.R., Senthilathipan V. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 1598.
11. Shipman L.L., Katz J.J. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 577.
12. Shipman L.L., Cotton T.M., Norris J.R., Katz J.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. N 10. P. 8222.
13. Гуллер Ю.Е. Эндогенное регулирование состояния хлорофилла в хлоропластах: Автореф. дис. ... докт. биол. наук, Минск, 1982.
14. Uehara K., Mimuro M., Tanaka M. // Photochem. Photobiol. 1988. N 6. P. 725.
15. Стадничук И.Н., Шутилова Н.И. // Биофизика. 1980. Т. 25. № 5. С. 781.
16. Лосев А.П., Зенькевич Э.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. С. 144.
17. Zucchelli G., Jennings R.C., Garlacchi F.M. // J. Photochem. Photobiol. 1990. V. Biol. 6. P. 381.
18. Aliev J.A., Suleimanov S.Yu., Guseinova I.M. et al. // Photosynthetic 1993. V. 29. N 3. P. 361.
19. Searle G.F.W., Barber J., Harris L. et al. // Biochim. Biophys. Acta. 1977. V. 459. N 1. P. 390.
20. Kitajima M., Mutler W.L. // Ibid. 1975. V. 408. N 1. P. 297.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.8

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ДИ(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ТРИОКТИЛМЕТИЛАММОНИЯ

© 2001 г. Н. А. Захаров, В. В. Белова, А. И. Холькин

Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 25.09.2000 г.

Экспериментально установлены физико-химические и электрические характеристики бинарного реагента – диалкилфосфата триоктилметиламмония. На основании полученных результатов сделан вывод о полупроводниковом характере бинарного реагента.

В настоящее время экстракционные процессы широко применяются для разделения, концентрирования и очистки редких, цветных и благородных металлов. Большой интерес в связи с этим представляют бинарные экстрагенты (соли органических кислот и органических оснований). Для систем с бинарными экстрагентами закономерности распределения веществ между фазами существенно отличаются от таковых в исходных системах, содержащих органические кислоты или их соли с катионами металлов, а также соли органических оснований с анионами минеральных кислот [1–3].

Однако до последнего времени соли органических кислот с органическими основаниями, которые используются в качестве экстрагентов, не были выделены в чистом виде, не изучены их строение, физические и физико-химические свойства. В то же время есть основания полагать, что высокая термодинамическая устойчивость бинарных экстрагентов в гетерогенных системах жидкость–жидкость обусловлена образованием прочных ионных связей между органическими катионом и анионом. Ионные пары, образованные объемными органическими ионами, очевидно, должны обладать значительными дипольными моментами. В связи с этим актуальны получение и изучение электрических характеристик бинарных экстрагентов различного состава, например, диалкилфосфатов тетраалкиламмония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бинарный экстрагент – ди(2-этилгексил)фосфат триоктилметиламмония – $[(C_8H_{17})_3(CH_3)N][(C_8H_{17}O)_2POO]$. Бинарный реагент получали смешиванием эквимольных количеств хлорида триоктилметиламмония и органической кислоты, растворенных в толуоле, с последующим встряхиванием толуольного раствора с 2 моль/л раствором КОН в течение 10 мин. После расслаивания и разделения фаз органичес-

кую фазу промывали водой, фильтровали, а затем отгоняли толуол на воздухе и сушили под вакуумом до постоянной массы вещества. Полученное соединение в индивидуальном состоянии использовали для последующих исследований.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе ОД-102 (Венгрия). Навеску ди(2-этилгексил)фосфата триоктилметиламмония (52.1 мг) помещали в платиновый тигель. Исследования проводили в стационарной воздушной атмосфере при скорости 10 К/мин. Регистрацию ИК-спектров соединения выполняли с использованием спектрофотометра М-80 при размещении исследуемого образца между кристаллическими пластинами КВг.

Электрические характеристики (удельное сопротивление и диэлектрическая проницаемость) исследовали на воздухе в диапазоне 20–60°C с использованием автоматического моста переменного тока Р 5016. Измерительное напряжение для четырех рабочих частот моста (1, 5, 10 и 50 кГц) не превышало 15 В. Измерения электрических характеристик проводили при увеличении температуры со скоростью 6–8 К/мин. Точность измерения температуры была в пределах ± 1 К.

В качестве измерительной ячейки использовали тефлоновый цилиндрический сосуд с помещенными в нем медными электродами. Образцы полностью заполняли стакан измерительной ячейки. В процессе эксперимента фиксировали значения активного сопротивления R_x и $\text{tg } \varphi_x$, соответствующие параллельной схеме замещения измерительной ячейки, содержащей исследуемое вещество. Расчетные параметры использованной схемы замещения (емкость C_x , диэлектрическую проницаемость ϵ , удельное сопротивление ρ) определяли по стандартным методикам расчетов соответствующих параметров для плоского конденсатора [4].

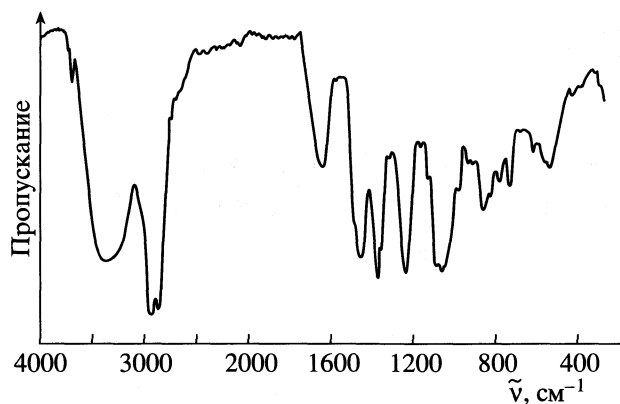


Рис. 1. ИК-спектр ди(2-этилгексил)фосфата триэтилметиламмония.

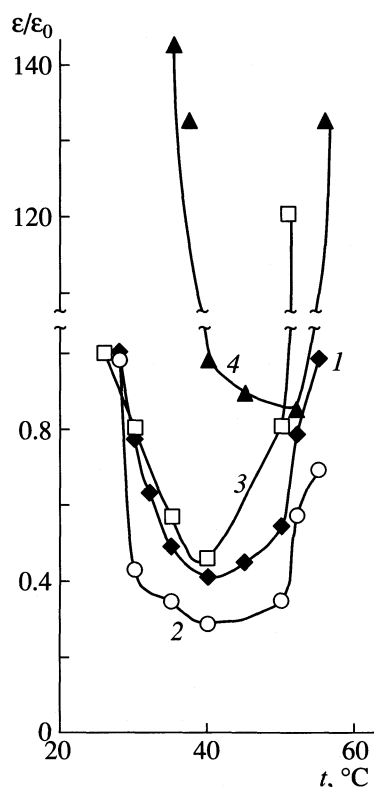


Рис. 2. Температурные зависимости отношения ϵ/ϵ_0 (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость при 28.8°C) на различных частотах: 1 – 1, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 50 кГц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК-спектре синтезированного бинарного реагента (рис. 1) имеется ряд характерных полос поглощения. В соответствии с [5], полоса поглощения при 1050 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями группы (C–O–P). Поглощение в области 1240 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям групп POO [6]. При этом очевидно, что группа POO участвует также в об-

разовании водородных связей, как было показано ранее на примере диалкилфосфатов тетраалкиламмония [6]. Водородные связи могут быть образованы с участием протонов групп $\alpha\text{-CH}_3$ и $\alpha\text{-CH}_2$, наиболее близко расположенных к атому азота. Вследствие этого наблюдается смещение полос поглощения свободной P–O-группы ($1350\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ [5]) в сторону меньших частот колебаний. Широкую полосу поглощения в области 3400 см^{-1} , присутствующую в спектре синтезированного соединения, можно отнести к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям O–H, а полосу поглощения при 1640 см^{-1} – к деформационным колебаниям воды. Таким образом, в бинарном реагенте присутствует вода, очевидно, вследствие образования водородных связей с кислородом фосфатной группы, входящей в состав органического аниона.

С целью определения термической устойчивости синтезированный продукт подвергали нагреванию до $110\text{--}120^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. После термической обработки в ИК-спектре бинарного реагента сохранялись полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям молекул воды (3400 и 1640 см^{-1} соответственно), что свидетельствует о достаточной прочности H-связей молекул воды с диалкилфосфат-ионами.

В соответствии с данными термогравиметрических измерений, полученное соединение устойчиво до $\sim 130^\circ\text{C}$. В области $130\text{--}260^\circ\text{C}$ наблюдается эндозэффект, который, очевидно, связан с удалением воды, присутствующей в данном соединении. Разложение соединения характеризуется значительным экзотермическим эффектом при $215\text{--}290^\circ\text{C}$ и приводит к практически полной потере массы образца.

В области термической устойчивости исследуемого бинарного реагента температурные зависимости ϵ/ϵ_0 , где ϵ_0 соответствует температуре 28.8°C , имеют вид кривых с минимумами в области $t_1 = 40^\circ\text{C}$ для измерительных частот 1.5 и 10 кГц и $t_2 = 50^\circ\text{C}$ – для 50 кГц (рис. 2). Температуре t_2 соответствует минимум зависимостей R_x от температуры для всех использованных измерительных частот (рис. 3). В области указанных температур наблюдаются также аномалии температурных зависимостей $\text{tg}\varphi_x$, которые проявляются в характерных перегибах при ~ 40 и 50°C .

Частотные зависимости сопротивления R_x исследованной системы характеризуются снижением значений сопротивления R_x при увеличении частоты (рис. 4, кривые 1–3) с ростом температуры вплоть до 40°C . При дальнейшем увеличении температуры меняется характер зависимости R_x от частоты: с ростом частоты значения R_x увеличиваются (рис. 4, кривые 4, 5).

Наряду с этим при росте температуры меняется и характер частотных зависимостей ϵ и $\text{tg}\varphi_x$

изученной системы. При температурах, не превышающих 40°C, происходит увеличение значений диэлектрической проницаемости с началом ее резкого роста на частотах выше 10 кГц (рис. 5). Начиная с 40°C частотные зависимости ϵ имеют минимум в области частот ~10 кГц.

Значения удельного сопротивления ρ , рассчитанные в соответствии со схемой замещения, и в особенности диэлектрической проницаемости ϵ (рис. 5), позволяют сделать вывод о том, что они, по-видимому, не являются фундаментальными параметрами синтезированного бинарного реагента. Вероятно, в данном случае происходит взаимодействие высокополяризуемых молекул реагента с конструкционным материалом измерительной ячейки. Поскольку в исследованном бинарном реагенте присутствует вода, приложенное электрическое поле может способствовать протеканию окислительно-восстановительных реакций в измерительной ячейке с исследуемым веществом. При этом образующиеся катионы меди могут вступать в реакцию с бинарным реагентом. В соответствии с традиционным подходом к решению вопросов, связанных с электрохимическими взаимодействиями [7], в аналогичных случаях необходимо учитывать возможность возникновения электродных потенциалов, двойного электрического слоя и особенностей этих явлений в условиях протекания неравновесных электродных процессов при взаимодействии системы с переменным электрическим полем.

Таким образом, полученные результаты можно трактовать как электрические характеристики системы "измерительная ячейка – бинарный реагент" в целом, интерпретация полученных зависимостей в настоящее время весьма затруднена. В то же время, опираясь на полученный экспериментальный материал, можно сделать следующие выводы. Во-первых, полученные величины удельного сопротивления ρ исследованного объекта свидетельствуют о его полупроводниковом характере проводимости (рис. 5). Температурная зависимость R_x до 40°C также соответствует этой характеристике объекта исследования. Во-вторых, величины диэлектрической проницаемости ϵ , рассчитанные для исследованной системы, имеют аномально высокие значения (рис. 5). В данном случае не представляется возможным сопоставить полученные значения диэлектрических проницаемостей с возникновением спонтанно поляризованного состояния в исследованном веществе. По-видимому, в подобной ситуации оправданно предположение о возникновении скачка потенциала или двойного электрического слоя на границе контакта медный электрод – бинарный реагент. Предпочтение следует отдать последнему, поскольку с ростом температуры, особенно в области температур до 40°C, имеет место снижение диэлектрической проницаемости ϵ вплоть до

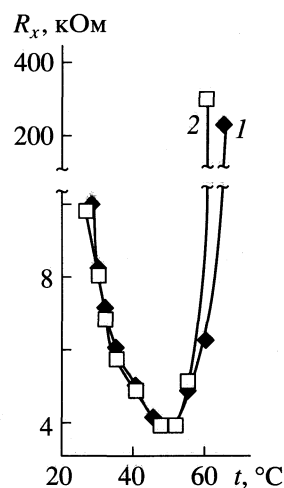


Рис. 3. Температурные зависимости R_x эквивалентной схемы замещения для 1 (1) и 5 кГц (2).

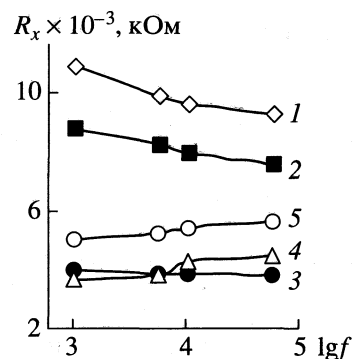


Рис. 4. Частотные зависимости параметра R_x эквивалентной схемы замещения измерительной ячейки при различных температурах: 1 – 28.8, 2 – 32.4, 3 – 48, 4 – 51.6, 5 – 56.4°C.

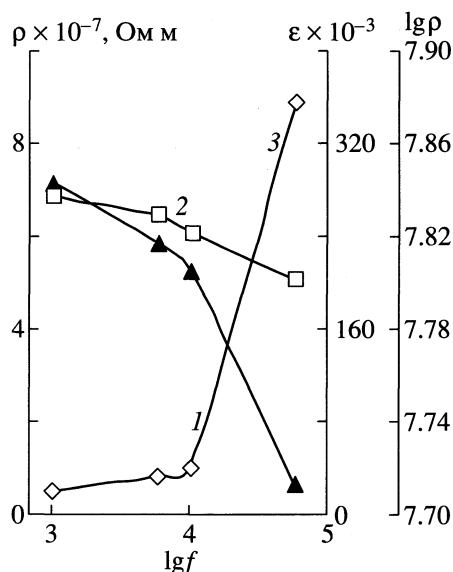


Рис. 5. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1), удельной электропроводности ρ (2) и $\lg \rho$ (3), рассчитанные для измерительной ячейки, при 28.8°C.

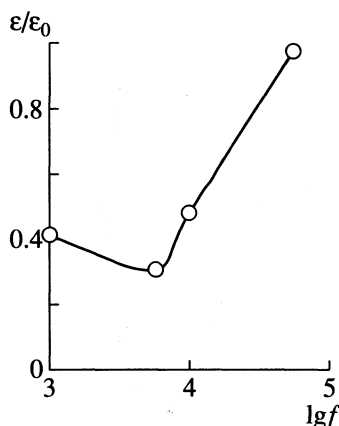


Рис. 6. Частотные зависимости параметра ϵ/ϵ_0 при 40°C (ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость при 28.8°C на частоте 1 кГц).

40°C (рис. 2) с одновременным снижением сопротивления.

При подобном подходе, возможно, могли бы найти объяснение и частотные зависимости ϵ и ρ (рис. 5). В соответствии с такой моделью, увеличение значений ϵ с возрастанием частоты обусловливается невозможностью достижения равновесия в ходе периодического изменения электрического поля, а также изменением при этом геометрии (толщины) двойного электрического слоя. Следствием перечисленных процессов является рост емкостной (I_C) и уменьшение активной

(I_R) составляющих тока измерительной ячейки с исследованным веществом, фиксируемые при измерении.

Таким образом, можно предположить, что с ростом температуры выше 40°C происходит изменение неравновесного состояния электрохимической системы. Увеличение значений ϵ и ρ при температуре выше 40°C (рис. 2, 3) могло бы в этом случае свидетельствовать об изменении характера диффузионных процессов, либо, например, о возникновении активационной поляризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холькин А.И., Кузьмин В.И. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 8. С. 2070.
2. Kholkin A.I., Pashkov G.L., Fleitlich I. Ju. et al. // Hydrometallurgy, 1994. V. 36. P. 109.
3. Belova V.V., Kholkin A.I. // Solv. Extr. Ion Exch. 1998. V. 16. № 5. P. 1233.
4. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. 320 с.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
6. Стоянов Е.С., Михайлов В.А., Попов В.М. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 10. С. 2217.
7. Годнев И.Н., Краснов К.С., Воробьев Н.К. и др. Физическая химия. М.: Высш. школа, 1982. 688 с.

КИНЕТИКА КАТИОННОГО ОБМЕНА НА КАЛИКСАРЕНСОДЕРЖАЩЕМ ПОЛИМЕРЕ

© 2001 г. Г. Н. Альтшулер, О. Н. Федяева

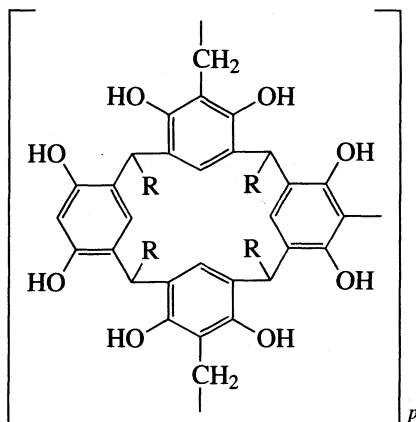
Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт угля и углехимии, Кемерово

E-mail: sorbent@sorben.kemerovo.su

Поступила в редакцию 19.01.2001 г.

Исследована кинетика ионного обмена катионов K^+ , $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$ из щелочных растворов на сетчатом полимере, содержащем фенолкаликс[4]резорциарен. Показано, что ионный обмен контролируется диффузией вещества в полимере. Рассчитаны коэффициенты диффузии гидроксид-ионов.

Известно, что каликс[4]резорциарены (I) выступают в качестве “хозяев” для катионных [1], анионных [2] и нейтральных [3] форм различных “гостей” с образованием комплексов посредством комплементарных стереоэлектронных взаимодействий.



R = Alk, Ar
(I)

Особый интерес представляет изучение механизма взаимодействия иммобилизованных каликс[4]резорциаренов с катионами в полимерной фазе. В данной работе рассмотрена кинетика ионного обмена катионов K^+ , $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$ из щелочных растворов на сетчатом полимере, содержащем фенолкаликс[4]резорциарен (R = Ar).

Ранее показано [4, 5], что иммобилизованные в полимерной фазе каликс[4]резорциарены (LH_4) вступают в реакцию ионного обмена с катионами за счет протонов, образующихся при диссоциации резорциновых гидроксигрупп



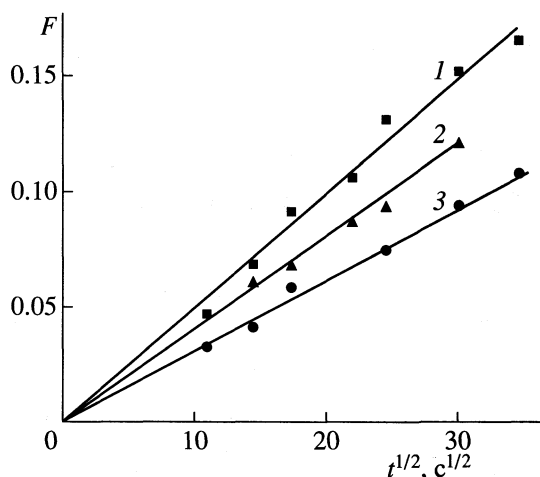
Черта над символом означает принадлежность к полимерной фазе; Cat^+ – сорбируемый катион; n – целое число, не превышающее 4.

Так как иммобилизованный фенолкаликс[4]резорциарен проявляет свойства слабой кислоты [5], то реакция ионного обмена будет сопровождаться нейтрализацией ионогенных групп. Известен [6] механизм ионного обмена для реакций с участием слабодиссоциирующих ионогенных групп, к которым относится процесс (1). По этому механизму, описанному в [6] на примере нейтрализации карбоксильного катионита гидроксидом натрия, в ионит проникают катионы и гидроксид-ионы. Скорость ионного обмена определяется стадией диффузии коионов. Расчет коэффициентов диффузии гидроксид-ионов проводится исходя из того, что ионный обмен сопровождается необратимой мгновенно протекающей реакцией нейтрализации с продвижением реакционного фронта в глубь зерна полимера [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гранулированный сетчатый полимер получали резольной поликонденсацией С-фенолкаликс[4]резорциарена с формальдегидом в эмульсионной среде в присутствии сильного электролита по методике [5] в виде сферических гранул регулируемого размера. Распределение гранул по размеру соответствовало нормальному (гауссову) распределению. Радиус частиц образца, рассчитанный как среднее арифметическое для 500 гранул, составлял 0.056 ± 0.004 мм. По данным определения полной динамической ионообменной емкости по 0.1 М КОН, 1 кг сухого полимера содержит 0.9 моля иммобилизованного фенолкаликс[4]резорциарена.

Для определения коэффициентов диффузии применяли каликсаренсодержащий полимер в Н-форме. Кинетику ионного обмена протонов на катионы K^+ , $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$ изучали в реакторе с мешалкой при периодическом отборе проб. Исходная концентрация гидрооксидов в бинарных водных растворах КОН, $(CH_3)_4NOH$, $(C_2H_5)_4NOH$



Зависимости степени превращения F от времени $t^{1/2}$ для ионного обмена $\text{H}^+ - (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ (1), $\text{H}^+ - \text{K}^+$ (2), $\text{H}^+ - (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ (3).

составляла 5.5×10^{-3} моль/л. В каждом опыте объем раствора V составлял 100 мл, масса полимера 0.10 ± 0.01 г. Все эксперименты проводили при 298.15 К с соблюдением условия [6]: $a_0 \bar{V} \ll c_0 V$ (a_0 и c_0 – содержание катиона в сорбенте и в растворе соответственно, \bar{V} – объем сорбента).

В работе использовали реактивы KOH, HCl, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$ квалификации “х.ч.”. Концентрацию оснований определяли титрованием HCl с метиловым красным. Степень превращения рассчитывали по формуле

$$F = \bar{c}_{\text{Cat}} / \bar{c}_{\text{R}_0} \quad (2)$$

Коэффициент диффузии \bar{D}_{OH^-} гидроксид-ионов вычисляли по формуле [6]

$$F = 1 - \left\{ \sin \left[\frac{1}{3} \arcsin \left(1 - 12 \frac{\bar{D}_{\text{OH}^-} \bar{c}_{\text{OH}^-} t}{\bar{c}_{\text{R}_0} r^2} \right) \right] + \frac{1}{2} \right\}^3 \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) \bar{c}_{Cat} – содержание катионов в полимере ко времени t , \bar{c}_{OH^-} – концентрация гидроксид-ионов, \bar{c}_{R_0} – концентрация фиксированных ионов, r – радиус гранулы полимера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты представлены на рисунке в виде линейной зависимости степени превращения F от $t^{1/2}$. Коэффициент корреляции во всех случаях равен 0.99. Линейность функции F от $t^{1/2}$ и прохождение ее через начало координат в соответствии с известными критериями [7] свидетельствуют о том, что ионный обмен на полимере, содержащем фенилкаликс[4]резорциарен, контролируется диффузией вещества в полимере (“геле”).

Рассчитанные по формуле (3) с доверительной вероятностью 0.95 средние значения коэффициентов диффузии \bar{D}_{OH^-} гидроксид-ионов для катионов K^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ соответственно равны $(2.1 \pm 0.2) \times 10^{-8}$, $(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-8}$ и $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ см²/с. По полученным данным, при сорбции катионов каликсаренсодержащим полимером из щелочных растворов коэффициенты диффузии гидроксид-ионов остаются постоянными при изменении степени превращения в интервале от 0 до 0.2. Величина \bar{D}_{OH^-} проявляет чувствительность к типу сорбированных катионов, что, по видимому, связано с взаимозависимостью потоков гидроксид-ионов и катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32589).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафина А.Р., Галимов Р.Р., Ермолаева Л.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 5. С. 1171.
2. Мустафина А.Р., Скрипачева В.В., Елистова Ю.Г. и др. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 8. С. 609.
3. Cram D.J., Hye-Eun S.K., Knobler C.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2229.
4. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Абрамова Л.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2214.
5. Альтшулер Г.Н., Федяева О.Н., Остапова Е.В. // Там же. 2000. № 8. С. 1475.
6. Helfferich F. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 4. P. 1178.
7. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 79 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 542.943.7:542.971.3

НОВЫЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР
ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

© 2001 г. Ю. А. Александров, И. А. Ворожейкин, К. Е. Ивановская

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 05.02.2001 г.

Разработан новый высокоэффективный катализатор окисления СО на основе синтетического пенокерамического носителя с развитой удельной поверхностью. В качестве активного компонента катализатора использован перманганат калия. Катализатор отличается простотой приготовления, а использование в качестве носителя синтетической пенокерамики позволяет изготавливать его в виде блока. Изучение активности катализатора в реакции окисления СО проведено как в импульсном, так и в проточном режиме. Показано, что при концентрации СО в смеси с воздухом 7–10 об. % катализатор обеспечивает полную конверсию СО в СО₂ при температуре 300°C.

Эффективным способом устранения вредных выбросов в атмосферу является каталитическое окисление СО. Все известные в настоящее время катализаторы газоочистки содержат металлы платиновой группы или их смеси с оксидами металлов переменной валентности – Mn, Fe, Cr, Co [1]. Однако наличие у этих катализаторов ряда недостатков (высокой стоимости, недостаточной механической прочности из-за наличия вторичного носителя) заставляет продолжать поиск новых и эффективных каталитических систем, не содержащих благородных металлов, для широкой реализации процессов газоочистки.

Нами разработан и протестирован в реакции окисления СО новый высокоэффективный катализатор на основе синтетического пенокерамического носителя (СПК). Последний представляет собой “вспененную” высокотемпературную керамику, получение которой базируется на широкодоступном отечественном сырье [2].

Данный алюмосиликатный композиционный керамический материал с плотностью 0.6–0.7 г/см³, удельной поверхностью 90 м²/г обладает высокой влагостойкостью, повышенной прочностью (до 900 кПа) и экологической безопасностью. Методом ДТА определен характер термического поведения как самой СПК, так и катализаторов на ее основе; показана термическая устойчивость разработанных каталитических систем в интервале температур 20–1000°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец катализатора готовили пропиткой носителя водным раствором перманганата калия из расчета 2.5×10^{-3} моль Mn на 1 г СПК с последующей сушкой на воздухе и прокаливанием при температуре 500°C в токе гелия, переводя активный

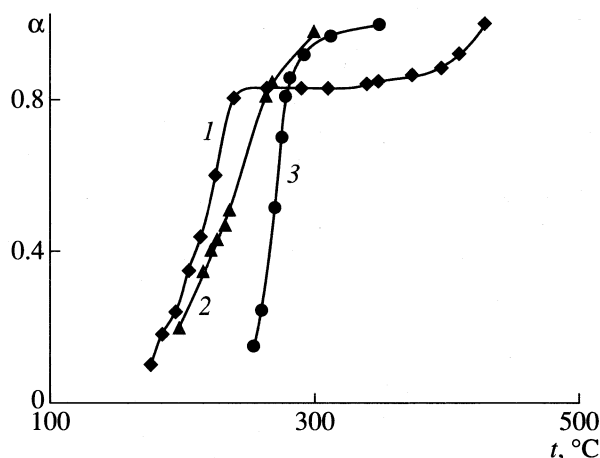
компонент в форму оксидов. Таким образом, каталитической системе в первом приближении можно приписать следующий состав: К₂О/MnO₂/СПК.

Тестирование каталитической активности образца проводили в реакции окисления СО кислородом воздуха в двух режимах: проточном (объемная скорость 10000 ч⁻¹) и импульсном [3] (объем импульса 1.38 см³; скорость подачи газа – носителя (F) равна 1–2 см³/с). Исходная смесь газов содержала 7–10 об. % монооксида углерода в воздухе. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии (ГХ), где детектор – катарометр, газ-носитель – He). Для определения СО₂ использовали колонку с активированным углем марки СКТ (200 × 3 мм; 160°C). Зернение катализатора – 0.4–0.1 мм; навеска (m) – 0.5 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования зависимости степени превращения СО (α) от температуры для предложенного катализатора представлены на рисунке. При работе в импульсном режиме катализатор проявил высокую активность (конверсия СО в СО₂ при 240°C составила 80%, рисунок, кривая 1). При дальнейшем повышении температуры конверсия СО оставалась практически неизменной. На кривой зависимости степени превращения СО от температуры наблюдалось плато, что связано, вероятно, с реакцией диспропорционирования СО (2СО → СО₂ + С) [4], протекающей на крупных кристаллах MnO₂, находящихся на поверхности катализатора.

После работы в импульсном режиме катализатор был помещен в проточную установку, где проработал в течение 120 ч без изменения своей активности (рисунок, кривая 2). Каталитическая активность при работе в импульсном и проточ-



Температурная зависимость степени превращения СО на катализаторе $K_2O/MnO_2/СПК$: 1 – импульсный режим, 2 – проточный режим, 3 – импульсный режим после работы в проточном.

ном режимах отличается весьма незначительно, однако, плато на кривой в этом случае не наблюдается. Это можно объяснить изменением поверхности катализатора под воздействием реакционной смеси – восстановлением поверхности катализатора монооксидом углерода и окислением кислородом воздуха, результатом которого является распад крупнокристаллического MnO_2 и формирование на поверхности катализатора тонких пленок оксида марганца, более активных в реакции окисления СО.

Кинетические параметры реакции окисления СО на катализаторе $K_2O/MnO_2/СПК$

Режим	$t, ^\circ C$	$E_a^{каж}, кДж/моль$	$\ln k_0^{эфф}$
1	177–396	79.183 ± 3.192	3.978 ± 0.159
2	198–282	63.580 ± 1.504	4.805 ± 0.117
3	254–282	111.410 ± 3.365	38.879 ± 1.183

Подобное явление хорошо согласуется с представлениями, изложенными в [5] о характере взаимодействия между каталитически активной фазой и реакционной смесью с изменением структуры каталитически активной фазы в процессе эксплуатации.

Кривая 3 на рисунке иллюстрирует каталитическую активность того же образца, помещенного в импульсную установку. Разница в полученных данных (кривые 1 и 3) подтверждает сделанное нами предположение о формировании структуры катализатора в ходе его работы, а различие данных, иллюстрируемых кривыми 2 и 3, связано, на наш взгляд, лишь с изменением режима работы катализатора.

С использованием методики, подробно изложенной в [3], были определены кинетические параметры реакции окисления СО на предложенном катализаторе во всех трех случаях. Их значения приведены в таблице.

Величины энергий активации ($E_a^{каж}$) свидетельствуют о протекании реакции в кинетической области. Результаты проведенных исследований показывают, что разработанный катализатор проявляет высокую и устойчивую каталитическую активность в реакции окисления СО. Кроме того, предложенный нами оригинальный носитель позволяет изготавливать катализаторы на его основе в виде блока, что существенно расширяет спектр их применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водянкин А.Ю., Курина Л.Н., Попов В.Н. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 4. С. 636.
2. Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Калошина Н.Н. Пат. № 2091348. РФ. 1997.
3. Ворожейкин И.А. Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2000. С. 39.
4. Панич Н.М., Пирогова Г.Н., Коростелева Р.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 4. С. 698.
5. Бурдейная Т.Н., Матышаков В.А., Третьяков В.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 3. С. 415.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.128.6

ОКИСЛЕНИЕ СО НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ IrCu© 2001 г. **З. В. Псху, Р. Алуна, И. И. Михаленко, В. Д. Ягодовский***Российский университет дружбы народов, Москва*

Поступила в редакцию 14.02.2001 г.

В интервале температур 453–493 К обнаружено увеличение активности нанесенных на силикагель катализаторов IrCu по сравнению с Ir (состав катализаторов – 3 мас. % Ir от SiO₂, 10–30 мас. % Cu по отношению к Ir). Промотирующий эффект объяснен образованием биметаллических центров за счет поверхностной подвижности адсорбированных атомов меди при температурах, близких к температуре Таммана.

Ранее были изучены свойства RhCu-катализаторов окисления СО [1]. Было показано, что малоактивная медь изменяет свойства родия и увеличивает его активность в реакции окисления СО. В работах [2, 3] обнаружено увеличение каталитической активности монокристалла Rh(100) после нанесения Cu по сравнению с активностью Rh(100) и Cu(100) и изучена кинетика окисления СО при различных степенях покрытия родия медью вплоть до трех монослоев Cu. Адсорбция СО и электронные свойства поверхностей Ru и RuCu изучались в [4, 5]. Системы RhCu, RuCu и IrCu не образуют сплавов, растворимость меди в родии, рутении и иридии очень мала [6], и медь локализуется на поверхности. Ее влияние носит двойной характер: ингибирование связано с блокированием активных центров медью, а промотирование – с образованием биметаллических кластеров [7–9]. Кроме того, адсорбированные атомы и малые кластеры меди при низких концентрациях можно рассматривать как модификатор, который изменяет электронные и, следовательно, адсорбционные и каталитические свойства благородного металла [10].

Цель данной работы – определить влияние меди на каталитическую активность иридия в реакции окисления СО в случае нанесенных на силикагель Ir-катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы IrCu с содержанием иридия 3% от массы носителя (Силохром-120) получали методом пропитки носителя раствором, приготовленным из H₂IrCl₆ · 6H₂O (“х.ч.”) и CuCl₂ · 2H₂O. Так же получали монометаллические катализаторы Cu (3 мас. %)/SiO₂ и Ir (3%)/SiO₂. После пропитки образца высушивали на воздухе при 323 К, а затем восстанавливали в токе H₂ при ступенчатом повышении температуры 373 К (0.5 ч)–423 К (0.5 ч)–463 К (0.5 ч).

Реакцию изучали в проточной газохроматографической установке. Состав подаваемой в реактор смеси (об. %) – 5% O₂ – 10% СО – 85% He, навеска катализатора – 0.03 г. В интервале температур 373–553 К получали зависимости выхода СО₂ от температуры в условиях стационарной активности катализаторов. Образцы до и после катализа исследовали методом рентгенофазового анализа. Оценка размеров металлических частиц по методике [11] показала, что в случае Ir- и IrCu-образцов они лежат в интервале от 10 до 25 нм и мало изменяются после катализа. Размеры частиц меди составляли 30–35 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активность Ir- и IrCu-катализаторов была существенно выше активности Cu-катализатора, на котором при 553 К конверсия СО составляла 40%. Активность Cu-катализатора в 10 раз меньше активности Ir-катализатора. Для Ir- и IrCu-катализаторов полное превращение СО в СО₂ происходит при 513–533 К. На рис. 1 в качестве примера для трех образцов показаны температурные зависимости каталитической активности. Из зависимостей $y = f(T)$, где $y(\%)$ – степень превращения СО в СО₂, определялась температура полупревращения $T_{1/2}$, а из аррениусовских зависимостей выхода СО₂ ($\ln N - T^{-1}$), построенных для области температур ниже $T_{1/2}$, рассчитывались энергии активации E_a и логарифм предэкспоненциального множителя $\ln N_0$. Относительная ошибка определения E_a составляет ±3–6 кДж/моль. Эти параметры реакции приведены в таблице.

Из таблицы видно, что состав катализатора мало влияет на $T_{1/2}$, имеется тенденция ее уменьшения у образцов с 5–15% Cu. При наименьшем содержании меди энергия активации увеличивается в 1.7 раза, далее этот эффект несколько снижается.

Влияние меди на температуру полупревращения CO ($T_{1/2}$), энергию активации (E_a , кДж/моль) реакции окисления CO и логарифм предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса и их отношения

Cu, %	$T_{1/2}$, K	E_a (IrCu)	E_a (IrCu)/ E_a (Ir)	$\ln N_0$ (IrCu)	$\ln N_0$ (IrCu)/ $\ln N_0$ (Ir)
0	492	49	1.0	18.3	1.0
5	486	83	1.7	21.5	1.2
10	480	73	1.5	21.4	1.2
15	477	65	1.3	22.6	1.2
30	481	66	1.3	22.8	1.3
50	492	48	1.0	17.8	1.0
75	506	72	1.5	23.8	1.3
100	—	74	1.5	21.6	1.2

Отметим, что для состава 50% Ir–50% Cu значения E_a и $\ln N_0$ близки к значениям для Ir(100%). По-видимому, это связано с разделением фаз металлов и отсутствием блокирования иридиевых активных центров медью, что имеет место в случае образца с 75% Cu. В работе [12] для катализатора PtAu/SiO₂ установлено, что при соотношениях Au/Pt = 0.3 наблюдается сегрегация (частицы Pt и Au размером ~20 нм), а при Au/Pt = 0.7 образуются частицы сплава Au₃Pt размером менее 10 нм. Можно предположить, что и в нашем случае сохраняются частицы иридия, определяющие общую активность катализатора.

Рост экспериментальной энергии активации на катализаторах в случае низких концентраций Cu (до 10%) проявляется в уменьшении выхода CO₂ на IrCu-катализаторе по сравнению с Ir при $T \leq 453$ K. Наряду с ростом E_a наблюдается и некоторый рост $\ln N_0$, что можно трактовать как появление новых каталитически активных центров.

На рис. 2 представлены значения относительного выхода CO₂ медьсодержащих катализаторов $n = N_{\text{IrCu}}/N_{\text{Ir}}$ для различных температур реакции и составов катализаторов. Видно, что существуют две температурные области. В первой области (до 473 K) каталитическая активность IrCu-катализаторов понижена по сравнению с Ir. Выше указанной температуры активность может превышать активность иридия, достигая максимума при 473 и 483 K для 15 и 30% IrCu соответственно. В области малых количеств меди при $T \leq 473$ K наблюдаются колебания активности – ингибирующий эффект при 5% Cu и затем рост активности. При содержании меди выше 15–30% катализатор дезактивируется. Ингибирующий эффект при 5–10% меди снижается с повышением температуры реакции, а при $T \geq 473$ K введение малых количеств меди дает *прототирующий эффект* – на IrCu выход CO₂ выше, чем на Ir ($N_{\text{IrCu}}/N_{\text{Ir}} > 1$), он возрастает с содержанием Cu, достигая двухкратного увеличения при составе 30% IrCu.

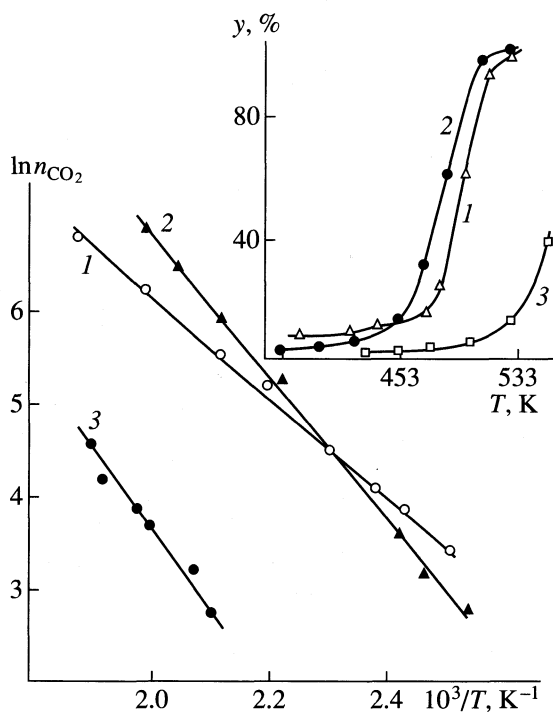


Рис. 1. Температурные зависимости степени превращения CO на нанесенных катализаторах (1 – Ir, 2 – IrCu (15%), 3 – Cu) и их линейные анаморфозы, n_{CO_2} – выход CO₂.

Активирующее действие добавки неактивной меди в иридиевый катализатор наблюдается при температуре, близкой к температуре начала подвижности атомов меди. Роль подвижных адсорбированных атомов металла как каталитически активных центров, образующихся выше температуры Таммана, составляющей ~1/3 от температуры плавления, ранее была обнаружена в работах [13, 14]. Для меди температура Таммана составляет 453 K ($T_{\text{пл}}(\text{Cu}) = 1356$ K [15]). При $T_T > 473$ K подвижные атомы меди участвуют в формировании кластеров Ir_xCu_y, обладающих повышенной каталитической активностью, что приводит к *синергетическому эффекту*.

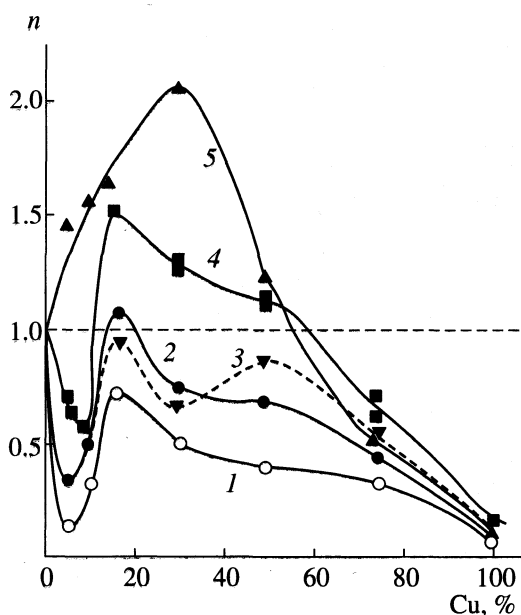


Рис. 2. Зависимости относительного выхода CO_2 на IrCu-катализаторах от их состава при различных температурах реакции: 1 – 433, 2 – 448, 3 – 453, 4 – 473, 5 – 483 К.

Таким образом, изучение активности IrCu-катализаторов окисления СО показало, что наряду с дезактивирующим влиянием меди возможен и промотирующий эффект. Он наблюдается при температуре Таммана меди в условиях, обеспечивающих подвижность атомов меди, при которых образуются более активные, чем иридий, биметаллические кластеры. Для их образования опти-

мальное содержание меди не должно превышать 30 мас. % от иридия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алуна Р., Михаленко И.И., Ягодковский В.Д. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 817.
2. Foord J.S., Jones P.D. // Surf. Sci. 1985. V. 152–153. P. 487.
3. Goodman D.V. // Ibid. 1991. V. 225. N 1. P. 1.
4. Kiskinova M., Tikhov M., Bliznakov G. // Ibid. 1986. V. 204. P. 35.
5. Vickerman J.C., Christmann K., Ertl G. // Ibid. 1983. V. 134. P. 367.
6. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 423 с.
7. Sinfelt J.H. Bimetallic catalysis. N. Y.; L.: Wiley, 1983. P. 23.
8. Sinfelt J.H. Discoveries, concept and palliation of bi-metallic catalysis. N. Y.: Wiley, 1983.
9. Слинкин А.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 71.
10. Ягодковский В.Д., Рэй С.К. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2358.
11. Лисой В.И., Данилов С.А. Аспекты точности дифрактометрии. Новосибирск: Наука, 1977. С. 201.
12. Sashdev A., Schvank J. // J. Catal. 1988. V. 120. N 2. P. 353.
13. Грязнов В.М., Ягодковский В.Д., Шимулис В.И. // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. С. 221.
14. Грязнов В.М., Ягодковский В.Д., Шимулис В.И. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. С. 1086.
15. Эмсли Дж. Элементы. Справочник. М.: Мир, 1993. С. 112.

УДК 549.67:546.654

СОРБЦИЯ ЛАНТАНА ПРИРОДНЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОВЫМ ТУФОМ

© 2001 г. Н. М. Кожевникова, Б. Б. Митыпов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Байкальский институт природопользования, Улан-Удэ
Поступила в редакцию 14.02.2001 г.

Изучена ионообменная сорбция лантана из водных растворов сульфата природным клиноптилолит-содержащим туфом. Установлено количественное извлечение лантана из разбавленных (<0.008 н.) растворов. Отмечено, что увеличение концентрации раствора приводит к снижению сорбционной способности. Определены кинетические параметры процесса.

Недостаточная изученность ионообменных свойств природных цеолитов по отношению к редкоземельным элементам (РЗЭ) ограничивает возможности их применения. Нами [1] при разработке лантаносодержащих микроудобрений изучена сорбция лантана природным морденитсодержащим туфом Мухорталинского месторождения. В медицинских целях в основном используются модифицированные природные клиноптилолитовые туфы [2, 3].

В настоящем исследовании представлены результаты изучения сорбции лантана клиноптилолитовым туфом Холинского месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали клиноптилолитовый туф следующего состава (мас. %): SiO_2 – 68.11, Al_2O_3 – 12.84, Fe_2O_3 – 1.08, FeO – 0.35, Mn – 0.08, P_2O_5 – 0.05, TiO_2 – 0.58, CaO – 4.17, MgO – 2.65, K_2O – 2.47, Na_2O – 2.87, CuO – 0.003, F – 0.002; $\text{Si}/\text{Al} = 5.25$. Содержание цеолита в породе, определенное с помощью ПЦЛ-2 [4], составило ~60%.

Для исследования методом рассева были отобраны фракции зерен размером 0.25–0.5 мм и 1–2 мм. Изучение равновесия сорбции проводили в статических условиях из растворов сульфата лантана в интервале концентраций определяемого иона от 0.0003 до 0.025 н. при соотношениях твердой (т) и жидкой (ж) фаз 1 : 10 и 1 : 50.

Кинетику сорбции лантана изучали в статических условиях из растворов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрациями 0.001 и 0.005 н. Время контакта раствора с сорбентом изменялось от 5 мин до 6 сут. Расчет кинетических параметров проводили по методике, описанной в [5]. Лимитирующую стадию процесса определяли сравнением констант скорости внешне- (R) и внутридиффузионного (B) механизмов [5]. Содержание ионов лантана определяли фотометрическим методом с арсеназо III [6]. Емкость поглощения рассчитывали по разности

концентраций ионов лантана до и после сорбции из результатов трех параллельных опытов. Экспериментальные результаты представлены в таблице и на рис. 1–3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривые равновесия сорбции лантана на клиноптилолитсодержащем туфе свидетельствуют о количественном извлечении лантана из разбав-

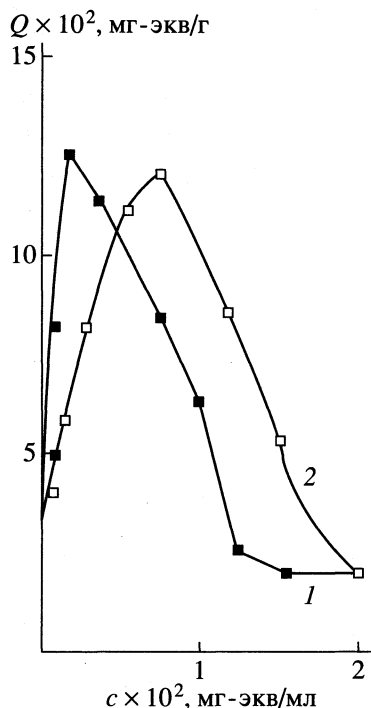


Рис. 1. Кривые равновесия сорбции лантана из растворов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ клиноптилолитовым туфом. Размер зерен и соотношение т/ж: 1 – 0.25–0.5 мм и 1 : 50, 2 – 1–2 мм и 1 : 10; Q – обменная емкость; c – равновесная концентрация ионов лантана в растворе.

Кинетические параметры сорбции лантана природным клиноптилолитсодержащим туфом

Раствор	τ_{∞} , мин	$dQ/d\tau$, мг-экв/(г ч)	K , мл/г	$R \times 10^{-4}$, с $^{-1}$	$B \times 10^{-4}$, с $^{-1}$	$D \times 10^{-8}$, см 2 /с
I	1560	2.9	54.8	4.1	9.2	2.7
II	2040	1.5	37.4	2.8	6.9	1.6

Обозначения: I – 0.001н. раствор $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $d = 0.25\text{--}0.5$ мм, $\tau : \text{ж} = 1 : 10$. II – 0.005 н. раствор $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, $d = 1\text{--}2$ мм, $\tau : \text{ж} = 1 : 10$.

ленных растворов (рис. 1). Как при использовании зерен клиноптилолита размером 1–2 мм (при $\tau : \text{ж} = 1 : 10$), так и зерен диаметром 0.25–0.5 мм ($\tau : \text{ж} = 1 : 50$) более полное извлечение лантана происходит в области концентраций исходного раствора до 0.008 н.

При увеличении концентрации раствора кривые равновесия проходят через максимум, за которым следует снижение обменной емкости (ОЕ) туфа. Максимальная ОЕ составляет ~0.115–0.126 мг-экв/г. Наличие максимума связано с большой склонностью ионов лантана к комплексообразованию. Известно, что в водных растворах лантана находятся в виде аквакомплексов $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ либо $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}]^{2+}$, где $n = 5\text{--}8$ [7].

Обращение селективности клиноптилолитсодержащего туфа обусловлено как концентрационно-валентным эффектом [8], так и упрочнением комплексов лантана с повышением концентрации раствора [9].

Положение максимума на кривых равновесия зависит от размеров зерен сорбента и соотношения $\tau : \text{ж}$. При сорбции на мелких зернах при $\tau : \text{ж} = 1 : 50$ максимум ОЕ сдвинут в область низких равновесных концентраций (рис. 1). Таким образом, для достижения максимальной ОЕ на мелких зернах достаточно низких концентраций растворов, что важно для эффективного выбора режима насыщения цеолита ионами лантана при получении модифицированной формы клиноптилолитового туфа.

Для количественной оценки скорости обмена и определения лимитирующей стадии рассчитаны кинетические параметры по методу ограниченного обмена [5]. Установлено, что состояние, близкое к равновесному, достигается на зернах размером 0.25–0.5 мм за 26 ч, на зернах размером 1–2 мм – за 34 ч, после чего наблюдается незначительная десорбция лантана в пределах 1.5–2.0% (рис. 2). Анализ кинетических параметров (таблица) показывает, что сорбция лантана контролируется смешаннодиффузионным механизмом, так как константы скорости внешне- (R) и внутридиффузионного (B) процессов примерно одного порядка. Характер зависимости степени заполнения фазы цеолита F от $\tau^{1/2}$ (τ – время, с), начальные участки которых линейны вплоть до высоких значений F (рис. 3), свидетельствует о значительном вкладе внутридиффузионного ме-

ханизма ($F = Q_{\tau}/Q$, где Q_{τ} – сорбция из растворов за время τ , Q – равновесная сорбция).

Отмечается возрастание скорости сорбции лантана из разбавленного раствора на зернах раз-

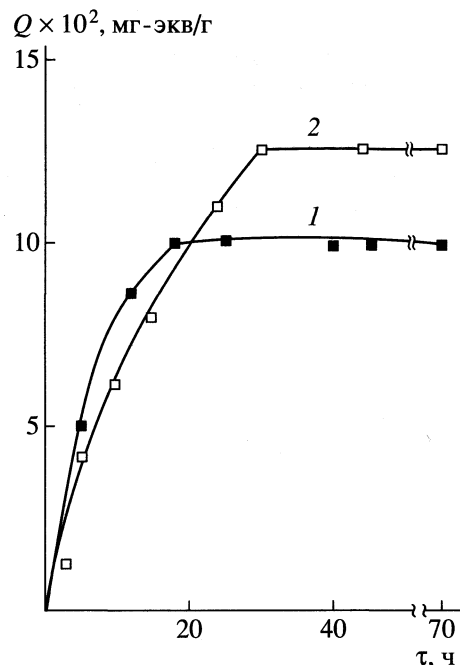


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции лантана из 0.001 (1), 0.005 н. (2) раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ клиноптилолитовым туфом. Остальные обозначения см. рис. 1.

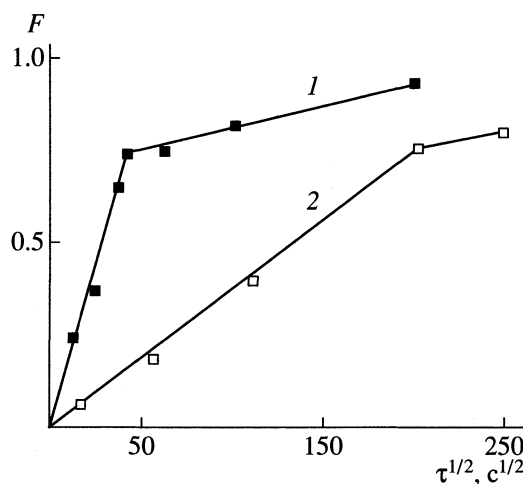


Рис. 3. Зависимости $F\text{--}\tau^{1/2}$ для сорбции лантана из раствора $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ клиноптилолитовым туфом. Обозначения см. рис. 1.

мером 0.25–0.5 мм по внешнедиффузионному механизму dQ/dt , а также увеличение равновесного коэффициента распределения K . Ускорение процесса связано с увеличением степени дисперсности зерен туфа. Значения эффективного коэффициента диффузии D согласуются со значениями, полученными в [1]. Относительно высокие значения D по сравнению с данными, полученными для одно- двухвалентных металлов [5], объясняются принципом Гельфериха [10], согласно которому при обмене смеси ионов более подвижные замедляются, а менее подвижные ускоряются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кожевникова Н. М., Абашеева Н. Е., Зонхоева Э. Л. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1999. № 7. С. 675.
2. Коган Б. И. *Экономические очерки по редким землям*. М.: Изд-во АН СССР, 1961, 487 с.
3. Верховая О. А., Сорока В. Р. // *Успехи современной биологии*. 1980. Т. 90. № 3. С. 365.
4. Белицкий И. А., Дробот И. В., Валуева Г. П. и др. *Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2*. Новосибирск, 1979. 80 с.
5. Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. *Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов*. М.: Наука, 1988. 128 с.
6. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. *Аналитическая химия РЗЭ и иттрия*. М.: Наука, 1966. 380 с.
7. Комиссарова Л. Н., Пушкина Г. Я., Шацкий В. М. и др. *Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы*. (Химия редких элементов). М.: Наука, 1986. 366 с.
8. Кокотов Ю. А., Золотарев П. П., Елькин Г. Э. *Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы*. Л.: Химия, 1986. 280 с.
9. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А. и др. *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов*. Киев: Наук. думка, 1966. 494 с.
10. Гельферих Ф. *Иониты*. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.183:543.422

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР
КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТРИХЛОРСИЛАНОМ**

© 2001 г. В. И. Лыгин, К. П. Пащенко

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

Поступила в редакцию 20.02.2001 г.

Показано, что строение моно- и бидентатных соединений, образующихся при реакции трихлорсилана с силанольными группами, определяется микроструктурой поверхности кремнеземов (типом силанольных групп и расстоянием между ними) и релаксацией кремнекислородной матрицы.

Разработка методов синтеза структурно организованных поверхностных наносистем и слоев путем реакций химического модифицирования требует знания свойств и структуры модифицируемой поверхности. Наиболее полная информация о строении поверхности кремнеземов получена к настоящему времени методами колебательной [1], ЯМР-спектроскопии [2] и количественного химического анализа поверхностных структур [2, 3].

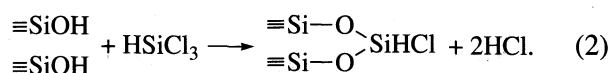
Этими методами установлено, что на поверхности кремнеземов существуют свободные и связанные водородной связью терминальные, геминальные и вицинальные силанольные группы. Дегидроксилирование поверхности приводит к появлению силоксановых мостиков различной напряженности [4]. Термическое дегидроксилирование и хемосорбция микромолярных количеств молекул воды позволяют регулировать число и свойства поверхностных силанольных и силоксановых групп [5]. Однако часто данные этих методов характеризуют строение поверхности при избранных режимах предварительной обработки (в вакууме, при высоких температурах) и не отражают всех особенностей строения исходной модифицируемой поверхности. Более общий метод исследования многообразных форм поверхностных структур – квантово-химический анализ их молекулярных моделей. Рассчитываемые модели обычно постулируются на основе данных экспериментальных (в основном спектральных) методов. Квантово-химическое моделирование поверхностных структур, основанное на широком использовании компьютерных технологий, рассматривается в настоящее время как перспективное направление исследования поверхности [4, 6].

Одним из наиболее распространенных способов изменения свойств поверхности кремнеземов является модифицирование их хлорсиланами. Реакция трихлорсилана с кремнеземом позволяет получать соединения для последующей прививки к поверхности различных органических и неорганических радикалов и применяется для анализа кон-

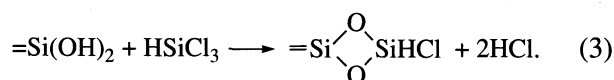
центрации поверхностных силанольных групп [2]. Взаимодействие трихлорсилана с поверхностными силанольными группами может происходить или монофункционально



или бифункционально



Реакция с поверхностными геминальными группами происходит в соответствии со схемой

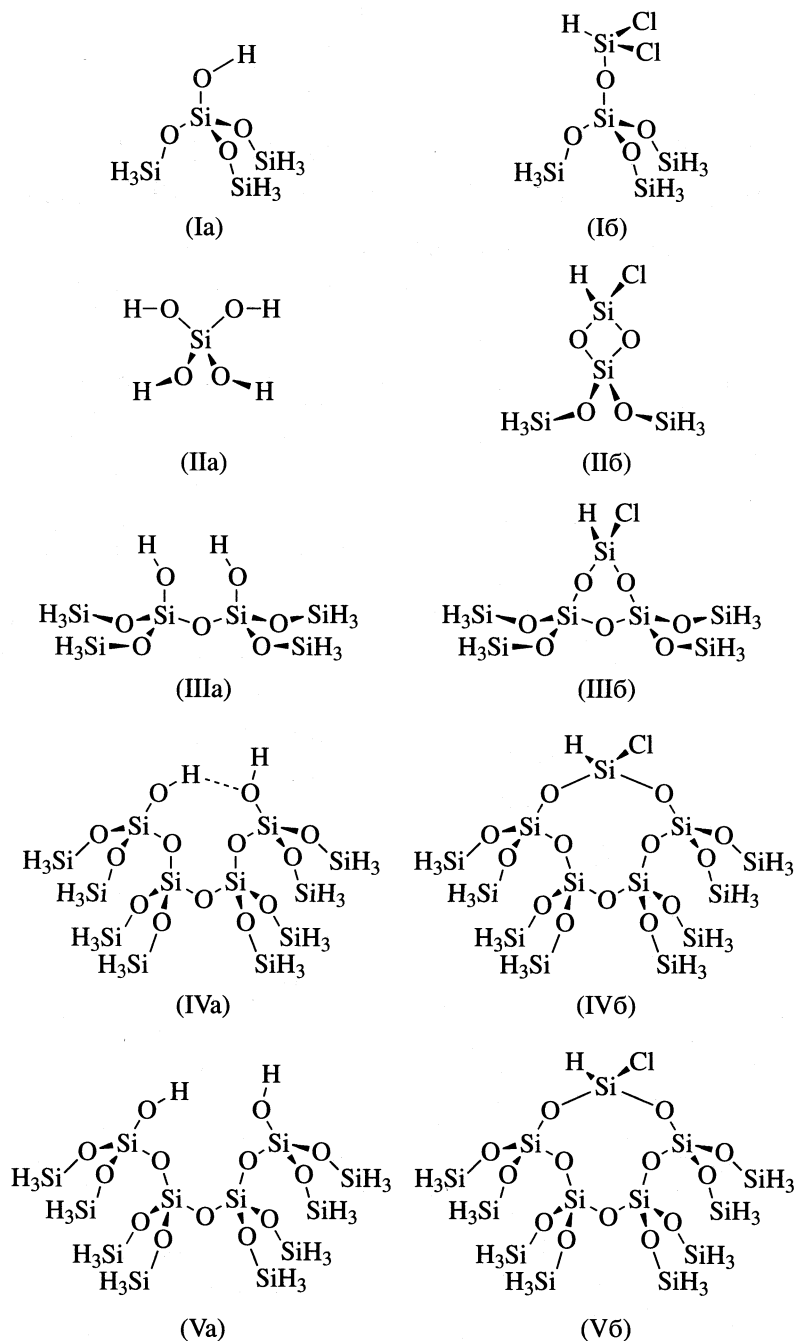


Поверхностные силанольные группы удалены друг от друга на различные расстояния, некоторые из них образуют водородные связи [1, 4]. Вследствие этого в настоящее время отсутствуют достаточно четкие экспериментальные доказательства преимущественного прохождения реакции по одной из схем (1)–(3). Информация об образовании на поверхности структур, соответствующих этим схемам реакций, может быть получена путем квантово-химического анализа их моделей.

В настоящей работе этим методом проведено исследование структур, образующихся при реакции HSiCl_3 с поверхностью кремнеземов. Квантово-химический анализ строения поверхности исходных кремнеземов проведен нами в [4].

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Наибольшее распространение в исследовании поверхности в настоящее время получил кластерный подход [7]. При таком подходе рассчитываются молекулярные модели, состоящие из кластера твердого тела, включающего ограниченное количество структурных единиц объема и поверхностного соединения. В структуре кластера твердого тела учитываются стехиометрия и состав объема. Состав и строение поверхностного



Модели кластеров терминальной (Ia), геминальной (IIa), вицинальной (IIIa), двух связанных водородной связью (IVa) и двух свободных (Va) силинольных групп кремнезема и модели соответствующих поверхностных соединений (Iб, IIб, IIIб, IVб, Vб), образующихся при реакции трихлорсилана с силинольными группами. Граничные группы $-\text{SiH}_3$ жестко фиксируются в кремнекислородной матрице.

соединения в рассчитываемой модели постулируется обычно на основании данных количественного химического анализа и методов ИК- и ЯМР-спектроскопии [1, 2]. В соответствии со схемами (1) и (3) реакции трихлорсилана с одиночными силинольными группами рассчитывалась модель Iб из пяти тетраэдров кремния, включающая кластер терминальной OH-группы Ia, и модель IIб из

четырёх тетраэдров кремния, включающая кластер геминальной группы IIa. В случае реакции с двумя силинольными группами (схема (2)) модель IIIб из семи тетраэдров кремния включала кластер вицинальных OH-групп IIIa. Рассчитывались также модели IVб и Vб продуктов реакции трихлорсилана с двумя связанными водородной связью (кластер IVa) и с двумя свободными (кластер Va)

силанольными группами, включающие 13 тетраэдров кремния. Такой набор моделей рассчитываемых кластеров наиболее полно передает особенности микроструктуры поверхности кремнезема как пирогенного происхождения (аэросилы, в основном кластеры I–III), так и силикагелей (кластеры I–V).

Граничные связи кластеров замыкались на группировки $-\text{SiH}_3$ ($R_{\text{Si-H}} = 1.44 \text{ \AA}$, $\angle\text{HSiH} = 109.5^\circ$), взаимное расположение и геометрия которых жестко фиксировались (как для моделей кластеров начальных структур, так и для моделей продуктов реакций). Благодаря этому передавался эффект встроенности кластеров в структуру объема кремнезема. Остальные внутренние координаты (длины связей, валентные и торсионные углы) всех моделей полностью оптимизировались. Поскольку релаксация структуры кремнезема происходит в основном в пределах трех звеньев кремнекислородного каркаса [4, 6], то можно надеяться, что применяемое приближение достаточно удовлетворительно передает энергетические и структурные характеристики рассчитываемых моделей.

Расчет моделей производился с помощью полуэмпирического метода MNDO. Структуры с водородной связью рассчитывались методом MNDO/M [8]. Применение полуэмпирических методов обусловлено в основном большим размером рассчитываемых моделей. Модели поверхностных структур меньшего размера модифицированной HSiCl_3 поверхности кремнезема, включающие один и два кластера типа Ia, рассчитывались в [9] неэмпирическим методом.

Об устойчивости образующихся при реакции поверхностных соединений судили по разности рассчитываемых полных энергий конечных и исходных структур (ΔE). При этом проводился анализ не столько абсолютных значений получаемых энергетических и структурных параметров, сколько их относительных изменений в ряду родственных структур.

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Расчет показывает, что в случае реакции единичных терминальных OH-групп (модель Ia) с молекулой HSiCl_3 и образования монодентатной структуры (модель Ib) значение $\Delta E = -68.2 \text{ кДж/моль}$. Реакция с геминальными группами OH (модель IIa) с образованием поверхностной структуры (модель IIб), напротив, требует затраты энергии ($\Delta E = 115.2 \text{ кДж/моль}$). В случае модели Ib длина связи Si–O (R_1) в силановом фрагменте составляет 1.58 \AA , а длина другой связи Si–O в соответствующем силоксановом мостике (R_2) составляет 1.63 \AA . Для структуры IIб параметры другие и $R_1 = 1.66 \text{ \AA}$,

$R_2 = 1.70 \text{ \AA}$. Следовательно, предпочтительным является протекание реакции по одной из OH-групп геминальной структуры.

В случае реакции молекул HSiCl_3 с двумя вицинальными силанольными группами (модель IIIa) рассчитывались бидентатные структуры (модель IIIб) с различным расстоянием между атомами кислорода силанольных групп исходного кластера (R_3). Различные величины R_3 задавались путем изменения положения и жесткой фиксации граничных групп $-\text{SiH}_3$ в структуре кремнекислородной матрицы при оптимизации исходных (модели IIIa) и конечных структур (модели IIIб). Установлено, что для расстояний между силанольными группами $3.05, 3.66, 4.15$ и 4.65 \AA рассчитанные величины ΔE составляют соответственно $-81.2, -59.7, -41.9$ и 13.9 кДж/моль . Полученные результаты указывают на возможность образования поверхностных структур с различной стабильностью вплоть до расстояния между OH-группами вицинальной структуры (модель IIIa), равного 4.5 \AA . В то же время во многих работах [2] принимается, что реакция проходит только при удаленности силанольных групп друг от друга, соответствующей расстоянию между атомами хлора в молекуле HSiCl_3 , составляющему 3.3 \AA . Для моделей этих структур рассчитанные геометрические параметры изменяются не столь значительно: $R_1 = 1.62\text{--}1.63 \text{ \AA}$, $R_2 = 1.65\text{--}1.66 \text{ \AA}$, а в тетраэдре силанового фрагмента поверхностных структур угол OSiO – в интервале $95.1\text{--}98.0^\circ$. Приведенные результаты можно объяснить изменением напряженности рассматриваемых бидентатных поверхностных соединений (модели IIIб) вследствие релаксации структуры окружающей эти соединения кремнекислородной матрицы в основном за счет не требующего больших энергий изменения угла SiOSi [4, 10]. Существенная роль релаксации структуры в изменении напряженности и свойств силоксановых поверхностных мостиков при термическом дегидроксилировании установлена в [4, 10].

Для модели IV с водородной связью между OH-группами и расстоянием между ними 2.96 \AA величина $\Delta E = -79.1 \text{ кДж/моль}$, а для модели V без водородной связи между OH-группами ($R_3 = 3.36 \text{ \AA}$) получено $\Delta E = -113.9 \text{ кДж/моль}$. Таким образом, в отсутствие водородной связи между OH-группами наблюдаются существенно большие значения энергетических характеристик по сравнению с моделью IIIб при сравнимых значениях R_3 . Естественным представляется объяснение этого факта большими в случае модели Vб возможностями для подстройки структуры кремнезема по сравнению с кластером вицинальных силанольных групп (модель IIIб), в котором два соседних кремнекислородных тетраэдра связаны друг с другом силок-

сановым мостиком. Для модели Vб значения $R_1 = 1.61 \text{ \AA}$, $R_2 = 1.63 \text{ \AA}$, а в тетраэдре поверхностной структуры угол OSiO равен 108.9 град. Таким образом, для модели Vб, в отличие от других рассматриваемых структур, угол OSiO практически равен тетраэдрическому, т.е. действительно реализуется неискаженная структура.

Благодаря этому же эффекту сравнительной легкости подстройки кремнеземной матрицы, в кластере IVa между силанольными группами реализуется достаточно сильная водородная связь (34.8 кДж/моль). В то же время в кластере IIIa при расстоянии между силанольными группами 3.05 \AA образуется водородная связь с энергией 17.5 кДж/моль. С увеличением расстояния между OH-группами энергия водородной связи быстро падает до нуля. Для сравнения укажем, что рассчитанная методом MNDO/M энергия водородной связи двух молекул воды составляет 22.2 кДж/моль, а рассчитанная неэмпирическим методом 24 кДж/моль [11]. В целом следует отметить, что образование водородной связи между поверхностными силанольными группами не оказывает существенного влияния на энергетику образования поверхностных соединений.

Таким образом, для реакции с HSiCl_3 решающее значение имеет микроструктура поверхности кремнезема, обеспечивающая возможность наи-

более благоприятных для реакции ориентации и расстояния между силанольными группами, а также релаксация кремнекислородной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
2. Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevir, 1995. 486 p.
3. Малыгин А.А. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 10. С. 1585.
4. Лыгин В.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1735.
5. Лыгин В.И. // Журн. общ. химии. В печати.
6. Лыгин В.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1351.
7. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 286 с.
8. Близнюк А.А., Войтюк А.А. // Журн. структур. химии. 1988. Т. 29. № 2. С. 31.
9. Tripp C.P., Kazmaier P., Hair M.R. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 6404.
10. Lygin V.I., Chertichina O.I. // Colloids and Surfaces. 1992. V. 63. P. 93.
11. Домрачева Т.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2000.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 546.763

**ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРАМИ
ПЕРОВСКИТА $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ И БРАУНМИЛЛЕРИТА $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Co}_2\text{O}_5$**

© 2001 г. Л. А. Резницкий

Московский государственный университет, Химический факультет

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

Энтальпии образования La,Sr-кобальтитов вычислены приближенными методами расчета с учетом энтальпий изменения координации катионов и толерантного фактора соединений со структурой перовскита. Отмечено, что энтальпийная стабилизация соединений в значительной мере определяется отрицательными значениями энтальпий изменения координации катионов La и Sr при образовании соединений со структурами перовскита и браунмиллерита.

Соединения $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ являются перспективными материалами электронной техники. Они обладают ценным комплексом электрических и магнитных свойств (смешанная проводимость, ферромагнетизм, гигантское магнитосопротивление при низких температурах). С химической точки зрения La–Sr-кобальтиты представляют интерес как соединения, содержащие кобальт в высоких степенях окисления Co^{3+} и Co^{4+} в различных спиновых состояниях в зависимости от степени гетеровалентного замещения лантана на стронций. Способы синтеза, кристаллическая структура, электрические и магнитные свойства соединений в интервале составов $0 \leq x \leq 1$ были рассмотрены и обобщены в [1, 2]. Однако в литературе отсутствуют публикации экспериментальных или расчетных данных по энтальпиям образования этих соединений, позволяющие судить об их термодинамической устойчивости по отношению к простым оксидам. Целью публикации является вычисление энтальпий образования ΔH^{ox} соединений из простых оксидов с учетом их кристаллической структуры.

Соединение LaCoO_3 имеет структуру типа перовскита с ромбоэдрической элементарной ячейкой. Составы $0 \leq x \leq 0.20$ являются диэлектриками при комнатной температуре и претерпевают переход в металлическое состояние выше 1000 К [2].

Составы с $0.25 \leq x \leq 0.7$ со структурой перовскита характеризуются металлическим типом проводимости в интервале 300–1400 К [2], а составы с $x > 0.7$ при обычных условиях синтеза из оксидов и SrCO_3 имеют структуру типа браунмиллерита $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и окисление их в растворе NaBrO приводит к соединениям со структурой кубического перовскита и переходом Co в четырехвалентное состояние в конечном члене ряда твердых растворов SrCoO_3 [1].

Вычисление ΔH^{ox} (кДж/моль) приводится с использованием ранее установленных зависимос-

тей $\Delta H^{\text{ox}} = f(\Sigma\delta H)$ и $\Delta H^{\text{ox}} = f(t)$, где $\Sigma\delta H$ – сумма энтальпий изменения координации катионов при образовании сложных оксидов из простых, а t – толерантный фактор соединений со структурой перовскита. Уравнения $\Delta H^{\text{ox}} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H$ и $\Delta H^{\text{ox}} = 2[-60 + 500(1 - t)]$ для перовскитов, $\Delta H^{\text{ox}} = 46.6 + 1.47\Sigma\delta H$ для соединений со структурой браунмиллерита приведены в [3]. В структуре перовскита крупные ионы лантана и стронция находятся в кубоктаэдре с координационным числом (к.ч.) = 12, ионы кобальта в октаэдрах CoO_6 . В структуре браунмиллерита к.ч. лантана и стронция = 8, к.ч. кобальта 4 и 6 – тетраэдрическое и октаэдрическое окружение ионами кислорода. Энтальпии изменения к.ч. La^{3+} , Sr^{2+} и Co^{2+} приведены в [3] и (табл. 1), однако, $\delta H(\text{Co}^{3+}\text{O}_6 \rightarrow \text{Co}^{3+}\text{O}_4)$ неизвестна. Можно предположить, что вследствие близости химических свойств железа и кобальта $\delta H(\text{Co}^{3+}\text{O}_{6(\text{Co}_2\text{O}_3)} \rightarrow \text{Co}^{3+}\text{O}_4) \approx \delta H(\text{Fe}^{3+}\text{O}_6 \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{O}_4) = 22.2$ кДж/моль [3]. Эта оценка использована для вычисления ΔH^{ox} соединений с $x = 0.8$ и 0.9 со структурой браунмиллерита.

Расчеты t -фактора для составов $0.5 \leq x \leq 0.7$ в области перовскитоподобных твердых растворов и $0.5 \leq x \leq 0.9$ “после окисления” NaBrO по межатомным расстояниям $D(\text{Co}-\text{O})$ и $D(\text{La}/\text{Sr}-\text{O})$ приводят к $t = 1.000$ [1]. Гипотетический оксид четырехвалентного кобальта CoO_2 , вероятно, имеет

Таблица 1. Энтальпии изменения к.ч. катионов δH , кДж/моль

Катион	к.ч.	$-\delta H$
La^{3+}	7 \rightarrow 8	31
	7 \rightarrow 12	33
Sr^{2+}	6 \rightarrow 8	80
	6 \rightarrow 12	110

Таблица 2. Энтальпии образования кобальтитов со структурами перовскита и браунмиллерита из оксидов (ΔH^{ox} , кДж/моль; $\Sigma \delta H$, кДж)

Состав	$-\Sigma \delta H$	$-\Delta H^{ox}(\delta H)$	t	$-\Delta H^{ox}(t)$	$-\Delta H_{cp}$
SrCoO ₃	110	124	1.001	121	122 ± 2
La _{0,1} Sr _{0,9} CoO _{3-δ}	102	117	1.000	120	118 ± 1
La _{0,1} Sr _{0,9} CoO _{2,5}	63.7	70.3*			
La _{0,2} Sr _{0,8} CoO _{3-δ}	94.6	110.8	1.000	120	115 ± 5
La _{0,2} Sr _{0,8} CoO _{2,5}	58.4	62.5*			
La _{0,3} Sr _{0,7} CoO _{3-δ}	86.9	104.3	1.000	120	112 ± 8
La _{0,4} Sr _{0,6} CoO _{3-δ}	79.2	97.8	1.000	120	109 ± 11
La _{0,5} Sr _{0,5} CoO _{3-δ}	71.5	91.4	1.000	120	106 ± 14
LaCoO ₃	33	59	0.966	86	73 ± 13

* Энтальпии образования приведены на 0.5 моля соединения со структурой браунмиллерита (на 2 моля металла).

структуру типа рутила TiO₂ подобно другим четырехвалентным оксидам 3d-металлов VO₂, MnO₂, FeO₂, в которой к.ч. (M) = 6 – октаэдр, что не противоречит правилам Магнуса. Поэтому координационное число кобальта при образовании соединений, содержащих Co³⁺/Co⁴⁺, не меняется и необходимо учитывать лишь энтальпию изменения координации лантана и стронция. В табл. 2 приведены вычисленные ΔH^{ox} соединений.

Согласно [1], по данным йодометрического титрования, содержание Co⁴⁺ увеличивается с увеличением x для $x = 0.8$ и 0.9 (составы со структурой браунмиллерита). Однако Co–K-спектры края поглощения указывают на отсутствие изменения формальной степени окисления Co, что объясняется равновесием $Co^{IV} + O^{2-} \longleftrightarrow Co^{III} + O^{\cdot}$, где римскими цифрами обозначено низкоспиновое состояние кобальта. Поэтому в расчете ΔH^{ox} принято во внимание трехвалентное состояние Co для всех составов, кроме SrCoO₃.

Очевидно, что энтальпийная стабилизация кобальтитов по отношению к простым оксидам в значительной степени определяется отрицательными значениями δH (La, Sr). Оба способа расчета соединений со структурой типа перовскита приводят к результатам, удовлетворительно согласующимся друг с другом. Энтальпии образования соединений со структурой типа браунмиллерита в расчете на 2 моля металла сдвинуты к менее отрицательным значениям по сравнению с аналогами со структурой перовскита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sunstrom J.E., Ramanujachary K.V., Greenblat M. // J. Sol. State Chem. 1998. V. 139. N 2. P. 388.
2. Mineshige A., Kobune M., Fujii S. et al. // Ibid. 1999. V. 142. N 2. P. 374.
3. Резницкий Л.А. // Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.

Сдано в набор 23.05.2001 г.

Подписано к печати 17.09.2001 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 10.1 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 413 экз.

Зак. 2616

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

Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы