ISSN 0044-4537

Том 77, Номер 2

Февраль 2003



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru

“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 77 № 2 2003 Февраль

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.В. Громов (*заместитель главного редактора*), В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.А. Лопаткин, В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*), Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

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)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
e-mail: belenkina@mtu-net.ru

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

© Российская академия наук, 2003 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 77, номер 2, 2003

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз, образующихся в системах $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sr, Sm, Gd, Ce)

Е. А. Филонова, Е. А. Кузьмина, А. Н. Петров 199

Термодинамика конформационных изменений молекул 3β-*н*-алканоилоксихолестенов-5 при фазовом переходе холестерик–изотропная жидкость

С. А. Сырбу, Р. Ю. Голованов, В. И. Клопов, Г. Г. Майдаченко 206

Термодинамические свойства уранобората калия

Н. В. Карякин, Н. Г. Чернуков, А. В. Князев, О. В. Кортикова, В. О. Хомякова, Г. Н. Чернуков 211

Термодинамические характеристики расплава Fe–Si–B

А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева 215

Расчет структурных и термодинамических характеристик диоксида углерода методом интегральных уравнений

С. В. Кештова, С. К. Талицких, П. Г. Халатур, А. Р. Хохлов 225

Термодинамические свойства и кинетические характеристики термолиза некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов

В. Н. Дибривный, Г. В. Мельник, В. В. Кочубей, Н. А. Бутылина, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко, Е. А. Дикусар 232

Давление пара и химические потенциалы в бивариантных системах жидкость–пар

Б. И. Горовиц, А. М. Тойкка 239

Энтальпии изменения координационного числа иона висмута в кислородном окружении

Л. А. Резницкий 243

Вычисление энтальпий образования слоистых перовскитоподобных сегнетоэлектриков $A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m+3}$ из простых оксидов

С. Е. Филиппова, Л. А. Резницкий 246

Когерентная фазовая диаграмма пятерных систем на основе соединений A^3B^5

Э. Р. Рубцов, В. В. Кузнецов, В. И. Ратушный, Е. А. Когновицкая 250

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Сопряженное окисление CO и восстановление NO на Pd- и Pt-содержащих алюмосиликатных катализаторах

Ю. А. Александров, И. А. Ворожейкин, К. Е. Ивановская, Д. Г. Иванов 255

Метод дифференциальных уравнений дробного порядка в описании кинетики сорбции

Р. П. Мейланов, Д. А. Свешникова, О. М. Шабанов 260

Влияние плотности сверхкритической воды на константу скорости дегидратации изопропилового спирта

В. И. Аникеев, А. Ермакова 265

Кинетика обратимого (2+4)-циклоприсоединения метилакрилата к фурану при 343.7 K

В. М. Жулин, И. П. Седишев 269

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамика растворения спиртов в мезоморфных фазах *п-н*-октилоксициннамоилокси-*п'*-цианоазобензола
С. В. Блохина, А. В. Шарапова, М. В. Ольхович, А. Н. Тростин 274

Сольватация додекафенилпорфина в органических растворителях
М. Б. Березин, Н. А. Павлычева, А. С. Семейкин, П. А. Шатунов, Е. Н. Мисько, А. И. Вьюгин 278

Влияние внешних тяжелых атомов на люминесцентные свойства пирена в индивидуальных и смешанных мицеллах Тритона X-100 и додецилсульфата натрия
И. Ю. Горячева, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков 281

Описание концентрационных зависимостей термодинамических свойств водных растворов солей гуанидиния
А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский, Е. О. Хомченко 285

Извлечение и концентрирование гидрофильных поверхностно-активных веществ обратными мицеллами
А. И. Булавченко, Т. Л. Попова, В. Г. Торгов 291

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Отклонение реакционного потока от седловой точки в процессах быстрого переноса электрона
А. И. Иванов, А. А. Майгуров 297

Оценка энтропии алканов с учетом конформационного состава
Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков 303

Структура молекул и протонированных форм комплексов алюминия(III) с нитро- и галогеннитрозамещенными фталоцианинами
С. В. Зайцева, С. А. Зданович, Т. Н. Соколова, Т. Н. Ломова 310

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

ИК-спектроскопия поверхностных алкилароматических соединений на цеолите НЦВМ и его смесях С γ-Al_2O_3
И. Н. Слепнева, К. П. Жданова, Л. Е. Латышева, Ф. К. Шмидт 317

Адсорбция поли(1-винил-2-пирролидона) на поверхности высокодисперсного аморфного кремнезема
Л. А. Белякова, А. М. Варварин, Д. Ю. Ляшенко, Н. В. Роик 324

Оценка гидрофобности новых потенциальных фосфорорганических пестицидов по их индексам удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ
И. Г. Зенкевич, О. К. Остроухова, О. С. Юзихин, А. Э. Шипов, В. И. Долженко 329

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Метод оценки высоты хроматографической колонки, эквивалентной ступени разделения в каскаде Крэга
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 336

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Особенности донорно-акцепторного взаимодействия цинка(II) с молекулярным кислородом в водных растворах $NaClO_4$ и $NaNO_3$
П. М. Зайцев, А. А. Ревина, Д. М. Федулов 339

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Особенности дезактивации фотовозбужденных состояний молекул трипафлавина и полициклических ароматических углеводородов в водно-мицеллярных растворах при добавлении ко-ПАВ
Г. В. Мельников, С. Н. Штыков, Е. Е. Заев, Л. С. Штыкова 345

Численное моделирование динамики *цис-транс*-фотоизомеризации ретиналя
В. В. Еремин, Ю. Ю. Пахомова, И. И. Юрков, Н. Е. Кузьменко 349

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетика инактивации каталазы в растворах низко- и высокочастотным ультразвуком
М. В. Потапович, И. Э. Адзерихо, А. Н. Еремин, Д. И. Метелица 355

Комплексообразование γ-L-глутамилгистамина с ионами Zn(II) и молекулярным кислородом в водных растворах $NaClO_4$ и $Zn(NO_3)_2$
А. А. Ревина, П. М. Зайцев, Д. М. Федулов, Г. А. Желтухина, В. Е. Небольсин, Н. К. Зайцев 364

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Масс-спектральное изучение сублимации синтетического кальциевого алюмосиликата, содержащего SrO или $SrCl_2$
А. Д. Червонный, Н. А. Червонная 371

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамическое исследование аминокислотных комплексов меди(II) и железа(II) с использованием халькогенидных электродов
Ш. К. Амерханова, Д. С. Серикпаева 376

Термодинамические характеристики активации вязкого течения водных растворов иодидов щелочных металлов
И. А. Ренский, А. А. Рудницкая, Ю. Я. Фиалков 379

Механизм выделения кислорода на пассивном металле
Ю. А. Попов, С. А. Степных, М. А. Саломасова 382

Contents

Vol. 77, No. 2, 2003

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

Phase Equilibria and the Crystal Structure of Phases Formed in the $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sr, Sm, Gd, Ce) Systems

E. A. Filonova, E. A. Kuz'mina, and A. N. Petrov 199

The Thermodynamic Characteristics of Conformational Changes in 3β-*n*-Alkanoyloxycholestenes-5 Caused by the Cholesteric Phase–Isotropic Liquid Transition

S. A. Syrbu, R. Yu. Golovanov, V. I. Klopov, and G. G. Maidachenko 206

The Thermodynamic Properties of Potassium Uranoborate

N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, O. V. Kortikova, V. O. Khomyakova, and G. N. Chernorukov 211

The Thermodynamic Characteristics of Fe–Si–B Melts

A. I. Zaitsev and N. E. Zaitseva 215

Calculations of the Structural and Thermodynamic Characteristics of Carbon Dioxide by the Method of Integral Equations

S. V. Keshtova, S. K. Talitskikh, P. G. Khalatur, and A. R. Khokhlov 225

The Thermodynamic Properties and Kinetic Characteristics of Thermolysis of Some Acetylene Silicon-Containing Peroxides

V. N. Dibrivnyi, G. V. Mel'nik, V. V. Kochubei, N. A. Butylina, Yu. Ya. Van-Chin-Syan, A. P. Yuvchenko, and E. A. Dikusar 232

Vapor Pressure and Chemical Potentials in Bivariant Liquid–Vapor Systems

B. I. Gorovits and A. M. Toikka 239

The Enthalpies of Changes in the Coordination Number of Bismuth in Oxygen Environment

L. A. Reznitskii 243

Calculations of the Enthalpies of Formation of Layered Perovskite-Like Ferroelectrics $A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m+3}$ from Simple Oxides

S. E. Filippova and L. A. Reznitskii 246

Coherent Phase Diagrams of Quinary Systems Based on A^3B^5 Compounds

E. R. Rubtsov, V. V. Kuznetsov, V. I. Ratushnyi, and E. A. Kognovitskaya 250

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Conjugated Oxidation of CO and Reduction of NO on Pd- and Pt-Containing Aluminosilicate Catalysts

Yu. A. Aleksandrov, I. A. Vorozheikin, K. E. Ivanovskaya, and D. G. Ivanov 255

The Method of Differential Equations of Fractional Order for Describing the Kinetics of Sorption

R. P. Meilanov, D. A. Sveshnikova, and O. M. Shabanov 260

The Influence of the Density of Supercritical Water on the Rate Constant for the Dehydration of Isopropanol

V. I. Anikeev and A. Ermakova 265

The Kinetics of Reversible (2+4)-Cycloaddition of Methyl Acrylate to Furan at 343.7 K

V. M. Zhulin and I. P. Sedishev 269

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Thermodynamics of Alcohol Dissolution in the Mesomorphous Phases of *p-n*-Octyloxycinnamoyloxy-*p'*-Cyanoazobenzene
S. V. Blokhina, A. V. Sharapova, M. V. Ol'khovich, and A. N. Trostin 274

Solvation of Dodecaphenylporphine in Organic Solvents
M. B. Berezin, N. A. Pavlycheva, A. S. Semeikin, P. A. Shatunov, E. N. Mis'ko, and A. I. V'yugin 278

The Influence of External Heavy Atoms on the Luminescent Properties of Pyrene in Pure and Mixed Triton X-100 and Sodium Dodecyl Sulfate Micelles
I. Yu. Goryacheva, G. V. Mel'nikov, and S. N. Shtykov 281

A Description of the Concentration Dependences of the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Guanidinium Salts
A. M. Rudakov, V. V. Sergievskii, and E. O. Khomchenko 285

Extraction and Concentration of Hydrophilic Surfactants with Reverse Micelles
A. I. Bulavchenko, T. L. Popova, and V. G. Torgov 291

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Reaction Flow Deviation from the Saddle Point in Fast Electron Transfer Processes
A. I. Ivanov and A. A. Maigurov 297

Estimation of the Entropies of Alkanes Taking into Account Their Conformational Compositions
D. V. Sokolov, D. Yu. Nilov, and V. M. Smolyakov 303

The Structure of Molecules and Protonated Forms of Aluminum(III) Complexes with Nitro- and Halonitrophthalocyanines
S. V. Zaitseva, S. A. Zdanovich, T. N. Sokolova, and T. N. Lomova 310

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

IR Spectroscopy of Surface Compounds of Alkylarenes on NTsVM Zeolite and Its Mixtures with γ-Al_2O_3
I. N. Slepneva, K. P. Zhdanova, L. E. Latysheva, and F. K. Shmidt 317

Adsorption of Poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) on the Surface of Highly Disperse Amorphous Silica
L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, D. Yu. Lyashenko, and N. V. Roik 324

Estimation of the Hydrophobicity of New Potential Organophosphorus Pesticides from Their Retention Indices in Reversed-Phase HPLC
I. G. Zenkevich, O. K. Ostroukhova, O. S. Yuzikhin, A. E. Shipov, and V. I. Dolzhenko 329

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

A Method for Estimating the Height of a Chromatography Column Equivalent to a Separation Step in Craig's Cascade
V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov 336

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Donor–Acceptor Interaction of Zinc(II) with Molecular Oxygen in Aqueous Solutions of $NaClO_4$ and $NaNO_3$
P. M. Zaitsev, A. A. Revina, and D. M. Fedulov 339

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Peculiarities of Deactivation of Photoexcited States of Trypaflavine and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules in Aqueous Micellar Solutions Containing Cosurfactants
G. V. Mel'nikov, S. N. Shtykov, E. E. Zaev, and L. S. Shtykova 345

Numerical Modeling of the Dynamics of *cis-trans*-Isomerization of Retinal
V. V. Eremin, Yu. Yu. Pakhomova, I. I. Yurkov, and N. E. Kuz'menko 349

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Kinetics of Inactivation of Catalase in Solutions under High- and Low-Frequency Ultrasound
M. V. Potapovich, I. E. Adzerikho, A. N. Eremin, and D. I. Metelitsa 355

Complexation between γ-L-Glutamylhistamine, Zn(II) Ions, and Molecular Oxygen in Aqueous Solutions of $NaClO_4$ and $Zn(NO_3)_2$
A. A. Revina, P. M. Zaitsev, D. M. Fedulov, G. A. Zheltukhina, V. E. Nebol'sin, and N. K. Zaitsev 364

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

A Mass Spectroscopic Study of the Sublimation of Synthetic Calcium Aluminosilicate Containing SrO or $SrCl_2$
A. D. Chervonnyi and N. A. Chervonnaya 371

SHORT COMMUNICATIONS

A Thermodynamic Study of Copper(II) and Iron(II) Complexes with Amino Acids Using Chalcogenide Electrodes
Sh. K. Amerkhanova and D. S. Serikpaeva 376

Thermodynamic Characteristics of Viscous Flow Activation in Aqueous Solutions of Alkali Metal Iodides
I. A. Renskii, A. A. Rudnitskaya, and Yu. Ya. Fialkov 379

Mechanism of Oxygen Release on a Passive Metal
Yu. A. Popov, S. A. Stepnykh, and M. A. Salomasova 382

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 199–205

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12.012:546.654'73'711'21

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sr, Sm, Gd, Ce)

© 2003 г. Е. А. Филонова, Е. А. Кузьмина, А. Н. Петров

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 16.10.2001 г..

Изучены фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз переменного состава, образующихся в системах $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$, $Nd_{1-x}Sm_xMnO_3$, $Nd_{1-x}Gd_xMnO_3$ и $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$ ($0.0 \le x \le 1.0$) на воздухе при температуре 1100°C. Установлено образование ряда твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ с орторомбической структурой в интервале составов $0.0 \le x < 0.4$. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sm, Gd) с орторомбической структурой во всем интервале составов $0.0 \le x \le 1.0$. Показано, что замещение неодима на церий в $LnMnO_{3+\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Gd), $Nd_{0.97}Mn_{0.95}O_{3+\delta}$, $Nd_{0.95}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$ и $NdMn_{1-y}Cu_yO_3$ затруднено.

Уникальность физико-химических свойств незамещенных и замещенных манганитов на основе РЗЭ ($LnMnO_3$) объясняет не ослабевающий на протяжении многих лет интерес к этим объектам. Необычно широкий интервал варьирования электрических, магнитных и каталитических свойств подобных соединений обусловлен способностью ионов марганца частично изменять свою степень окисления, что определяется условиями изо- и гетеровалентного допирования и внешними термодинамическими условиями.

Настоящая работа является продолжением исследований фазовых равновесий и кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся при изо- и гетеровалентном замещении А-позиции в перовскитоподобных манганитах РЗЭ, в частности $Nd_{1-x}M_xMnO_3$. Ранее [1] нами была изучена кристаллическая структура смешанных манганитов $Nd_{1-x}M_xMnO_3$, содержащих моновалентные ионы M = Ag, Na, K. Перед настоящей работой была поставлена задача изучить возможности изо- (Sm, Gd) и гетеровалентного (Sr, Ce) замещения неодима в $NdMnO_{3+\delta}$ и определить влияние такого замещения на кристаллическую структуру $NdMnO_{3+\delta}$.

Анализ литературных данных свидетельствует, что наиболее изученными соединениями являются недопированные манганиты $NdMnO_{3+\delta}$, $SmMnO_{3+\delta}$, $GdMnO_{3+\delta}$, $SrMnO_3$. Показано [2–5], что метод и термодинамические условия синтеза (температура, давление p_{O_2}) существенным образом определяют кристаллическую структуру $MMnO_{3+\delta}$ (M = Sr, Nd, Sm, Gd), напрямую связанную с кислородной нестехиометрией полученных образцов.

Допированные манганиты $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = = Ca, Ce), $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln = Nd, Sm, Gd) привлекают в последнее время большое внимание исследователей в виду их принадлежности к ряду материалов, обладающих эффектом гигантского магнитосопротивления [6–8]. Данные о влиянии состава на структуру допированных манганитов весьма ограничены. В частности, имеются данные о зависимости кристаллической и дефектной структуры от состава для $Nd_{1-x}Pr_xMnO_3$ [3].

В настоящей работе представлены результаты определения областей гомогенности и структуры однофазных манганитов неодима переменного состава $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$, $Nd_{1-x}Sm_xMnO_3$, $Nd_{1-x}Gd_xMnO_3$ и $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$ в интервале $0.0 \le x \le 1.0$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Nd_{1-x}M_xMnO_3$ (M = Sr, Sm, Gd, Ce в интервале составов $0.0 \le x \le 1.0$ с шагом 0.1) были синтезированы по стандартной керамической технологии. Исходными веществами для синтеза являлись оксиды Nd_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3 (все – 99.99% чистоты), карбонат $SrCO_3$, оксиды Mn_2O_3 и CeO_2 (все – квалификации "ч. д. а."), предварительно прокаленные на воздухе в течение 2 ч для удаления адсорбированных газов и воды: Nd_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3 – при температуре 1200; Mn_2O_3, $SrCO_3$ – при 750; CeO_2 – при 450°C. Требуемые навески оксидов самария, гадолиния, марганца, церия и карбоната стронция вычисляли по известной навеске Nd_2O_3, как наиболее гигроскопичного из компонентов. Исходные вещества смешивали, тщательно перетирали в агатовой ступке и отжигали в несколько стадий в интервале температур от 850 до 1100°C. Время отжига на последней стадии составляло от 150 до 300 ч (до постоянства рентгенограммы) с последующей закалкой на воздухе.

Ряд образцов $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$ получен с помощью метода самораспространяющегося синтеза [9]. Оксид Nd_2O_3 растворяли при нагревании в разбавленной азотной кислоте. Рассчитанные по извест-

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$

x	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3
a, Å	5.4028(1)	5.4228(1)	5.4349(2)	5.4583(9)	5.4591(6)
b, Å	5.7755(1)	5.7168(1)	5.6621(2)	5.5061(9)	5.4640(6)
c, Å	7.558(1)	7.5643(3)	7.6102(3)	7.696(1)	7.7097(6)
$c/\sqrt{2}$, Å	5.344	5.349	5.381	5.442	5.452
V_{cell}, , Å^3	235.44	234.5	234.19	231.30	229.97
V_{unit}, , Å^3	58.86	58.63	58.55	57.83	57.49
ρ, г/см^3	7.41	6.92	6.85	6.77	6.65
			Nd		
n	1.0(2)	0.98(3)	0.90(2)	0.80(2)	0.62(3)
X	−0.011(2)	−0.0134(8)	−0.0104(7)	−0.005(2)	−0.002(1)
Y	0.067(1)	0.0657(4)	0.0545(4)	0.0366(6)	0.0263(4)
			O1		
X	0.08(1)	0.093(4)	0.093(4)	0.076(9)	0.050(5)
Y	0.53(1)	0.479(4)	0.484(4)	0.471(6)	0.489(3)
			O2		
X	−0.241(8)	−0.275(4)	−0.275(5)	−0.261(8)	−0.266(5)
Y	0.319(6)	0.313(3)	0.296(3)	0.272(7)	0.275(4)
Z	0.043(1)	0.050(3)	0.043(2)	0.050(4)	0.0496
R_f	5.91	3.12	3.01	2.99	2.87
L(Mn–O1), Å	1.95	1.96	1.97	1.97	1.95
L(Mn–O2), Å	2.34	2.20	2.10	2.02	2.01
L(Mn–O2), Å	1.70	1.87	1.92	1.94	1.94
α(Mn–O1–Mn), град	152.3	149.3	149.8	153.98	163.5
α(Mn–O2–Mn), град	156.4	150.6	150.6	156.36	155.8

ной навеске Nd_2O_3 необходимые объемы растворов $Mn(NO_3)_2$ и $Ce(SO_4)_2$ смешивали с раствором $Nd(NO_3)_3$ и с 5% раствором ПВС в пропорции 1 : 1. Вязкий раствор разливали на поверхность чашки, высушивали на плите и нагревали до самовоспламенения, используя экзотермический эффект разложения композиции. Полученный порошок помещали в тигель и отжигали на воздухе при 1100°C в течение суток.

Фазовый состав контролировали рентгенографически с использованием дифрактометра ДРОН-3 УМ в CuK_α-излучении. Расчеты кристаллической структуры выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда [10] с использованием программы Fullprof [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$

Для установления границы области гомогенности в системе $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ синтезированы образцы в интервале $0.0 \le x \le 1.0$ с шагом 0.1. По данным рентгенофазового анализа установлено, что область существования орторомбической фазы составляет $0.0 \le x \le 0.3$ (пространственная группа *Pbnm*). Образцы в интервале составов $x \ge 0.4$ наряду с граничной фазой примерного состава $Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ содержат гексагональную фазу $SrMnO_3$ (пространственная группа $P6_3/mmc$).

Для всех однофазных образцов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ рассчитаны параметры кристаллической структуры (табл. 1). Все образцы $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ в интервале составов $0.0 \le x \le 0.3$ обладают O'-ромбическими искажениями ($c/2^{0.5} < a < b$), обусловленными согласно [12] упорядочением d_z^2-орбиталей ионов трехвалентного марганца.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в ряду твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ по мере роста степени замещения x наблюдается монотонное изменение параметров ячейки (a и c увеличиваются, а b уменьшается), что вполне объяснимо с точки зрения размерного эффекта. С ростом величины допирования x происходит, с одной стороны, замещение меньших по размеру ионов Nd^{3+} на большие ионы Sr^{2+} (согласно [13] ионные

радиусы составляют 1.12 и 1.25 Å соответственно), с другой стороны, замещение трехвалентных ионов Nd^{3+} на двухвалентные ионы Sr^{2+} в результате компенсации заряда приводит к частичной замене ионов Mn^{3+} на ионы Mn^{4+}, радиус которых меньше (по [13]: 0.58_{LS}, 0.65_{HS} и 0.54 Å соответственно).

С приближением к пограничному составу $x = 0.3$ разница между параметрами a, b и $c/\sqrt{2}$ уменьшается. Это связано с тем, что по мере роста замещения неодима на стронций (или уменьшения концентрации ионов Mn^{3+} в $Nd_{1-x}Sr_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_x O_3$) происходит постепенное снятие орторомбических искажений, что при соответствующих термодинамических условиях приведет к переходу в ромбоэдрическую структуру. Эта тенденция и реализуется согласно [6] при образовании твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ с $x \geq 0.4$ – образцы, синтезированные при более высоких температурах (вплоть до 1500°C), обладали ромбоэдрической структурой.

Повышение растворимости и образование ромбоэдрических твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ с $x \geq 0.4$ при высокотемпературном синтезе можно объяснить, проведя аналогию с твердыми растворами $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Согласно [14] для оксидов $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ состава $0.0 \leq x \leq 0.3$ реализуется как кислородно-избыточная, так и кислородно-недостаточная нестехиометрия, тогда как для составов с $x \geq 0.4$ наблюдается содержание кислорода ниже стехиометрического. Поэтому уменьшение степени окисления ионов марганца, обусловленное за счет значительного увеличения кислородно-недостаточной нестехиометрии $La_{1-x}Sr_xMn^{3+}_{1-x+2\delta}Mn^{4+}_{x-2\delta}O_{3-\delta}$, перекрывает увеличение степени окисления ионов марганца, связанное с увеличением x. Такая ситуация и реализуется в процессе высокотемпературного синтеза, что и приводит к увеличению растворимости стронция при более высоких температурах. Этот вариант, по-видимому, может реализоваться и в случае твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ при $x \geq 0.4$.

Системы $Nd_{1-x}Ln_xMnO_3$ (Ln = Sm, Gd)

Для установления границ однофазности твердых растворов в системах $Nd_{1-x}Ln_xMnO_3$ (Ln = Sm, Gd) синтезированы образцы по стандартной керамической технологии при 1100°C в интервале $0.0 \leq x \leq 1.0$ с шагом 0.1. По данным РФА установлено, что все образцы являются однофазными, образуя непрерывные ряды твердых растворов $Nd_{1-x}Ln_xMnO_3$ (Ln = Sm, Gd). Двухфазных областей внутри данных рядов твердых растворов зафиксировано не было.

Все исследуемые составы имеют орторомбическую структуру (пространственная группа *Pbnm*). Исходя из рентгенографических данных, для всех образцов рассчитаны параметры кристаллической структуры (табл. 2 и 3). Согласно данным табл. 2 и 3 при растворении самария и гадолиния в манганите неодима наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки a и c согласно размерному эффекту (по [13] ионные радиусы Sm^{3+} и Gd^{3+} составляют 1.09 и 1.06 Å соответственно), вызванному лантаноидным сжатием в ряду Nd^{3+}–Sm^{3+}–Gd^{3+}. Увеличение параметра b связано, по всей видимости, с переходом ионов Mn^{3+} из низкоспинового в высокоспиновое состояние.

По аналогии с рядом твердых растворов $Nd_{1-x}Pr_xMnO_3$ можно предположить, что замещение трехвалентного иона неодима на трехвалентные ионы самария и гадолиния в $NdMnO_{3+\delta}$ не приведет к заметному изменению нестехиометрии, и реакции дефектообразования будут такими же, что и для $NdMnO_{3+\delta}$ [3].

Система $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$

Для установления области гомогенности в ряду $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$ нами синтезированы образцы в интервале $0.0 \leq x \leq 1.0$ с шагом 0.1 (в интервале $0.0 \leq x \leq 0.1$ – с шагом 0.01). Согласно данным РФА установлено, что в системе $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$ растворимость церия в $NdMnO_{3+\delta}$ составляет не более 1 ат. %: все образцы с содержанием церия $x > 0.01$ (полученные и по стандартной керамической технологии, и по методу самораспространяющегося синтеза) содержали исходный оксид CeO_2 даже после 400 ч отжига при 1100°C. Рефлексов оксида неодима Nd_2O_3 и оксида марганца Mn_3O_4 на рентгенограммах образцов с $x > 0.01$ не обнаружено, поэтому состав образующихся твердых растворов можно выразить общей формулой $Nd_{1-x}Ce_{x-y}\varphi_yMnO_3$ ($1 \geqslant x > y > 0$; φ – катионные вакансии в A-позиции). Сравнение параметров решетки для составов с $x = 0.01$ и 0.025 (табл. 4) подтверждает этот вывод – образование металлических вакансий в перовскитной структуре приводит к небольшому расширению ячейки.

Была проведена попытка внедрения церия в перовскитную структуру аналогов манганита неодима – $SmMnO_{3+\delta}$ и $GdMnO_{3+\delta}$. Но, как и в случае с $NdMnO_{3+\delta}$, заменить ионы РЗЭ на ионы церия не удалось – на всех рентгенограммах образцов с $x > 0.01$ наряду с рефлексами перовскитной фазы присутствовали рефлексы оксида церия.

Далее нами была проведена попытка замещения трехвалентного иона неодима на четырехвалентный ион Ce^{4+} путем отжига полученного ранее на воздухе при 1100°C неоднофазного образца (нами был выбран состав $Nd_{0.95}Ce_{0.05}MnO_3$) в инертной атмосфере.

Таблица 2. Параметры кристаллической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}Sm_xMnO_3$

x	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
a, Å	5.403(6)	5.401(7)	5.40(1)	5.388(9)	5.38(1)	5.375(7)	5.371(8)	5.364(8)	5.363(7)	5.357(8)
b, Å	5.782(7)	5.78(8)	5.79(1)	5.79(1)	5.80(1)	5.81(8)	5.814(9)	5.817(9)	5.819(9)	5.827(9)
c, Å	7.559(9)	7.55(1)	7.55	7.54(1)	7.53	7.53(1)	7.51(1)	7.50(1)	7.49(1)	7.49(1)
$c/\sqrt{2}$, Å	5.345	5.339	5.399	5.332	5.325	5.317	5.310	5.303	5.296	5.296
V_{cell}, , Å^3	236.143	235.828	235.754	234.233	234.966	234.714	234.417	233.927	233.878	233.669
V_{unit}, , Å^3	59.04	58.96	58.94	58.56	58.74	58.68	58.60	58.48	58.46	58.42
ρ, г/см^3	6.95	6.98	7.00	7.03	7.05	7.08	7.10	7.14	7.16	7.20
					Nd					
X	−0.014(9)	−0.01(1)	−0.01(1)	−0.01(1)	−0.01(1)	−0.012(9)	−0.01(1)	−0.01(1)	−0.01(1)	−0.01((1)
Y	0.068(6)	0.068(6)	0.069(9)	0.07(7)	0.072(8)	0.072(6)	0.073(7)	0.074(7)	0.076(6)	0.076(8)
					O1					
X	0.08(6)	0.1	0.11(9)	0.09	0.11(8)	0.1(6)	0.1(7)	0.12(7)	0.11(6)	0.08(8)
Y	0.48(6)	0.49	0.50(9)	0.49(7)	0.50(8)	0.48	0.49(7)	0.50(8)	0.51(7)	0.49(8)
					O2					
X	−0.28(5)	−0.27(6)	−0.26(8)	−0.28(7)	−0.27(8)	−0.29(5)	−0.28(6)	−0.27(6)	−0.29(5)	−0.28(7)
Y	0.31(4)	0.32(4)	0.31(6)	0.31(5)	0.31(8)	0.31(4)	0.32(5)	0.31(5)	0.31(5)	0.31(6)
Z	0.04(3)	0.04(4)	0.04(5)	0.05(4)	0.04(5)	0.06(3)	0.04(4)	0.05(3)	0.05(3)	0.04(4)
R_f	4.53	5.18	6.15	6.27	6.25	5.34	5.80	6.55	6.08	6.34
α(Mn–O2–Mn), град	153.2	153.2	156.4	150.5	154.9	146.2	151.6	152.1	149.2	154.0
α(Mn–O1–Mn), град	153.4	147.90	145.1	151.5	145.1	147.4	147.9	142.1	144.9	152.3
L(Mn–O2), Å	1.89	1.82	1.81	1.90	1.85	1.96	1.86	1.86	1.94	1.92
L(Mn–O2), Å	2.18	2.25	2.23	2.18	2.20	2.17	2.22	2.22	2.16	2.17
L(Mn–O1), Å	1.94	1.96	1.98	1.95	1.97	1.97	1.95	1.95	1.96	1.91

Таблица 3. Параметры кристаллической структуры твердых растворов $Nd_{1-x}Gd_xMnO_3$

x	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
a, Å	5.404(8)	5.401(8)	5.395(9)	5.39(1)	5.37(2)	5.34(2)	5.33(1)	3.32(1)	5.32(1)	5.318(9)
b, Å	5.771(1)	5.77(1)	5.79(1)	5.79(1)	5.79(1)	5.81(2)	5.83(2)	5.83(1)	5.83(1)	5.843(9)
c, Å	7.56(1)	7.56(1)	7.55(1)	7.54	7.53	7.49(2)	7.49(2)	7.46(2)	7.45(1)	7.45(1)
$c/\sqrt{2}$, Å	5.345	5.345	5.399	5.332	5.325	5.296	5.282	5.275	5.268	5.268
V_{cell}, , Å^3	235.557	235.635	235.683	235.309	234.229	232.718	232.012	231.327	230.954	231.494
V_{unit}, , Å^3	58.89	58.91	58.92	58.83	58.56	58.18	58.00	57.83	57.74	57.87
ρ, г/см^3	6.98	7.00	7.04	7.08	7.15	7.24	7.30	7.36	7.41	7.46
					Nd					
X	−0.01(1)	−0.01(2)	−0.01(1)	−0.01(1)	−0.01(1)	−0.02(1)	−0.02(1)	−0.02(1)	−0.02(1)	−0.02(1)
Y	0.068(8)	0.07(9)	0.071(8)	0.07(1)	0.076(8)	0.077(9)	0.078(9)	0.079(9)	0.08(7)	0.08(7)
					O1					
X	0.1(8)	0.12(9)	0.11(8)	0.11(0)	0.15(8)	0.15(8)	0.14(8)	0.12(8)	0.11(8)	0.11(8)
Y	0.52(8)	0.51(9)	0.53(9)	0.5(1)	0.5(1)	0.5(1)	0.5(5)	0.48(9)	0.47(7)	0.47(7)
					O2					
X	−0.25(8)	−0.24(8)	−0.23(8)	−0.23(8)	−0.27(8)	−0.29(7)	−0.28(7)	−0.27(7)	−0.29(6)	−0.28(6)
Y	0.30(5)	0.3(7)	0.29(5)	0.3(7)	0.29(7)	0.32(6)	0.31(6)	0.31(6)	0.33(6)	0.31(6)
Z	0.04(5)	0.03(6)	0.03(5)	0.03(7)	0.05(5)	0.06(4)	0.05(4)	0.05(4)	0.05(4)	0.05(4)
R_f	6.20	7.1	8.78	8.69	7.98	9.11	8.50	7.90	9.60	7.02
α(Mn–O2—Mn), град	156.9	165.2	165.87	165.65	155.47	146.37	149.91	152.15	144.93	143.69
α(Mn–O1—Mn), град	146.45	141.6	142.18	145.01	134.36	134.70	136.30	133.63	140.85	150.68
L(Mn–O2), Å	1.81	1.76	1.74	1.71	1.93	1.91	1.90	1.83	1.89	1.96
L(Mn–O2), Å	2.82	2.23	2.25	2.27	2.12	2.21	2.19	2.23	2.25	2.19
L(Mn–O1), Å	1.97	2.00	1.99	1.98	2.04	2.03	2.01	2.03	1.98	1.894

Таблица 4. Параметры орторомбической структуры соединений $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$, $Nd_{0.97}Mn_{0.95}O_{3+\delta}$ и $Nd_{0.95}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$

Параметр	$Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$		$Nd_{0.97}Mn_{0.95}O_{3+\delta}$	$Nd_{0.95}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$
	0.01	0.025		
a, Å	5.403(1)	5.404(1)	5.4069(5)	5.41102(5)
b, Å	5.77(1)	5.78(2)	5.7145(7)	5.7497(6)
c, Å	7.558(1)	7.561(1)	7.5901(9)	7.5765(7)
$c/\sqrt{2}$, Å	5.344	5.35	5.367	5.357
V_{cell}, , Å^3	235.62	236.17	234.51	235.68
V_{unit}, , Å^3	58.91	59.04	58.63	58.92
ρ, г/см^3	6.96	6.95	6.80	6.69
		Nd		
X	−0.009(1)	−0.015(1)	−0.01(1)	−0.01(1)
Y	0.066(1)	0.068(2)	0.063(8)	0.064(7)
		O1		
X	0.11(1)	0.079(1)	0.11(9)	0.09(7)
Y	0.50(1)	0.488(1)	0.46(7)	0.48(7)
		O2		
X	−0.261(1)	−0.296(1)	−0.29(7)	−0.29(6)
Y	0.313(6)	0.314(1)	0.30(1)	0.31(5)
Z	0.048(1)	0.052(1)	0.04(5)	0.06(3)
R_f	6.11	8.34	6.01	6.12
L(Mn–O2), Å	1.98	1.94	2.00	1.96
L(Mn–O2), Å	2.25	2.16	2.08	2.16
L(Mn–O1), Å	1.81	1.97	1.96	1.97
α(Mn–O2—Mn), град	145.8	154.22	142.9	150.41
α(Mn–O2—Mn), град	153.29	146.94	153.3	146.01

Однако, согласно полученным данным образец $Nd_{0.95}Ce_{0.05}MnO_3$ (отожженный в атмосфере азота при 1100°C в течение 24 ч, давление кислорода в системе составляло 10^{-2} атм) также оказался неоднофазным. Наряду с рефлексами перовскитной фазы на рентгенограмме присутствовали рефлексы оксида церия, хотя их интенсивность и оказалась несколько ниже, чем для образца полученном на воздухе.

Узкий интервал существования ряда твердых растворов $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$ ($0.0 \le x \le 0.01$), по-видимому, связан со степенью окисления ионов церия (4^+). Замещение ионов неодима на четырехвалентные ионы церия приводит к повышению степени окисления ионов марганца до 2^+ – степени окисления марганца, являющейся для данных термодинамических условий и для данной структуры неустойчивой, что приводит к проблеме компенсации заряда ионами марганца, и в дальнейшем вызывает выпадение второй фазы CeO_2.

Понижения общего заряда в металлических подрешетках можно достичь искусственным созданием вакансий в подрешетках неодима и марганца. Для этого синтезированы образцы с дефицитом в металлических подрешетках общего состава $Nd_{0.97-x}Ce_xMn_{0.95}O_3$ и $Nd_{0.95-x}Ce_xMn_{0.97}O_3$ (x = = 0.0; 0.01 и 0.02).

По результатам РФА установлено, что образцы $Nd_{0.97}Mn_{0.95}O_{3+\delta}$ и $Nd_{0.95}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$ являются однофазными, рефлексов исходных оксидов не зафиксировано. Необходимо отметить, что катионная нестехиометрия $NdMnO_{3+\delta}$ ранее не изучалась. Исходя из рентгенографических данных, рассчитаны параметры кристаллической структуры для $Nd_{0.97}Mn_{0.95}O_{3+\delta}$ и $Nd_{0.95}Mn_{0.97}O_{3+\delta}$ (табл. 4). Как видно из данных табл. 1 и 4, изменение объема элементарной ячейки для стехиометричного и нестехиометричных по металлическим компонентам манганитов неодима можно представить в виде

$$V(Nd_{0.95}Mn_{0.97}O_{3+\delta}) > V(NdMnO_{3+\delta}) > V(Nd_{0.97}Mn_{0.95}O_{3+\delta}). \quad (1)$$

Наблюдаемое изменение объемов ячейки в ряду (1) приводит к выводу, что по сравнению со стехиометричным $NdMnO_{3+\delta}$, возникновение вакансий в подрешетке неодима ведет к расширению ячей-

ки (что подтверждается и данными табл. 4 для образцов $Nd_{1-x}Ce_xMnO_3$ при $x = 0.01$ и 0.25), тогда как возникновение вакансий в подрешетке марганца ведет к ее уменьшению. Последнее легко объяснимо увеличением нестехиометрии образца (за счет увеличения Mn^{4+}) и разницей в ионных радиусах Mn^{4+} и Mn^{3+}.

Несмотря на возможность получения однофазных образцов $NdMnO_{3+\delta}$, обладающих катионным дефицитом, заметного увеличения растворимости церия в манганите неодима и в этом случае не обнаружено: по данным рентгенофазового анализа образцы $Nd_{0.97-x}Ce_xMn_{0.95}O_3$ и $Nd_{0.95-x}Ce_xMn_{0.97}O_3$ с $x > 0.01$ наряду с рефлексами перовскитной фазы содержат рефлексы оксида церия.

Понижения заряда в металлических подрешетках можно достичь и иным способом – путем понижения степени окисления ионов B-позиции, в частности, путем замещения части ионов марганца на ионы с меньшей степенью окисления, например, меди. С этой целью были синтезированы образцы общего состава $Nd_{1-x}Ce_xMn_{1-y}Cu_yO_3$ с $x = 0.01, 0.02, 0.05$; $y = 0.01, 0.02, 0.05$. Однако, по данным РФА все образцы являются неоднофазными и содержат наряду с рефлексами перовскитной фазы примерного состава $Nd_{0.99}Ce_{0.01}Mn_{1-y}Cu_yO_3$ рефлексы исходного оксида церия. Следует отметить, что рефлексов оксида меди на рентгенограммах не наблюдалось, что подтверждает образование фазы $Nd_{0.99}Ce_{0.1}Mn_{1-y}Cu_yO_3$.

Таким образом, изучение изо- и гетеровалентного замещения A-позиции в $NdMnO_{3+\delta}$ на воздухе при 1100°C показало возможность неограниченной растворимости в системах $NdMnO_{3+\delta}$–$SmMnO_{3+\delta}$ и $NdMnO_{3+\delta}$–$GdMnO_{3+\delta}$ (образование при этих условиях непрерывных рядов твердых растворов $Nd_{1-x}Sm_xMnO_3$ и $Nd_{1-x}Gd_xMnO_3$ во всем интервале составов $0.0 \le x \le 1.0$ – случай изовалентного замещения), ограниченной растворимости в системе $NdMnO_{3+\delta}$–$SrMnO_3$ (образование ряда твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ в интервале $0.0 \le x \le 0.3$ – случай гетеровалентного замещения трехвалентного иона неодима на двухвалентный ион стронция), отсутствия заметной растворимости церия в $NdMnO_{3+\delta}$ (случай гетеровалентного замещения трехвалентного иона неодима на четырехвалентный ион церия).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (коды проектов № 00-03-32070, 01-03-06007, 02-03-96423) и Фонда CRDF (США) (код проекта № REC 005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Филонова Е.А., Зайцева Н.А., Кузьмина Е.А. и др.* // Сб. докл. Всеросс. Конф. "Оксиды. Физико-химические свойства". Екатеринбург, 2000. С. 477.
2. *Kamegashira N., Miyazaki Y.* // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 1201.
3. *Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N. et al.* // J. Solid State Chem. 1995. V. 118. P. 153.
4. *Atsumi T., Ohushi T., Namikata H. et al.* // J. Alloys Comp. 1997. V. 252. P. 67.
5. *Negas T., Roth R.S.* // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 409.
6. *Sakani Y., Takeda Y., Kato A. et al.* // Solid State Ionics. 1999. V. 118. P. 187.
7. *Pirogov A.N., Teplykh A.E., Petrov A.N. et al.* // Proc. Intern. Conf. Magnetic Materials. Minsk, 1998. P. 72.
8. *Das S., Mandal P.* // Indian J. Phys. 1997. P. 231.
9. *Ostroushko A., Schubert E., Bogdanov S. et al.* // Abstr. Bilateral Russ.-Germ. Symp. "Physics and chemistry of noval materials". Ekaterinburg, 1999. P. 14.
10. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65.
11. *Rodriges–Carvajal J.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.
12. *Гуденаф Д.* Магнетизм и химическая связь. М.: Металлургия, 1968. 328 с.
13. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Cryst. 1969. V. 25B. P. 925.
14. *Mizuzaki J., Tagawa H., Haraya K. et al.* // Solid State Ionics. 1991. V. 49. P. 111.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 206–210

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7.:532.783

ТЕРМОДИНАМИКА КОНФОРМАЦИОННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ МОЛЕКУЛ 3β-*н*-АЛКАНОИЛОКСИХОЛЕСТЕНОВ-5 ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ХОЛЕСТЕРИК–ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ

© 2003 г. С. А. Сырбу, Р. Ю. Голованов, В. И. Клопов, Г. Г. Майдаченко

Ивановский государственный университет

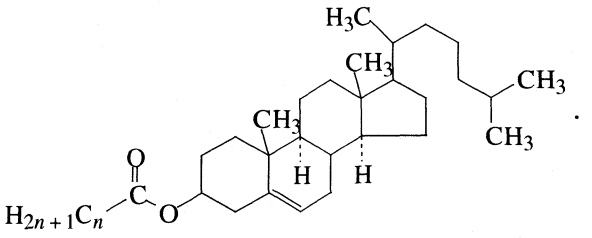
Поступила в редакцию 11.01.2002 г.

На основании экспериментальных данных по динамической вязкости при различных температурах для гомологического ряда 3β-*н*-алканоилоксихолестенов-5 были вычислены значения энергии активации вязкого течения холестерической и изотропно-жидкой фаз. С использованием полученных данных при помощи статистико-термодинамического подхода рассчитаны различные физико-химические характеристики макроскопических равновесных состояний этих систем. Количественно оценены состав холестерической и изотропно-жидкой фаз, величины относительных флуктуаций числа молекул холестерической и изотропной подсистем, конформационные изменения молекул при фазовом переходе холестерическая фаза – изотропная жидкость. Показано, что самопроизвольный процесс конформационных изменений всех изученных молекул при холестерико-изотропном фазовом переходе протекает за счет энтальпийного фактора, тогда как энтропийная составляющая противодействует этому процессу.

Ранее [1] нами была обоснована возможность применения статистико-термодинамического подхода, разработанного для нематических жидких кристаллов, к мезогенам холестерического типа. Распространение этого метода на холестерические жидкие кристаллы тем более оправдано, что стерически [2, 3] и термодинамически [4] они весьма схожи с нематическими. Данный подход позволяет количественно оценить состав холестерической и изотропно-жидкой фаз, конформационные изменения молекул при фазовом переходе холестерическая фаза – изотропная жидкость, а также время релаксации холестерической и изотропной равновесных подсистем на основе экспериментальных величин по динамической вязкости. Измеренную нами динамическую вязкость и все вычисленные на ее основе статистико-термодинамические характеристики мы будем рассматривать как "кажущиеся" величины [1]. За стандартное состояние изучаемой холестерико-изотропной системы примем ее равновесное состояние при температуре фазового перехода холестерическая фаза – изотропная жидкость и давлении $1.013 \times \times 10^5$ Па [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучены 11 гомологов 3β-*н*-алканоилоксихолестенов-5 (n = 2–5, 8, 9, 11–15)



Все исследуемые в работе вещества марки "ч. д. а." дополнительно очищались перекристаллизацией из *н*-бутанола с последующим вакуумированием под давлением 1.3 МПа изотропно-жидкой фазы до постоянных значений температур фазового перехода холестерическая фаза – изотропная жидкость. Эти температуры в пределах ± 1 K совпадали с литературными [6, 7].

Вязкость измеряли при помощи капиллярного вискозиметра с погрешностью 0.3–0.7% по методике [8]. Температуру поддерживали с точностью 0.1 K. Полученные экспериментальные данные по вязкости приведены в табл.1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величины измеренной вязкости для изученных холестерических жидких кристаллов более чем на порядок выше по сравнению с нематическими [8–10]. В зоне холестерико-изотропного фазового перехода измерить вязкость капиллярным методом не удалось из-за резкого уменьшения градиента скорости. Кроме того, анализ данных табл. 1 показывает, что вязкость для всех изученных гомологов и в холестерической, и в изотроп-

Таблица 1. Динамическая вязкость (η, Па с) гомологов ряда 3β-*н*-алканоилоксихолестенов-5 в холестерической (Ch) и изотропножидкой (I) фазах

T, K	$\eta \times 10^2$	T, K	$\eta \times 10^2$	T, K	$\eta \times 10^2$	T, K	$\eta \times 10^2$
C2(Ch)		C3(Ch)		C4(Ch)		C5(Ch)	
374.1	3.245	373.1	3.275	364.1	4.154	371.6	3.355
375.1	3.048	374.1	3.135	365.1	4.002	372.1	2.286
377.1	2.764	375.1	2.916	366.1	3.883	372.6	3.226
378.1	2.710	377.1	2.842	367.1	3.754	C5(I)	
379.1	2.610	378.1	2.710	369.1	3.387	374.1	2.645
381.1	2.395	379.1	2.587	370.1	3.236	375.1	2.561
383.1	2.215	380.1	2.542	371.1	3.086	377.1	2.397
385.1	2.008	381.1	2.481	372.1	3.070	379.1	2.308
C2(I)		382.1	2.366	C4(I)		381.1	2.051
387.1	1.967	383.1	2.239	373.1	2.881	383.1	1.910
388.1	1.882	C3(I)		374.1	2.792	385.1	1.779
389.1	1.864	385.1	2.131	375.1	2.617	C12(Ch)	
391.1	1.722	387.1	2.061	377.1	2.425	353.1	9.026
393.1	1.637	389.1	1.785	379.1	2.310	354.6	7.644
395.1	1.531	391.1	1.668	381.1	2.165	355.1	6.876
397.1	1.439	393.1	1.617	383.1	2.008	356.1	6.235
C8(Ch)		395.1	1.550	385.1	1.865	357.1	5.743
356.1	6.594	C9(Ch)		C11(Ch)		C12(I)	
357.1	6.271	358.1	5.785	353.1	8.001	359.1	5.320
359.1	5.747	359.1	5.575	355.1	6.089	359.6	5.165
361.1	5.311	360.1	5.126	356.1	5.574	360.1	5.102
362.1	4.868	361.1	4.826	357.1	5.073	360.6	5.008
363.1	4.424	362.1	4.675	358.1	4.727	361.6	4.852
C8(I)		363.6	2.262	C11(I)		362.1	4.697
365.1	3.928	C9(I)		361.1	4.127	363.6	4.389
366.1	3.851	365.6	3.678	363.1	3.915	364.6	4.234
368.1	3.492	366.1	3.511	365.1	3.434		
370.1	3.268	367.1	3.324	367.1	3.193		
372.1	3.015	367.6	3.249	369.1	2.963		
374.1	2.840	368.6	3.136	371.1	2.791		
C13(Ch)		369.6	2.987	372.1	2.600		
352.1	8.018	370.6	2.874	373.1	2.512		
353.1	7.132	371.6	2.781	C15(Ch)			
354.1	6.592	C14(Ch)		350.6	7.481		
355.1	6.059	349.1	7.926	351.1	7.095		
C13(I)		350.1	7.032	351.6	7.024		
357.1	4.885	350.6	6.869	352.1	6.673		
358.1	4.415	C14(I)		C15(I)			
359.1	4.417	354.1	5.923	354.1	5.207	–	–
361.1	4.138	355.1	5.156	355.1	5.287		
363.1	3.761	357.1	4.639	357.1	4.879		
365.1	3.556	359.1	4.310	359.1	4.707		
367.1	3.277	361.1	4.003	361.1	4.222		
		363.1	3.729	363.1	3.908		
		365.1	3.520	365.1	3.552		

ной фазах с повышением температуры, как и в случае нематиков, экспоненциально уменьшается.

Для более полного понимания процессов, происходящих при фазовом переходе холестерик Ch $\rightleftharpoons$ I изотропная жидкость, представляет интерес анализ указанных систем с позиций статистико-термодинамической теории. Для этого представим макропрепарат холестерогена как систему, со-

Таблица 2. Числа молекул 3β-*н*-алканоилоксихолестенов-5 (N_{Ch} и N_I для 1 моль), их доли X_{Ch} и X_I в подсистемах Ch и I, показатели констант равновесия (Ch ⟷ I) pK_{ChI} при температуре фазового перехода, а также величины относительных флуктуаций числа молекул холестерической ($\delta_{N_{Ch}}$) и изотропной (δ_{N_I}) подсистем

n	T_{ChI}, K	$N_{Ch} \times 10^{-23}$	N_I	X_{Ch}, %	X_I, %	$-pK_{ChI}$	$\delta_{N_{Ch}} \times 10^{12}$	δ_{N_I}
2	386.1	5.810	2.123×10^{22}	96.47	3.53	1.437	1.3	6.9×10^{-12}
3	384.1	2.397	3.625×10^{23}	39.81	60.19	–0.180	2.0	1.7×10^{-12}
4	373.6	4.647	1.375×10^{23}	77.16	22.84	0.531	1.5	2.7×10^{-12}
5	374.1	4.005	2.017×10^{23}	66.51	33.49	0.298	1.6	2.2×10^{-12}
8	364.1	5.997	2.524×10^{21}	99.58	0.42	2.376	1.3	2.0×10^{-11}
9	366.6	5.740	2.821×10^{22}	95.31	4.69	1.307	1.3	6.0×10^{-12}
11	361.1	6.022	3.123×10^{14}	99.99	0.57×10^{-7}	9.285	1.3	5.7×10^{-8}
12	357.6	6.022	4.748×10^{12}	99.99	0.79×10^{-9}	11.103	1.3	4.6×10^{-7}
13	356.1	6.022	5.573×10^{15}	99.99	0.92×10^{-6}	8.034	1.3	1.3×10^{-8}
14	356.1	6.022	2.936×10^{15}	99.99	0.49×10^{-6}	8.312	1.3	1.8×10^{-8}
15	352.1	6.022	6.143×10^{18}	99.99	0.001	4.991	1.3	4.0×10^{10}

стоящую из двух подсистем с различными энергиями молекул, находящихся в динамическом равновесии друг с другом, схемой

$$(N_{Ch}, E_{Ch})Ch \rightleftharpoons I(N_I, E_I). \quad (1)$$

В равновесии (1) Ch – подсистема (холестерик), состоящая из N_{Ch} молекул, которые обладают средней энергией E_{Ch}; I – подсистема (изотропная) из N_I молекул со средней энергией E_I. Константа равновесия (1) при температуре фазового перехода T_{ChI} выражается уравнением

$$K_{ChI} = N_{Ch}/N_I = \exp(-\Delta E/RT_{ChI}), \quad (2)$$

откуда нетрудно оценить и долю молекул данной подсистемы

$$N_{Ch}/N_A = [1 + \exp(\Delta E/RT_{ChI})]^{-1}, \quad (3)$$

где N_A – полное число молекул, а для 1 моля – число Авогадро. В (2) и (3) значение ΔE рассчитывается из экспериментальных данных по энергии активации вязкого течения вещества в изотропной (E_I^η) и холестерической (E_{Ch}^η) фазах

$$\Delta E = E_I^\eta - E_{Ch}^\eta. \quad (4)$$

В табл.2 приведены числа молекул N_{Ch} и N_I (для 1 моль вещества), их доли в подсистемах Ch и I, показатели константы равновесия (1), pK_{ChI}, при температурах фазового перехода, вычисленные по (2) и (3). При анализе табл. 2 обращает на себя внимание небольшая доля молекул, переходящих из холестерической в изотропную фазу при фазовом переходе и высокое значение кажущихся констант равновесия K_{ChI}. Все эти величины при переходе от С2 к С8 проявляют эффект альтернирования. Здесь представляется весьма интересной такая сравнительная характеристика. Термодинамически холестерик весьма схож с нематиком, поскольку энергия закручивания составляет лишь малую часть ($\approx 10^{-5}$) общей энергии, связанной с параллельной упаковкой молекул [4]. Хорошей иллюстрацией этого является тот факт, что при добавлении небольшого количества холестерика [11] или даже немезоморфного оптически активного вещества [12] в нематик смесь приобретает винтовую конфигурацию. В нашем же случае достаточно перейти из холестерической фазы в изотропную небольшому количеству молекул, как винтовая структура разрушается. Приведенное сравнение говорит в пользу высокой структурной эффективности оптически активных молекул, особенно с длинноцепочечными углеводородными заместителями ($n > 8$). Причем минимальная доля молекул со средней энергией E_I ($X_I \approx 10^{-9}\%$) и максимальное значение константы равновесия Ch ⟷ I, а именно, $K_{ChI} = 1.26 \times 10^{11}$ ($pK_{ChI} = -11.103$), наблюдается у двенадцатого гомолога С12.

Значительное отличие в поведении изучаемой холестерико-изотропной системы следует отметить для молекул с короткоцепочечными заместителями ($n < 5$). У таких гомологов доли молекул в холестерической фазе X_{Ch} сравнимы с долями молекул в изотропной фазе X_I. Это обстоятельство может быть связано, по-видимому, с тем, что на состав холестерико-изотропных систем, состоящих из подобных молекул ($n < 5$), и на их межмолекулярное взаимодействие основное влияние оказывают жесткие ядра.

Из выражений

$$\delta_{N_{Ch}} = 1/N_N^{1/2} \text{ и } \delta_{N_I} = 1/N_I^{1/2} \quad (5)$$

вычислены величины относительных флуктуаций числа молекул подсистем Ch и I равновесной системы (1), которые также приведены в табл. 2. Эти величины пропорциональны значениям времен релаксации τ_{Ch} и τ_I холестерической и изотропно-жидкой подсистем соответственно.

Анализ величин $\delta_{N_{Ch}}$ и δ_{N_I} показывает отличие их изменений с удлинением углеводородных цепочек заместителей по сравнению с нематиками. Для изученных нами мезогенов нематического типа величины относительных флуктуаций числа молекул нематической (δ_{N_N}) и изотропной (δ_{N_I}) подсистем равновесной системы нематик–изотропная жидкость изменяются в пределах от 1.3×10^{-12} до 1.4×10^{-10} [10, 13–15], т.е. имеют тот же порядок, что и характерные времена диффузии в жидкости [16]. А диффузия играет важную роль в кинетике разрыва и повторного образования межмолекулярных связей. Обнаруженный факт, а также распространение идеи Фрэнка [17] о кооперативности процессов разрушения и возникновения системы водородных связей в воде на все виды межмолекулярных взаимодействий в жидкостях, утверждает нас в правильности вывода о том, что макросостояния изученных жидкокристаллических систем в нематической и изотропно-жидкой фазах следует рассматривать с точки зрения континуальной теории, а такие понятия как кластеры, рои, циботактические группы, агрегаты и другие – считать относящимся к образованиям, имеющим флуктуационную природу с определенным временем жизни.

Для всех изученных гомологов 3β-*н*-алканоилоксихолестенов-5 значения $\delta_{N_{Ch}}$ постоянны и равны 1.3×10^{-12} (наблюдается незначительное альтернирование для начальных гомологов $n = 2$–5), а величины δ_{N_I} меняются на несколько порядков в зависимости от n. Это факт может быть связан со следующими физическими представлениями.

Макроскопическое время релаксации τ_{Ch}, пропорциональное $\delta_{N_{Ch}}$, в значительной степени определяется микроскопическим или молекулярным временем релаксации τ_μ, которое для такого рода полярных молекул имеет порядок $\approx 10^{-12}$ с [16]. Макроскопическое время релаксации τ_I, пропорциональное δ_{N_I}, намного больше молекулярного времени релаксации τ_μ, так как включает как поступательное, так и вращательное движение молекул, тогда как τ_μ зависит, главным образом, только от молекулярного вращения, которое, однако, может требовать некоторых смещений, т.е. поступательного движения соседних молекул. Хотя времена релаксации увеличиваются с ростом длины цепи для неразветвленных углеводородных молекул, вероятно, ориентация вытянутой молекулы в результате вращения вокруг ее длинной оси [16] и повышенная возможность ориентации в результате внутреннего вращения вокруг связи С–С приводят к тому, что возрастание времени релаксации вследствие последовательного повышения вязкости в конце концов сменяется его уменьшением.

Распространяя эти представления на молекулы с алкильными и алкилоксильными фрагментами концевых заместителей, можно констатировать, что влияние по крайней мере одного из этих факторов обнаруживается в том, что время релаксации τ_I для второго гомолога (С2) возрастает для С12, а затем снова уменьшается для С15. Отмеченные изменения τ_I, пропорциональные δ_{N_I}, обусловливают то, что в холестерико–изотропных системах среда в большей степени отклоняется от непрерывной, чем в системах нематик–изотропная жидкость.

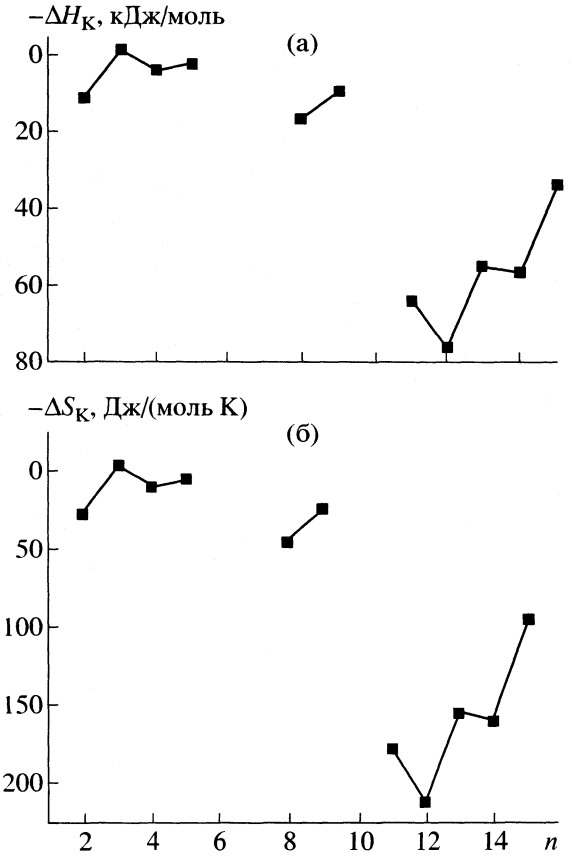
Известно, что фазовый переход холестерик–изотропная жидкость, как и другие фазовые переходы, сопровождается изменением конформаций молекул. Представляет интерес количественная оценка этого процесса. По уравнениям

$$\Delta H_K = \Delta E + \Delta H_{ChI}, \quad (6)$$

$$\Delta S_K = \Delta H_K / T_{ChI} \quad (7)$$

вычислены энтальпия ΔH_K и энтропия ΔS_K конформационных изменений молекул при температуре фазового перехода T_{ChI}, ΔH_{ChI} – тепловой эффект фазового перехода. Величины энтальпии фазового перехода (ΔH_{ChI}) для девяти гомологов изучаемого ряда взяты из [18]. Для остальных гомологов мы принимали $\Delta H_K \approx E$. Дело в том, что значения ΔH_K, вычисленные с использованием литературных данных по ΔH_{ChI} и по методу $\Delta H_K \approx \approx \Delta E$ отличались друг от друга на 2–5%, т.е. в пределах погрешности определения E[η]. Графические зависимости ΔH_K и ΔS_K от числа атомов углерода (n) в алкильном заместителе молекул изображены на рисунке.

Из рисунка видно, что короткоцепочечные молекулы ($n < 5$) обнаруживают чет-нечетное альтернирование зависимости $\Delta H_K(n)$. Далее, гомологи от С11 до С15 характеризуются бóльшими по абсолютной величине значениями ΔH_K и зависимость $\Delta H_K(n)$ обнаруживает минимум на двенадцатом гомологе. Из этих экспериментальных данных (и экспериментальных данных, полученных нами ранее для других гомологических рядов мезогенов) можно сделать два вывода: во-первых, конформационным изменениям при фазовом переходе холестерик – изотропная жидкость подвергаются преимущественно алкильные и алкилоксильные цепочки заместителей; во-вторых, при конформационных изменениях молекул происходит не только вращение вокруг одинарных



Зависимости энтальпии ΔH_K (а) и энтропии ΔS_K (б) конформационных изменений молекул 3β-*н*-алканоилоксихолестенов-5 при фазовом переходе холестерическая фаза – изотропная жидкость от числа атомов углерода (n) в углеводородном радикале C_nH_{2n+1} терминального заместителя.

связей C–C, C–O и организация определенных конформационных наборов, но и осуществляется конформация изгиба цепочек заместителей по де Ври [19]. Последнее обстоятельство и является ответственным за отмеченный минимум $\Delta H_K(n)$. По величинам ΔS_K и их зависимостям от n можно сделать аналогичные выводы.

В целом можно отметить, что самопроизвольный процесс конформационных изменений всех изученных молекул осуществляется за счет энтальпийных факторов ($\Delta H_K < 0$), энтропийные – противодействуют ему ($\Delta S_K < 0$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сырбу С.А., Голованов Р.Ю., Клопов В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 258.
2. *Чандрасекар С.* Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
3. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М.: Мир, 1977. 400 с.
4. *Saupe A.* // Chem. International Edition. 1968. V. 7. P. 97.
5. *Клопов В.И., Сырбу С.А., Аскаров Р.А., Багажков Р.А.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 4. С. 31.
6. *Demus D., Demus H., Zaschke H.* Flussige Kristalle in Tabellen. I. Leipzig: Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1974. 356 s.
7. *Demus D., Zaschke H.* Flussige Kristalle in Tabellen. II. Leipzig: Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1984. 468 s.
8. *Клопов В.И., Аскаров Р.А.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1994. Т. 37. № 7–9. С. 110.
9. *Клопов В.И., Аскаров Р.А., Ноздрина И.А.* // Там же. 1995. Т. 38. № 3. С. 60.
10. *Клопов В.И., Багажков И.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 677.
11. *Friedel G.* // Ann. Physiquc. 1922. V. 18. P. 273.
12. *Buckingham A.D., Ceasar G.P., Dunn M.B.* // Chem. Phys. Letters. 1969. V. 3. P. 540.
13. *Клопов В.И., Кузьмина С.А., Аскаров Р.А.* // Юб. сб. науч. статей "ИвГУ – 25 лет". Иваново. 1998. Ч. 2. С. 93.
14. *Клопов В.И., Багажков И.В., Сырбу С.А., Майданченко Г.Г.* // Теорет. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 4. С. 399.
15. *Клопов В.И., Сырбу С.А.* // Там же. 2000. Т. 34. № 5. С. 555.
16. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ротайчак, У. Орвилл-Томасс. М.: Мир, 1984. 599 с.
17. *Frank F.S.* // Proc. Roy. Soc. (A). 1958. V. 247. P. 481.
18. *Бухман Е.И., Алтоиз Б.А., Полищук Д.И.* // Жидкие кристаллы и их практическое применение. Иваново. 1976. С. 124.
19. *de Vries A.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1970. V. 11. P. 361.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 211–214

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОБОРАТА КАЛИЯ

© 2003 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, О. В. Кортикова, В. О. Хомякова, Г. Н. Черноруков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 K кристаллического $KBUO_5$ (–2289.5 ± 4.5 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале от 5 до 300 K изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения: стандартная энтропия [–446.0 ± 2.1 Дж/(моль K)] и функция Гиббса образования (–2156.5 ± 5.0 кДж/моль) при 298.15 K. Вычислены и проанализированы стандартные термодинамические функции реакций синтеза и термораспада уранобората калия.

В данной работе приведены результаты определения стандартных энтальпий образования и измерения теплоемкости кристаллического уранобората калия. Уранобораат калия получали твердофазной реакцией оксида урана (VI), оксида бора и карбоната калия. Синтез проводили в платиновом тигле, в который помещали реакционную смесь в атомном соотношении 1U/2.5K/5B и прокаливали при 800°C в течение 8 ч. Избыток бора и щелочного металла отмывали кипящей дистиллированной водой в виде водорастворимых боратов, а осадок высушивали на воздухе в течение суток.

Элементный анализ проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. По данным элементного анализа, состав полученного соединения отвечал формульной единице $KBUO_5$. Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 (CoK_α-излучение). По результатам рентгенофазового анализа $KBUO_5$ имеет слоистое строение. В соответствии со структурными данными [1] слои состава $[BUO_5]^{n-}_{2\infty}$ образованы пентагональными бипирамидами UO_7, которые соединены между собой по общему ребру в бесконечные цепи, и треугольниками BO_3, сочленяющими цепи в двумерные слои. Аксиальные связи в урановом полиэдре укорочены и направлены в межслоевое пространство. В этом пространстве находится атом калия, координационный полиэдр которого образован слоевыми атомами кислорода. Индицирование рентгенограммы соединения выполнено в моноклинных осях. Параметры моноклинной элементарной ячейки $KBUO_5$ равны: a = 6.243(4) Å, b = 10.734(5) Å, c = 6.818(3) Å, β = = 96.4(4)°, что находится в соответствии с данными [2].

Термохимия уранобората калия. Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего (V = 5 см^3), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего (V = 40 см^3) с раствором фтороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Щ-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации ОСЧ в бидистиллированной воде. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%.

Для расчета стандартной энтальпии образования уранобората калия выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 K определяли энтальпии (среднее значение дано в скобках) реакций (кДж/моль) следующих соединений с водным раствором фтороводородной кислоты (13.5 M):

$$UO_3(к, \gamma) + HF(р) \longrightarrow \text{Раствор 1}, \quad (1)$$
$$\Delta_r H°(298) = -113.5, -112.7, -113.0\ (-113.1 \pm 1.0),$$

$$NaBO_2(к) + \text{раствор 1} \longrightarrow \text{Раствор 2}, \quad (2)$$
$$\Delta_r H°(298) = -135.9, -136.9, -136.4\ (-136.4 \pm 1.2),$$

$$KCl(к) + \text{раствор 2} \longrightarrow \text{Раствор 3}, \quad (3)$$
$$\Delta_r H° = 3.50, 3.32, 3.35\ (3.39 \pm 0.24),$$

Таблица 1. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль K)) кристаллического $KBUO_5$

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
6.95	0.6957	27.86	13.43	131.09	98.45
7.68	0.7883	32.84	18.08	136.91	101.5
8.31	0.9386	34.90	20.17	142.73	104.3
8.90	1.121	37.27	22.34	148.54	107.1
9.46	1.324	39.66	24.70	154.35	109.9
9.99	1.606	42.06	26.93	160.16	112.6
10.50	1.826	44.46	29.10	165.96	115.1
11.01	2.045	46.87	31.33	171.76	117.5
11.51	2.243	49.27	33.59	177.54	119.7
12.01	2.333	51.68	35.86	183.31	122.0
12.48	2.672	54.09	38.14	189.08	124.2
12.95	3.008	56.51	40.44	194.83	126.1
13.42	3.201	58.92	42.68	200.59	128.2
13.89	3.450	61.34	45.01	206.34	130.1
14.28	3.634	63.75	47.20	212.10	132.0
14.72	3.883	66.17	49.52	217.85	134.1
15.19	4.151	68.59	51.82	223.59	136.6
15.65	4.403	71.01	54.11	235.03	140.6
16.12	4.675	73.42	56.37	240.81	142.6
16.58	4.949	75.84	58.61	246.56	143.7
17.00	5.281	78.26	60.82	252.29	145.5
17.47	5.543	78.29	60.84	258.01	147.2
17.93	5.888	84.54	66.90	263.74	148.9
18.40	6.240	90.35	71.82	269.45	150.5
18.85	6.579	96.15	76.17	275.15	152.0
19.81	7.248	101.97	80.39	280.83	153.4
20.29	7.700	107.79	84.49	286.49	155.1
21.42	8.299	113.61	88.32	292.13	156.4
23.54	9.887	119.44	91.91	297.72	157.7
25.67	11.47	125.26	95.29	303.23	158.9

$$KBUO_5(к) + HF(р) \longrightarrow \text{Раствор 4}, \quad (4)$$
$$\Delta_r H^\circ = -172.0, -173.0, -172.7\ (-172.6 \pm 1.1),$$

$$NaCl(к) + \text{раствор 4} \longrightarrow \text{Раствор 5}, \quad (5)$$
$$\Delta_r H^\circ = -9.19, -9.28, -9.23\ (-9.24 \pm 0.11).$$

По данным авторов [4, 5] комплексообразование в растворах 2–5 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (2)–(5) вправо. Реакция (1), в условиях калориметрического опыта, также идет до конца с образованием иона уранила в водно-кислотном растворе [6]. Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях сумм уравнений (1) + (2) + (3) и (4) + (5) одинаковы, полагали, что составы образующихся растворов (3) и (5) идентичны. С учетом этого, алгебраическая сумма уравнений (1) + (2) + (3) – (4) – (5) приводят к процессу

$$UO_3(к, \gamma) + NaBO_2(к) + KCl \longrightarrow KBUO_5(к) + NaCl, \quad (6)$$

энтальпия которого по закону Гесса равна:

$$\Delta_r H_6^\circ(298) = \Delta_r H_1^\circ(298) + \Delta_r H_2^\circ(298) + \Delta_r H_3^\circ(298) - \Delta_r H_4^\circ(298) - \Delta_r H_5^\circ(298) =$$
$$= -64.5 \pm 2.0\ кДж/моль.$$

По величине $\Delta_r H_6^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических $UO_3(\gamma)$ (–1223.8 ± 1.2) [7], $NaBO_2$ (–976.1 ± 3.3) [8], KCl (–436.56 ± 0.25) [9], NaCl (–411.41 ± 0.25 кДж/моль) [8] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 K кристаллического уранобората калия:

$$\Delta_f H^\circ(298, KBUO_5, к) = -2289.5 \pm 4.5\ кДж/моль.$$

Теплоемкость и термодинамические функции уранобората калия. Теплоемкость измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ-1 [10]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали (V = = 1.5 $см^3$). Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале от 5 до 40 K; 0.5% в интервале от 40 до 80 K и 0.2–0.3% в интервале от 80 до 300 K. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученного вещества около усредняющей кривой.

Измеренная в 90 экспериментальных точках изобарная теплоемкость (C_p) уранобората калия (табл. 1) монотонно возрастает в интервале от 5 до 300 K, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости ниже интервала измерений проводили по уравнению C_p = 8.94 ×

Таблица 2. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $KBUO_5$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H(T)-H(0)$, кДж/моль	$S(T)$, Дж/(моль K)	$-[G(T)-H(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.3336	0.00062	0.1608	0.000184
10	1.571	0.004893	0.7087	0.002193
15	4.035	0.01841	1.770	0.008142
20	7.438	0.04686	3.383	0.02080
25	11.09	0.09313	5.433	0.04270
30	15.15	0.1583	7.801	0.07569
35	20.25	0.2467	10.51	0.1213
40	24.96	0.3599	13.53	0.1813
45	29.58	0.4962	16.74	0.2569
50	34.25	0.6558	20.09	0.3489
55	39.00	0.8389	23.58	0.4581
60	43.81	1.046	27.18	0.5849
65	48.63	1.277	30.88	0.7300
70	53.42	1.532	34.66	0.8938
75	58.12	1.811	38.50	1.077
80	62.69	2.113	42.40	1.279
90	71.33	2.784	50.29	1.742
100	79.18	3.537	58.22	2.285
110	86.23	4.365	66.10	2.907
120	92.52	5.259	73.88	3.607
130	98.17	6.213	81.51	4.384
140	103.3	7.221	88.98	5.236
150	108.0	8.278	96.27	6.163
160	112.3	9.379	103.4	7.161
170	116.4	10.52	110.3	8.230
180	120.4	11.71	117.1	9.367
190	124.2	12.93	123.7	10.57
200	127.9	14.19	130.2	11.84
210	131.6	15.49	136.5	13.17
220	135.1	16.82	142.7	14.57
230	138.6	18.19	148.8	16.03
240	141.9	19.59	154.7	17.54
250	145.1	21.03	160.6	19.12
260	148.2	22.49	166.3	20.76
270	151.0	23.99	172.0	22.45
273.15	151.9	24.47	173.7	22.99
280	153.6	25.51	177.5	24.20
290	155.9	27.06	183.0	26.00
298.15	157.6	28.34	187.3	27.51
300	157.9	28.63	188.3	27.85

Таблица 3. Энтальпии и функции Гиббса образования реагентов реакций (7) и (8) при 298.15 K

Соединения	$-\Delta_f H°$, кДж/моль	$-\Delta_f G°$, кДж/моль
B_2O_3(к) [13]	1272.9 ± 1.2	1193.8 ± 1.5
K_2CO_3(к) [9]	1153.1 ± 2.0	1067.5 ± 2.4
UO_3(к, γ) [7]	1223.8 ± 1.2	1145.8 ± 2.0
CO_2(г) [15]	393.51 ± 0.05	394.38 ± 0.05
U_3O_8(к) [14]	3574.8 ± 2.4	3369.6 ± 3.0
KBO_2(к) [9]	982.0 ± 8.0	923.7 ± 8.5

$\times 10^{-3}T^{2.25}$. Значение степени в данном уравнении, близкое к двум, показывает, что безводный уранобораг калия имеет слоистую двумерную структуру, тогда как в соединении $NaBUO_5$, в соответствии с [11] это значение равно 2.5 и оно имеет промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами [12].

Полученный результат согласуется с рентгенографическими исследованиями, из которых следует, что при переходе от производного натрия к производному калия межслоевое расстояние увеличивается на 0.4 Å. Следовательно, характер взаимодействия между слоями и размерность структуры, в случае ураноборатов щелочных металлов, существенно зависит от размера межслоевого катиона. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученного вещества. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 2.

По абсолютным энтропиям уранобората калия и соответствующих простых веществ (64.68 ± ± 0.20 K [9], 5.86 ± 0.29 B [13], 50.21 ± 0.17 U [14], 205.037 ± 0.033 кДж/моль O_2 [7]) вычислили стандартную энтропию образования при 298.15 K изученного соединения:

$$\Delta_f S°(298, KBUO_5, к) = -446.0 \pm 2.1 \text{ Дж/(моль K)}.$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования рассчитали стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 K уранобората калия:

$$\Delta_f G°(298, KBUO_5, к) = -2156.5 \pm 5.0 \text{ кДж/моль}.$$

По полученным нами и литературным данным (табл. 3), вычислили стандартные термодинамические функции реакций синтеза (7) и распада (8) кристаллического уранобората калия

$$\frac{1}{2}B_2O_3(к) + \frac{1}{2}K_2CO_3(к) + UO_3(к) \longrightarrow KBUO_5(к) + \frac{1}{2}CO_2(г), \quad (7)$$

$$KBUO_5(к) \longrightarrow KBO_2(к) + \frac{1}{3}U_3O_8(к) + \frac{1}{6}O_2(г), \quad (8)$$

$$\Delta_r H_7^\circ(298) = -49.5 \pm 5.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r G_7^\circ(298) = -77.0 \pm 6.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H_8^\circ(298) = 116.0 \pm 9.0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r G_8^\circ(298) = 109.5 \pm 10.0 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, с точки зрения термодинамики, реакция (7) синтеза уранобората калия при стандартном давлении термодинамически разрешена уже при температуре 298.15 K ($K_p(298) = 6.2 \times 10^{13}$), тогда как стандартная функция Гиббса реакции распада (8) существенно положительная величина, что свидетельствует о термодинамической стабильности соединения до высоких температур, что согласуется с результатами термического анализа ($T_{расп} = 1420 \pm 20$ K).

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллического $KBUO_5$. По полученным результатам вычислены и проанализированы термодинамические функции реакций синтеза и термического разложения изученного соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gasperin M.* // Acta Crystallographica C. 1988. V. 44. P. 415.
2. *Hoekstra H.R.* // Lanthanides.Actinides chemistry. Advances in chemistry. Washington. 1967. T. 71. P. 320.
3. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184.
4. *Немодрук А.А., Каралова З.К.* Аналитическая химия бора $_5B^{10.811}$. М.: Наука, 1964. С. 283.
5. *Эристави Д.И., Броучек Ф.И.* Аналитические методы определения бора. Тбилиси: Мецниереба, 1965. С. 127.
6. *Уран.* Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
7. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. V. 7. № 1. P. 1.
8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. I. 229 с.
9. Термические константы веществ. / Под ред. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. 2. 441 с.
10. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
11. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 420.
12. *Тарасов В.В.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 24. С. 111.
13. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. V. 529 с.
14. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527с.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. IV. Ч. 2. С. 431.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 215–224

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВА Fe–Si–B

© 2003 г. А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева

Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина, Институт металлофизики и функциональных материалов им. Г.В. Курдюмова, Москва

Поступила в редакцию 22.02.2002 г.

С помощью кнудсеновской масс-спектрометрии и интегрального варианта эффузионного метода исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких сплавов Fe–Si–B в температурном интервале 1423–1894 K и диапазоне концентраций 9–88.8 ат. % Fe; 2.6–81.4 ат. % Si; 7.5–50 ат. % B. Получены сведения об активностях всех компонентов и энергии Гиббса образования расплава Fe–Si–B для широкого температурно-концентрационного диапазона. Установлено, что жидкость Fe–Si–B является идеальным ассоциированным раствором, в котором образуются тройные комплексы вида Fe_6BSi. Показана связь между термодинамическими параметрами реакций ассоциации и склонностью расплава к превращению в аморфное состояние. Отмечена особая роль тройных ассоциативных группировок.

Одной из наиболее динамично развивающихся областей исследования и практического применения аморфных металлических сплавов является их использование как промежуточного состояния (продукта) для получения нанокристаллических или смешанных аморфно-кристаллических композиций. Особый интерес вызывают магнитомягкие нанокристаллические материалы на основе системы Fe–Si–B, известные под маркой "Finemet", которые представляют собой дисперсные кристаллические частицы ферромагнитной α-фазы (Fe_3Si) в окружении остаточной аморфной матрицы. Для поиска новых композиций и оптимизации режимов обработки известных материалов необходимы четкие количественные представления о закономерностях формирования нанокристаллических структур при кристаллизации и, прежде всего, об условиях получения самого аморфного состояния металлических сплавов.

В [1–3] показано, что все ключевые характеристики: динамические вклады в термодинамические величины (коммунальная энтропия, конфигурационная теплоемкость) и кинетические свойства (вязкость, энергии активации вязкого течения и кристаллизации), которые предопределяют стеклообразующую способность расплава, непосредственно связаны с параметрами химического ближнего порядка (степенью ассоциации) в жидкости и динамикой их изменения при вариации температуры. Другими словами, эти величины являются прямой функцией вида и концентраций ассоциативных группировок, образующихся в расплаве, и скорости изменения этих характеристик при понижении температуры. При этом особая роль принадлежит тройным комплексам. Несмотря на то, что система Fe–Si–B является основой большинства промышленно важных аморфных материалов, сведения об активностях компонентов и энергии Гиббса расплава отсутствуют. В связи с этим целью настоящей работы явилось: определение термодинамических свойств жидких сплавов Fe–Si–B в широком температурно-концентрационном диапазоне; установление закономерностей ассоциации, аморфизации и взаимосвязи этих явлений в металлических жидкостях, а также анализ влияния тройных ассоциативных группировок на легкость превращения расплава в аморфное состояние.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью кнудсеновской масс-спектрометрии и интегрального варианта эффузионного метода исследованы состав пара и термодинамические свойства жидких сплавов Fe–Si–B в температурном интервале 1423–1894 K и диапазоне концентраций 9–88.8 ат. % Fe, 2.6–81.4 ат. % Si, 7.5–50 ат. % B. Установка для интегральных измерений подробно описана в [4]. Прибор позволяет производить до 19 измерений без разгерметизации рабочего объема в условиях сверхвысокого ($\leq 10^{-6}$ Па) "безмасляного" вакуума. Эффузионная ячейка изготовлена из плавленого в вакууме ниобия высокой степени чистоты. Ее внутренняя поверхность представляет собой полый конус с углом при вершине 60°; диаметр эффузионного отверстия – 1.42×10^{-3} м; диаметр входного сечения конической полости – 2.69×10^{-2} м. Для обеспечения инертности материала эффузионной камеры к изучаемому веществу на его внутреннюю поверхность плазменным способом напылили оксид циркония. Количества компонентов в растворах конденсатов на приемниках паров определили методом индукционно-связанной плазмы на при-

боре фирмы "LABTEST". Значения давлений пара рассчитаны по общепринятым уравнениям (см., например, [4, 5]).

Масс-спектрометрические измерения проведены с помощью сдвоенных ячеек Кнудсена, изготовленных из молибдена, тантала или ниобия. Для предотвращения взаимодействия исследуемых сплавов и реперного вещества с материалом эффузионных ячеек на их внутреннюю поверхность плазменным способом напылили оксид циркония, оксид иттрия или диборид титана. Влияния материала ячейки на состав пара и величины парциальных давлений компонентов не наблюдается. В качестве вещества сравнения использован никель, кобальт или титан чистотой 99.9%. Точки плавления кобальта (1768 K), никеля (1728 K) и титана (1944 K) находятся в пределах или близки к температурному интервалу измерений, поэтому термопары калибровали непосредственно в ходе опытов. Во всех случаях для температурных зависимостей ионных токов (давлений пара) Ni, Co или Ti получили воспроизводимые результаты, которые хорошо согласуются с данными [6, 7], а также с результатами дополнительно проведенных измерений давлений пара указанных элементов. Необходимые для расчетов сведения о величинах давления пара реперных веществ получены из [6, 7].

Для синтеза сплавов использовали полупроводниковый кремний с содержанием примесей не более 0.0001%, кристаллический бор чистотой 99.5% и сверхчистое железо с концентрацией примесей не более 10^{-6}%. Методики приготовления образцов и проведения экспериментов аналогичны описанным ранее [4, 8–11]. Всего синтезировано и исследовано 45 сплавов (таблица). Составы выбраны таким образом, чтобы их конфигурационные точки одновременно принадлежали линиям постоянной концентрации бора, а также секущим концентрационного треугольника с постоянным отношением мольных долей железа и кремния и охватывали весь диапазон стабильности жидкой фазы в температурном интервале исследования.

В масс-спектрах насыщенного пара над сплавами Fe–Si–B зарегистрированы ионы Si_2^+, Si^+, Fe^+, B^+, которые образуются в результате ионизации мономерных и димерных молекул кремния, атомов железа и бора. Расшифровку линий масс-спектров, связанных с ионизацией молекул Si_2, Si и Fe, провели в соответствии с результатами [9, 12]. Величины парциальных давлений насыщенного пара компонентов рассчитаны по общепринятым [13] уравнениям метода кнудсеновской масс-спектрометрии с использованием атомных сечений ионизации из [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчет активностей компонентов и интегральные термодинамические функции расплава Fe–Si–B. В большей части исследованного температурно-концентрационного интервала измеримыми были парциальные давления всех компонентов расплава, что позволило определить их активности. Для этого использовали сведения о давлениях паров чистых компонентов из [10, 12, 15]. При температурах, близких к нижнему пределу изученного диапазона, особенно при небольших содержаниях бора, величины его парциального давления находятся ниже пределов чувствительности примененных методик. В этом случае a(B) вычисляли путем интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема, записанного через активности:

$$\ln a(\mathrm{B}) = \ln a^0(\mathrm{B}) - \int_{\substack{x(\mathrm{Si})=x(\mathrm{Si}) \\ x(\mathrm{B})=x(\mathrm{B})}}^{\substack{x(\mathrm{Si})=x^0(\mathrm{Si}) \\ x(\mathrm{B})=x^0(\mathrm{B})}} [x(\mathrm{Si})/x(\mathrm{B})]\,d\ln\{a(\mathrm{Si})\} - \int_{\substack{x(\mathrm{Fe})=x(\mathrm{Fe}) \\ x(\mathrm{B})=x(\mathrm{B})}}^{\substack{x(\mathrm{Fe})=x^0(\mathrm{Fe}) \\ x(\mathrm{B})=x^0(\mathrm{B})}} [x(\mathrm{Fe})/x(\mathrm{B})]\,d\ln\{a(\mathrm{Fe})\} \quad (1)$$

или же через отношение интенсивностей ионных токов железа и кремния [16]:

$$\Delta_f G^E(\mathrm{Fe–Si–B}, x(\mathrm{B})) = \Delta_f G^E(\mathrm{Si–B}, x(\mathrm{B})) + kx(\mathrm{Fe}) + RT \int_{x(\mathrm{Fe})=0}^{x(\mathrm{Fe})=x(\mathrm{Fe})} \ln\left\{\frac{I(\mathrm{Fe}^+)x(\mathrm{Si})}{I(\mathrm{Si}^+)x(\mathrm{Fe})}\right\} dx(\mathrm{Fe}). \quad (2)$$

В общем случае путь интегрирования (1) произволен. В данной ситуации вычисления удобно проводить вдоль секущих концентрационного треугольника с постоянным отношением x(Si)/x(Fe), начиная от составов с большим содержанием бора, где начальные парциальное давление и активность бора известны. Типичный вид зависимостей [x(Si)/x(B)] от ln{a(Si)} и [x(Fe)/x(B)] от ln{a(Fe)}, необходимых для расчета a(B) по соотношению (1), показан на рис. 1 на примере сечения x(Si)/x(Fe) = 0.24/0.76 и T = 1823 K. Вычисления по (2), в котором $\Delta_f G^E$(Fe–Si–B, x(B)) и $\Delta_f G^E$(Si–B, x(B)) – избыточные энергии Гиббса образования расплавов Fe–Si–B и Si–B соответственно, возможно только вдоль линий с постоянной концентрацией бора x(B) [16]. Так как термодинамические функции всех составляющих двойных расплавов были установлены ранее с высокой точностью Fe–Si [9], Si–B [10], Fe–B [11], то интегрирование соотношений вида (2) проводили как в направлении от двойной стороны Fe–B к Si–B,

Сопоставление активностей кремния, железа и бора в расплаве Fe–Si–B, произвольно выбранных из массива экспериментальных данных (значения в скобках), с результатами расчета по предложенной модели ассоциированных растворов. Стандартное состояние: жидкие Fe, B и Si

T, K	x(Si)	x(B)	a(Si)	a(B)	a(Fe)
1823	0.037	0.075	$9.33 \times 10^{-5}(9.27 \times 10^{-5})$	$2.03 \times 10^{-3}(2.01 \times 10^{-3})$	0.864(0.871)
1873	0.074	0.075	$3.23 \times 10^{-4}(3.24 \times 10^{-4})$	$2.91 \times 10^{-3}(2.89 \times 10^{-3})$	0.797(0.804)
1773	0.148	0.075	$1.06 \times 10^{-3}(1.08 \times 10^{-3})$	$3.67 \times 10^{-3}(3.72 \times 10^{-3})$	0.602(0.605)
1723	0.222	0.075	$5.29 \times 10^{-3}(5.34 \times 10^{-3})$	$6.99 \times 10^{-3}(7.05 \times 10^{-3})$	0.703(0.694)
1773	0.333	0.075	$5.46 \times 10^{-2}(5.43 \times 10^{-2})$	$2.15 \times 10^{-2}(2.12 \times 10^{-2})$	0.128(0.130)
1823	0.444	0.075	0.188(0.188)	$4.22 \times 10^{-2}(4.29 \times 10^{-2})$	0.0552(0.0547)
1873	0.555	0.075	0.374(0.368)	$6.25 \times 10^{-2}(6.19 \times 10^{-2})$	0.0268(0.0273)
1673	0.666	0.075	0.557(0.561)	$7.57 \times 10^{-2}(7.51 \times 10^{-2})$	$5.80 \times 10^{-3}(5.85 \times 10^{-3})$
1723	0.814	0.075	0.793(0.782)	$7.84 \times 10^{-2}(7.85 \times 10^{-2})$	$1.68 \times 10^{-3}(1.67 \times 10^{-3})$
1773	0.035	0.125	$8.96 \times 10^{-5}(9.11 \times 10^{-5})$	$3.43 \times 10^{-3}(5.41 \times 10^{-3})$	0.790(0.784)
1873	0.070	0.125	$4.15 \times 10^{-4}(4.14 \times 10^{-4})$	$5.92 \times 10^{-3}(6.00 \times 10^{-3})$	0.717(0.712)
1623	0.125	0.125	$5.33 \times 10^{-4}(5.39 \times 10^{-4})$	$4.09 \times 10^{-3}(4.12 \times 10^{-3})$	0.537(0.537)
1673	0.140	0.125	$1.02 \times 10^{-3}(1.02 \times 10^{-3})$	$5.77 \times 10^{-3}(5.69 \times 10^{-3})$	0.493(0.489)
1573	0.210	0.125	$4.58 \times 10^{-3}(4.51 \times 10^{-3})$	$9.48 \times 10^{-3}(9.49 \times 10^{-3})$	0.249(0.252)
1623	0.315	0.125	$4.75 \times 10^{-2}(4.70 \times 10^{-2})$	$3.09 \times 10^{-2}(3.05(\times 10^{-2})$	0.0845(0.0856)
1773	0.420	0.125	0.191(0.194)	$7.36 \times 10^{-2}(7.27 \times 10^{-2})$	0.0415(0.0408)
1723	0.525	0.125	0.357(0.362)	0.105(0.105)	0.0152(0.0149)
1623	0.625	0.125	0.534(0.535)	0.124(0.126)	$4.32 \times 10^{-3}(4.34 \times 10^{-3})$
1673	0.770	0.125	0.750(0.744)	0.127(0.126)	$1.32 \times 10^{-3}(1.30 \times 10^{-3})$
1523	0.033	0.175	2.51×10^{-5}(–)	2.18×10^{-3}(–)	0.693(0.697)
1573	0.066	0.175	1.24×10^{-4}(–)	3.65×10^{-3}(–)	0.604(0.596)
1573	0.132	0.175	$1.05 \times 10^{-3}(1.03 \times 10^{-3})$	$7.76 \times 10^{-3}(7.82 \times 10^{-3})$	0.376(0.374)
1623	0.198	0.175	$8.17 \times 10^{-3}(8.19 \times 10^{-3})$	$1.96 \times 10^{-2}(1.93 \times 10^{-2})$	0.200(0.201)
1723	0.396	0.175	0.196(0.198)	0.109(0.111)	0.0301(0.0306)
1823	0.495	0.175	0.362(0.357)	0.152(0.152)	0.0178(0.0177)
1623	0.594	0.175	0.511(0.504)	0.171(0.168)	$3.97 \times 10^{-3}(4.03 \times 10^{-3})$
1673	0.726	0.175	0.709(0.715)	0.173(0.171)	$1.28 \times 10^{-3}(1.29 \times 10^{-3})$
1623	0.030	0.250	9.03×10^{-5}(–)	7.17×10^{-3}(–)	0.553(0.547)
1773	0.060	0.250	$6.65 \times 10^{-4}(6.58 \times 10^{-4})$	$1.58 \times 10^{-2}(1.60 \times 10^{-2})$	0.477(0.479)
1673	0.120	0.250	$3.28 \times 10^{-3}(3.31 \times 10^{-3})$	$2.32 \times 10^{-2}(2.28 \times 10^{-2})$	0.271(0.267)
1723	0.180	0.250	$1.98 \times 10^{-2}(2.01 \times 10^{-2})$	$5.23 \times 10^{-2}(5.19 \times 10^{-2})$	0.140(0.140)
1623	0.270	0.250	$8.31 \times 10^{-2}(8.22 \times 10^{-2})$	0.102(0.103)	0.0403(0.0408)
1773	0.360	0.250	0.215(0.216)	0.179(0.181)	0.0255(0.0257)
1823	0.450	0.250	0.349(0.347)	0.222(0.220)	0.0146(0.0145)
1773	0.540	0.250	0.478(0.484)	0.242(0.245)	$6.11 \times 10^{-3}(6.03 \times 10^{-3})$
1873	0.660	0.250	0.647(0.646)	0.247(0.249)	$2.45 \times 10^{-3}(2.46 \times 10^{-3})$
1773	0.026	0.350	$5.30 \times 10^{-4}(5.33 \times 10^{-4})$	$2.95 \times 10^{-2}(2.91 \times 10^{-2})$	0.362(0.358)
1823	0.052	0.350	$2.26 \times 10^{-3}(2.29 \times 10^{-3})$	$4.57 \times 10^{-2}(4.57 \times 10^{-2})$	0.286(0.290)
1873	0.104	0.350	$1.52 \times 10^{-2}(1.52 \times 10^{-2})$	$9.24 \times 10^{-2}(9.14 \times 10^{-2})$	0.161(0.164)
1773	0.156	0.350	$4.32 \times 10^{-2}(4.29 \times 10^{-2})$	0.133(0.134)	0.0747(0.0738)
1723	0.234	0.350	0.119(0.117)	0.213(0.216)	0.0291(0.0288)
1773	0.312	0.350	0.218(0.219)	0.279(0.284)	0.0175(0.0179)
1823	0.390	0.350	0.323(0.327)	0.317(0.314)	0.0112(0.0110)
1823	0.120	0.500	$7.33 \times 10^{-2}(7.24 \times 10^{-2})$	0.341(0.338)	0.300(0.300)
1873	0.080	0.500	$4.00 \times 10^{-2}(4.03 \times 10^{-2})$	0.290(0.286)	0.0494(0.0501)

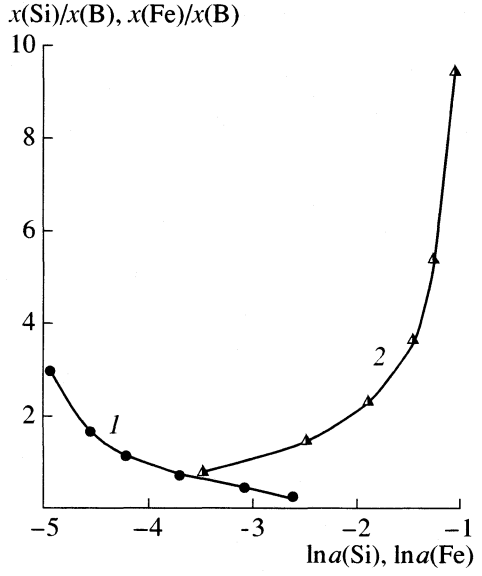


Рис. 1. Зависимости $[x(\mathrm{Si})/x(\mathrm{B})]$ от $\ln\{a(\mathrm{Si})\}$ (*1*) и $[x(\mathrm{Fe})/x(\mathrm{B})]$ от $\ln\{a(\mathrm{Fe})\}$ (*2*) вдоль сечения концентрационного треугольника $x(\mathrm{Si})/x(\mathrm{Fe}) = 0.24/0.76$, $T = 1823$ K.

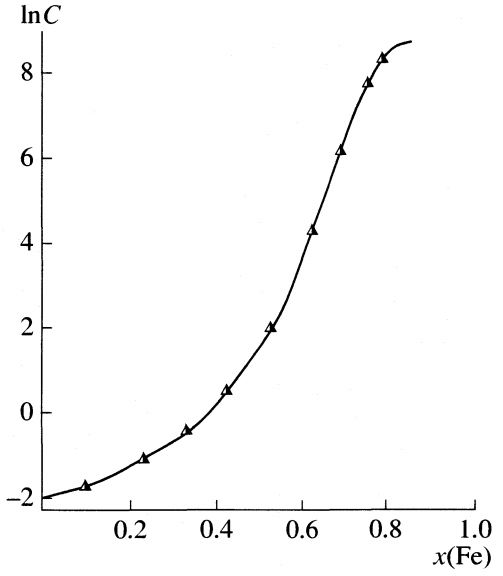


Рис. 2. Зависимость $\ln C = \ln\{I(\mathrm{Fe}^+)x(\mathrm{Si})/I(\mathrm{Si}^+)x(\mathrm{Fe})\}$ от $x(\mathrm{Fe})$ для сплавов Fe–Si–B с постоянной мольной долей бора $x(\mathrm{B}) = 0.175$, $T = 1723$ K.

так и в обратном. В последнем случае величину постоянной k находили по уравнению [16]:

$$k(1-x(\mathrm{B})) = \Delta_f G^E(\mathrm{Fe–B}, x(\mathrm{B})) - \Delta_f G^E(\mathrm{Si–B}, x(\mathrm{B})) - RT\int_{x(\mathrm{Fe})=0}^{x(\mathrm{Fe})=1-x(\mathrm{B})} \ln\left\{\frac{I(\mathrm{Fe}^+)x(\mathrm{Si})}{I(\mathrm{Si}^+)x(\mathrm{Fe})}\right\}dx(\mathrm{Fe}). \quad (3)$$

Пример характерного вида зависимости $\ln\left\{\frac{I(\mathrm{Fe}^+)x(\mathrm{Si})}{I(\mathrm{Si}^+)x(\mathrm{Fe})}\right\}$ от $x(\mathrm{Fe})$, необходимой для расчетов по (2) и (3), показан на рис. 2 для $x(\mathrm{B}) = 0.175$ и $T = 1723$ K. Неизвестную активность бора находили по рассчитанным величинам избыточной энергии Гиббса образования расплава Fe–Si–B, либо, используя измеренные величины $a(\mathrm{Fe})$ и $a(\mathrm{Si})$, либо, путем численного дифференцирования $\Delta_f G^E$ вдоль луча с постоянным отношением $x(\mathrm{Si})/x(\mathrm{Fe})$:

$$RT\ln\gamma(\mathrm{B}) = \Delta_f G^E + [1-x(\mathrm{B})]\left[\frac{\partial\Delta_f G^E}{\partial x(\mathrm{B})}\right]_{x(\mathrm{Si})/x(\mathrm{Fe})}. \quad (4)$$

Кроме определения активности бора, уравнение Гиббса–Дюгема также использовали как проверочный, независимый метод определения активностей кремния и железа, когда измеримыми были интенсивности ионных токов всех трех компонентов [17]:

$$\ln\gamma(1) = \ln\gamma^0(1) - \sum_{j=2}^{j=3}\int_{\substack{x(j)=0\\x(1)=1}}^{\substack{x(j)=x(j)\\x(1)=x(1)}} x(j)d\ln\left\{\frac{I(j^+)x(1)}{I(1^+)x(j)}\right\}. \quad (5)$$

Вычисления по (5) упрощаются при интегрировании вдоль линий постоянной концентрации одного из компонентов [17]. В частности, при постоянстве $x(\mathrm{B})$ уравнения (5) можно представить в следующем виде:

$$\ln\gamma(\mathrm{Fe}) = \ln\gamma^0(\mathrm{Fe}) - x(\mathrm{B})\left[\ln\frac{I(\mathrm{B}^+)x(\mathrm{Fe})}{I(\mathrm{Fe}^+)x(\mathrm{B})}\right]_{x(\mathrm{Si})=0}^{x(\mathrm{Si})=x(\mathrm{Si})} - \int_{x(\mathrm{Si})=0}^{x(\mathrm{Si})=x(\mathrm{Si})} x(\mathrm{Si})d\ln\left[\frac{I(\mathrm{Si}^+)x(\mathrm{Fe})}{I(\mathrm{Fe}^+)x(\mathrm{Si})}\right], \quad (6)$$

$$\ln\gamma(\mathrm{Si}) = \ln\gamma^0(\mathrm{Si}) - x(\mathrm{B})\left[\ln\frac{I(\mathrm{B}^+)x(\mathrm{Si})}{I(\mathrm{Si}^+)x(\mathrm{B})}\right]_{x(\mathrm{Fe})=0}^{x(\mathrm{Fe})=x(\mathrm{Fe})} - \int_{x(\mathrm{Fe})=0}^{x(\mathrm{Fe})=x(\mathrm{Fe})} x(\mathrm{Fe})d\ln\left[\frac{I(\mathrm{Si}^+)x(\mathrm{Fe})}{I(\mathrm{Fe}^+)x(\mathrm{Si})}\right], \quad (7)$$

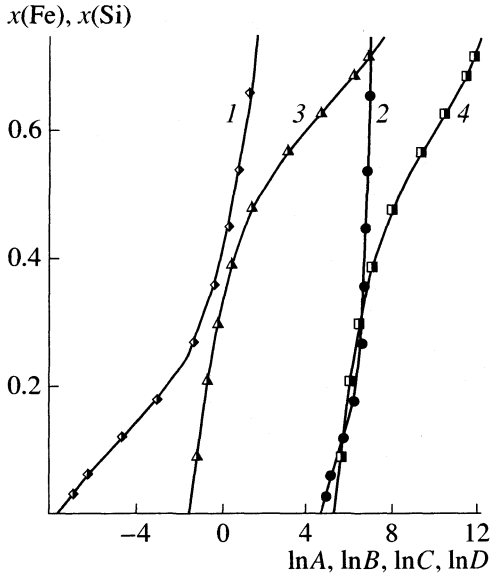


Рис. 3. Зависимости x(Si) от $\ln A = \ln\{I(Si^+)x(Fe)/I(Fe^+)x(Si)\}$ (*1*) и $\ln B = \ln\{I(Si^+)x(B)/I(B^+)x(Si)\}$ (*2*); x(Fe) от $\ln C = \ln\{I(Fe^+)x(Si)/I(Si^+)x(Fe)\}$ (*3*) и $\ln D = \ln\{I(Fe^+)x(B)/I(B^+)x(Fe)\}$ (*4*) на линии постоянной концентрации бора x(B) = 0.25, T = 1873 K.

$$\ln\gamma(B) = \ln\gamma^0(B) - \int_{x(Fe)=0}^{x(Fe)=x(Fe)} x(Si)d\ln\left[\frac{I(Si^+)x(B)}{I(B^+)x(Si)}\right] - \int_{x(Fe)=0}^{x(Fe)=x(Fe)} x(Fe)d\ln\left[\frac{I(Fe^+)x(B)}{I(B^+)x(Fe)}\right]. \quad (8)$$

Примеры зависимостей x(Si) от $\ln\left[\frac{I(Si^+)x(Fe)}{I(Fe^+)x(Si)}\right]$ и $\ln\left[\frac{I(Si^+)x(B)}{I(B^+)x(Si)}\right]$; x(Fe) от $\ln\left[\frac{I(Fe^+)x(Si)}{I(Si^+)x(Fe)}\right]$ и $\ln\left[\frac{I(Fe^+)x(B)}{I(B^+)x(Fe)}\right]$ представлены на рис. 3 для линии x(B) = 0.25 и T = 1873 K. Следует заметить, что для вычислений активностей по (2)–(8) не требуются величины константы чувствительности масс-спектрального прибора и сечений ионизации газообразных молекул, что существенно повышает точность результатов. Во всех случаях значения a(Si), a(Fe), вычисленные рассмотренными выше независимыми способами, совпадали в пределах экспериментальных погрешностей. Кроме того, согласие полученных величин активностей компонентов наблюдалось и при варьировании экспериментальных условий определения давления пара (диаметра эффузионного отверстия, материала покрытия внутренней поверхности эффузионной ячейки, реперного вещества и т.п.). Примечательно к интегральной эффузионной методике, дающей абсолютные величины давлений насыщенного пара, это особенно важно и может служить доказательством высокой точности и достоверности установленных термодинамических величин. В результате выполненных экспериментов и расчетов был получен большой массив данных, насчитывающий более 2100 значений активностей всех компонентов при разных составах и/или температурах. Частично они представлены в таблице и на рис. 4. Для пересчета к стандартному состоянию (чистые жидкие компоненты) использовали данные об энергии Гиббса фазовых превращений из [18].

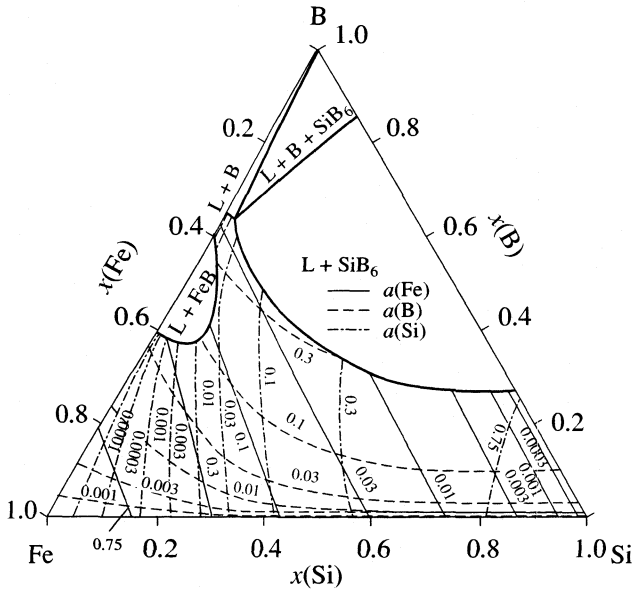


Рис. 4. Активности компонентов расплава Fe–Si–B, T = 1823 K. Стандартное состояние: жидкие Fe, Si, B.

Концентрационные зависимости интегральных термодинамических функций образования расплава Fe–Si–B асимметричны (рис. 5, 6). Их экстремумы смещены к двойной подсистеме Fe–Si и в сторону железа. Представленные на рис. 4–6 границы стабильности жидкой фазы рассчитаны на основании установленного термодинамического описания расплава и данных для кристаллических фаз из работ [10, 11, 19].

Модель расплава Fe–Si–B. Представительный массив высокоточных экспериментальных термодинамических данных позволил провести адекватный анализ процессов ассоциации в жидких сплавах Fe–Si–B. Как было установлено ранее [9–11], все составляющие двойные расплавы являются идеальными ассоциированными растворами, что обусловлено преобладанием ковалентной составляющей в химической связи между компонентами [3, 20]. При анализе тройной жидкости Fe–Si–B первоначально предполагали, что

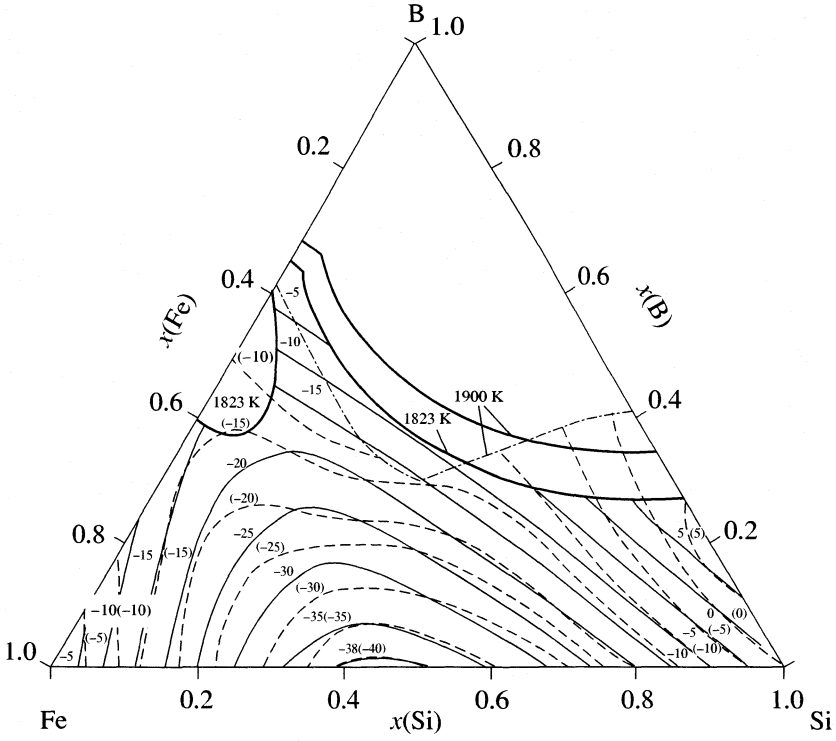


Рис. 5. Энтальпия образования расплава Fe–Si–B из жидких железа, кремния и кристаллического бора по результатам предлагаемого исследования при T = 1823 K – сплошные линии и данным работы [21] при T = 1900 K – пунктирные линии.

образуются только двойные ассоциативные группировки FeB, Fe_3B [11], Fe_3Si, Fe_2Si, FeSi, $FeSi_2$ [9], SiB_3 [10]. Рассчитанные в таком приближении активности компонентов, а также энтальпия и энтропия смешения расходились с экспериментально найденными значениями. Расхождение закономерно возрастало при понижении температуры, и приближении к составу Fe_6BSi. Такое поведение термодинамических функций однозначно свидетельствует о присутствии в расплаве тройных комплексов вида Fe_6BSi. Учет их образования позволил описать экспериментальные данные по активностям компонентов с точностью не хуже экспериментальной (1–2%) (табл. 1). Для термодинамических параметров реакций ассоциации получены следующие значения ($\Delta_f H$ в Дж/моль, $\Delta_f S$ в Дж/(моль K)):

	FeB	Fe_3B	B_3Si	FeSi	Fe_2Si	Fe_3Si	$FeSi_2$	Fe_6BSi	
$-\Delta_f H$	88100	149900	109400	99814	110860	143678	101345	344700	(9)
$-\Delta_f S$	17.0	63.5	64.7	23.7	16.28	28.63	29.37	94.7	

Необходимо отметить, что термодинамические характеристики образования двойных ассоциативных группировок, найденные из результатов исследования тройного расплава, совпали с параметрами, установленными на основании экспериментальных данных для составляющих двойных растворов [9–11]. Например, при изучении жидких сплавов Fe–B [11] для группировки FeB было получено $\Delta_f H$(FeB) = –88100 Дж/моль и $\Delta_f S$(FeB) = –17.0 Дж/(моль K). Настоящие данные для тройного расплава Fe–Si–B привели к значениям $\Delta_f H$(FeB) = –88300 Дж/моль и $\Delta_f S$(FeB) = = –17.1 Дж/(моль K). Поэтому в последующих расчетах для бинарных ассоциатов использовали характеристики, найденные при исследовании двойных подсистем, что не привело к изменению параметров тройной группировки.

Сравнение с литературными данными. Полное термодинамическое описание расплава Fe–Si–B в предлагаемой работе получено впервые. До настоящего времени в широком концентрационном интервале изучена лишь энтальпия образования при 1900 K [21]. Полученные авторами [21] результаты на рис. 5 сопоставлены с настоящими данными. С учетом различия температур исследо-

ваний видно хорошее согласие величин $\Delta_f H$. Тем не менее следует отметить расхождение в положении при 1900 K линий насыщения расплава Fe–Si–B по SiB_6 и B, установленном в предлагаемом исследовании и работе [21] (рис. 5). Такое разногласие в настоящее время не может получить однозначной трактовки ввиду отсутствия достоверных данных о диаграмме состояния рассматриваемой системы. Хотя представленное в [21] положение границы стабильности расплава Fe–Si–B находится в противоречии со сведениями для составляющих двойных подсистем Fe–B и Si–B (см., например [10, 11, 22–24]).

В [25] путем изучения распределения кремния между расплавами на основе железа и серебра определена активность кремния при 1623 K в жидких сплавах Fe–Si–B с содержанием Si до 10.84 мас. % и B до 4.28 мас. %. Активность бора рассчитана по уравнению Гиббса–Дюгема. Полученные в [25] величины a(Si) и a(B) сильно отличаются, как от значений, установленных в предлагаемом исследовании, так и от хорошо известных данных для двойного расплава Fe–Si (см. [9, 26, 27]). Например, коэффициент активности кремния в жидком железе при бесконечном разбавлении согласно [25] равен γ^∞(Si) = 0.041 (1623 K), что более чем на порядок превосходит общепринятое значение 0.00189 (1873 K) (см. [9, 26, 27]). Учет различия температур определения γ^∞(Si) в [25] и [9, 26, 27] не сокращает, а увеличивает различие приведенных значений. Согласно выводам [26], использованная в [25] методика определения активности кремния обладает весьма ограниченной точностью из-за малой растворимости кремния в жидком серебре.

Автором [28] путем изучения равновесий между нитридом бора, газообразным азотом и бором, растворенным в расплавах Fe и Fe–Si, исследована активность бора в разбавленных жидких растворах на основе железа и определено значение параметра взаимодействия: ε_{Si}^{B} = 9.5 при 1728–1823 K. Эта величина существенно отличается от значения ε_{Si}^{B} = 3.1 (1823 K), следующего из результатов настоящей работы. Отмеченное расхождение, по всей видимости, связано с ограниченной точностью методики косвенного определения активности бора [28] из-за возможности протекания побочных реакций взаимодействия с материалом тигля и примесями кислорода. Об этом свидетельствуют заметные потери бора в ходе опытов [28] и большой рост значений ε_{Si}^{B}, от 8.5 до 10.6, при повышении температуры от 1728 до 1823 K.

Модельному описанию термодинамических свойств расплава Fe–Si–B посвящены работы [25, 28–30]. Авторы [25, 28] использовали метод параметров взаимодействия Вагнера, который, как известно, не позволяет с удовлетворительной

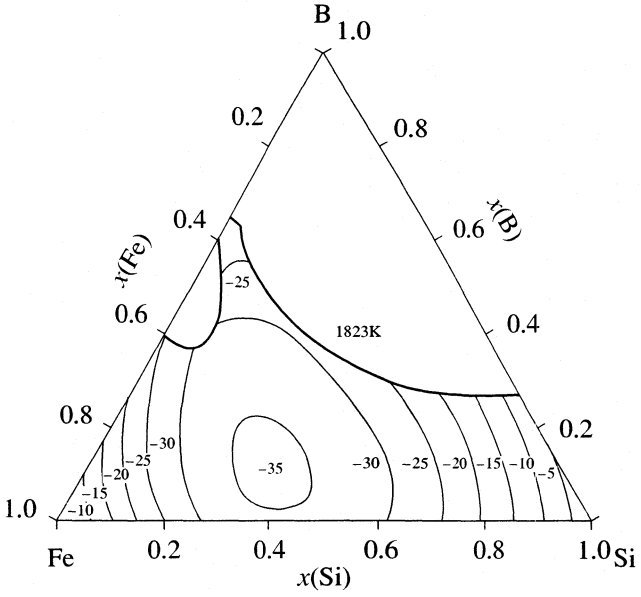


Рис. 6. Энергия Гиббса образования расплава Fe–Si–B из жидких железа, кремния и кристаллического бора, T = 1823 K.

для многих целей точностью описать поведение даже разбавленных растворов на основе железа (см., например [31]). В [29] концентрационные и температурные зависимости избыточных термодинамических функций как составляющих двойных, так и тройного расплава Fe–Si–B аппроксимированы с помощью формального полиномиального представления. В виду отсутствия экспериментальных данных, значение тройного параметра взаимодействия –95 000 Дж/моль было установлено на основании найденных методом дифференциального термического анализа восьми пар координат точек ликвидуса и солидуса.

Очевидно, что ввиду ограниченности исходной информации, решение описанной обратной задачи химической термодинамики не может привести к точному воспроизведению термодинамических характеристик тройной жидкости. Авторы [30] описали термодинамические свойства жидких сплавов Fe–Si–B моделью идеальных ассоциированных растворов. Однако, малочисленность и невысокая точность экспериментальных данных, использованных для установления параметров модели, не позволили им добиться точного воспроизведения термодинамических свойств стабильного расплава. Об этом свидетельствуют большие изменения термодинамических параметров образования одних и тех же ассоциативных группировок при переходе от двойного Fe–B к тройному Fe–Si–B раствору, а также значительное расхождение рассчитанных координат фазовых равновесий с результатами опытного определения методами физико-химического анализа. В частности, вычисленная температура эвтектичес-

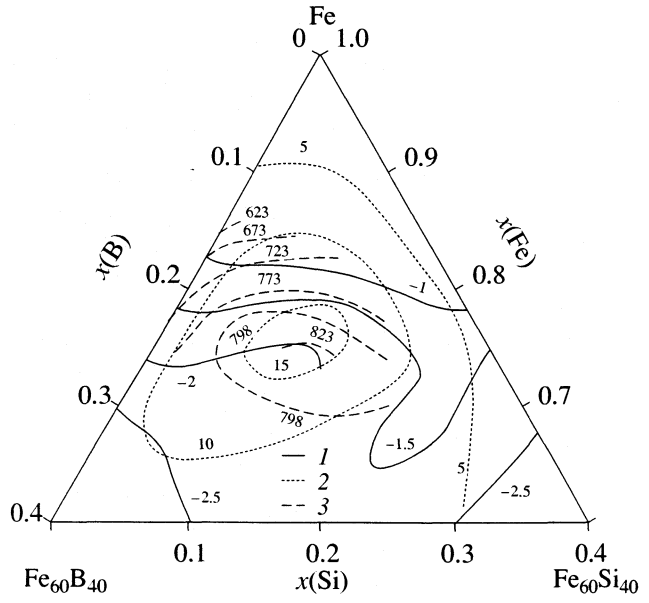


Рис. 7. Энтропия образования из жидких компонентов и избыточная теплоемкость расплава Fe–Si–B при 1423 K в Дж/(моль K): $\Delta_f S$ (*1*), C_p^E (*2*), температура кристаллизации аморфных сплавов Fe–Si–B в K (*3*) [31].

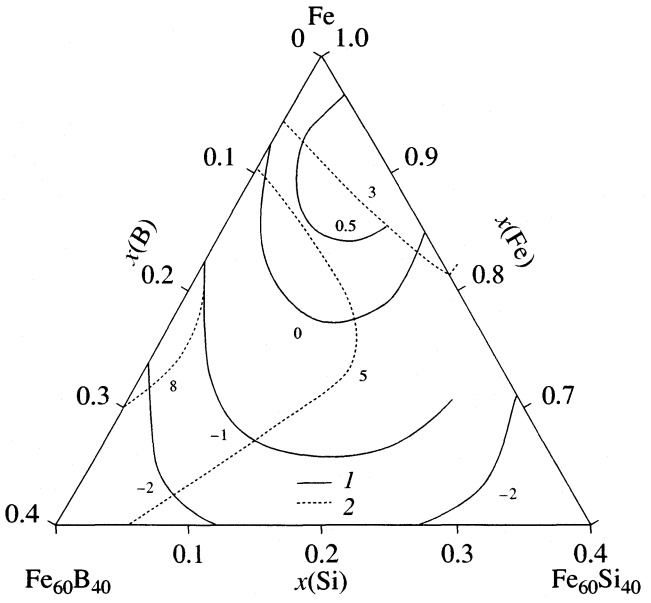


Рис. 8. Энтропия смешения и избыточная теплоемкость в Дж/(моль K) расплава Fe–Si–B при 1423 K, рассчитанные в предположении об отсутствии тройного ассоциативного комплекса $\Delta_f S$ (*1*), C_p^E (*2*).

кого превращения ж ⟷ (γFe) + Fe_2B – 1350 K почти на 100 K ниже принятого значения [11, 23, 24].

Анализ аморфизации расплава Fe–Si–B. Установленное полное термодинамическое описание расплава Fe–Si–B позволяет проанализировать закономерности его превращения в аморфное состояние. Согласно выводам [1–3], термодинамические и кинетические стимулы аморфизации совпадают и наиболее эффективны при минимальных величинах энтропии плавления $\Delta_m S$, и наибольших разностях теплоемкостей жидкости и кристаллов ΔC_p. Уменьшение $\Delta_m S$ и увеличение ΔC_p приводит не только к приближению температуры стеклования к температуре плавления и возрастанию термодинамической стабильности жидкого и, соответственно, аморфного состояния по отношению к кристаллическому, но и к уменьшению значений конфигурационной энтропии S^{conf} жидкости в точке стеклования и к увеличению величин конфигурационной теплоемкости C_p^{conf}, а следовательно, к резкому росту вязкости, энергий активации вязкого течения и кристаллизации при переохлаждении расплава.

Такое благоприятное для процесса стеклования изменение величин ΔC_p, $\Delta_m S$, S^{conf}, C_p^{conf} и указанных кинетических характеристик происходит вследствие протекания в расплаве реакций ассоциации [1, 2], причем степень влияния этих реакций на переход жидкость ⟶ стекло тем значительнее, чем сложнее брутто-формула ассоциата и чем больше по абсолютной величине энтальпия и энтропия его образования. Последнее означает, что особая роль принадлежит тройным и более сложным ассоциативным комплексам, поскольку их образование сопровождается гораздо большими изменениями энтальпии и энтропии по сравнению с двойными группировками (см. численные значения (9)).

Можно показать, что сформулированные выше требования к функциям ΔC_p и $\Delta_m S$ равносильны условию минимальных значений энтропии образования, $\Delta_f S$, и максимальных величин избыточной теплоемкости, C_p^E, расплава. Рассчитанные для температуры 1423 K, близкой к нижнему пределу стабильности жидкой фазы Fe–Si–B [29], величины C_p^E и $\Delta_f S$ представлены на рис. 7 совместно с данными [31] по температуре кристаллизации, T_{cr}, аморфных сплавов Fe–Si–B, которая является непосредственной характеристикой их стабильности и мерой склонности расплава к аморфизации. Определению T_{cr} посвящено значительное количество работ (см., например [31–35]). Полученные в них результаты хорошо согласуются с данными авторов [31], исследовавших эту характеристику в наиболее широком интервале составов. Как видно из рис. 7, наблюдается полное соответствие между концентрационными интервалами аморфизации, следующими из предлагаемого термодинамического рассмотрения и из экспериментальных данных [31] по температуре кристаллизации.

На рис. 8 приведены функции $\Delta_f S$ и C_p^E расплава Fe–Si–B, рассчитанные в предположении об отсутствии тройного ассоциативного комплекса Fe_6BSi. Как видно из рис. 8, в этом случае наблюдается снижение стеклообразующей способности при добавлении кремния к сплавам Fe–B. Таким образом, наличие в расплаве тройных ассоциатов оказывает решающее влияние на склонность расплава к аморфизации. Их образование, в соответствии с (9), приводит к большим, по сравнению с двойными группировками, уменьшениям энтропии и росту избыточной теплоемкости расплава. Именно этим и объясняется хорошо известный факт, что повышение компонентности расплава в общем случае облегчает получение аморфного состояния.

Как следует из сопоставления данных рис. 7, и работы [11] даже небольшие добавки кремния к сплавам железа с бором приводят к значительному росту избыточной теплоемкости жидкости, а, следовательно, к существенному увеличению ее стеклообразующей способности, что и наблюдается в действительности (см., например [31–35]).

Таким образом, следует отметить, что интенсивность межчастичного взаимодействия компонентов расплава не является ключевым фактором, определяющим его склонность к превращению в стеклообразное состояние. Как видно из рис. 5–7, концентрационные области минимальных значений энергии Гиббса и энтальпии образования жидкости Fe–Si–B не совпадают с интервалом аморфизации. Более того, двойные жидкие сплавы Fe–Si, для которых характерны минимальные энтальпии смешения, вообще не могут быть получены в аморфном состоянии путем закалки из расплава [36]. Более важным является рассмотрение динамических вкладов в термодинамические величины и кинетических свойств, в частности, конфигурационных энтропии, теплоемкости и вязкости. Все они непосредственно связаны со скоростью увеличения концентраций комплексов в жидкости при понижении температуры [1–3], а, следовательно, с термодинамическими параметрами процессов ассоциации. Например, при близких значениях $\Delta_f H(Fe_3Si)$ и $\Delta_f H(Fe_3B)$ (см. (9)), энтропия образования $\Delta_f S(Fe_3B)$ более чем в два раза меньше, чем $\Delta_f S(Fe_3Si)$. Это означает, что при температурах стабильности расплавов Fe–Si и Fe–B концентрация группировок Fe_3Si значительно выше концентрации Fe_3B. Однако при охлаждении жидких сплавов железа с бором происходит быстрый рост концентрации комплексов Fe_3B, что в конечном итоге и приводит к аморфизации. Тогда как расплав Fe–Si, в котором содержание ассоциатов при переохлаждении изменяется незначительно, наоборот, невозможно получить в стеклообразном состоянии путем закалки жидкости.

Представленные результаты однозначно свидетельствуют о непосредственной связи явлений ассоциации и аморфизации и возможности построения количественной концепции стеклообразующей способности металлических расплавов на базе представлений об ассоциации. Именно характеристики реакций ассоциации должны стать базой для построения такой концепции и создания количественных критериев склонности жидких металлических сплавов к аморфизации.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-02-16465, 02-02-16715).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaitsev A.I., Shelkova N. E.* // Z. Metallkde. 2000. V. 91. № 12. P. 992.
2. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Изв. РАН Сер. Физ. 2001. Т. 65. № 10. С. 1390.
3. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Докл. Акад. Наук. 2001. Т. 380. № 4. С. 479.
4. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1187.
5. *Приселков Ю.А.* // Вестн. МГУ. Химия. 1968. № 2. С. 68.
6. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 2. С. 225.
7. *Гурвич Л.В.* // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С.54.
8. *Zaitsev A.I., Korolyov N.V., Mogutnov B.M.* // High Temp. Sci. 1990. V. 28. P. 341.
9. *Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1991. V. 23. P. 831.
10. *Zaitsev A.I., Kodentsov A.A.* // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. № 2. P. 126.
11. *Зайцев А.И., Зайцева Н.Е.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 29.
12. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Там же. 1990. Т. 64. № 7. С. 1930.
13. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
14. *Mann J.B.* // Proc Inern. Conf. Mass Spectroscopy. Ed. by T. Ogata, T. Hayakawa. Tokyo: Univ. Park Press, 1970. 814 p.
15. *Зайцев А.И., Земченко М.А., Могутнов Б.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3377.
16. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // Met. Trans. 1971. V. 2. P. 291.
17. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // Ibid. 1970. V. 1. P. 781.
18. *Dinsdale A.T.* // Calphad. 1991. V. 15. № 4. P. 317.
19. *Зайцев А.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1744.
20. *Zaitsev A.I., Mogutnov B.M.* // High Temp. Mater. Sci. 1995. V. 34. № 1–3. P. 155.
21. *Витусевич В.Т., Щерецкий А.А., Билецкий А.К., Шумихин В.С.* // Расплавы. 1989. № 4. С. 102.
22. *Olesinski R.W., Abbaschian G.J.* // Bull. Alloys Phase Diagrams. 1984. V. 5. № 5. P. 478.

23. *Кубашевски О.* Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
24. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Спр. В 3-х Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
25. *Chunlin J., Rongxiang Y., Sulan L.* // Can. Metal. Quart. 1988. V. 27. № 1. P. 41.
26. *Chart T.G.* // High. Temp. High. Press. 1970. V. 2. P. 461.
27. *Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D.T. et al.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. ASM: Metals Park. Ohio, 1973.
28. *Ball D.L.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1967. V. 239. № 1. P. 31.
29. *Desre P., Ansara I., Cremer P., Joud J.C.* // Calphad. 1989. V. 13. № 1. P. 89.
30. *Михайловский Б.В., Куценок И.Б., Гейдерих В.А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 409.
31. *Decristofaro N., Freilich A., Fish G.* // J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 2365.
32. *Antonione C., Battezzati L., Cocco G., Marino F.* // Z. Metallkde. 1984. V. 75. № 9. P. 714.
33. *Kaloshkin S.D., Tomilin I.A.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 280/281. P. 303.
34. *Gibson M.A., Delamore G.W.* // Canad. Metall. Quart. 1990. V. 29. P. 227.
35. *Dologan V., Dologan E.* // Rev. Roum. Phys. 1987. V. 32. № 10. P. 1077.
36. *Marchal G., Mahgin Ph., Janot C.* // Solid State Comm. 1976. V. 18. P. 739.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 225–231

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.64:359.199

РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИОКСИДА УГЛЕРОДА МЕТОДОМ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2003 г. С. В. Кештова*, С. К. Талицких, П. Г. Халатур**, А. Р. Хохлов***

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

*** Тверской государственный университет, химический факультет*

Поступила в редакцию 05.03.2002 г.

С помощью теории интегральных RISM-уравнений с использованием трехцентровой модели рассчитаны структурные и термодинамические характеристики двуокиси углерода, определены критические температура и плотность. На основании квантово-химических расчетов определены потенциалы взаимодействия, обеспечивающие хорошее согласие результатов с экспериментальными данными. Показано, что величина заряда на атомах двуокиси углерода существенно влияет на оценку критических параметров и фазовое поведение системы в окрестности критической точки.

В последнее время большое внимание уделяется применению суперкритических растворителей в реакциях синтеза и при переработке различных соединений. Выше критической точки (p_c, T_c) вещества обладают характерной для жидкостей плотностью и свойственной газам высокой подвижностью молекул. Высокие коэффициенты диффузии, низкая вязкость, возможность легкого регулирования растворяющей способности при изменении внешних условий и простота организации замкнутых рабочих циклов объясняют интерес к использованию различных суперкритических сред в производственных процессах. С технологической точки зрения одним из наиболее перспективных веществ, которое может использоваться в качестве суперкритического растворителя, является двуокись углерода, поскольку, будучи химически инертной, имея низкую критическую температуру и высокую критическую плотность, представляет собой экологически чистое соединение [1–3].

В последние годы появился ряд работ [4–8], посвященных описанию структурных и термодинамических свойств двуокиси углерода, среди которых значительное место занимают теоретические методы исследования. Традиционно для изучения структуры молекулярных жидкостей на микроскопическом уровне привлекаются методы прямого компьютерного моделирования (методы Монте-Карло и молекулярной динамики). Основным недостатком машинных экспериментов является ограниченное число частиц, которые могут быть использованы при конечном времени счета. Современные ЭВМ позволяют моделировать системы, состоящие из ~10^4–10^5 частиц, которые нельзя считать макроскопическими. Тем не менее, в большинстве случаев это ограничение не является существенным при описании пространственно однородных неупорядоченных систем. В критической области в реальных системах возникают крупномасштабные флуктуации плотности, объединяющие значительно большее число частиц, что существенно ограничивает возможности методов компьютерной имитации при описании критических явлений.

Альтернативным направлением является "полуаналитический" теоретический подход, использующий для описания неупорядоченных молекулярных систем интегральные уравнения теории жидкости. Этот подход, развитый в статистической физике одноатомных жидкостей, в настоящее время активно применяется для описания сложных молекулярных объектов. Как и в прямых компьютерных экспериментах, здесь используются лишь сведения о химическом строении молекул и межатомных взаимодействиях. Вычислительные методики, основанные на численном решении уравнения Орнштейне–Цернике, для систем, состоящих как из структурно жестких, так и конформационно подвижных молекул, позволяют рассчитать структурные и термодинамические характеристики, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [9–12].

В предлагаемой работе на основе теории интегральных уравнений рассчитываются критические параметры (плотность, температура), структурные и термодинамические характеристики двуокиси углерода.

ТЕОРИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

В статистической теории газов и жидкостей для описания равновесной структуры пространственно однородной неупорядоченной системы со среднечисленной плотностью частиц $\rho = n/V$ (где

n – число частиц в объеме V) служит радиальная функция распределения $g(r)$. Таким образом, основная задача теории сводится к расчету корреляционной функции $g(r)$ для различных значений T при заданной плотности ρ и парном потенциале межчастичного взаимодействия $u(r)$.

В теории интегральных уравнений для одноатомных систем функция $g(r)$ определяется из решения интегрального уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ) [13]

$$h(r) = c(r) + \rho \int_{(r')} c(|r - r'|)h(r')dr', \qquad (1)$$

где $h(r) = g(r) - 1$ и $c(r)$ полная и прямая корреляционные функции соответственно. Решить (1) можно, если задана дополнительная, функциональная связь для $h(r)$, $c(r)$ и $u(r)$, например, известное соотношение Перкуса–Йевика [13]

$$c(r) = [h(r) + 1]\left\{1 - \exp\left[\frac{u(r)}{k_B T}\right]\right\}. \qquad (2)$$

Подстановка (2) в (1) дает нелинейное уравнение относительно $h(r)$ или $g(r)$, которое, в общем случае, решается численно итерационными методами.

Для описания молекулярных систем используется так называемое RISM-приближение [14, 15] (RISM – Reference Interaction Site Model). В этом случае потенциальная энергия взаимодействия двух молекул определяется как

$$U(1, 2) = \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\gamma=1}^{N} u_{\alpha\gamma}(r),$$

где r – расстояние между двумя силовыми центрами (атомами) α и γ, $u_{\alpha\gamma}(r)$ – соответствующий парный потенциал, N – число силовых центров в молекуле. Внутримолекулярные и межмолекулярные корреляции в расположении частиц рассматриваются раздельно. Первые определяются геометрическими параметрами молекулы – длинами межатомных связей, валентными углами и описываются выражением

$$w_{\alpha\gamma}(r) = (1 - \delta_{\alpha\gamma})\delta(r - r_{\alpha\gamma})/4\pi r_{\alpha\gamma}^2, \qquad (3)$$

где $r_{\alpha\gamma}$ – расстояние между данной парой атомов α и γ в молекуле, $\delta_{\alpha\gamma}$ – символ Кронекера, $\delta(r)$ – функция Дирака. Вторые характеризуются набором парциальных атом-атомных функций $h_{\alpha\gamma}(r)$ и $c_{\alpha\gamma}(r)$ для всех типов представленных в системе двухчастичных потенциалов взаимодействия $u_{\alpha\gamma}(r)$. Для каждого r удобно считать что $h_{\alpha\gamma}(r)$, $c_{\alpha\gamma}(r)$ и $w_{\alpha\gamma}(r)$ – суть $\alpha\gamma$ – элементы квадратных симметричных матриц **H**, **C** и **W** порядка $N \times N$. Тогда матричное интегральное уравнение ОЦ записывается в виде

$$\mathbf{H}(r) = \int_{(r')}\int_{(r'')} \mathbf{W}(|r - r'|)\mathbf{C}(|r' - r''|) \times \times [\mathbf{W}(r') + \rho\mathbf{H}(r'')]dr'dr'', \qquad (4)$$

где ρ – среднечисловая плотность молекул в единице объема. Использование символа * для обозначения интегральной свертки двух функций

$$f_1(r)*f_2(r) \equiv \int f_1(r - r')f_2(r')dr'$$

позволяет переписать выражение (4) в более компактной форме

$$\mathbf{H}(r) = \mathbf{W}(r)*\mathbf{C}(r)*[\mathbf{W}(r) + \rho\mathbf{H}(r)].$$

В обратном q-пространстве интегральные свертки заменяются произведением фурье-образов соответствующих корреляционных функций:

$$\hat{H}(q) = \hat{W}(q)\hat{C}(q)[\hat{W}(q) + \rho\hat{H}(q)]. \qquad (5)$$

Здесь символ "$\hat{}$" используется, как стандартное обозначение для фурье-образа функции. Выражение в квадратных скобках представляет собой матрицу парциальных статических структурных факторов с элементами

$$\hat{s}_{\alpha\gamma}(q) = \hat{w}_{\alpha\gamma}(q) + \rho\hat{h}_{\alpha\gamma}(q), \quad w_{\alpha\gamma}(q) = \sin(qr_{\alpha\gamma})/qr_{\alpha\gamma}. \qquad (6)$$

Отметим, что в экспериментах по рассеянию, например, тепловых нейтронов непосредственно наблюдается коллективный структурный фактор [13]

$$\hat{S}(q) = \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\gamma=1}^{N} \hat{s}_{\alpha\gamma}(q)$$

и именно через эту функцию могут быть выражены многие термодинамические характеристики системы, в частности, изотермическая сжимаемость

$$\chi_T = (1/k_B T\rho)\lim_{q\to 0}\hat{S}(q). \qquad (7)$$

Описание фазового перехода газ–жидкость в теории интегральных уравнений строится на наблюдении характерных структурных изменений в изучаемой системе. Особенности поведения корреляционных функций в критической области рассмотрим на примере одноцентровой модели ($W(r) = 1$). Для этого перепишем (5) в форме

$$[1 - \rho\hat{C}(q)][1 + \rho\hat{H}(q)] = 1.$$

Или, используя в явном виде выражения для фурье-преобразования функций $h(r)$ и $c(r)$

$$\left[1-\rho\int_0^\infty 4\pi r^2 c(r)\frac{\sin(qr)}{qr}dr\right]\times \times\left[1+\rho\int_0^\infty 4\pi r^2 h(r)\frac{\sin(qr)}{qr}dr\right] = 1. \quad (8)$$

По мере приближения системы к критическим условиям величина χ_T неограниченно возрастает. Соответственно, $\hat{S}(q)_{q=0} \longrightarrow \infty$. Из (8) с учетом (6) и (7) следует, что для критической точки ($T = T_c$, $\rho = \rho_c$) при $q = 0$ справедливы соотношения

$$k_B T\chi_T = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial p}\right)_T = 1+\rho\int_0^\infty h(r)4\pi r^2 dr \equiv \hat{S}(0) = \infty, \quad (9)$$

$$\frac{1}{k_B T\chi_T} = \frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial p}{\partial\rho}\right)_T = 1-\rho\int_0^\infty c(r)4\pi r^2 dr \equiv \hat{S}^{-1}(0) = 0. \quad (10)$$

В критической области интеграл в (9) расходится, т.е. функция $h(r)$ становится "дальнодействующей" с асимптотикой на больших расстояниях

$$h(r) \sim (1/r)\exp(-r/\xi),$$

где ξ – радиус корреляции, определяющий масштаб флуктуаций. Величина ξ по мере приближения к критической точке также неограниченно возрастает. Напротив, функция $c(r)$ остается всегда ограниченной, а интеграл в (10) сходится к $1/\rho_c$.

Разумеется, непосредственно при $T = T_c$, $\rho = \rho_c$ расчет корреляционных функций невозможен, однако приближение системы к критическим параметрам удобно отслеживать, используя выражение

$$[1-\rho\hat{c}(q)]_{q=0} \longrightarrow 0.$$

Для многоатомных молекул соответствующий критерий определяется как

$$\det[E-\rho\hat{W}\hat{C}]_{q=0} \longrightarrow 0. \quad (11)$$

Здесь E – единичная диагональная матрица.

МОДЕЛЬ И ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Структурные и термодинамические свойства двуокиси углерода исследованы с использованием модели трехцентровой молекулы с жесткими связями и фиксированным валентным углом. Для описания парных взаимодействий в системе использован комбинированный потенциал

$$u_{\alpha\gamma}(r) = u^{LJ}_{\alpha\gamma}(r) + u^{e}_{\alpha\gamma}(r),$$

состоящий из двух вкладов. Первое слагаемое характеризует ван-дер-ваальсовые взаимодействия, описываемые потенциалом Леннард-Джонса

$$u^{LJ}_{\alpha\gamma}(r) = 4\varepsilon^{LJ}[(\sigma_{\alpha\gamma}/r)^{12} - (\sigma_{\alpha\gamma}/r)^{6}].$$

В расчетах использовали параметры $\sigma_C = 3.075$ Å, $\sigma_O = 2.605$ Å, $\varepsilon^{LJ}_C = 0.156$ ккал/моль, $\varepsilon^{LJ}_O = 0.187$ ккал/моль, $\sigma_{CO} = (\sigma_C + \sigma_O)/2$, $\sigma^{LJ}_{CO} = (\varepsilon^{LJ}_C\,\varepsilon^{LJ}_O)^{1/2}$. Второе слагаемое учитывает электростатическую составляющую потенциала взаимодействия с помощью экранированного кулоновского потенциала [16]

$$u^{e}_{\alpha\gamma}(r) = G\exp(-kr)/r,$$

в котором $G = Z_\alpha Z_\gamma l_B/(1 + k\sigma_{\alpha\gamma})$– силовой параметр, $l_B = e^2/\varepsilon k_B T$ – длина Бьерума, $k = (4\pi\rho Z_\alpha Z_\gamma l_B)^{1/2}$ – параметр Дебая–Хюккеля. Здесь ε – диэлектрическая проницаемость среды, e – заряд электрона, Z_α и Z_γ – остаточные заряды на атомах, выраженные в зарядах электрона.

Таблица 1. Квадрупольные моменты и заряды на атомах углерода и кислорода в молекуле двуокиси углерода

Метод	$-Q$, DÅ	$Z_C\lvert e\rvert$	$-Z_O\lvert e\rvert$
AM1	–	0.411	0.206
PM3	–	0.518	0.259
STO-3G	5.25	0.444	0.222
3-21G	7.07	1.083	0.541
cc-pVTZ	5.11	0.510	0.255

Примечание. По экспериментальным данным [23] $Q = -4.28$ DÅ.

Выбор экранированного кулоновского потенциала объясняется следующим соображением: в плотной среде кулоновский потенциал не является дальнодействующим, так как электростатическое поле атомов будет экранироваться окружающими молекулами. Заряды на атомах рассчитывались с помощью различных квантово-химических методов. Результаты представлены в табл. 1. На основе квантово-химических расчетов была также проведена оптимизация геометрии молекулы двуокиси углерода. На основании полученных данных структура молекулы определялась следующими геометрическими характеристиками: длина химической связи $r_{CO} = 1.16$ Å, валентный угол $\varphi_{O-C-O} = 180$ град.

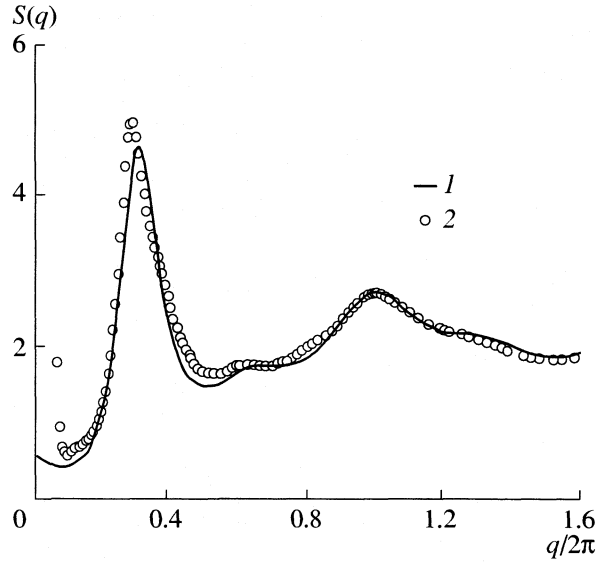


Рис. 1. Сравнение структурного фактора $S(q)$ рассчитанного в приближении теории RISM с экспериментальными данными [6] (ρ = 1.154 г/см^3, T = 222 K, r_{C-O} = 1.17 Å, σ_O = 3.2 Å, σ_C = 2.7 Å): *1* – рассчитанные значения структурного фактора, *2* – экспериментальные данные.

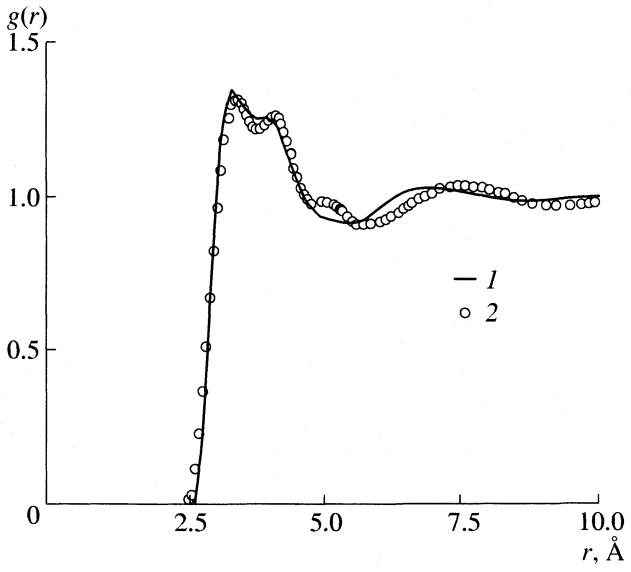


Рис. 2. Сравнение радиальных функций распределения, рассчитанных в приближении теории RISM с экспериментальными данными, полученными в [6] (условия см. рис. 1): *1* – рассчитанные значения радиальной функции распределения, *2* – экспериментальные данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты выполняли с использованием трехцентрового RISM-уравнения Орнштейна–Цернике с приближением Перкуса–Йевика в качестве уравнения замыкания. При численном решении интегральных уравнений использовали итерационную процедуру, предложенную в [17], основная идея которой состоит в использовании на текущем шаге итерации линейной комбинации результатов, полученных на нескольких (в нашем случае 6–8) предыдущих шагах. По сравнению с методом простых итераций, эта вычислительная схема обеспечивает более высокую скорость сходимости и позволяет глубже продвинуться в критическую область при выполнении расчетов.

На первом этапе ставилась задача выбора величин зарядов на атомах, полученных с помощью квантово-химических расчетов, обеспечивающих наилучшее согласие теоретических и экспериментальных данных. При этом использовали представленные в работе [6] значения для коллективного статического структурного фактора $S(q)$ и радиальной функции распределения $g(r)$, полученные в эксперименте по нейтронному рассеянию для двуокиси углерода вблизи тройной точки при ρ = 1.154 г/см^3 и T = 222 K. Наилучшее согласие с экспериментом получено при значениях зарядов $Z_C = 0.646|e|$ и $Z_O = -0.323|e|$, вычисленных с помощью квантово-химического ab initio метода с базисом cc-pVTZ. Они вычислялись таким образом, чтобы можно было воспроизвести экспериментально полученный квадрупольный момент двуокиси углерода (табл. 1).

Теоретический и экспериментальный коллективные структурные факторы $S(q)$ приведены на рис.1. Из рис. 1 видно, что наблюдается хорошее совпадение как в положении пиков интенсивности рассеяния, так и в соотношении их амплитуд. Расхождения при малых значениях волнового вектора объясняются тем, что в этой области из-за дополнительных технических сложностей эксперимент не гарантирует получения точных результатов. Хорошие согласие получено и при описании локальной структуры системы, о чем свидетельствуют показанные на рис. 2 радиальные функции распределения $g(r)$. На основании данных, представленных на рис. 1 и 2 можно сделать вывод о том, что используемые в расчетах модель и значения параметров способны обеспечить приемлемое согласие с экспериментом при определении структурных и, следовательно, термодинамических характеристик двуокиси углерода.

На следующем этапе решалась задача определения с помощью интегральных RISM-уравнений критических параметров CO_2. Необходимые для этого основные теоретические положения содер-

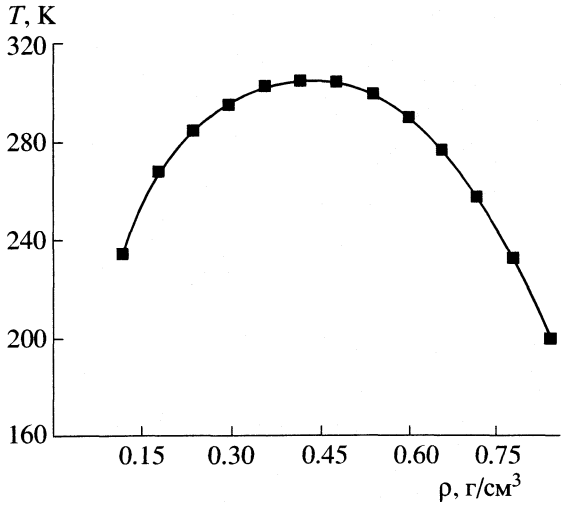


Рис. 3. Спинодаль, рассчитанная в RISM приближении для двуокиси углерода.

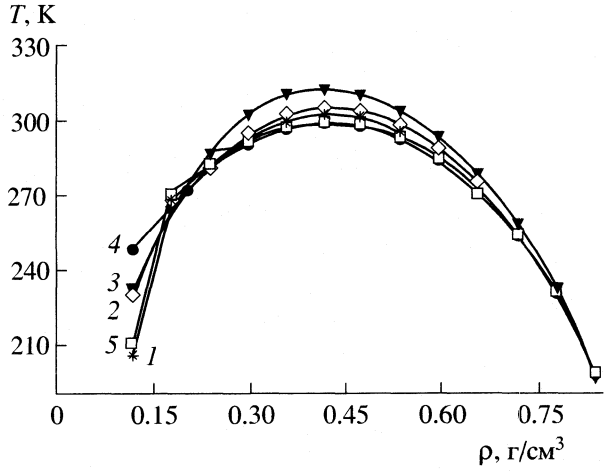


Рис. 4. Спинодали, рассчитанные для двуокиси углерода при различных зарядах на атомах в молекулах: *1* – PM3, *2* – VTZ, *3* – 3-21G, *4* – AM1, *5* – STO-3G.

жатся в соотношениях (9)–(11). Отслеживая выполнение условий

$$\det[E - \rho \hat{W}\hat{C}]|_{q=0,\ \rho_s=\text{const},\ T\to T_s} \longrightarrow 0 \qquad (12)$$

и

$$S^{-1}(q)|_{q=0,\ \rho_s=\text{const},\ T\to T_s}$$

при выполнении вычислений с последовательным понижением температуры для различных плотностей можно рассчитать линию спинодали или кривую метастабильных состояний системы (здесь и далее условия спинодали обозначаются буквой s). Максимум кривой спинодали соответствует истинной критической точке. Как отмечалось ранее, из-за расходимости итерационной процедуры при $T = T_s$ вычисления невозможны. Однако, T_s можно определить путем экстраполяции рассчитанной при данном ρ_s температурной зависимости $S^{-1}(T \longrightarrow T_s)|_{q=0}$ на $S^{-1}(T \longrightarrow T_s)|_{q=0} = 0$. Полученные таким образом пары значений (ρ_s, T_s) определяют спинодаль системы.

При определении критических параметров двуокиси углерода (ρ_c, T_c) зависимости $S^{-1}(q = 0, T \longrightarrow T_s)$ рассчитывались в диапазоне плотностей от 0.0599 до 0.8984 г/см^3. В расчетах понижение температуры происходит с постоянным шагом. При этом решение, при некотором T используется как начальное приближение для расчета при $T - \Delta T$. Если на текущем шаге детерминант (12) становится отрицательным, величина ΔT уменьшается вдвое. На заключительных этапах вычислений шаг составляет $\Delta T \sim 10^{-3}$ K. В области максимума спинодали проведена серия дополнительных расчетов для уточнения положения критической точки. Рассчитанная кривая спинодали приведена на рис. 3. Парные взаимодействия атомов молекул описывали потенциалом, учитывающим экранированное кулоновское взаимодействие. Заряды на атомах в молекуле вычислены ab initio-методом с базисом cc-pVTZ. Для исследуемой модельной системы критическая точка определяется при T_c = 304.63 K и ρ_c = 0.419 г/см^3. Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют, что для критической температуры удалось достичь хорошего совпадения с экспериментом. Для критической плотности расхождение между опытом и расчетом достигает 13%. Однако следует заметить, что при экспериментальном определении критической плотности погрешности значительно больше, чем для критической температуры.

Для исследования влияния зарядов на атомах на фазовое поведение системы были рассчитаны спинодали для Z_C и Z_O, полученных с использованием всех перечисленных в табл. 1 квантово-химических методов. Результаты представлены на рис. 4. Очевидно, изменение зарядов в наибольшей степени проявляется в системе при малых плотностях и в критической области. Особенно заметны изменения для критических температур.

Таблица 2. Экспериментальные значения критических температур и плотностей двуокиси углерода

T_c, K	ρ_c, г/см^3	Ссылки
304.20	0.468	[6]
304.13	0.468	[19]
304.05	0.474	[18]
304.06	0.480	[20]
303.98	0.468	[21]
304.00	0.468	[22]

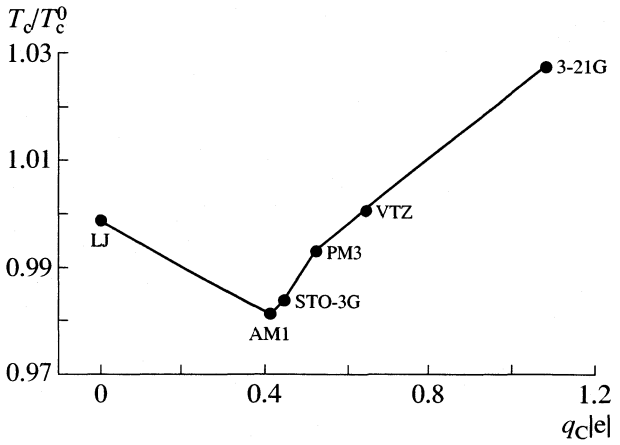


Рис. 5. Зависимость T_c/T_c^0 от величины заряда на атоме углерода (Z_C).

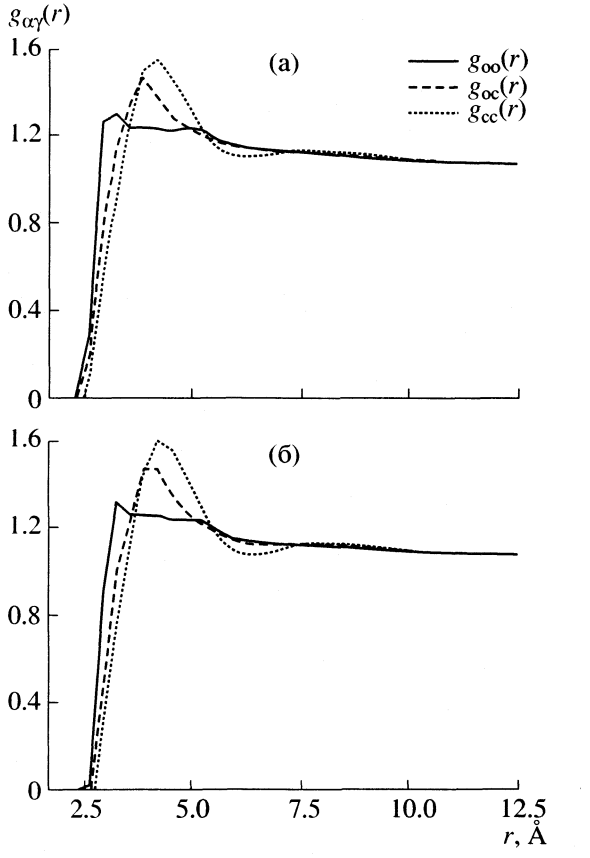


Рис. 6. Парные корреляционные функции для гипотетической модели $Z_O = Z_C = 0$ (а) и систем с учетом кулоновского взаимодействия (б), рассчитанные при $\rho_c = 0.4193$ г/см^3 и 305.7 K.

На рис. 5 представлена зависимость T_c/T_c^0 от величины заряда Z_C, где T_c^0 соответствует критической температуре системы с нулевыми зарядами на атомах, т.е. в отсутствии электростатических взаимодействий; расчеты проводились при $\rho_c = 0.4193$ г/см^3.

Столь существенное влияние выбора зарядов на критические параметры системы можно объяснить сопутствующими изменениями локальной структуры: дальнодействующий характер кулоновского потенциала приводит к тому, что короткие анизотропные молекулы обладают способностью к ориентационному упорядочению уже при малых плотностях. На рис. 6 показаны парные корреляционные функции, рассчитанные без учета (а) и с учетом (б) электростатических взаимодействий. Обращают на себя внимание заметные расхождения в области коротких (2.5–3.5 Å) расстояний, что подтверждает предположение о наличии локального упорядочения в системе с кулоновскими взаимодействиями.

Возможности теории в определении термодинамических характеристик в критической области исследовались на примере изотермической сжимаемости. На рис. 7 показана температурная зависимость χ_T. Из рис. 7 видно, что по мере приближения к критической температуре значения изотермической сжимаемости резко возрастают. Для описания поведения χ_T непосредственно в критической области используется выражение

$$1/\chi_T \sim |T^* - T_c^*|, \quad T^* > T_c^*, \qquad (13)$$

где $T^* = kT/\varepsilon$ и $T_c^* = kT_c/\varepsilon$ – приведенные температуры, а γ носит название критического индекса. На рис. 8 представлены результаты аппроксимации зависимости $S^{-1}(q = 0, T \longrightarrow T_c)$, рассчитанной при $\rho_c = 0.419$ г/см^3 (13). При этом $\gamma = 1.46$. В литературе для экспериментальных измерений приводятся значения $\gamma = 1.23$ [22], $\gamma = 1.3$ [20]. Учитывая значительные погрешности определения γ, согласие между расчетом и опытом можно считать удовлетворительным.

Таким образом, на основе теории интегральных RISM-уравнений для трехцентровой модели молекулы CO_2 с использованием экранированного кулоновского потенциала при описании электростатических взаимодействий в системе рассчитаны структурные и термодинамические характеристики двуокиси углерода. Показано, что использование величин зарядов, полученных с помощью квантово-химических расчетов ab initio с базисом cc-pVTZ, обеспечивает количественное согласие расчетных и экспериментальных данных. Критические параметры модельной системы соответствуют опытным значениям. Выявлено существенное влияние электростатических взаимодействий на фазовое поведение двуокиси углерода. Обнаружено, что при изменении величин зарядов на атомах критическая температура системы изменяется немонотонно.

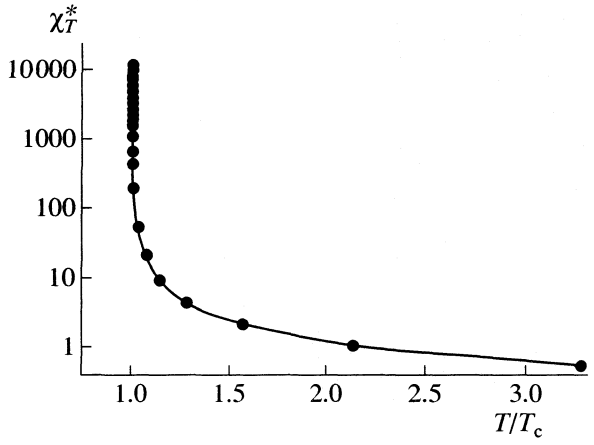


Рис. 7. Зависимость значений приведенной изотермической сжимаемости χ_T^* от температуры при $\rho_c = 0.4193$ г/см^3.

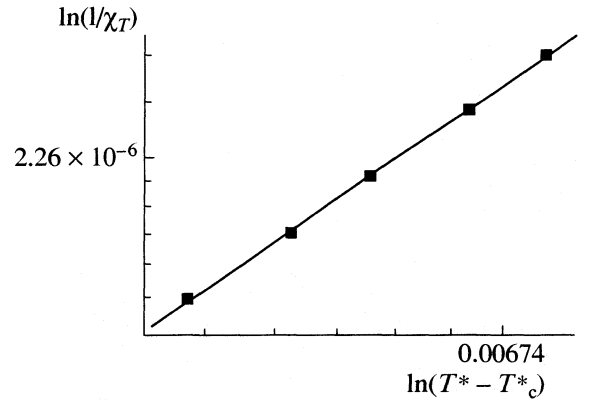


Рис. 8. Зависимость $\hat{S}^{-1}$ $(q = 0, T^*) \sim \chi_T$, рассчитанная в приближении Перкуса–Йевика. Аппроксимация зависимости проводилась по (13).

На основе теории интегральных уравнений при соответствующем подборе параметров межатомных взаимодействий удается воспроизводить в хорошем согласии с имеющимися опытными данными структурные и термодинамические характеристики двуокиси углерода в критической области фазовой диаграммы. В частности, рассчитанные статические структурные факторы и парные корреляционные функции демонстрируют фактически количественное совпадение с экспериментом при использовании зарядов на атомах C и O, полученных с помощью квантово-химического метода ab initio с базисом cc-pVTZ. Найденные значения критических температур и плотностей согласуются с имеющимися экспериментальными данными в пределах нескольких процентов. Выявлено значительное влияние электростатических взаимодействий на поведение двуокиси углерода вблизи критической точки. Зависимость критической температуры от величины зарядов на атомах демонстрирует немонотонное поведение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32147).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tucker S.C.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 391.
2. *Jessop P.G., Leitner W.* Chemical syntesis using supercritical fluids. Wiley-VCH. Weinheim. 1999. P. 210.
3. *Cooper A.I.* // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 207.
4. *Bausenwein T., Bertagnolli H., Gutwerk D. et al.* // Molec. Phys. 1992. V. 76. № 1. P. 127.
5. *Ashok K., Adya K., Wormald C.J.* // Ibid. 1991. V. 74. № 4. P. 735.
6. *van Tright J.B., Fredrikze H., van der Laan J.* // Ibid. 1984. V. 52. № 1. P. 115.
7. *Welker M., Steinebrunner G., Solca J., Huber H.* // Chem. Phys. 1996. V. 213. P. 253.
8. *Cui S.T., Cochran H.D., Cummings P.T.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 103. P. 4485.
9. *Макеева И.В., Талицких С.К., Халатур П.Г.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 38.
10. *Shusharina N.P., Khalatur P.G., Khokhlov A.R.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. № 16. P. 7006.
11. *Кокачева В. Г., Талицких С. К., Халатур П. Г.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 429.
12. *Талицких С. К., Халатур П.Г.* // Расчетные методы исследования в химии. Тверь: Изд. ТвГУ, 1990. С. 110.
13. *Рашбрук Дж.* Равновесные теории жидкого состояния. Физика простых жидкостей / Под ред. Г. Темперли и др. М.: Мир, 1971. С. 30.
14. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
15. *Andersen H.C., Chandler D.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1918.
16. *Shew C.-Y., Yethiraj A.* // Ibid. 2001. V. 106. № 13. P. 56.
17. *Ng K.-C.* // Ibid. 1974. V. 61. P. 2680.
18. *Мартынец В.Г., Матизен Э.В.* // ЖЭТФ. 1974. Т. 67. Т. 28. С. 8.
19. *Анисимов М.А.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. 1990. С. 87.
20. *Wentorf R.H.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 3. P. 56.
21. *Moldover M.R.* // Ibid. 1974. V. 61. № 5. P. 36.
22. *McHugh M., Krukonis V.* Supercritical Fluid Extraction. Butterworths. Boston. MA. 1986. P. 195.
23. *Hehre W.L., Random L., Schleyer P.V.R., Pople J.A.* Ab initio Molecular Orbital Theory, Wiley, N.Y., 1986. 237 c.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 232–238

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЛИЗА НЕКОТОРЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОКСИДОВ

© 2003 г. В. Н. Дибривный*, Г. В. Мельник*, В. В. Кочубей*, Н. А. Бутылина*, Ю. Я. Ван-Чин-Сян*, А. П. Ювченко, Е. А. Дикусар****

**Национальный университет "Львовская политехника"*

***Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск*

Поступила в редакцию 11.03.2002 г.

Определены энтальпии образования шести ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов в жидком и газообразном состояниях. Рассчитаны три кремнийсодержащих фрагмента в аддитивной схеме Бенсона и энергии пероксидной связи. Определены кинетические характеристики термолиза веществ методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа.

Кремнийорганические пероксиды обладают целым спектром ценных свойств, среди которых необходимо отметить высокую термостойкость, гидрофобность, стойкость к гидролизу и стабильность при хранении. Основное применение указанных соединений – различные свободнорадикальные процессы, например, вулканизация эластомеров, высокотемпературное (150–300°C) инициирование полимеризации, модификация полимеров и отверждение лаковых композиций [1]. Промышленный синтез и использование кремнийорганических пероксидов требует знания надежных термодинамических характеристик. Для пероксидов, в первую очередь, это – энергия пероксидной связи, определяющая скорость генерирования свободных радикалов и тесно связанная с ней характеристика кинетики термолиза – термическая устойчивость.

В представленной работе приведены результаты экспериментального определения энтальпий сгорания и испарения шести жидких кремнийсодержащих ацетиленовых пероксидов: I – 3-метил-3-трет-бутилперокси-1-триметилсилил-1-бутина $Me_3COOCMe_2C{\equiv}CSiMe_3$, II – 3-метил-3-трет-амилперокси-1-триметилсилил-1-бутина $MeCH_2Me_2COOCMe_2C{\equiv}CSiMe_3$, III – 3-метил-3-трет-гексилперокси-1-триметилсилил-1-бутина $Me(CH_2)_2Me_2COOCMe_2C{\equiv}CSiMe_3$, IV – 3-метил-3-[2-циклогексилпропилперокси]-1-триметилсилил-1-бутина *цикло*-$C_6H_{11}Me_2COOCMe_2C{\equiv}CSiMe_3$, V – диметилди[3-метил-3-трет-амилперокси-1-бутинил]силана $[MeCH_2Me_2COOCMe_2C{\equiv}C]_2SiMe_2$, VI – 2,5-диметил-2-трет-бутилперокси-5-триметилсилилпероксигексина-3 $Me_3COOCMe_2C{\equiv}CCMe_2OOSiMe_3$, а также характеристики кинетики термолиза соединений I, II, IV, VI, VII, VII – 2,5-диметил-2,5-гексаметилдисилилпероксигексин-3 $Me_3SiOOCMe_2C{\equiv}CCMe_2OOSiMe_3$)[1]. Кроме этих соединений для сравнительного анализа термической устойчивости и определения энергии пероксидной связи исследован пероксид: VIII – 2,5-дитрет-бутилперокси-2,5-диметилгексин-3 $Me_3COOCMe_2C{\equiv}CCMe_2OOCMe_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы исследованных соединений синтезировали через пероксиацетилениды лития по методике [2]. Пероксиды I–V, VIII очищали вакуумной перегонкой, а VI, VII – вакуумированием при 323 K и 0.1 кПа. Идентификацию образцов проводили при помощи элементного анализа на содержание углерода, водорода, кремния, а также ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии; и молекулярные массы определяли криоскопическим методом. Чистоту соединений определяли методом жидкостной хроматографии высокого давления с помощью системы, состоявшей из насоса, УФ- и рефрактометрического детекторов, колонки "Separon SGX CN".

Температурные зависимости давления насыщенного пара соединений получали интегральным эффузионным методом Кнудсена. Конструкция экспериментальной установки, надежность ее работы, особенности методики проведения эксперимента и первичные данные о температурной зависимости эффузии соединений IV, V приведены в [3]. Для каждого из соединений проводили серию из 7–15 опытов. Летучие примеси могли существенно исказить результаты, поэтому их удаляли на начальной стадии эксперимента. Эту стадию

[1] Соединение VII с чистотой 99.2% удалось получить только в количестве, достаточном для определения кинетических характеристик термолиза.

Таблица 1. Результаты экспериментального определения температурной зависимости давления насыщенного пара соединений I–III, VI и VIII

τ, с	$\Delta m \times 10^3$, г	T, K	p_k, Па	p, Па	τ, с	$\Delta m \times 10^3$, г	T, K	p_k, Па	p, Па
		I					III		
2436	8.545	277.6	12.33	12.82	2479	3.500	287.1	4.290	4.462
2437	8.245	277.6	11.87	12.34	2750	4.165	289.1	5.120	5.325
2437	9.310	278.7	13.44	13.98	2749	4.900	291.1	6.047	6.289
2437	9.920	279.5	14.34	14.91	2749	5.875	293.0	7.276	7.567
2436	10.625	280.4	15.39	16.01	2754	7.120	295.1	8.832	9.185
2437	10.505	280.4	15.21	15.82	2749	8.475	297.0	10.57	10.99
2437	11.320	281.2	16.43	17.09	1850	6.100	297.9	11.24	11.69
2437	12.190	282.1	17.70	18.41			VI		
2437	13.160	283.0	19.15	19.92	2728	1.670	289.3	1.906	1.982
2437	14.200	283.9	20.70	21.53	2767	1.650	289.2	1.856	1.930
2437	15.215	284.8	22.19	23.08	2728	1.905	291.0	2.181	2.268
2437	15.955	285.6	23.33	24.26	2729	1.910	291.0	2.187	2.274
2437	16.845	286.4	24.65	25.64	2728	2.260	293.0	2.599	2.703
2437	17.560	287.1	25.75	26.78	2728	2.245	293.0	2.580	2.683
		II			2728	3.000	296.0	3.466	3.605
2436	3.870	277.6	5.419	5.636	2728	2.945	296.0	3.403	3.539
2437	4.115	278.7	5.771	6.002	2728	4.270	300.0	4.964	5.163
2435	4.085	278.7	5.737	5.966	2727	4.230	300.0	4.920	5.117
2436	4.510	279.7	6.329	6.582	2727	5.475	303.0	6.398	6.654
2436	4.980	280.8	6.993	7.273	2728	5.450	303.0	6.370	6.625
2436	5.295	281.9	7.453	7.751			VIII		
2135	5.135	283.0	8.294	8.626	3600	1.233	289.0	1.096	1.140
2437	6.600	284.1	9.344	9.718	3601	1.221	289.0	1.085	1.128
2436	7.190	285.2	10.19	10.60	3600	1.609	291.0	1.435	1.492
2437	7.795	286.2	11.07	11.51	3605	1.599	291.0	1.424	1.481
2436	8.500	287.2	12.10	12.58	3600	2.121	293.0	1.898	1.974
2435	9.255	288.2	13.20	13.73	3600	2.111	293.0	1.889	1.965
2435	10.210	289.2	14.58	15.16	3600	2.995	296.0	2.693	2.801
2435	11.170	290.2	16.00	16.64	3603	2.985	296.0	2.682	2.789
2435	12.110	291.2	17.35	18.04	3600	5.055	300.0	4.576	4.759
					3600	5.045	300.0	4.567	4.750
					3609	7.020	303.0	6.371	6.626
					3600	6.978	303.0	6.349	6.603

считали завершенной, когда скорость испарения образца воспроизводилась в пределах 1 % при фиксированной температуре. Погрешности определения давления, которые могли бы внести нелетучие примеси в количестве до 0.8 мас. % лежат в пределах точности измерений. Массу эффундировавшего вещества Δm определяли взвешиванием эффузионной камеры с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Температуру термостатирования поддерживали с точностью ±0.1 K. Точность определения температуры и продолжительности эффузии составляли ±0.05 K и ±1 с соответственно.

Результаты эффузионных измерений исследованных пероксидов, включая давление насыщенного пара p и давление пара в камере p_k, представлены в табл. 1. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара $\ln p = A + B/T$ и энтальпии испарения $\Delta_v H$, средние в исследованных интервалах температур ΔT, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты линейного уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара и энтальпия испарения исследованных соединений (ρ – коэффициент корреляции)

Соединение	M, г/моль	ΔT, K	A	$-B \times 10^{-2}$, K	ρ, %	$\Delta_v H$, кДж/моль
I	228.409	277–288	25.7 ± 0.7	64.4 ± 1.9	99.93	53.5 ± 1.6
II	242.436	277–292	27.1 ± 0.6	70.5 ± 1.8	99.92	58.7 ± 1.5
III	256.463	287–298	28.5 ± 0.8	77.5 ± 2.2	99.98	64.4 ± 1.9
IV	296.528	307–318	29.5 ± 0.8	89.2 ± 2.4	99.94	74.2 ± 2.0
V	396.646	318–338	33.2 ± 0.6	110.7 ± 1.9	100.00	92.0 ± 1.6
VI	302.489	289–303	27.8 ± 0.4	78.6 ± 1.3	99.99	65.4 ± 1.1
VIII	286.407	289–303	38.4 ± 0.6	110.4 ± 1.7	99.99	92.0 ± 1.4

Примечание. Величины атомных относительных масс взяты из [24].

Энтальпии сгорания пероксидов определяли на модернизированном калориметре В–08 МА, оснащенном изотермической (±0.003 K) оболочкой. Энергетический эквивалент калориметрической системы W определяли с точностью ±0.06 % сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1 (содержание основного компонента 99.995 мол. %). Теплота сгорания бензойной кислоты с учетом фактора Джессупа составляла 26426.9 Дж/г. Начальное давление кислорода, предварительно очищенного от горючих примесей, углекислого газа и воды, составляло 29.4×10^5 Па. Начальная температура главного периода во всех экспериментах составляла 298.15 K.

Перед сжиганием образцы пероксидов герметизировали в двойных териленовых ампулах. После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на присутствие моно- и диоксида углерода, сажи и азотной кислоты. Количество образовавшегося диоксида углерода определяли по методу Россини [4] с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Надежность газового анализа подтверждена серией экспериментов по сжиганию стандартной бензойной кислоты. Содержание монооксида углерода контролировали в отдельных опытах при помощи индикаторных трубок с точностью $\pm 1 \times 10^{-6}$ г. Количество сажи, которая образовалась на стенках платинового тигля, определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г.

При расчете учитывали поправки на сгорание териленовой ампулы Q_a, хлопчатобумажной нити $Q_н$, образование сажи Q_c и раствора азотной кислоты $Q_к$, используя следующие данные по теплотам сгорания (Дж/г) в условиях бомбы: терилен 22944.2 [5]; хлопчатобумажная нить 16704.2 [6]; сажа 32800 [7]; образование азотной кислоты 59 кДж/моль [4]. Количество углекислого газа, который образуется при сжигании 1 г терилена и хлопчатобумажной нити составляет соответственно 2.2872 и 1.6284 г.

Результаты определения энергий сгорания ΔU_B исследованных пероксидов представлены в табл. 3. (m – масса исходного образца, ΔT – истинный подъем температуры в опыте, Q_Σ – общее количество выделенной энергии.)

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H^\circ_{298.15}$ ацетиленовых пероксидов вычислены на основе теплот сгорания с учетом поправки Уошберна и поправки на работу расширения ΔnRT. Для расчета стандартных энтальпий образования исследованных соединений в конденсированном состоянии использовали следующие ключевые величины $\Delta_f H^\circ_{298.15}$ кДж/моль: −285.830 ± 0.042 (H_2O, ж), −393.514 ± 0.046 (CO_2, г) [8] , −939.39 ± 0.52 (SiO_2, ам. гидрат.) [9].

Результаты калориметрического определения стандартных энергий и энтальпий сгорания и образования пероксидов представлены в табл. 4. Стандартное отклонение среднего значения величин вычислено с учетом критерия Стьюдента для 5 %-ного уровня значимости.

Кинетические характеристики термолиза веществ определяли методом термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа с использованием прибора "Derivatograph Q-1500 D" системы Паулик–Паулик–Эрдей. Термолиз проводили в динамическом режиме при одинаковых для всех соединений условиях (для обеспечения сопоставимости результатов). Скорость подъема температуры была минимальной (для наиболее точного определения температуры начала и конца стадии разложения) и составляла 0.6 K/мин. Масса навески 200 мг; эталон – прокаленный оксид алюминия; шкала ТГ до 200 мг; шкала ТА – до 250°C; чувствительность по шкале ДТА – 100 мкВ.

В зависимости от летучести и устойчивости продуктов распада наблюдаются две-три стадии потери массы. Для первых двух стадий определены кинетические характеристики: n – порядок реакции; E – энергия активации; $k_{эф}$ – эффективная константа скорости; z – предэкспоненциальный

Таблица 3. Результаты экспериментального определения энергий сгорания исследованных соединений (K – полнота сгорания)

m, г	ΔT, В	Q_Σ, Дж	$Q_н$, Дж	$Q_а$, Дж	$Q_к$, Дж	$Q_с$, Дж	K, %	$-\Delta U_В$, Дж/г
I; W = 14939 Дж/В								
0.165110	0.4949	7393.5	39.3	1039.0	1.2	8.2	99.56	38460
0.163470	0.4837	7226.1	35.2	968.4	1.8	6.1	99.33	38349
0.183040	0.5391	8053.8	34.1	1020.2	1.8	6.6	99.52	38451
0.161895	0.4822	7203.7	31.7	974.2	2.4	9.8	99.87	38379
0.148430	0.4566	6821.3	36.3	1010.9	1.8	9.8	99.95	38371
0.137905	0.4237	6329.8	39.3	1037.1	1.8	8.2	99.42	38363
0.128665	0.4007	5986.2	33.4	1027.9	1.8	4.9	99.55	38474
II; W = 14931 Дж/В								
0.128540	0.4371	6526.3	143.7	1402.5	8.3	–	99.49	38877
0.115450	0.4096	6115.5	145.5	1495.4	3.5	–	99.49	38922
0.135395	0.4538	6775.5	136.8	1402.7	3.5	–	99.59	38803
0.113070	0.4023	6006.5	122.2	1510.4	1.8	–	99.66	38800
0.166295	0.5092	7602.6	49.6	1081.3	1.2	8.9	100.00	38962
0.168735	0.5086	7593.7	53.5	973.9	1.5	4.6	99.79	39013
0.163480	0.4920	7345.8	44.7	967.1	1.2	8.9	100.00	38788
0.168150	0.5052	7542.9	40.5	999.5	1.5	10.7	99.24	39028
0.154185	0.4680	6987.5	42.9	960.9	1.2	5.3	99.72	38944
0.132215	0.4162	6214.1	38.6	1042.2	1.5	3.6	99.72	38946
0.161785	0.4876	7280.1	39.3	973.6	1.2	4.4	99.95	38777
III; W = 14939 Дж/В (опыты 1, 2, 5, 6); W = 14931 Дж/В (опыты 3, 4)								
0.163585	0.5012	7487.6	34.2	1072.6	1.8	3.3	99.23	39318
0.143260	0.4461	6664.4	38.4	1032.5	1.8	4.9	99.47	39274
0.139700	0.4637	6923.3	112.8	1360.8	1.8	–	99.00	39395
0.116295	0.4000	5972.2	106.1	1333.3	1.2	–	99.03	39354
0.124585	0.3993	5965.3	34.7	1064.7	0.6	11.0	99.58	39305
0.127870	0.4098	6122.1	43.0	1085.3	0.6	8.2	99.36	39365
IV; W = 14931 Дж/В (опыты 1–4); W = 14939 Дж/В (опыты 5–8)								
0.115280	0.3995	5964.7	116.1	1274.6	3.5	–	99.70	39770
0.122200	0.4046	6040.9	53.6	1161.8	1.8	12.6	99.37	39828
0.120280	0.4051	6048.4	49.8	1217.9	1.8	11.8	99.95	39844
0.092580	0.3318	4953.9	65.8	1203.2	1.2	11.2	100.00	39811
0.158190	0.4839	7229.1	45.1	930.4	2.4	8.2	99.55	39749
0.137450	0.4368	6525.5	37.6	1063.5	2.4	6.6	99.42	39726
0.143495	0.4450	6648.0	38.4	935.0	2.4	6.6	99.72	39686
0.108025	0.3533	5278.1	42.6	970.5	1.8	9.8	99.49	39759
V; W = 14931 Дж/В								
0.098340	0.3292	4915.1	60.9	1186.7	2.4	16.7	99.59	37587
0.111095	0.3580	5345.1	63.7	1148.6	2.4	15.4	99.42	37531
0.110580	0.3552	5303.3	71.4	1113.8	2.4	15.3	99.59	37511
0.095815	0.3150	4703.1	73.5	1049.1	1.8	9.0	99.73	37546
0.107615	0.3552	5303.3	68.7	1227.2	2.4	12.6	99.49	37532
0.103725	0.3270	4882.3	59.6	953.9	2.4	11.8	99.51	37579
0.109440	0.3428	5118.2	63.0	966.8	1.8	17.4	99.79	37575
VI; W = 14939 Дж/В								
0.156265	0.4322	6456.8	45.9	995.8	2.4	8.2	99.49	34869
0.156380	0.4278	6391.0	43.4	920.1	2.4	4.9	99.64	34849
0.148235	0.4137	6180.4	45.9	986.6	1.8	6.6	99.74	34851
0.147170	0.4095	6117.6	40.9	951.0	1.8	6.6	99.71	34861
0.154790	0.4280	6394.0	36.5	1013.1	1.5	6.9	99.07	34857
0.149505	0.4372	6531.5	186.5	1148.4	3.0	18.0	99.98	34878
0.114755	0.3366	5028.6	46.8	1019.9	1.8	8.2	99.32	34836
VIII; W = 14481 Дж/В								
0.149205	0.4502	6519.3	44.3	1248.2	5.3	19.7	99.24	35398
0.113700	0.3602	5216.1	52.6	1183.9	3.0	14.8	99.10	35423
0.116900	0.3740	5415.9	50.1	1266.5	3.5	13.1	99.35	35379
0.119000	0.3731	5402.9	47.6	1185.1	3.0	16.4	99.25	35422
0.141250	0.4280	6197.9	59.3	1190.8	5.3	19.7	99.27	35389
0.117650	0.3655	5292.8	62.7	1117.4	3.0	18.0	99.08	35410

Таблица 4. Стандартные энтальпии сгорания и образования ацетиленовых пероксидов

Соединение	$-\Delta_c U^\circ_{298.15\ K}$	π	$-\Delta nRT$	$-\Delta_c H^\circ_{298.15\ K}$	$-\Delta_f H^\circ_{298.15\ K}$ (ж)	$-\Delta_f H^\circ_{298.15\ K}$ (г), опыт	$-\Delta_f H^\circ_{298.15\ K}$ (г), расч
	кДж/моль						
I	8770 ± 11	2	15	8785 ± 11	307 ± 11	254 ± 11	249
II	9427 ± 15	3	16	9443 ± 15	328 ± 15	269 ± 15	269
III	10085 ± 12	3	17	10102 ± 12	348 ± 12	284 ± 12	290
IV	11789 ± 13	4	20	11809 ± 13	393 ± 13	319 ± 13	318
V	14889 ± 11	6	22	14912 ± 11	402 ± 11	310 ± 11	310
VI	10540 ± 4	4	16	10556 ± 4	573 ± 4	508 ± 4	514
VIII	10135 ± 5	4	14	10149 ± 5	435 ± 5	343 ± 5	343

Таблица 5. Кинетические характеристики термолиза ацетиленовых пероксидов (E, кДж/моль; Δm – потеря массы)

Соединение	Стадия процесса	$t_н$, °C	$t_к$, °C	Δm, %	n	z	E	$k_{эф} \times 10^3$
I	1	85	200	19.1	0.04	8.7×10^2	43	3.4
	2	200	289	93.1	0.01	3.4	28	5.1
II	1	80	121	12.7	−0.10	3.7×10^5	54	10
	2	121	173	87.9	0.40	6.6×10^5	70	1.3
IV	1	94	122	8.0	0.50	3.1×10^{10}	89	19
	2	122	181	80.1	0.90	7.3×10^{11}	111	16
VI	1	103	124	41.7	0.30	7.4×10^{11}	99	31
	2	124	170	83.0	0.20	2.0×10^{-2}	11	8.6
VII	1	95	120	76.2	0.18	1.8×10^{12}	103	13
VIII	1	107	143	16.7	0.43	3.4×10^3	117	15
	2	143	175	78.1	0.36	9.6×10^6	71	25

множитель (табл.5). Представленные величины рассчитывали по уравнению:

$$\ln\frac{dW}{W_к dT} = \ln\frac{z}{q} - \frac{E}{RT} + n\ln\left(1 - \frac{W}{W_к}\right),$$

выведенному в [10] для процессов разложения, которые описываются формальным кинетическим уравнением:

$$d\alpha/dt = k_{эф}(1-\alpha)^n,$$

где α – степень разложения на момент времени t; W – потеря массы при температуре T, мг; $W_к$ – общая потеря массы на определенной стадии, мг; q – мгновенная скорость изменения температуры, K/c.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета энтальпий образования ацетиленовых пероксидов из энтальпий их сгорания в кислороде, необходимо знать истинное значение стандартной энтальпии образования гидратированного аморфного диоксида кремния, величина которой в разных работах изменяется от −850.77 до −939.39 кДж/моль [9, 11–13]. Мы остановили свой выбор на величине $\Delta_f H^\circ_{298.15\ K}$ (SiO_2) = −939.39 ± ± 0.52 кДж/моль. Она была определена путем непосредственного сжигания кремния чистотой 99.999 % [9] и подтверждена методом реакционной калориметрии [14].

Анализ табл. 4 показывает, что в гомологическом ряду пероксидов I–III наблюдается увеличение (по абсолютной величине) энтальпии образования веществ в жидкой фазе на 21, в газообразной – на 15, а энтальпии испарения – на 5 кДж/моль. Это соответствует (в пределах точности эксперимента) вкладу группы $C–(C)_2(H)_2$ в перечисленные свойства: 24 [16], 20 [17] и 4.8 [15], соответственно[2]. Кроме того, разница указанных энтальпий для пероксидов IV и I соответственно составляет 86.0, 65.0 и 20.7 кДж/моль и согласуется с различием

[2] Скобки в групповых вкладах обозначают окружение центрального атома, а подстрочные индексы – количество атомов данного вида в окружении.

величин вкладов метильной и циклогексановой групп 82.3 [16], 68.1 [17] и 25.1 [15] кДж/моль. Это свидетельствует о аддитивном характере энтальпийных свойств исследованных пероксидов и представляет возможность рассчитывать вклады групп, отсутствующих в аддитивных схемах, а также энергии пероксидной связи изученных соединений.

Вклады неизвестных фрагментов удалось определить только для энтальпий образования соединений в газовой фазе по аддитивной схеме Бенсона, в которой наиболее полно представлены групповые вклады, характеризующие пероксидные соединения. Кроме инкрементов взятых из работы Бенсона [17], использованы величины инкрементов, равные –19.32, –9.55 и –42.17 кДж/моль [18] для групп O–(C)(O), C(O)$(C)_2(C)_t$ и C–(Si)$(H)_3$. Первый инкремент надежно определен из энтальпий образования более чем 50 пероксидов, второй – из энтальпий образования пяти соединений с тройной связью [19]. В результате подстановки известных инкрементов в уравнения энтальпий образования соединений I–IV получена переопределенная система из четырех уравнений. Решение этой системы позволило определить групповой вклад $(C_t)\equiv CSi(C)_3$, вклад фрагмента $[(C_t)\equiv C]_2Si(C)_2$ рассчитан на основании энтальпии образования соединения V. Инкремент O–(Si)(O) определен на основании энтальпий образования соединений VI и трет-бутилпероксиметилсилана IX (–481 кДж/моль [20]).

Энтальпии образования фрагментов $(C)\equiv CSi(C)_3$, $[(C)\equiv C]_2Si(C)_2$ и O–(Si)(O) соответственно равны 49, 159 и –26 кДж/моль.

Энтальпии образования соединений, полученные экспериментально и рассчитанные по схеме Бенсона, совпадают в пределах точности их определения (табл. 4).

Для расчета энергии пероксидной связи составляли систему реакций гомолитического разложения пероксидов и соответствующую им систему термохимических уравнений. Система составлена для соединений I, II, VI, VIII и IX, для которых известны энтальпии радикалов образующихся при разрыве пероксидной связи, кДж/моль:

Радикал	$Me_3CO^{\cdot}$	$^{\cdot}OCMe_2C\equiv CMe_2CO^{\cdot}$	$t\text{-}C_5H_{11}O^{\cdot}$
$\Delta_fH°$	–96.2 [21]	146 [21]	–121.3 [22]

Реакции гомолиза приведены ниже:

$$R_1OOR_2 \longrightarrow R_1O^{\cdot} + R_2O^{\cdot},$$

$$R_3OOR_2 \longrightarrow R_3O^{\cdot} + R_2O^{\cdot},$$

$$R_1OOR_4OOR_5 \longrightarrow R_1O^{\cdot} + {}^{\cdot}OR_4O^{\cdot} + R_5O^{\cdot},$$

$$R_1OOR_4OOR_4 \longrightarrow 2R_1O^{\cdot} + {}^{\cdot}OR_4O^{\cdot},$$

$$R_1OOR_5 \longrightarrow R_1O^{\cdot} + R_5O^{\cdot},$$

где $R_1O^{\cdot} = Me_3CO^{\cdot}$, $R_2O^{\cdot} = Me_3SiC\equiv CMe_2CO^{\cdot}$, ${}^{\cdot}OR_4O^{\cdot} = {}^{\cdot}OCMe_2C\equiv CCMe_2O^{\cdot}$, $R_3O^{\cdot} = t\text{-}C_5H_{11}O^{\cdot}$, $R_5O^{\cdot} = Me_3SiO^{\cdot}$.

Соответствующие приведенным реакциям термохимические уравнения имеют вид

$$D(O–O)_C = \Delta_fH°(R_1O^{\cdot}) + \Delta_fH°(R_2O^{\cdot}) - \Delta_fH° \text{ (I)},$$

$$D(O–O)_C = \Delta_fH°(R_3O^{\cdot}) + \Delta_fH°(R_2O^{\cdot}) - \Delta_fH° \text{ (II)},$$

$$D(O–O)_C + D(O–O)_{Si} = \Delta_fH°(R_1O^{\cdot}) + \Delta_fH°({}^{\cdot}OR_4O^{\cdot}) + \Delta_fH°(R_5O^{\cdot}) - \Delta_fH° \text{ (VI)},$$

$$2D(O–O)_C = 2\Delta_fH°(R_1O^{\cdot}) + \Delta_fH°(O^{\cdot}R_4O^{\cdot}) - \Delta_fH° \text{ (VIII)},$$

$$D(O–O)_{Si} = \Delta_fH°(R_1O^{\cdot}) + \Delta_fH°(R_5O^{\cdot}) - \Delta_fH° \text{ (IX)}.$$

В результате решения системы определены энергии разрыва пероксидной связи с двумя атомами углерода в первом окружении $D(O–O)_C$ = = 148 ± 5 кДж/моль, с одним атомом углерода и одним атомом кремния $D(O–O)_{Si}$ = 108 ± 11 кДж/моль, а также энтальпия образования радикала $Me_3SiC\equiv CCMe_2O^{\cdot}$, равная –5 ± 5 кДж/моль. Величина $D(O–O)_C$ хорошо согласуется с определенными ранее [21], а величина $D(O–O)_{Si}$ существенно отличается от значения 197 кДж/моль, полученного для соединения IX [20]. Для определения $D(O–O)_{Si}$ мы рассчитывали $\Delta_fH°(Me_3SiO^{\cdot})$ составлением двух независимых термохимических уравнений разрыва соединений Me_3SiOH и Me_3SiOMe по связи Si–O. Полученные величины –291 и –286 кДж/моль не различимы в пределах точности их определения и подтверждают достоверность значения $D(O–O)_{Si}$ =108 ± 11 кДж/моль. Авторы [20] определяли $D(O–O)_{Si}$ для реакции:

$$Me_3SiOOCMe_3 \longrightarrow 3Me^{\cdot} + Si + O + Me_3CO^{\cdot}$$

по уравнению:

$$D(O–O)_{Si} = 3\Delta_fH°(Me^{\cdot}) + \Delta_fH°(Si) + \Delta_fH°(O) + \Delta_fH°(Me_3CO^{\cdot}) - \Delta_fH° \text{ (IX)} - 3D(Si–Me) - D(Si–O).$$

По этому уравнению определена энергия связи между атомарным кислородом и радикалом $Me_3CO^{\cdot}$, которая может значительно отличаться от энергии диссоциации соединения IX по связи O–O.

Анализ кривых ДТА и ТГ показывает, что разложение пероксидов с одной группой O–O сопровождается экзотермическим эффектом с одним

максимумом, а соединений с двумя связями O–O – с двумя максимумами.

Дробные величины порядка реакции (n) от –0.10 до 0.90 (табл. 5) показывают, что уже с первой стадии потери массы протекают сложные процессы без выраженной лимитирующей стадии. Тот факт, что энергии активации (от 43 до 117 кДж/моль) изученных пероксидов меньше энергии разрыва их пероксидной связи, свидетельствует об одновременном протекании конкурентных процессов цепного разложения и индуцированного распада с низкой энергией активации. Об индуцированном характере разложения делают вывод и авторы [23], исследовавшие термолиз соединения IX в газовой фазе.

По температурам начала разложения $t_н$ проводили сравнительную оценку термической устойчивости пероксидов. Самые низкие значение $t_н$ (85, 80 и 94°C) наблюдаются для соединений I, II и IV. Для соединений с симметричным расположением атомов и двумя пероксидными группами VII, VIII, а также для соединения VI температура $t_н$ соответственно составляет: 95, 107 и 103°C. Для соединения VIII первое окружение обеих пероксидных связей составляют атомы углерода. В соединении VI около одной из связей O–O появляется атом кремния, а в соединении VII атом кремния находится возле обеих связей. Такие изменения приводят к последовательному увеличению числа пероксидных связей с меньшей энергией разрыва в ряду соединений VIII, VI, VII, чем объясняется понижение $t_н$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фомин В.А.* // Тез. докл. X Межд. конф. по химии органических и элементорганических соединений. М. 1998. С. D 5.
2. *Ювченко А.П., Дикусар Е.А., Жуковская Н.А. и др.* // Журн. орган. химии. 1993. Т. 63. № 1. С. 143.
3. *Дибривный В.Н., Луцив Г.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. и др.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2254.
4. Experimental Thermochemistry / Ed. by F.D. Rossini. Intersci. Publ. N. Y.; L.: 1956. V. 2. 326 p.
5. *Пименова С.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1981. 16 с.
6. *Мельник Г.В.* Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Львов: ЛНУ им. І. Франко, 2000. 18 с.
7. *Попов М.М.* Термометрия и калориметрия. М.: Изд-во МГУ, 1954. 944 с.
8. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977. // J. Chem. Thermodyn. 1978. № 10. P. 903.
9. *Воронков М.Г., Ключников В.А., Данилова Т.Ф. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 1970.
10. *Липскис А.Л., Квиклис А.В., Липскене А.М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. А № 2. С. 436.
11. *Tanaka T., Takahashi U., Okawara R., Watase T.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1330.
12. *Good W.D., Lacina J.L., De Prater B.L., Micullough J.P.* // Ibid. 1964. V. 68. P. 579.
13. *Bell N., Perkins A., Perkins G.* // J. Chem. Faraday Trans. 1981. V. 77. P. 1779.
14. *Voronkov M.G., Baryshok V.P., Klyuchnikov V.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1989. V. 359. P. 169.
15. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
16. *Кизин А.Н., Дворкин П.Л., Рыжова Г.Л., Лебедев Ю.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 372.
17. *Benson S.* Thermochemical kinetics. N.Y.: L.; Sydney. John Wiley & Sons. Inc., 1971. 308 p.
18. *Мосин А.Н.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 3. С. 866.
19. *Ван-Чин-Сян Ю.Я.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 32 с.
20. *Рабинович И.Б., Кипарисова Е.Г., Александров Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. С. 1116.
21. *Ван-Чин-Сян Ю.Я., Качурина Н.С., Павловский Ю.П. и др.* // Органические пероксиды и гомолитические реакции с их участием. Межвуз. сб. науч. трудов. Волгоград: ВПИ, 1989. С. 69.
22. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
23. *Яблоков В.А., Ганюшкин А.В., Яблокова Н.В.* // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 11. С. 2552.
24. Химический энциклопедический словарь / Под ред. И.Л. Кнуянц. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 239–242

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В БИВАРИАНТНЫХ СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ–ПАР

© 2003 г. Б. И. Горовиц, А. М. Тойкка

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: amt@AT1522.spb.edu

Поступила в редакцию 15.03.2002 г.

Выведены термодинамические соотношения для бивариантных равновесий, установлена взаимосвязь между произвольными изотермо-изобарическими изменениями химического потенциала компонента и общим давлением пара в тройных системах жидкость–пар. На основе выведенных соотношений предложены правила, позволяющие проводить качественную термодинамическую проверку и оценку согласованности данных.

Вопрос о связи между изменениями интенсивных параметров состояния в гетерогенных системах – один из центральных в химической термодинамике. В частности, он может быть решен при совместном рассмотрении фундаментальных уравнений Гиббса для сосуществующих фаз с учетом условий устойчивости. Подобный подход применялся в работах А.В. Сторонкина и М.М. Шульца [1–4], в которых были получены соотношения, описывающие взаимные изменения химических потенциалов компонентов в тройных двухфазных системах при изотермо-изобарических условиях и при смещении состава раствора по изотермам растворимости чистых компонентов, бинарных и тройных соединений.

Впоследствии В.К. Филиппов, используя понятие ориентированного комплекса, распространил результаты [1–4] на многокомпонентные многофазные системы, а также установил ряд новых закономерностей [5, 6]. В работе [7] был поставлен аналогичный вопрос о связи между параметрами равновесия (температурой, давлением, химическими потенциалами) и склонением нод относительно произвольной прямой в пространстве экстенсивных параметров. Существенное отличие результатов [7] и [5, 6] заключается в том, что в [7] рассмотрены не только бесконечно малые, но и конечные смещения равновесия. Кроме того, использование в [7] общего термодинамического неравенства, связывающего параметры конечно отличающихся состояний, позволило сократить до минимума математические выводы. В то же время ряд результатов [5, 6] при сравнении конечно отличающихся состояний получить нельзя: теряется возможность применения условий равновесия или же возникает задача об интегрировании дифференциальных фундаментальных уравнений.

Во всех упомянутых выше исследованиях рассматривались лишь моновариантные равновесия. В данной работе этот вопрос обсуждается для бивариантных трехкомпонентных систем жидкость–пар.

Согласно [8], при изотермическом равновесии для трехкомпонентной системы жидкость–пар справедлива следующая система уравнений:

$$dx_1^{(1)}(d\mu_1)_T + dx_2^{(1)}(d\mu_2)_T + dx_3^{(1)}(d\mu_3)_T = (d^2g^{(1)})_{p,T}, \quad (1)$$

$$x_1^{(1)}(d\mu_1)_T + x_2^{(1)}(d\mu_2)_T + x_3^{(1)}(d\mu_3)_T = 0, \quad (2)$$

$$x_1^{(2)}(d\mu_1)_T + x_2^{(2)}(d\mu_2)_T + x_3^{(2)}(d\mu_3)_T = V^{(2)}dp, \quad (3)$$

где p – давление, T – абсолютная температура, V – мольный объем, x_i и μ_i – мольная доля и химический потенциал компонента i соответственно, g – мольная энергия Гиббса. Верхние индексы (1) и (2) – индексы фаз – раствора и пара соответственно. Предполагается, что влиянием давления на химические потенциалы компонентов в конденсированных фазах можно пренебречь. Соотношение (1) – одна из форм условий устойчивости жидкой фазы относительно непрерывных изменений состояния, при этом

$$(d^2g^{(1)})_{p,T} > 0, \quad (4)$$

т.е. выражения в правой и левой частях (1) должны иметь положительные значения. Соотношения (2) и (3) представляют собой уравнения Гиббса–Дюгема для жидкой и паровой фазы соответственно.

Система уравнений (1)–(3), в частности, описывает процесс смещения равновесия раствора состава L, равновесного с паром состава V, в результате которого образуется раствор состава L'. Определитель системы (1)–(3), элементами которого являются координаты точек указанных составов, имеет следующий вид:

$$D(\mathrm{L'LV}) \equiv \begin{vmatrix} dx_1^{(1)} & dx_2^{(1)} & dx_3^{(1)} \\ x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix} = \tag{5}$$

$$= \begin{vmatrix} x_1^{(1)} + dx_1^{(1)} & x_2^{(1)} + dx_2^{(1)} & x_3^{(1)} + dx_3^{(1)} \\ x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix}.$$

Положим, что $D(\mathrm{L'LV}) \neq 0$, тогда, решая систему (1)–(3) относительно, например, $d\mu_1$, найдем

$$D(\mathrm{L'LV})(d\mu_1)_T = \begin{vmatrix} d^2g^{(1)} & dx_2^{(1)} & dx_3^{(1)} \\ 0 & x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ V^{(2)} & x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix}. \tag{6}$$

Разложив определитель в правой части формулы (6) по элементам первого столбца, получим

$$D(\mathrm{L'LV})(d\mu_1)_T = D(\mathrm{LVA_1})(d^2g^{(1)})_{p,T} + D(\mathrm{L'LA_1})V^{(2)}(dp)_T, \tag{7}$$

где $D(\mathrm{LVA}_i)$ или $D(\mathrm{L'LA}_i)$ – символы определителей, одним из элементов которых является координата точки состава чистого компонента i в концентрационном треугольнике (вершина A_i). Очевидно, что соотношения вида (7) будут иметь место для каждого компонента. Таким образом, в общем случае

$$D(\mathrm{L'LV})(d\mu_i)_T = D(\mathrm{LVA}_i)(d^2g^{(1)})_{p,T} + D(\mathrm{L'LA}_i)V^{(2)}(dp)_T. \tag{8}$$

Другой способ вывода уравнений (7) и (8) непосредственно иллюстрирует физический смысл определителей $D(\mathrm{LVA}_i)$. Пусть для наглядности опять $i = 1$. Тогда определитель

$$D(\mathrm{LVA_1}) = D(\mathrm{A_1LV}) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_1^{(2)} & x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix}$$

является определителем системы уравнений (2), (3) в следующем виде:

$$x_2^{(1)}(d\mu_2)_T + x_3^{(1)}(d\mu_3)_T = -x_1^{(1)}(d\mu_1)_T,$$

$$x_2^{(2)}(d\mu_2)_T + x_3^{(2)}(d\mu_3)_T = -x_1^{(2)}(d\mu_1)_T + V^{(2)}(dp)_T,$$

Полагая $D(\mathrm{LVA_1}) \neq 0$ и решая уравнения относительно $d\mu_2$ и $d\mu_3$, после подстановки в уравнение (1) и очевидных преобразований нетрудно вновь прийти к формуле (7). Очевидно, что равенство нулю определителя $D(\mathrm{LVA}_i)$

$$D(\mathrm{LVA}_i) = \begin{vmatrix} x_j^{(1)} & x_k^{(1)} \\ x_j^{(2)} & x_k^{(2)} \end{vmatrix} = x_j^{(1)}x_k^{(2)} - x_j^{(2)}x_k^{(1)}$$

означает совпадение направления ноды жидкость–пар с секущей концентрационного треугольника, проходящей через вершину A_i. Равенство нулю определителя также выполнено в азеотропной точке. Аналогично равенство нулю определителя $D(\mathrm{L'LA}_i)$ означает, что точка состава раствора смещается вдоль указанной секущей. Условие $D(\mathrm{L'LV}) = 0$ означает, что смещение состава происходит вдоль ноды жидкость–пар, т.е. совпадает с направлением кривой открытого испарения. Таким образом, равенство нулю всех трех определителей из формулы (8) одновременно возможно и отвечает случаю, когда нода совпадает с секущей, а состав раствора смещается вдоль кривой открытого испарения.

Если $D(\mathrm{L'LV}) \neq 0$ и выполнены изотермо-изобарические условия: $(dp)_T = 0$, то из (7) следует известное правило Шульца–Сторонкина об экстремуме химического потенциала компонента. Действительно, тогда имеет место моновариантное равновесие, а уравнение (7) принимает вид

$$D(\mathrm{L'LV})(d\mu_i)_T = D(\mathrm{LVA}_i)(d^2g^{(1)})_{p,T},$$

и экстремум химического потенциала компонента i в силу условия устойчивости (4) будет иметь место при условии $D(\mathrm{LVA}_i) = 0$, т.е. при совпадении ноды с секущей.

Напомним, что при изотермо-изобарических условиях смещение состава раствора не может происходить вдоль кривой открытого испарения (также – в силу условий устойчивости [8]). Поэтому определитель $D(\mathrm{L'LV})$ в этом случае не может принимать нулевого значения. Иными словами, условия $D(\mathrm{L'LV}) = 0$ и $(dp)_T = 0$ не могут быть выполнены одновременно. Кроме того, в дальнейшем учтем, что $V^{(2)} > 0$ по физическому смыслу, а первое слагаемое в правой части (8) – в силу условий устойчивости – может принимать нулевое значение только при $D(\mathrm{LVA}_i) = 0$.

Таким образом, приходим к следующим выводам:

если $D(\mathrm{L'LV}) = 0$, $D(\mathrm{LVA}_i) = 0$, то $D(\mathrm{L'LA}_i) = 0$,

если $D(\mathrm{L'LV}) = 0$, $D(\mathrm{L'LA}_i) = 0$, то $D(\mathrm{LVA}_i) = 0$,

если $D(\mathrm{LVA}_i) = 0$, $D(\mathrm{L'LA}_i) = 0$, то $D(\mathrm{L'LV}) = 0$.

Последнее из условий является достаточно тривиальным: если нода совпадает с секущей, а смещение состава раствора происходит в том же направлении (вдоль секущей и соответственно ноды), то нулевое значение определителя $D(\mathrm{L'LV})$,

характеризующего направление смещения состава раствора относительно ноды, тем самым уже определено. Еще более тривиален случай азеотропной точки.

В общем случае при произвольном расположении ноды относительно секущей концентрационного треугольника, проходящей через вершину A_i, из соотношения (8) следует

$$[D(\mathrm{L'LV})(d\mu_i)_T - D(\mathrm{L'LA}_i)V^{(2)}(dp)_T]/D(\mathrm{LVA}_i) = (d^2g^{(1)})_{p,T} > 0. \quad (9)$$

При этом неравенство

$$[D(\mathrm{L'LV})(d\mu_i)_T - D(\mathrm{L'LA}_i)V^{(2)}(dp)_T]/D(\mathrm{LVA}_i) > 0 \quad (10)$$

представляет собой одну из форм условий устойчивости двухфазной трехкомпонентной системы. В случае, когда $D(\mathrm{LVA}_i) = 0$, выражение (10) не принимает бесконечно большого значения, так как числитель в левой части данного неравенства также в силу (8) обращается в ноль.

Соотношение (10) позволяет оценивать направление смещения *бивариантного* равновесия в трехкомпонентных системах. При

$$(d\mu_i)_T = 0 \text{ или } (dp)_T = 0$$

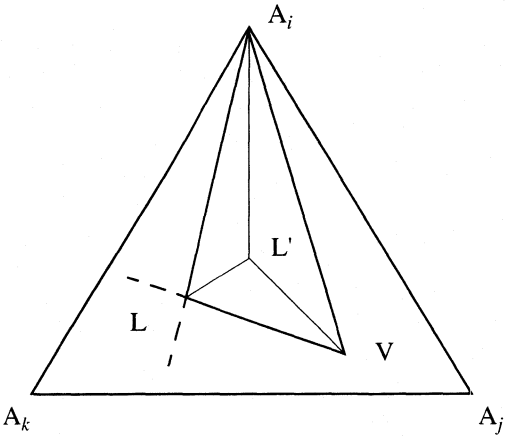
приходим к частному случаю моновариантного равновесия.

Для упрощения дальнейшего анализа соотношения (10) выберем такую нумерацию двух из компонентов (j, $k \neq i$), что $D(\mathrm{LVA}_i) > 0$, т.е. обход вершин соответствующего треугольника (LVA_i) совпадает с положительным направлением вращения (против часовой стрелки); очевидно, что это всегда возможно. Тогда числитель в левой части (10)

$$D(\mathrm{L'LV})(d\mu_i)_T - D(\mathrm{L'LA}_i)V^{(2)}(dp)_T = D(\mathrm{L'LV})(d\mu_i)_T + D(\mathrm{LL'A}_i)V^{(2)}(dp)_T \quad (11)$$

также должен быть больше нуля. Отметим, что изменение нумерации компонентов j и k равносильно перестановке двух столбцов во всех определителях, входящих в соотношение (10): числитель и знаменатель при этом меняют знак, но в целом выражение в левой части (10) сохраняет прежний знак. Поэтому приводимые ниже выводы не зависят от нумерации указанных компонентов. В частности, имеют место следующие условия, которые должны быть выполнены при изотермическом смещении состава раствора:

– если значения $D(\mathrm{L'LV})$ и $D(\mathrm{LL'A}_i)$ положительны (отрицательны), то $d\mu_i$ и dp не могут *одновременно* быть меньше (больше) нуля;



Взаимное расположение фигуративных точек состава пара (V), исходного (L) и нового (L') составов раствора в концентрационном треугольнике. При данном расположении точки L' химический потенциал компонента i и общее давление пара не могут одновременно уменьшаться в результате изотермического смещения равновесия.

– если значения $D(\mathrm{L'LV})$ и $D(\mathrm{L'LA}_i)$ положительны (отрицательны), то невозможен случай, когда $d\mu_i < 0$ и $dp > 0$ ($d\mu_i > 0$ и $dp < 0$) *одновременно*.

Геометрический смысл приведенных условий достаточно ясен: величины $D(\mathrm{L'LV})$, $D(\mathrm{L'LA}_i)$ и $D(\mathrm{LL'A}_i)$ равны половинам площадей соответствующих ориентированных треугольников L'LV, $\mathrm{L'LA}_i$ и $\mathrm{LL'A}_i$. Напомним, что $D(\mathrm{L'LA}_i) = -D(\mathrm{LL'A}_i)$. Если в концентрационном симплексе точки A_i и V лежат по одну сторону (разные стороны) от прямой, проходящей через общую сторону L'L соответствующих ориентированных треугольников, то $D(\mathrm{L'LV})$ и $D(\mathrm{L'LA}_i)$ имеют одинаковый знак (противоположные знаки). Таким образом, приведенные выше условия изотермического смещения состава раствора могут быть представлены в следующей эквивалентной форме:

– если состав раствора смещается вдоль траектории, проходящей в секторе, ограниченном углом A_iLV (углом, вертикальным A_iLV), то химический потенциал компонента i и общее давление пара не могут *одновременно* уменьшаться (возрастать);

– если состав раствора смещается вдоль траектории, проходящей вне углов A_iLV и вертикального ему, то при смещении внутри сектора, примыкающего к лучу LA_i (лучу LV) невозможен случай, когда $d\mu_i < 0$ и $dp > 0$ ($d\mu_i > 0$ и $dp < 0$) *одновременно*.

Графическая иллюстрация сформулированных правил представлена на рисунке.

Наконец, приведем третью эквивалентную формулировку правил, введя следующие обозначения. Запись $(\mathrm{L'A}_i)cis(\mathrm{LV})$ будет означать, что точки L' и A_i в концентрационном симплексе рас-

положены по одну сторону от линии LV. Запись (L'A_i)*trans*(LV) означает, что точки L' и A_i расположены по разные стороны от линии LV. Такая же символика будет использована для характеристики взаимного расположения других точек и линий. Тогда приходим к следующим правилам изотермического смещения равновесия жидкость–пар в тройных бивариантных системах:

– если (L'A_i)*cis*(LV) [(L'A_i)*trans*(LV)], а (L'V)*cis*(LA_i) [(L'V)*trans*(LA_i)], то невозможен случай, когда химический потенциал компонента *i* и общее давление пара *одновременно* уменьшаются (возрастают);

– если (L'A_i)*cis*(LV) [(L'A_i)*trans*(LV)], а (L'V)*trans*(LA_i) [(L'V)*cis*(LA_i)], то невозможен случай, когда $d\mu_i < 0$ и $dp > 0$ ($d\mu_i > 0$ и $dp < 0$) *одновременно*.

В частном случае совпадения ноды и секущей из вершины A_i в концентрационном треугольнике из формулы (8) следует соотношение:

$$\left(\frac{d\mu_i}{dp}\right)_{T,\,D(\mathrm{LVA}_i)=0} = \left(\frac{D(\mathrm{L'LA}_i)}{D(\mathrm{L'LV})}\right)_{p,T} V^{(2)}, \qquad (12)$$

т.е. в этом случае химический потенциал компонента *i* и общее давление изменяются симбатно.

Если в паре содержится только один компонент *i*, то очевидно, что должны быть выполнены условия

$$D(\mathrm{LVA}_i) = 0, \quad D(\mathrm{L'LA}_i) = D(\mathrm{L'LV}) \neq 0,$$

и из (12) получим

$$(d\mu_i/dp)_{T,\,D(\mathrm{LVA}_i)=0,\,D(\mathrm{L'LA}_i)=D(\mathrm{L'LV})\neq 0} = V^{(2)},$$

откуда, в частности, следует, что химический потенциал единственного летучего компонента и давление пара всегда изменяются симбатно. Указанный вывод, если пар неидеален, не является тривиальным.

В тех случаях, когда неидеальностью пара можно пренебречь, все установленные выше закономерности для химических потенциалов компонентов будут справедливы и для парциального давления компонента *i*. Тогда с учетом известных соотношений:

$$(d\mu_i^{(1)})_T = (d\mu_i^{(2)})_T = RT(d\ln p_i)_T =$$
$$= RTd\ln p + RT(d\ln x_i^{(2)})_T,$$
$$V^{(2)} = RT/p$$

уравнение (8) принимает следующий вид:

$$D(\mathrm{L'LV})(d\ln x_i^{(2)})_T = D(\mathrm{LVA}_i)(d^2g^{(1)})_{p,T} + \\ + [D(\mathrm{L'LA}_i) - D(\mathrm{L'LV})](d\ln p)_T. \qquad (13)$$

Уравнение (13) устанавливает взаимосвязь между изменением состава пара и его давлением в ходе смещения бивариантного равновесия. Из этого соотношения могут быть получены термодинамические правила, аналогичные приведенным выше для химических потенциалов компонентов. При совпадении ноды с секущей, проходящей через вершину A_i концентрационного треугольника, смещение состава идеального пара при изотермических условиях определяется следующим соотношением:

$$\left(\frac{d\ln x_i^{(2)}}{d\ln p}\right)_{T,\,D(\mathrm{LVA}_i)=0} = \frac{D(\mathrm{L'LA}_i)}{D(\mathrm{L'LV})} - 1. \qquad (14)$$

Из (14), в частности, следует, что производная в левой части становится равной нулю (точка экстремума $x_i^{(2)}$) при условии D(L'LA_i) = D(L'LV), иными словами, при равенстве площадей соответствующих ориентированных треугольников.

В данной работе мы ограничились обсуждением приведенных термодинамических закономерностей изотермического смещения бивариантного равновесия в тройных системах жидкость–пар. С практической точки зрения эти результаты позволяют отличать реализуемые и нереализуемые диаграммы состояния, дают возможность осуществлять качественную термодинамическую проверку согласованности данных о равновесии.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Интеграция" (проект № Б0028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сторонкин А.В., Шульц М.М.* // Вестн. ЛГУ. 1954. № 11. С. 127.
2. *Шульц М.М., Сторонкин А.В.* // Там же. 1956. № 22. С. 111.
3. *Сторонкин А.В., Шульц М.М.* // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 10. С. 2167.
4. *Сторонкин А.В., Шульц М.М.* // Там же. 1960. Т. 34. № 9. С. 1928.
5. *Филиппов В.К.* // Там же. 1970. Т. 54. № 9. С. 2364.
6. *Филиппов В.К.* // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. С. 125.
7. *Тойкка А.М.* // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 5. С. 1093.
8. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 243–245

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 546.763

ЭНТАЛЬПИИ ИЗМЕНЕНИЯ КООРДИНАЦИОННОГО ЧИСЛА ИОНА ВИСМУТА В КИСЛОРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

© 2003 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 26.03.2002 г.

Энтальпии изменения координационного числа иона Bi^{3+} в кислородном окружении вычислены приближенным методом с использованием структурных данных манганитов $BiMnO_3$, $Ca_{0.85}Bi_{0.15}MnO_3$ и слоистого перовскитоподобного соединения $Bi_4Ti_3O_{12}$. Вычислены энтальпии образования молибдатов и вольфраматов висмута $Bi_2W_3O_{12}$ и $Bi_2Mo_3O_{12}$ из простых оксидов.

Поиск новых многоэлементных оксидных катализаторов и материалов электронной техники – ферромагнетиков, антиферромагнетиков, резисторов, высокотемпературных сверхпроводников, пиро- и сегнетоэлектриков – сопровождается исследованиями композиций, содержащих висмут в различных степенях окисления. Активно исследуется кристаллохимия каркасных и двумерных слоистых оксидов, содержащих висмут. Однако термохимия этих соединений, как и других неорганических многокомпонентных Bi-содержащих оксидов, исследована недостаточно, за исключением $BaBiO_3$, в котором висмут находится в степенях окисления 3+ и 5+ [1]. Неизвестны также энтальпии изменения координационных чисел (к. ч.) иона Bi^{3+}. Во многих сложных оксидах к. ч. Bi^{3+} достигает высоких значений (8–12). Для априорного расчета энтальпий образования соединений необходимо установить энтальпии изменения к. ч. (Bi^{3+}) при переходе от состояния в Bi_2O_3 (октаэдр BiO_6) в состояние с более высоким к. ч. В данной работе приведены результаты вычисления изменения энтальпии $\delta H(Bi^{3+})$ при изменениях координации, которые дополняют таблицу сведений о $\delta H(M^{n+})$ [2].

Структурное исследование манганита висмута – ферромагнетика $BiMnO_3$ с моноклинным искажением перовскитоподобной структуры – проведено в работе [3]. Ионы Bi^{3+} сдвинуты из центра полиэдров BiO_9 вследствие наличия поляризованной неподеленной пары электронов $6s^2$, что вызывает понижение симметрии манганита до моноклинной. Катионы Mn^{3+} находятся в слабо искаженных октаэдрах MnO_6, D(Mn–O) = 2.015 Å, D(Bi–O) = 2.66 Å. Таким образом, при образовании $BiMnO_3$ из простых оксидов по реакции

$$0.5(Bi_2O_3 + Mn_2O_3) = BiMnO_3$$

происходит изменение к. ч.($BiO_6 \longrightarrow BiO_9$). Ионы Mn^{3+} не изменяют октаэдрической координации, характерной для Mn_2O_3. Энтальпии образования (кДж/моль) перовскитов ABO_3 из простых оксидов аппроксимируются двумя уравнениями

$$\Delta H^{ox} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H, \quad (1)$$

$$\Delta H^{ox}[2] = 2[-60 + 500(1 - t)]. \quad (2)$$

В этих уравнениях $\Sigma\delta H$ – сумма энтальпий изменения к. ч. катионов, $t = D(A-O)/\sqrt{2}\,D(B-O)$ – толерантный фактор соединения, D(A–O) и D(B–O) – расстояния катион–кислород в A- и B-подрешетках перовскита. В идеальном случае оба уравнения должны приводить к одинаковому значению ΔH^{ox}, т.е. быть совместимыми. Толерантный фактор манганита висмута $t = 2.66/\sqrt{2} \times 2.015 = 0.933$ и $\Delta H^{ox}(2) = -53$ кДж/моль. Подставив это значение в (1), получим $-53 = -31.3 + 0.84\delta H(Bi^{3+})$, откуда $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_9) = -26$ кДж/моль.

Кристаллическая структура известна также для $Bi_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ [4]. В структурном исследовании в интервале 10–300 K установлено, что манганит в действительности является двухфазным, хотя рентгеновская дифрактограмма при 20°C указывает на однофазное соединение, структурный тип $GdFeO_3$. Синхротронный эксперимент при 10 K выявляет существование двух фаз – орторомбической и моноклинной в соотношении 28.8 и 67.6 мас. % с примесью 3.5% $CaMn_2O_4$. Крупные ионы Bi^{3+} и Ca^{2+} в моноклинной модификации расположены в полиэдрах AO_{10}, D(A–O) = 2.572 Å, ионы Mn^{3+} находятся в слабо искаженных октаэдрах MnO_6, D(Mn–O) = 1.911 Å. Эти структурные данные положены в основу вычисления $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{10})$ с использованием уравнений (1), (2). Толерантный фактор $Bi_{0.15}Ca_{0.85}MnO_3$ равен $t = 2.572/\sqrt{2} \times 1.911 = 0.952$ и $\Delta H^{ox}(2) = -72$ кДж/моль.

С другой стороны, $\Delta H^{ox}(1) = -31.3 + 0.84[0.85\delta H(Ca) + 0.15\delta H(Bi)] = -72$. Энтальпия изменения к. ч.(Ca^{2+}) от 6 в CaO до 10 в манганите вычислена интерполяцией по значениям δH(Ca) в интервале изменений к. ч. Ca от 9 до 12 [1]: $\delta H(Ca) = -52$ кДж/моль. После подстановки вычисляется $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{10}) = -28$ кДж/моль. Следует заметить, что $\Delta H^{ox}(2)$ сильно зависит от t-фактора. Изменение t на 0.001 изменяет $\Delta H^{ox}(2)$ на 1 кДж и δH(Bi) на ~1 кДж/моль. Поэтому целесообразно принять среднее значение $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{9(10)} = -27$ кДж/моль с возможной погрешностью ±5 кДж/моль. Его можно использовать при оценках энтальпий образования Bi-содержащих оксидов.

Аналогичная схема расчета используется для вычисления $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{12})$. Полиэдр BiO_{12} часто встречается в слоистых перовскитоподобных оксидах [5]. Эти соединения относятся к фазам Ауривиллиуса и могут быть описаны как структуры срастания флюоритоподобных фрагментов $(Bi_2O_2)^{2+}$ с перовскитоподобными блоками $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$, где A – крупный катион (щелочного, щелочноземельного металла, Bi^{3+}, Pb^{2+}) в кубоктаэдре AO_{12}, B – небольшой катион переходного металла в октаэдре BO_6 (Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Fe^{3+} и др.). Для висмута во флюоритоподобном фрагменте в идеализированной модели к. ч. = 8. Соединения являются пиро- и сегнетоэлектриками; термохимия соединений не изучена.

Структура базового слоистого перовскитоподобного соединения $Bi_4Ti_3O_{12}$ была определена нейтронографическим методом в интервале 25–800°C [6]. Установлен фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик при 675°C. Низкотемпературная орторомбическая сегнетоэлектрическая фаза имеет пространственную группу $B2cb$, высокотемпературная тетрагональная модификация – $I4/mmm$. Следует отметить, что к. ч.(Bi) = 9 во флюоритоподобном фрагменте $(Bi_2O_2)^{2+}$ в низкотемпературной фазе вследствие включения в ближайшую координационную сферу висмута атома кислорода из внешнего перовскитоподобного фрагмента; учтены атомы кислорода в сфере с радиусом 3.3 Å.

Расстояния D(Bi–O) в перовскитовом фрагменте в тетрагональной фазе представлены набором трех расстояний (2.064 × 4, 2.747 × 4 и 2.544 × × 4), во флюоритовом фрагменте – набором двух состояний (2.319 × 4 и 2.907 × 4), к. ч.(Bi) = 8, а не 9, как в низкотемпературной фазе. Таким образом, снимаются значительные искажения структуры низкотемпературной фазы. В низкотемпературной модификации при 25°C в перовскитном фрагменте $[Bi_2Ti_3O_{10}]^{2-}$ средние расстояния D(Bi–O) = 2.750 Å и D(Ti–O) = 1.978 Å, t = 0.983. Толерантный фактор в высокотемпературной модификации t = 0.990 вычислен с учетом D(Bi–O) = = 2.755 Å и D(Ti–O) = 1.968 Å.

Низкотемпературную фазу $Bi_4Ti_3O_{12}$ можно представить в форме двух слабо взаимодействующих нейтральных фрагментов $(Bi_2O_3)^0$ и $[Bi_2Ti_3O_9]^0$. Первый фрагмент – гипотетический оксид висмута с к. ч.(Bi) = 9, второй – перовскитный фрагмент. Парциальный вклад фрагмента $(Bi_2O_3)^0$ в энтальпию образования соединения можно оценить как $2\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_9) = -54$ кДж/моль. Перовскитный фрагмент можно записать в виде $[Bi_{0.667}TiO_3] \times 3$. Вычисление $\Delta H^{ox}(Bi_{0.667}TiO_3)$ проводится по "структурному" уравнению (2) с t = = 0.983; $\Delta H^{ox} = 1.667(-60 + 500(1 - 0.983)) = -85.85$ кДж/моль, коэффициент 1.667 указывает на число катионов в формуле фрагмента.

Полагая, что уравнения (1) и (2) совместимы, получаем $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{12}) = -97$ кДж/моль. Высокое отрицательное значение δH(Bi) не противоречит термической устойчивости многих слоистых перовскитоподобных Bi-оксидов. Парциальный вклад нейтрального перовскитного фрагмента $[Bi_2Ti_3O_9]^0$ составит $-85.85 \times 3 = -258$ кДж/моль и $\Delta H^{ox}(Bi_4Ti_3O_{12}) = -54 - 258 = -312$ кДж/моль или для "традиционной" перовскитной формулы $\Delta H^{ox}(BiTi_{0.75}O_3) = -78$ кДж/моль. Это значение можно сравнить с $\Delta H^{ox}(CaTiO_3) = -81$ кДж/моль.

Энтальпии образования молибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$ и вольфрамата $Bi_2W_3O_{12}$ со структурой шеелита $CaWO_4$ не определялись; к. ч.(Bi) = 8, к. ч.(Mo, W) = 4 (тетраэдр). Для оценки энтальпий образования соединений из оксидов необходимо использовать энтальпии (кДж/моль) изменения к. ч. катионов, которые приведены ниже:

M^{n+}	Bi^{3+}	Mo^{6+}	W^{6+}
Δ(к.ч.)	6 ⟶ 8(9)	6 ⟶ 4	6 ⟶ 4
δH	~–27	–16.9 [2]	16.4 [2]

При образовании соединений из оксидов происходит изменение к. ч. висмута и молибдена; в MoO_3 координационный полиэдр Mo – тетраэдр MoO_4, два атома кислорода в искаженном октаэдре удалены от атома Mo, что приводит к уменьшению к. ч. Mo по сравнению с его аналогом – вольфрамом в WO_3.

После приведения соединений к формуле шеелита можно записать $Bi_{2/3}MO_4$ (M = Mo, W). Энтальпии образования соединений со структурой шеелита описываются уравнением [2]

$$\Delta H^{ox}, \text{ кДж/моль} = -86.6 + 1.71\Sigma\delta H.$$

Подстановки $2\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_8) \approx -54$ кДж/моль и $\delta H(WO_6 \longrightarrow WO_4) = 16.4$ кДж/моль приводят к $\Delta H^{ox}(Bi_{2/3}MoO_4) = -117.3$ кДж/моль и $\Delta H^{ox}(Bi_{2/3}WO_4) = -103.4$ кДж/моль или к $\Delta H^{ox}(Bi_2Mo_3O_{12}) = -352$ и к $\Delta H^{ox}(Bi_2W_3O_{12}) = -310$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Попова А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1331.
2. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
3. *Atou T., Chiba H., Ohoyama K. et al.* // J. Sol. State Chem. 1999. V. 145. № 2. P. 639.
4. *Llobet A., Frontera C., Li Garcia–Munoz J. et al.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. № 12. P. 3648.
5. *Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. и др.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 4. С. 474.
6. *Hervoches Ch.H., Lightfoot Ph.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 11. P. 3359.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 246–249

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63:541.11

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m+3}$ ИЗ ПРОСТЫХ ОКСИДОВ

© 2003 г. С. Е. Филиппова, Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 26.03.2002 г.

Энтальпии образования слоистых перовскитоподобных соединений из простых оксидов вычислены приближенными методами с учетом полиэдрического строения, энтальпий изменения координации катионов и толерантных факторов перовскитного фрагмента. Показано, что все соединения образуются из простых оксидов по экзотермическим реакциям.

В последние 50 лет синтезировано множество слоистых перовскитоподобных соединений общей формулы $A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m+3}$, в которых A – крупный катион щелочного, щелочноземельного, редкоземельного металла, Bi^{3+} или Pb^{2+}, B – небольшой катион переходного металла Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Fe^{3+}, W^{6+} и др. Соединения являются сегнето- и пьезоэлектриками, что определяет их использование в электронных устройствах. Характерная особенность кристаллической структуры этих соединений – сочетание флюоритоподобных слоев $(Bi_2O_2)^{2+}$ и перовскитоподобных пакетов $[A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m+1}]^{2-}$.

В перовскитоподобном пакете крупные A-катионы находятся в кубооктаэдрическом окружении ионов кислорода в полиэдрах AO_{12}, небольшие B-катионы переходных металлов находятся в октаэдрах BO_6, соединенных вершинами. Каждый пакет связан с другими висмут-кислородными слоями $(B_2O_2)^{2+}$, в которых координационное число (к. ч.) висмута равно восьми. Энтальпии образования соединений важны для оценки стабильности соединений в условиях эксплуатации; экспериментально они не определялись. При образовании соединений из простых оксидов изменяются к. ч. крупных катионов.

Энтальпии изменения к. ч. многих катионов систематизированы в [1]. Энтальпии изменения к. ч. Bi^{3+} при переходе из состояния в Bi_2O_3 (к. ч. = 6) в полиэдры BiO_8 и BiO_{12} при образовании перовскитоподобного манганита $BiMnO_3$ и слоистого перовскитоподобного соединения $Bi_4Ti_3O_{12}$ вычислены в работе [2]. Эти значения $\delta H(Bi^{3+})$ использованы при вычислении энтальпии образования $Bi_4Ti_3O_{12}$ из оксидов ($\Delta H^{ox} = -312$ кДж/моль [2]). В настоящей работе приводятся энтальпии образования 34 соединений. В основу систематизации соединений различного состава положены результаты работы [3], в которой приведены сведения о физических свойствах слоистых перовскитоподобных Bi-оксидах.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Методика вычислений ΔH^{ox} аналогична принятой для $Bi_4Ti_3O_{12}$ [2]. Слоистый перовскитоподобный оксид при разных n и m можно представить в виде двух слабовзаимодействующих нейтральных фрагментов $(Bi_2O_3)^0$ и $[A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m}]^0$. Первый фрагмент – гипотетический оксид висмута с флюоритоподобной структурой с к. ч. (Bi) = 8, второй – перовскитоподобный фрагмент, в котором крупные A-катионы находятся в полиэдрах AO_{12}, а небольшие B-катионы в октаэдрах BO_6. Задача определения ΔH^{ox} соединения сводится к вычислению парциальных вкладов флюоритного и перовскитного фрагментов. Энтальпия образования флюоритного фрагмента $(Bi_2O_3)^0$ равна $2\delta H(BiO_6 \longrightarrow \longrightarrow BiO_8) = -54$ кДж/моль [2]. Парциальный вклад перовскитоподобного фрагмента вычисляется после приведения к "традиционной" перовскитной формуле с тремя атомами кислорода $[A_{m-n+1}Bi_nB_mO_{3m}]/m$ (I).

Энтальпии образования фрагментов I из оксидов можно вычислить по эмпирическому "энтальпийному" уравнению

$$\Delta H^{ox}(ABO_3),\ \text{кДж/моль} = -31.3 + 0.84\Sigma\delta H, \quad (1)$$

в котором $\Sigma\delta H$ – сумма энтальпий изменения к. ч. катионов, и по эмпирическому "структурному" уравнению

$$\Delta H^{ox},\ \text{кДж/моль} = C[-60 + 500(1-t)]. \quad (2)$$

Коэффициент C – число катионов в "приведенной" формуле перовскита на 3 атома кислорода, t – толерантный фактор перовскитного фрагмента

Таблица 1. Энтальпии изменения к. ч. катионов δH, кДж/моль [1]

Катион	Изменение к. ч.	$-\delta H$	Катион	Изменение к. ч.	$-\delta H$
Ca^{2+}	6 → 10	53	Bi^{3+}	6 → 8	27
	6 → 12	56		6 → 10	(58)
Sr^{2+}	6 → 10	100		6 → 12	97
	6 → 12	110	La^{3+}	7 → 12	33
Ba^{2+}	6 → 8	90	Pr^{3+}	$6O^{2-} + 2\square$ → 12	21
	6 → 12	136	Na^{+}	4 → 12	213
			K^{+}	4 → 12	239
			Pb^{2+}	4 → 12	3.2

$t = D(\text{A–O})/\sqrt{2}\,D(\text{B–O})$, D(A–O) и D(B–O) – межатомные расстояния катион–кислород в кубоктаэдрической и октаэдрической подрешетках перовскита. Для классической формулы перовскита ABO_3 значение $C = 2$. Коэффициент C определяется числом октаэдрических слоев BO_6:

m	1	2	3	4	5 ...∞
C	–	1.5	1.667	1.75	1.8 ... 2

Уравнения (1) и (2) ранее использовались для вычисления ΔH^{ox} многих перовскитов и перовскитоподобных соединений.

Полный вклад перовскитоподобных фрагментов в энтальпию образования слоистого соединения определяется как $m\Delta H^{ox}(1)$ или $m\Delta H^{ox}(2)$, а энтальпия образования соединения вычисляется по сумме вкладов флюоритоподобного фрагмента (–54 кДж/моль) и среднего значения перовскитного фрагмента $\Delta H(1, 2) = m[\Delta H^{ox}(1) + \Delta H^{ox}(2)]/2$.

Энтальпии изменения к. ч. катионов приведены в табл. 1. Ионные радиусы при вычислении t-факторов взяты в системе Шеннона–Превитта. Октаэдрическая координация небольших B-катионов, характерная для простых оксидов, сохраняется в слоистых соединениях. Ион Fe^{3+} находится в высокоспиновом состоянии. Вычисленные значения t-факторов перовскитных фрагментов и ΔH^{ox} соединений приведены в табл. 2.

В последнее время кристаллическая структура Bi-сегнетоэлектриков систематически исследуется методами рентгеновской и нейтронной дифракции [4, 5]. В этих публикациях приведены межатомные расстояния и заселенность позиций в перовскитном и флюоритном фрагментах ионами висмута и щелочноземельных элементов. Поэтому представляет интерес вычисление t-факторов и ΔH^{ox} для соединений с уточненным распределением катионов, так как крупные ионы Ca, Sr и Ba частично замещают ионы Bi во флюоритном фрагменте, а ионы висмута входят в перовскитный фрагмент с замещением крупных ионов щелочноземельных металлов. Такое замещение приведет к изменению парциальных вкладов в расчетную энтальпию образования. В табл. 3 приведены распределения катионов по фрагментам для соединений 2, 4, 5 и 21 из табл. 2 по данным [4, 5], а также вычисленные толерантные факторы и энтальпии образования соединений. Эти расчеты позволяют отойти от аддитивной схемы вычисления D(A–O) и D(B–O) по суммам ионных радиусов.

При вычислении парциальных вкладов фрагментов возникают трудности, связанные с гетеровалентным замещением крупных катионов. Координационные числа ионов Bi^{3+}/A^{2+} во флюоритных фрагментах соединений 2 и 4 (табл. 2) возрастают до 10 [5, 6]. Экспериментальные данные, по которым можно было бы вычислить $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{10})$ отсутствуют. Поэтому величина $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{10}) = -58$ кДж/моль вычислена интерполяцией между $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{8(9)})$ и $\delta H(BiO_6 \longrightarrow BiO_{12})$. Это приводит к тому, что вклад флюоритного фрагмента с учетом $\delta H(AO_6 \longrightarrow \longrightarrow AO_{10})$ оказывается значительно выше приводимого в табл. 2. В меньшей степени изменяются вклады перовскитных фрагментов. Толерантные факторы соединений оказываются ниже 1.00. Этот путь вычисления ΔH^{ox} приводит к лучшему согласованию $\Delta H^{ox}(1)$ и $\Delta H^{ox}(2)$ для перовскитных фрагментов.

Кристаллическая структура сегнетоэлектрика Bi_2WO_6 ($m = 1$) исследована нейтронографическим методом в [6]. Соединение Bi_2WO_6 принадлежит к семейству фаз Ауривиллиуса общей формулы $(Bi_2O_2)^{2+}[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$, представляющих структуры срастания слоев $(Bi_2O_2)^{2+}$ с флюоритоподобной структурой и перовскитоподобных слоев с m = = 1–8. Перовскитный пакет при $m = 1$ является "вырожденным", в нем отсутствуют A-катионы; вольфрам находится в октаэдрах WO_6. Энтальпия образования Bi_2WO_6 составляет $2\delta H(BiO_6 \longrightarrow \longrightarrow BiO_8) \simeq -54$ кДж/моль. Экспериментально величина ΔH^{ox}, по-видимому, не определялась.

Таблица 2. Энтальпии образования ($\Delta H^{ox} = \Delta H_{ср} - 54$, кДж/моль) и толерантные факторы соединений со слоистой перовскитоподобной структурой

№	Соединение	m	t	$-\Delta H^{ox}(1)$	$-\Delta H^{ox}(2)$	$-\Delta H_{ср}$	$-\Delta H^{ox}$
1	$BiBi_2TiNbO_9$	2	0.986	144	159	152 ± 8	206
2	$CaBi_2Nb_2O_9$	2	0.967	110	131	120 ± 11	174
3	$PbBi_2Nb_2O_9$	2	1.02	65	210	138 ± 73	192
4	$SrBi_2Nb_2O_9$	2	1.004	155	186	170 ± 15	224
5	$BaBi_2Nb_2O_9$	2	1.062	177	273	225 ± 48	279
6	$BiBi_2TiTaO_9$	2	0.986	144	159	152 ± 8	206
7	$CaBi_2Ta_2O_9$	2	0.967	110	131	120 ± 11	174
8	$PbBi_2Ta_2O_9$	2	1.02	65	210	138 ± 73	192
9	$SrBi_2Ta_2O_9$	2	0.004	155	186	170 ± 15	224
10	$BaBi_2Ta_2O_9$	2	1.062	177	273	225 ± 48	279
11	$BiBi_3Ti_3O_{12}$	3	0.983				312 [2]
12	$PrB_3Ti_3O_{12}$	3	–	212	–	212	266
13	$HoBi_3Ti_3O_{12}$	3	–	–	–	–	–
14	$LaBi_3Ti_3O_{12}$	3	0.993	203	283	243 ± 40	297
15	$PbBi_3Ti_2NbO_{12}$	3	1.011	178	328	253 ± 75	307
16	$Ba_3Ti_2NbO_{12}$	3	1.032	289	380	335 ± 46	389
17	$CaBi_4Ti_4O_{15}$	4	0.931	335	388	362 ± 26	416
18	$Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$	4	0.996	418	406	412 ± 6	466
19	$PbBi_4Ti_4O_{15}$	4	1.009	291	444	368 ± 76	422
20	$K_{0.5}Bi_{4.5}Ti_4O_{15}$	4	1.013	429	466	448 ± 18	502
21	$SrBi_4Ti_4O_{15}$	4	1.002	380	427	404 ± 24	458
22	$BaBi_4Ti_4O_{15}$	4	1.024	402	504	453 ± 51	507
23	$Bi_5Ti_3FeO_{15}$	4	1.003	370	430	400 ± 30	454
24	$LaBi_4Ti_3FeO_{15}$	4	1.001	316	424	370 ± 54	424
25	$PrBi_4Ti_3FeO_{15}$	4	–	306	–	306	360
26	$Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$	5	1.038	548	711	630 ± 82	684
27	$Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$	5	1.017	324	617	470 ± 146	524
28	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	5	1.008	504	576	540 ± 36	594
29	$Bi_2Bi_4Ti_3Fe_2O_{18}$	5	0.986	482	477	480 ± 2	534
30	$Pr_2Bi_4Ti_3Fe_2O_{18}$	5	–	356	–	356	410
31	$CaBi_5Ti_4O_{18}$	5	0.988	448	486	467 ± 20	521
32	$SrBi_5Ti_4O_{18}$	5	0.997	493	526	510 ± 16	564
33	$BaBi_5Ti_4O_{18}$	5	1.012	519	594	557 ± 37	611
34	$PbBi_5Ti_4O_{18}$	5	1.001	404	545	475 ± 70	529

Примечание. Ионные радиусы Pr^{3+} и Ho^{3+} для к. ч. 12 неизвестны, энтальпия изменения к. ч. $\delta H(Ho_{6O^{2-}+2\square} \rightarrow HoO_{12})$ не определена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все рассмотренные соединения образуются из оксидов по экзотермическим реакциям ($\Delta H^{ox} < 0$), т.е. термохимически стабильны по отношению к оксидам. Отсутствие данных по энтропиям соединений препятствует более строгой оценке термодинамической стабильности сложных оксидов. Однако изменение энтропии в реакциях между твердыми веществами при 298 K невелико и вклад $T\Sigma S$ в уравнении $\Delta G^{ox} = \Delta H^{ox} - 298\Delta S^{ox}$ незначителен по сравнению с ΔH^{ox}.

Энтальпии образования соединений в некоторых парах ниобат/танталат ($CaBi_2Nb_2O_9/CaBi_2Ta_2O_9$, $SrBi_2Nb_2O_9/SrBi_2Ta_2O_9$ и

Таблица 3. Распределение крупных катионов во флюоритном (Ф) и перовскитном (П) фрагментах [4, 5] и их энтальпии образования (кДж/моль)

Соединение	Ф	П	t	$-\Delta H_Ф$	$-\Delta H^{ox}(1)$	$-\Delta H^{ox}(2)$	$-\Delta H_П$	$-(\Delta H_П + \Delta H_Ф)$
$CaBi_2Nb_2O_9$	$1.895BiO_{10} + 0.105CaO_{10}$	$0.985CaO_{12} + 0.105BiO_{12}$	0.965	115	113	128	121 ± 7	236
$SrBi_2Nb_2O_9$	$1.787BiO_{10} + 0.213SrO_{10}$	$0.787SrO_{12} + 0.213BiO_{12}$	0.978	125	153	147	150 ± 3	275
$BaBi_2Nb_2O_9$	$1.732BiO_8 + 0.268BaO_8$	$0.732BaO_{12} + 0.268BiO_{12}$	0.986	71	168	159	164 ± 4	235
$SrBi_4Ti_4O_{15}$	$2BiO_{8(9)}$	$2BiO_{12}$, SrO_{12}	0.985	54	380	368	375 ± 6	429

др. в табл. 2) одинаковы вследствие равенства δH для А-катионов и t-факторов, так как ионные радиусы Nb и Ta совпадают вследствие лантанидного сжатия.

Парциальные вклады перовскитных пакетов, вычисленные по энтальпийному и структурному уравнениям, для большинства соединений удовлетворительно согласуются друг с другом. Средние значения $\Delta H(1, 2)$ характеризуются погрешностью 2–20%. Бóльшие расхождения получены в расчетах для соединений свинца. При этом $\Delta H^{ox}(1)$ систематически ниже $\Delta H^{ox}(2)$, вероятно, вследствие невысокого значения $\delta H(PbO_4 \longrightarrow PbO_{12})$. Возможно, величина $\delta H(Pb^{2+})$ нуждается в уточнении. Нельзя исключить также вхождение свинца во флюоритный слой с частичным замещением висмута; при этом часть висмута войдет в перовскитный фрагмент, что значительно увеличит $\Delta H^{ox}(1)$ и сблизит значения $\Delta H^{ox}(1)$ и $\Delta H^{ox}(2)$.

Парциальный вклад перовскитных фрагментов в ΔH^{ox} соединений играет существенную роль в стабилизации свойств сегнетоэлектриков. В работе [7] были исследованы сегнетоэлектрические свойства пленок изоструктурных соединений $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT, № 9) и Bi_3TiTaO_9 (BTT, № 6). Оказалось, что поляризация SBT не претерпевает изменений после 10^8 циклов, а поляризация BTT уменьшается на 20% после 10^4 циклов и составляет лишь 60% от исходного значения после 3×10^7 циклов. Структурные различия между SBT и BTT связаны только с перовскитными фрагментами, лежащими между слоями $(Bi_2O_2)^{2+}$. Относительная высокая летучесть оксида висмута приводит к образованию кислородных вакансий в слоях $[BiTiTaO_7]^{2-}$ и понижению поляризуемости BTT.

Этот качественный вывод авторов [7] находит термохимическое подтверждение при сопоставлении парциальных вкладов перовскитных фрагментов в SBT (–170 кДж/моль) и в BTT (–152 кДж/моль) (табл. 2). Действительно, термохимическая стабилизация перовскитного фрагмента $[SrTa_2O_6]^0$ в SBT по отношению к простым оксидам заметно выше, чем перовскитного фрагмента $[BiTiTaO_6]^0$ в BTT в принятой модели расчета энтальпий образования соединений. Кроме того, t-фактор SBT ближе к значению 1.000 для структуры идеального перовскита, чем t-фактор BTT, что также способствует большей стабилизации перовскитного слоя по кристаллохимическим соображениям.

Таким образом, оценка стабильности перовскитных слоев по величине энтальпий образования должна приниматься во внимание при поиске новых нелетучих сегнетоэлектриков – перспективных элементов памяти в электронных устройствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Резницкий Л.А.* Кристаллоэнергетика оксидов. М.: Диалог-МГУ, 2000. 171 с.
2. *Резницкий Л.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2.
3. *Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А. и др.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 4. С. 474.
4. *Blake S.M., Falconer M.J., McCreedy M. et al.* // J. Mater. Chem. 1997. V. 7. № 8. P. 1609.
5. *Vervoches C.H., Snedden A., Riggs R. et al.* // J. Sol. State Chem. In press.
6. *Saiful Islam M., Lazure S., Rose-Noëlle Vanniee et al.* // J. Mater. Chem. 1998. V. 8. № 3. P. 655.
7. *Kang B.S., Park B.H., Bu S.D. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. №17. P. 2644.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 250–254

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.7

КОГЕРЕНТНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ПЯТЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ A^3B^5

© 2003 г. Э. Р. Рубцов, В. В. Кузнецов, В. И. Ратушный, Е. А. Когновицкая

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

E-mail: vvkuznetsov@mail.eltech.ru

Поступила в редакцию 29.03.2002 г.

Определен вклад упругой составляющей избыточной энергии смешения для пятерных твердых растворов A^3B^5. Выведено выражение для активностей компонентов в упругонапряженной твердой фазе пятерного твердого раствора. Проведен анализ корректности возможных допущений при вычислении коэффициентов активностей в твердой фазе пятерного раствора. Проведен расчет контактного переохлаждения ряда пятерных систем A^3B^5 вблизи изопериодов бинарных подложек. Показано, что отрицательные значения величины контактного переохлаждения, отражают положение границ термодинамической нестабильности соответствующего твердого раствора.

Преимущества пятерных полупроводниковых систем, обусловленные возможностью независимого управления тремя параметрами [1] до сих пор вызывают обоснованный интерес при выборе материалов для создания идеальных гетеропереходов. В то же время технологические сложности, обусловленные как многопараметричностью эпитаксиального процесса, так и отсутствием полного термодинамического описания таких систем, ограничили широкое их применение.

Ранее нами в [1–4] предложена методика прогнозирования фундаментальных свойств гетероструктур для пятерных систем A^3B^5 и выведены уравнения фазовых равновесий. Однако целостное рассмотрение роли упругих напряжений, появляющихся при несовпадении периодов кристаллических решеток в формируемой гетероструктуре и влияющих как на формирование исходной жидкой фазы, так и на характер эволюции гетерофазной системы к равновесному состоянию при эпитаксиальном осаждении в настоящее время существует лишь для тройных и четверных систем на основе соединений A^3B^5 [5, 6]. Для них выведены и апробированы уравнения когерентной фазовой диаграммы [5, 6]. В то же время перенос указанных представлений на пятерные системы представляет собой отдельную самостоятельную и весьма непростую задачу, решению которой и посвящена настоящая работа.

Как известно, различие в периодах кристаллических решеток эпитаксиального слоя и подложки приводит к следующим типам твердофазного сопряжения: когерентному, полукогерентному и некогерентному [5]. При когерентном сопряжении слоя и подложки наблюдается упругое смещение атомов из своих равновесных положений и сохранение целостности кристаллографических плоскостей, непрерывным образом переходящих из подложки в эпитаксиальный слой. Иными словами, в указанном случае когерентное сопряжение решеток приводит к появлению внешних упругих напряжений (напряжений несоответствия). Такой механизм образования гетерограницы называется псевдоморфным [5].

При полукогерентном сопряжении фаз энергия упругих деформаций уменьшается за счет частичной релаксации при образовании дислокаций несоответствия в плоскости гетерограницы. При некогерентном сопряжении происходит разрыв сплошности материала за счет дислокаций несоответствия или вакансий, концентрирующихся на гетерограницах.

Известно, что из-за положительного вклада деформационной энергии в избыточную энергию смешения, в равновесии с упругонапряженным твердым раствором может находиться лишь пересыщенная жидкая фаза. Пересыщение может быть достигнуто подрастворением твердой фазы при контакте с жидкой, или переохлаждением всей системы перед контактом на некоторую величину $\Delta T_к$ (величину контактного переохлаждения).

Энергия упругих напряжений, изменяя энергию Гиббса твердого раствора, приводит к изменению пределов растворимости компонентов и границ существования твердого раствора. Для упругодеформированного эпитаксиального слоя твердого раствора энергия смешения представляется в виде суммы:

$$G_{см} = G^{ex} + G^{el}. \quad (1)$$

При этом избыточная энергия смешения ненапряженной твердой фазы может быть представлена в виде:

$$G^{ex} = RT\sum_{i=1}^{5} n_i \ln\left(\frac{n_i}{n}\right) + \sum_{\substack{p=1 \\ p<k}}^{5} \alpha^{s}_{pk}\frac{n_p n_k}{n} - \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=3}^{5} \alpha^{s}_{ij} n_{ij}, \quad (2)$$

где n_i – число молей i-го компонента.

Активности бинарных компонентов в твердой фазе связаны с мольной избыточной энергией смешения G^{ex} следующим образом:

$$RT\ln a^{s}_{ij} = \partial G^{ex}/\partial n_{ij}. \quad (3)$$

Упругая энергия твердого раствора со структурой сфалерита в расчете на один моль вещества может быть представлена уравнением

$$G^{el} = \lambda_{ikl}\frac{V_m}{a_0^2}(a-a_0)^2 = \sigma(a-a_0)^2, \quad (4)$$

где a – период решетки эпитаксиального слоя, a_0 – период решетки подложки, V_m – мольный объем, определяемый выражением $N_0a^3/4$, где N_0 – число Авогадро, λ_{ikl} – приведенный модуль упругости, определяемый интерполяционным выражением вида:

$$\begin{aligned}\lambda_{ikl}(x,y,z) &= \lambda_{ikl,BE} + (\lambda_{ikl,BC} - \lambda_{ikl,BE})y + \\ &+ (\lambda_{ikl,BD} - \lambda_{ikl,BE})z + (\lambda_{ikl,AE} - \lambda_{ikl,BE})x + \\ &+ (\lambda_{ikl,AC} - \lambda_{ikl,BC} - \lambda_{ikl,AE} + \lambda_{ikl,BE})xy + \\ &+ (\lambda_{ikl,AD} - \lambda_{ikl,BD} - \lambda_{ikl,AE} + \lambda_{ikl,BE})xz.\end{aligned} \quad (5)$$

Приведенные модули упругости бинарных соединений – компонентов системы рассчитываются с учетом кристаллографической ориентации подложки, а значит и эпитаксиального слоя. При ориентации слоя в кристаллографической плоскости (100) легко получить для приведенного модуля упругости следующее выражение:

$$\lambda_{100} = C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}. \quad (6)$$

Для слоя, ориентированного в плоскости (111), выражение принимает вид:

$$\lambda_{111} = \frac{6C_{44}(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+2C_{12}+4C_{14}}. \quad (7)$$

Численные значения модулей упругости C_{44}, C_{11}, C_{12} и приведенных модулей упругости λ_{100} и λ_{111} бинарных соединений A^3B^5 приведены в [5].

Относительная деформация эпитаксиального слоя в плоскости подложки определяется уравнением:

$$\begin{aligned}\varepsilon_s &= -\frac{a-a_s}{a} = \\ &= -\frac{1}{a}\left[\frac{\partial a}{\partial x}(x_s - x) + \frac{\partial a}{\partial y}(y_s - y) + \frac{\partial a}{\partial z}(z_s - z)\right],\end{aligned} \quad (8)$$

где x_s, y_s, z_s и x, y, z – состав подложки и эпитаксиального слоя соответственно; a – период решетки твердого раствора в свободном (ненапряженном) состоянии.

Для упрощения записи дальнейших уравнений можно ввести следующие обозначения:

$$RT\ln\gamma^{s,el}_{ij} = -\partial(G^{el}n)/\partial n_{ij}. \quad (9)$$

С учетом этого

$$RT\ln\gamma^{s}_{ij} = RT\ln\gamma^{s,ex}_{ij} + RT\ln\gamma^{s,el}_{ij}, \quad (10)$$

где $\gamma^{s,ex}_{ij}$ определяется выражениями (11) из работы [1].

Представляя упругую энергию в виде (4), и принимая во внимание, что $x_{ij} = n_{ij}/n$, получим:

$$\begin{aligned}RT\ln\gamma^{s,el}_{ij} &= -\frac{\partial[\sigma(a-a_s)^2 n]}{\partial n_{ij}} = \\ &= \sigma(a-a_s)^2 + 2n\sigma(a-a_s)\frac{\partial a}{\partial n_{ij}}.\end{aligned} \quad (11)$$

При вышеуказанном преобразовании использовалось предположение, что упругие константы, входящие в множитель σ, практически не зависят от состава твердого раствора.

Дифференцирование интерполяционного выражения для периода кристаллической решетки пятерного твердого раствора [1] дает

$$\begin{aligned}n\partial a/\partial n_{13} &= a_{13} - a + (1-x)[-a_{1235}(1-y) + a_{1245}z], \\ n\partial a/\partial n_{14} &= a_{14} - a + (1-x)[a_{1235}y - a_{1245}(1-z)], \\ n\partial a/\partial n_{15} &= a_{15} - a + (1-x)[a_{1235}y + a_{1245}z], \\ n\partial a/\partial n_{23} &= a_{23} - a + x[a_{1235}(1-y) - a_{1245}z], \\ n\partial a/\partial n_{24} &= a_{24} - a + x[-a_{1235}y + a_{1245}(1-z)], \\ n\partial a/\partial n_{25} &= a_{25} - a + x[-a_{1235}y - a_{1245}z],\end{aligned} \quad (12)$$

где $a_{1235} = a_{13} + a_{25} - a_{15} - a_{23}$, $a_{1245} = a_{14} + a_{25} - a_{15} - a_{24}$.

Подстановка частных производных (12) в (11) позволяет получить выражения для коэффициентов активности упругонапряженной пятерной твердой фазы:

$$\begin{aligned}RT\ln\gamma^{s,el}_{13} &= \sigma(a-a_s)\times \\ &\times\{2a_{13} - a - a_s + 2(1-x)[-a_{1235}(1-y) + a_{1245}z]\},\end{aligned}$$

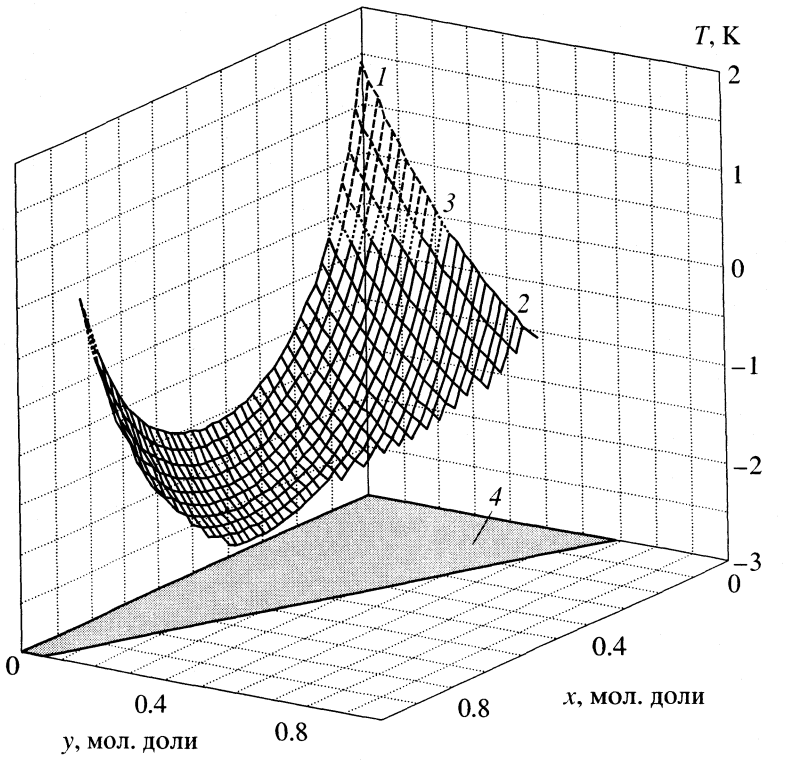


Рис. 1. Контактное переохлаждение в системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$/InAs при 773 K, $f = -1\%$: *1* – положительные значения, *2* – отрицательные, *3* – область околонулевых значений, *4* – проекция изопериодного сечения. Кристаллографическая ориентация ⟨111⟩.

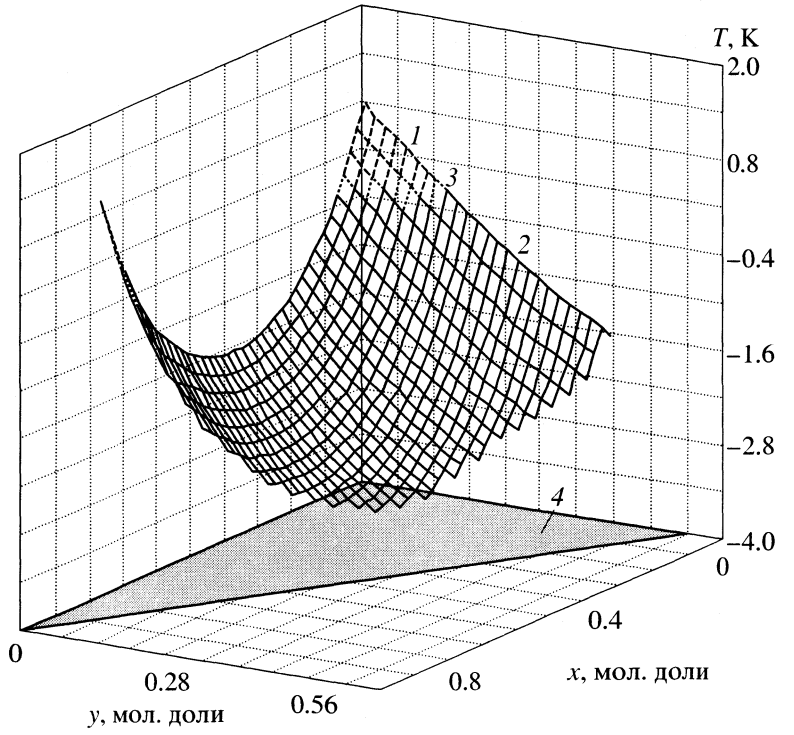


Рис. 2. Контактное переохлаждение в системе $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}$/GaSb. Обозначения и условия см. рис. 1. Кристаллографическая ориентация ⟨100⟩.

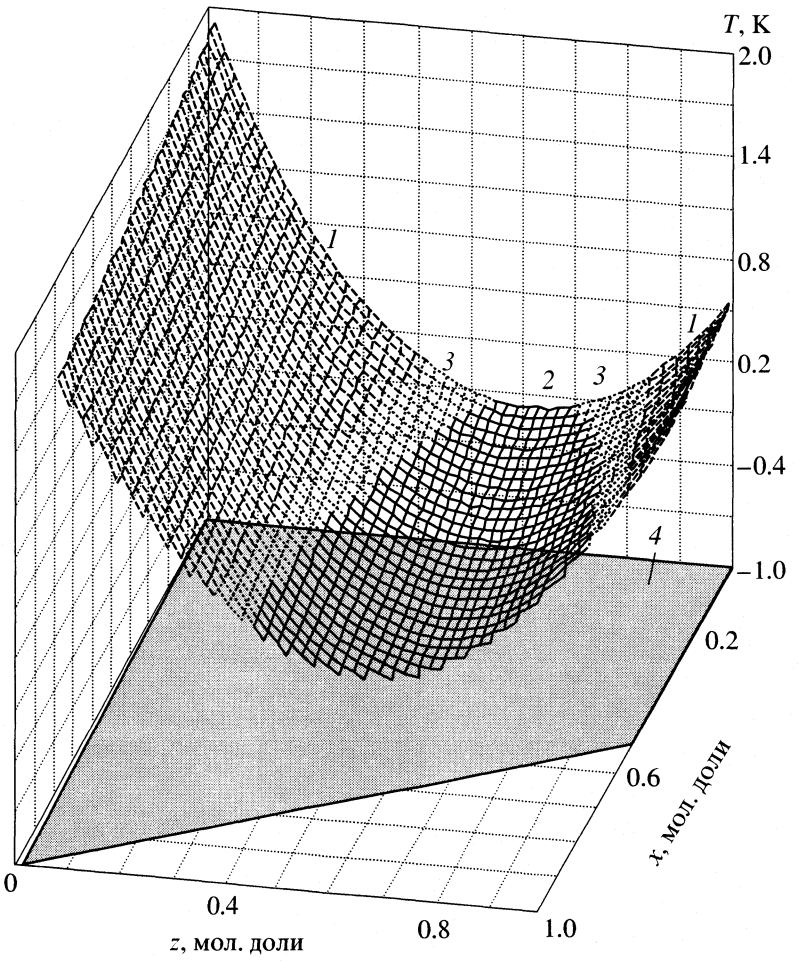


Рис. 3. Контактное переохлаждение в системе $Al_xGa_yIn_{1-x-y}P_zAs_{1-z}$/GaAs при 1073 K, $f = -1\%$. Обозначения и условия см. рис. 1. Кристаллографическая ориентация ⟨100⟩.

$$RT\ln\gamma_{14}^{s,el} = \sigma(a-a_s)\times$$
$$\times\{2a_{14}-a-a_s+2(1-x)[a_{1235}y-a_{1245}(1-z)]\},$$
$$RT\ln\gamma_{15}^{s,el} = \sigma(a-a_s)\times$$
$$\times\{2a_{15}-a-a_s+2(1-x)[a_{1235}y+a_{1245}z]\},$$
$$RT\ln\gamma_{23}^{s,el} = \sigma(a-a_s)\times \quad (13)$$
$$\times\{2a_{23}-a-a_s+2x[a_{1235}(1-y)+a_{1245}z]\},$$
$$RT\ln\gamma_{24}^{s,el} = \sigma(a-a_s)\times$$
$$\times\{2a_{24}-a-a_s+2x[-a_{1235}y+a_{1245}(1-z)]\},$$
$$RT\ln\gamma_{25}^{s,el} = \sigma(a-a_s)\times$$
$$\times\{2a_{25}-a-a_s+2x[-a_{1235}y-a_{1245}z]\}.$$

Очевидно, что пренебрежение слагаемыми вида $(a_{13}+a_{25}-a_{15}-a_{23})(1-x)(1-y)$ приводит к выражению вида

$$RT\ln\gamma_{ij}^{s,el} = \sigma(a-a_s)(2a_{ij}-a-a_s), \quad (14)$$

которое часто используется как для четверных систем [5], так и для пятерных [3]. Однако такое упрощение не всегда корректно и может приводить к существенным ошибкам, особенно вблизи изопериода. Учитывая, что $a_{ij}^s = x_i^s x_j^s \gamma_{ij}^s$, в каждое выражение (11) для активностей бинарных компонентов в твердой фазе из [3], необходимо добавить еще одно слагаемое (13).

В итоге, уравнения когерентной фазовой диаграммы пятерных систем могут быть представлены в следующем обобщенном виде:

$$\Delta S_{ij}^{пл}(T_{ij}^{пл}-T) + RT\ln\frac{4x_i^l x_j^l \gamma_i^l \gamma_j^l}{\gamma_i^{sl}\gamma_j^{sl}} = \quad (15)$$
$$= RT\ln x_i^s x_j^s + RT\ln\gamma_{ij}^{s,ex} + RT\ln\gamma_{ij}^{s,el}.$$

Расчет когерентной фазовой диаграммы целесообразно проводить в окрестности составов твердых растворов, соответствующих условию изопериодного замещения. Очевидно, что на изопериодной поверхности вклад упругих напряжений в

избыточную энергию смешения эпитаксиального слоя равен нулю, и когерентная фазовая диаграмма не отличается от равновесной. На практике из-за влияния различных технологических факторов состав полученного эпитаксиального слоя может отличаться от изопериодного. При этом возникает рассогласование периодов решеток подложки и слоя. Моделирование и анализ когерентной фазовой диаграммы удобно проводить, задавая величину рассогласования (f) относительно выбранной подложки.

Оценку вносимого упругими напряжениями неравновесного вклада проводили путем расчета величины контактного переохлаждения $\Delta T_к$ по аналогии с [6], для четверных систем. С этой целью, исходя из заданного состава твердого раствора, сначала вычисляли по уравнениям равновесной фазовой диаграммы состав жидкой фазы, т.е. выражали состав жидкой фазы через состав равновесного ему твердого раствора. Затем, зная состав жидкой фазы, по уравнениям когерентной фазовой диаграммы определяли состав твердой фазы и температуру квазиравновесного состояния. Разность начальной и вычисленной температур образует величину контактного переохлаждения – $\Delta T_к$. При расчетах использовали параметры взаимодействия из [1]. Примеры расчета величины контактного переохлаждения приведены на рис. 1–3. Значительную часть фазового пространства занимают области отрицательных значений контактного переохлаждения (рис. 1–3). Следует отметить, что положение областей отрицательных значений контактного переохлаждения совпадает с положением областей термодинамической неустойчивости [7] пятерного твердого раствора. Указанный факт объясняется изменением кривизны зависимости энергии Гиббса от состава твердого раствора в указанных областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рубцов Э.Р., Сорокин В.С., Кузнецов В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 415.
2. *Kuznetsov V.V., Rubtsov E.R., Ratushny V.I., Lunin L.S.* // 23rd Int. Symp. Compound Semiconductors, St Petersburg, Russia, 23–27 September 1996. IOP Publishing Ltd, 1997. P. 335.
3. *Рубцов Э.Р., Кузнецов В.В., Лебедев О.А.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 5. С. 525.
4. *Кузнецов В.В., Рубцов Э.Р.* // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 1998. № 2. С. 48.
5. *Кузнецов В.В., Москвин П.П., Сорокин В.С.* Неравновесные явления при жидкостной гетероэпитаксии полупроводниковых твердых растворов. М.: Металлургия, 1991.
6. *Kuznetsov V.V., Moskvin P.P., Sorokin V.S.* // J. of Crystal Growth. 1988. V. 88. P. 241.
7. *Кузнецов В.В., Рубцов Э.Р., Парфенова И.И.* // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1997. № 3. С. 57.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 255–259

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 542.943.7:542.971.3

СОПРЯЖЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ CO И ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO НА Pd- И Pt-СОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2003 г. Ю. А. Александров, И. А. Ворожейкин, К. Е. Ивановская, Д. Г. Иванов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступила в редакцию 26.12.2001 г.

Разработаны Pd- и Pt-содержащие катализаторы сопряженного окисления CO и восстановления NO с использованием в качестве носителя синтетической алюмосиликатной пористой керамики. Кинетические характеристики указанного процесса определены с использованием реактора проточного типа с инертным газом-носителем при импульсном введении смеси CO + NO контролируемого состава с высоким содержанием компонентов. Разработанные катализаторы по эффективности не уступают известным из литературы Pd-, Pt-содержащим катализаторам.

Очистка газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания остается весьма актуальной проблемой [1]. Эффективными катализаторами данного процесса являются Pt-, Pd-, Rh-содержащие системы, нанесенные на Al_2O_3 [2]. Нами получены [3, 4] катализаторы глубокого окисления CO, не содержащие благородных металлов на носителях, представляющих собой синтетическую алюмосиликатную пористую керамику (СПК). В данной работе СПК использована в качестве носителя для получения Pd- и Pt-содержащих катализаторов, активность которых в реакции сопряженного окисления CO и восстановления NO сопоставляется с вышеупомянутыми Pt- и Pd-содержащими катализаторами на Al_2O_3-носителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец СПК [5] предварительно прокаливали при 500–550°C в течение 3–4 часов, а затем измельчали для получения порошка фракции от 0.5 до 0.1 мм. Образцы катализаторов готовили методом пропитки носителя водными растворами $PdCl_2$ и H_2PtCl_6 из расчета 1.1×10^{-4} моль металла на 1 г СПК (экспериментальным путем было установлено, что данное количество является оптимальным). Приготовленные таким образом катализаторы (Pd/СПК и Pt/СПК) сушили на воздухе, а затем прокаливали при 500°C в токе He.

Исследование каталитической активности образцов проводили в реакциях сопряженного окисления CO в CO_2 и восстановления NO в N_2 на импульсной микрокаталитической установке [6] (объем импульса 2 $см^3$, скорость подачи газа-носителя (F) – 1 $см^3/с$, что соответствует объемной скорости потока для катализаторов на основе СПК ~15000 $ч^{-1}$). Исходная смесь газов содержала от 2 до 9 об. % NO, от 9 до 24 об. % CO, остальное – He. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии (ГХ), детектор – катарометр, газ-носитель – He. Для разделения N_2, NO, CO использовали колонку с молекулярными ситами NaX 5 Å (200 × 3 мм, 50°C).

Для снятия спектра DTA образца СПК использовали дериватограф Q-1000. Условия съемки: режим – динамический, нагрев до 1000°C со скоростью 10°C/мин; навеска образца – 0.2 г; чувствительность TG – 200 мг; чувствительность DTG – 1/20; чувствительность DTA – 1/3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что активность катализаторов Pd/СПК и Pt/СПК зависит от предыстории СПК. Как отмечено выше, в работе использовали СПК после ее прокаливания при 500–550°C, что обес-

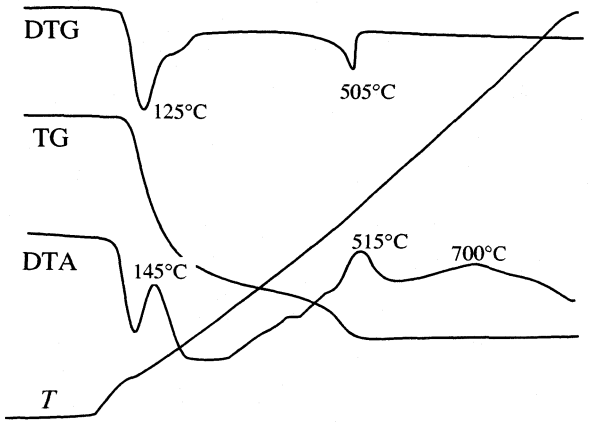


Рис. 1. Спектр DTA неотожженного образца СПК. Полярность кривой DTA изменена.

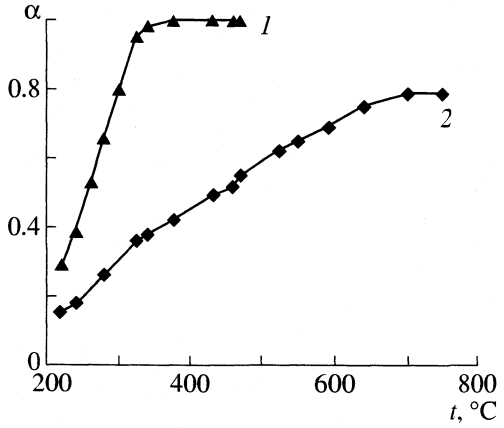


Рис. 2. Зависимости степени превращения CO (*1*) и NO (*2*) от температуры на катализаторе Pd/СПК (*m* = 0.5 г). Состав исходной смеси: 9 об. % NO + 9 об. % CO + 82 об. % He.

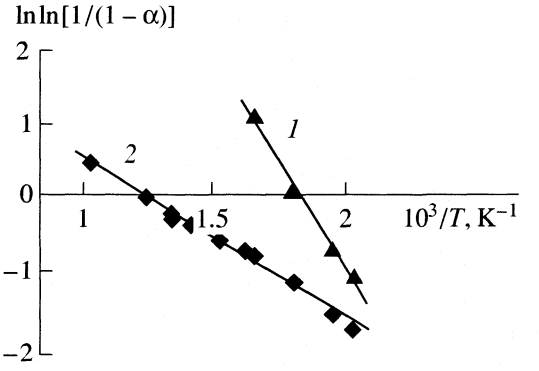


Рис. 3. Линейные анаморфозы для расчета кинетических параметров реакций окисления CO в CO_2 (*1*) и восстановления NO в N_2 (*2*) на катализаторе Pd/СПК по (1). Состав исходной смеси: 9 об. % NO + 9 об. % CO + + 82 об. % He.

печивало ее достаточную работоспособность и воспроизводимость результатов. Прокаливание СПК при температуре от 550 до 600°C приводило к значительному снижению активности катализаторов.

Характер спектра DTA неотожженного образца СПК-носителя (рис. 1) свидетельствует о том, что в ходе нагрева образца происходит изменение химического состояния алюминия, входящего в состав СПК (табл. 1). Мы полагаем, что снижение активности катализаторов после отжига СПК-носителя при температуре выше 550–600°C обусловлено переходом из аморфной в γ-Al_2O_3-форму.

На рис. 2 представлена температурная зависимость степени превращения NO в N_2 и CO в CO_2 на катализаторе Pd/СПК. Полное окисление CO в данных условиях начинается с температуры выше 300°C, а степень превращения NO в N_2 максимальна выше 700°C (рис. 2). Аналогичная недостижимость 100%-ной конверсии NO в N_2 на промышленных катализаторах селективного восстановления NO отмечается и в [9]. Мы предполагаем, что данное явление связано с тем, что NO частично восстанавливается до N_2O. Максимально возможная степень превращения NO в N_2O на данном катализаторе при 700°C составляет 21%.

Таблица 1. Результаты термогравиметрического анализа СПК

Переход	Δ*t*, °C	Δ*t*, °C [7,8]
Потеря воды	50–250	50–220
Гидраргиллит $Al(OH)_3$ ⟶ диаспор [$HAlO_2$]	280–330	280–330
Диаспор [$HAlO_2$] ⟶ ⟶ бемит AlO(OH)]	370–400	350–390
бемит [AlO(OH)] ⟶ ⟶ аморфный Al_2O_3	525–540	520–560
Аморфный Al_2O_3 ⟶ γ-Al_2O_3	800–1000	800–1000

Примечание. Все описанные переходы являются необратимыми.

Ранее установлено [6], что под воздействием CO происходит восстановление, а под воздействием O_2 – окисление поверхности катализаторов на основе СПК. В данной работе в роли окислителя поверхности выступает NO. Авторы [10] считают, что процессы окисления и восстановления протекают на поверхности промышленных оксидных катализаторов селективного восстановления NO одновременно. Нами проведены эксперименты с совместным и раздельным напуском реагентов (все параметры процесса были идентичны, кроме порядка напуска), в ходе которых установлено, что в случае раздельного напуска (сначала CO, затем NO; интервал между импульсами был выбран так, чтобы хроматографические пики продуктов реакции не перекрывались) степени превращения CO в CO_2 и NO в N_2 не изменяются, по сравнению с совместным напуском тех же количеств реагентов.

Эти результаты позволяют предположить, что окисление CO и восстановление NO осуществляется на активных центрах катализатора, представляющих собой окисленную (S_{ox}) и восстановленную (S_{red}) формы, генерирующиеся в процессе сопряженного восстановления NO и окисления CO соответственно. Таким образом, мы полагаем, что в ходе исследуемого процесса протекают следующие каталитические реакции:

$$CO + S_{ox} \longrightarrow CO_2 + S_{red}, \qquad (I)$$

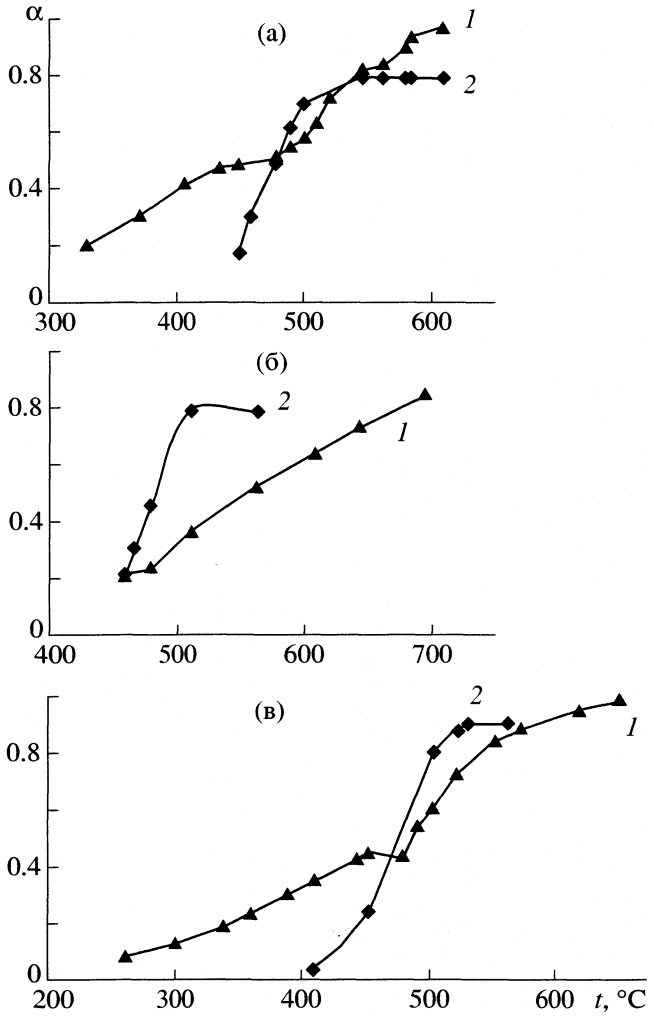


Рис. 4. Зависимости степени превращения CO (*1*) и NO (*2*) от температуры на катализаторе Pt/СПК (m = 0.9 г). Состав исходной смеси: а – 2 об. % NO + 12 об. % CO + 86 об. % He; б – 2 об. % NO + 24 об. % CO + + 74 об. % He; в – 4 об. % NO + 12 об. % CO + 84 об. % He.

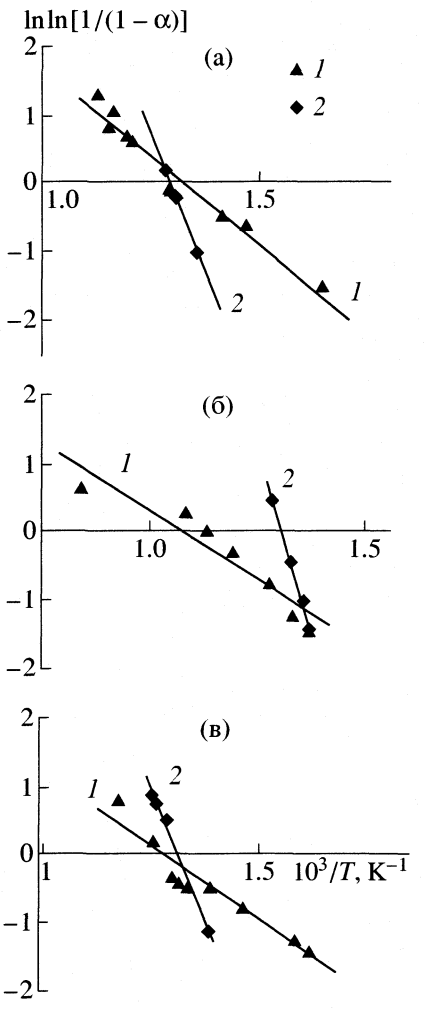


Рис. 5. Линейные анаморфозы для расчета кинетических параметров реакции окисления CO в CO_2 (*1*) и реакции восстановления NO в N_2 (*2*) на катализаторе Pt/СПК по (1). Состав исходной смеси: а – 2 об. % NO + + 12 об. % CO + 86 об. % He; б – 2 об. % NO + 24 об. % CO + 74 об. % He; в – 4 об. % NO + 12 об. % CO + + 84 об. % He.

$$2NO + S_{red} \longrightarrow N_2 + S_{ox}, \qquad (II)$$

$$2NO + S_{red} \longrightarrow N_2O + S_{ox}. \qquad (III)$$

Для определения кинетических параметров реакций (I) и (II) нами используется уравнение

$$\ln\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) = \frac{-E_a^{каж}}{RT} + \ln\left(\frac{k_0^{эф} Rm273}{F^0}\right) \qquad (1)$$

где $F^0 = 273F/T$, вывод и основные условия применения которого изложены в [11]. Уравнение (1) применяется при расчете кинетических параметров: кажущейся энергии активации ($E_a^{каж}$) и эффективного предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса ($k_0^{эф}$, моль/(атм г с)) каталитической реакции, исследуемой в импульсном режиме при отсутствии хроматографического разделения реагентов на катализаторе и влияния внешних диффузионных факторов на процесс. На всех рассмотренных в данной работе катализаторах хроматографическое разделение смеси CO, CO_2, NO, N_2O и N_2 отсутствовало. Также нами установлено, что при скорости подачи газа-носителя $F \geq 1$ см^3/с исследованные реакции (окисления CO в CO_2 и восстановления NO в N_2) протекают в области отсутствия внешней диффузии.

Линейные анаморфозы в соответствующих координатах для определения кинетических параметров указанных реакций с использованием (1) для катализатора Pd/СПК представлены на рис. 3.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции окисления CO в CO_2 на катализаторе Pt/СПК при различных составах исходной смеси

Смесь	$E_a^{каж}$, кДж/моль	$-\ln k_0^{эф}$	Δt, °C
А	43.6 ± 2.9	3.4 ± 0.2	430–608
Б	51.9 ± 2.0	3.9 ± 0.2	459–690
В	38.5 ± 3.7	4.4 ± 0.5	360–574

Примечание. Состав исходной смеси: А – 2 об. % NO + 12 об. % CO + 86 об. % He; Б – 2 об. % NO + 24 об. % CO + 74 об. % He; В – 4 об. % NO + 12 об. % CO + 84 об. % He.

Таблица 3. Кинетические параметры реакции восстановления NO в N_2 на катализаторе Pt/СПК при различных составах исходной смеси

Смесь	β	$E_a^{каж}$, кДж/моль	$-\ln k_0^{эф}$	Δt, °C
А	0.3	157.5 ± 18.0	13.7 ± 1.6	450–500
Б	0.3	167.7 ± 13.8	15.3 ± 1.3	459–510
В	0.2	161.3 ± 11.2	14.4 ± 1.0	452–520

Обозначения: β – максимально возможная степень превращения NO в N_2O при 500°C. Остальные обозначения см. табл. 2.

Таблица 4. Активность катализаторов в реакциях сопряженного окисления CO в CO_2 (I) и восстановления NO в N_2 (II), α = 0.5

Катализатор	Смесь	Δt, °C (I)	Δt, °C (II)
Pt/Al_2O_3 [12]	С	450	360
Pd/КС [12]	С	500	360
Pt/АБСС [12]	С	300	320
Pd/СПК	Д	250	440
Pt/СПК	В	490	480

Обозначения: КС – кремнеземная стеклоткань, АБСС – алюмоборосиликатная стеклоткань; состав исходной смеси: В – 4 об. % NO + 12 об. % CO + He, С – 0.25 об. % NO + 1 об. % CO + N_2, Д – 9 об. % NO + 9 об. % CO + He. Данные [12] при объемной скорости 2×10^4 $ч^{-1}$.

По данным рис. 3 определены кинетические параметры (I) $E_a^{каж}$ = 50.1 ± 3.2 кДж/моль, $\ln k_0^{эф}$ = = 1.1 ± 0.7 в интервале температур от 220 до 325°C и реакции (II): $E_a^{каж}$ = 18.4 ± 0.6 кДж/моль, $\ln k_0^{эф}$ = = −7.4 ± 0.3 в интервале температур от 220 до 700°C.

Низкие значения кажущейся энергии активации и эффективной константы скорости реакции восстановления NO (II), свидетельствуют о ее протекании в диффузионном режиме. Так как в условиях проведения опыта исключается влияние внешней диффузии, то причиной этого может быть тот факт, что при большом избытке NO в исходной реакционной смеси реакция восстановления NO в N_2 переходит во внутридиффузионный режим, при этом в восстановлении NO участвуют атомы металла не только поверхностного слоя, но и объемной фазы катализатора.

На рис. 4 представлена температурная зависимость степени превращения NO в N_2 и CO в CO_2 на катализаторе Pt/СПК при трех различных составах исходной смеси; полное превращение CO в CO_2 при его концентрации в исходной смеси равной 12 об. % наступает при температуре выше 600°C, а при концентрации CO 24 об. % эта температура превышает 700°C. Максимальная степень превращения NO в N_2 на данном катализаторе достигается при ~530°C и составляет 0.8 при концентрации NO в исходной смеси 2 об. % и 0.9 при концентрации 4 об. %. Степень превращения NO в N_2 при определенной температуре на катализаторе Pt/СПК практически не изменяется как при увеличении концентрации NO в исходной смеси, так и при увеличении концентрации CO. Но степень превращения монооксида углерода при постоянном времени контакта и определенной температуре снижается при увеличении его концентрации в исходной смеси с 12 об. % до 24 об. % примерно в 2 раза.

Линейные анаморфозы в соответствующих координатах для определения кинетических параметров реакций (I) и (II) с использованием (1) для катализатора Pt/СПК представлены на рис. 5. Кинетические параметры указанных реакций на данном катализаторе представлены в табл. 2 и 3. Значение кажущейся энергии активации реакций свидетельствуют об их протекании в кинетическом режиме при указанных составах исходной смеси.

Таким образом, обе разработанные на основе СПК каталитические системы проявляют устойчивую активность в сопряженных реакциях окисления CO в CO_2 и восстановления NO в N_2 при различных составах исходной смеси. По сравнению с катализаторами на основе СПК, не содержащими благородных металлов [3, 4], системы Pt/СПК и Pd/СПК работают в более мягких температурных условиях в случае реакции окисления CO. Сопоставление активности катализаторов Pt/СПК и Pd/СПК с активностью традиционно используемого катализатора Pt/Al_2O_3, а также Pt-, Pd-содержащих катализаторов, нанесенных на стекловолокно (табл. 4), показывает, что катализаторы Pt/СПК и Pd/СПК обеспечивают аналогичную степень превращения (α = 0.5) CO в CO_2 и NO в N_2 в сопоставимом температурном интервале при несколько более высоком содержании благородных металлов, но также и при более высоком начальном содержании CO и NO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крылов О.В.* // Рос. хим. журн. 2000. Т. XLIV. Ч. 1. № 4. С. 53.
2. *Maire G.* // Courr. CNRS. 1988–1989. № 71. P. 75.
3. *Александров Ю.А., Ворожейкин И.А., Ивановская К.Е., Цыганова Е.И.* // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 6. С. 881.
4. *Алексадров Ю.А., Ворожейкин И.А., Ивановская К.Е., Цыганова Е.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2090.
5. *Александров Ю.А., Цыганова Е.И., Калошина Н.Н.* // Пат. № 2091348. РФ 1997.
6. *Ворожейкин И.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород. 2000. С. 95.
7. *Erdley L., Paulik F.* // Acta. Chim. Hung. 1959. V. 21. P. 205.
8. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М., 1974. Вып. VII. Ч. 1. С. 196.
9. *Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матышак В.А. и др.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 261.
10. *Бурдейная Т.Н., Матышак В.А., Третьяков В.Ф. и др.* // Там же. 2000. Т. 41. № 3. С. 261.
11. *Bassette D.W., Habgood H.W.* // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 769.
12. *Барелко В.В., Хрущ А.П., Черашев А.Ф.* // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 5. С. 719.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 260–264

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 530.162:541.183

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДРОБНОГО ПОРЯДКА В ОПИСАНИИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ

© 2003 г. Р. П. Мейланов*, Д. А. Свешникова*, О. М. Шабанов**

**Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт проблем геотермии, Махачкала*

***Дагестанский государственный университет, Махачкала*

E-mail: lan–rus@dgu.ru

Поступила в редакцию 12.02.2002 г.

Для описания кинетики сорбции ионов в средах с фрактальной структурой использованы дифференциальные уравнения в дробных производных. С помощью формализма интегро-дифференцирования дробного порядка получен новый класс решений, учитывающих эффекты памяти. Экспериментальные данные зависимости концентрации сорбированных ионов от времени представлены в виде параметрического разложения в базисе решений дифференциальных уравнений дробного порядка, что позволяет описать динамику изменения состояния вещества и определить коэффициент диффузии ионов в сорбенте. Отмечено, что расчетные значения коэффициентов диффузии ионов в сорбенте удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

На кинетику сорбции в гетерогенных системах влияют различные факторы. Кинетические модели, одновременно учитывающие влияние всех или, по крайней мере, многих факторов нереалистичны. С другой стороны, слишком упрощенные модели также не привлекательны из-за их несоответствия действительности.

Математическое описание сорбции осуществляется системой уравнений, состоящей из уравнения баланса (закон сохранения вещества), кинетических уравнений для компонент, участвующих в процессе сорбции, уравнения изотермы адсорбции, дающей связь между концентрациями вещества в растворе и на поверхности сорбента, уравнений электродинамики (если речь идет об электросорбции) [1–3]. В общей постановке уравнения имеют сложный интегро-дифференциальный вид. Поэтому применяются различные приближенные модели с четким определением границы их применимости. Принципиальная особенность рассматриваемого процесса заключается в том, что при сорбции вещества из жидкой фазы на поверхность твердой фазы, с дальнейшей диффузией в твердой фазе, сами кинетические коэффициенты зависят от искомых решений, и задача становится нелинейной. Более того, на разных этапах адсорбции, вообще говоря, необходимо использовать разные уравнения.

Можно отметить два фактора фундаментального характера, затрудняющих создание адекватной количественной теории гетерогенных систем: пространственная неоднородность и многофазность системы. Особенности пространственной структуры проявляются в том, что их описание в рамках представлений евклидовой геометрии оказывается ограниченным и необходимо привлечение представлений геометрии дробной размерности. Многофазность системы также приводит к необходимости развития принципиально иного подхода при исследовании кинетики сорбции. Граница между двумя фазами представляет собой особое состояние вещества, занимающее промежуточное положение между взаимодействующими фазами. Для такого промежуточного состояния вещества характерны наличие флуктуаций, сложная природа корреляций, обусловленных пространственной неоднородностью, отсутствие традиционной структуры иерархии времен релаксации. Сложный характер пространственных и временных корреляций приводит к появлению эффектов памяти и самоорганизации. Описание таких свойств требует выхода за рамки традиционных методов статистической физики.

В последние годы наметилась тенденция пересмотра основных положений теории тепломассообмена. Одно из направлений связано с использованием принципа локальной неравновесности [4], что позволяет построить более последовательную теорию массопереноса в гетерогенных системах [5]. Другое направление связано с использованием методов фликер-шума [6], детерминированного хаоса [7], концепции фрактала [8]. Значительные успехи при рассмотрении кинетических явлений в системах с фрактальной структурой связаны с использованием формализма интегро-дифференцирования дробного порядка [9–14].

Цель настоящей работы – создание количественной модели сорбции на основе формализма

интегро-дифференцирования дробного порядка и анализ на ее основе экспериментальных данных по сверхэквивалентной адсорбции катионов кальция и стронция на поверхности поляризованного угля КМ-2 [15–17]. В качестве сорбента использовали активированный уголь КМ-2, поляризацию которого проводили постоянным током в электрохимической ячейке с разделенным анодным и катодным пространствами. Токоподводами служили графитовые стержни. Для используемой ячейки оптимальная скорость подачи раствора составляла 40–50 мл/ч при массе сорбента 3 г. Исходные растворы солей Sr^{2+} и Ca^{2+} готовили в боратном буфере, необходимая величина pH от 10.5 до 11.5 достигалась добавлением раствора KOH. Адсорбцию катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания этих ионов до и после адсорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Относительные ошибки эксперимента не превышали 5%.

Как показано в [1–3] уравнения кинетики внутридиффузионной сорбции имеют вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 4\pi \sum_{n=1}^{k} N_n D_n \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t K(t-\tau) C_n(\tau) d\tau, \qquad (1)$$

где C – средняя по физически бесконечно малому объему (содержащему достаточно большое число зерен адсорбента) концентрация адсорбента в неподвижной фазе, k – число различных по размерам "сортов" зерен, N_n – число зерен адсорбата "сорта" n в единице объема, D_n – коэффициент внутренней диффузии в зерне, $K(t)$ – ядро интегрального уравнения, C_n – средняя по физически малому объему концентрация адсорбата в зернах "сорта" k.

Динамика процесса сорбции определяется двумя характерными параметрами: $t_{max} = l^2_{max}/D_0$, $t_{min} = l^2_{min}/D_0$. (Считается, что для зерен различных размеров $D_n \approx D_0$.) В случае больших времен $t > t_{max}$ имеет место уравнение [1–3]

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \sum_{n=1}^{k} \beta_n \left(K^{-1} C' - \frac{C}{\gamma_n} \right), \qquad (2)$$

где $\beta_n \approx K\sigma_n D_n / V_n$ – характерное время, σ_n – проницаемая удельная внешняя поверхность зерен "сорта" n, V_n – объем одного зерна "сорта" n, K – константа Генри, C' – локальная концентрация адсорбата на границе зерна, $\gamma_n = V_n N_n K$. Если же $t < t_{min}$ (малые времена)

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \sum_{n=1}^{k} 4\pi N_n D_n \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{C_n(\tau)}{(t-\tau)^{1/2}} d\tau. \qquad (3)$$

Заметим, в правой части выражения (3) фактически мы имеем частный случай производной дробного порядка, которая определяется следующим образом [18]

$$\frac{\partial^\alpha C}{\partial t^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{C(\tau, x)}{(t-\tau)^\alpha} d\tau,$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция Эйлера. Таким образом, выражение (3) можно записать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx \sum_{n=1}^{k} 4\pi N_n D_n \Gamma(1-\alpha) \frac{\partial^{1/2}}{\partial t^{1/2}} C_n.$$

В промежуточном случае, когда $t_{min} < t < t_{max}$, уравнение представляет собой определенное сочетание из выражений вида (2) и (3). Предлагаемое нами уравнение имеет вид

$$\frac{\partial^\alpha \tilde{C}(\tau)}{\partial \tau^\alpha} = 1 - \tilde{C}(\tau), \qquad (4)$$

где $\tilde{C}(\tau) = C(\tau)/C_0$, $\tau = t/t_0$, $t_0 = l^2_{эф}/(\pi^2 D_{эф})$, где $l_{эф}$ – эффективный размер зерен, $D_{эф}$ – эффективный внутридиффузионный коэффициент, C_0 – концентрация насыщения твердой фазы.

Решение (4) зависит от начальных условий и значения параметра α. Для $0 < \alpha \le 1$ и для начального условия, $\tilde{C}(\tau = 0) = 0$ имеем:

$$C(\tau) = C_0[1 - E_{\alpha,1}(-\tau^\alpha)], \qquad (5)$$

где $E_{\alpha,\beta}(\xi)$ – функция Миттаг–Лефлера [18]

$$E_{\alpha,\beta}(\xi^\alpha) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\xi^{\alpha k}}{\Gamma(\alpha k + \beta)}, \quad \alpha > 0, \quad \beta > 0.$$

Остановимся на особенностях решения (5). При объяснении экспериментальных данных в (5) имеются два подгоночных параметра: t_0 и α. Между ними имеется принципиальная разница. Если при изменении t_0 не меняется вид решения, то при изменении α изменяется функциональный вид решения. При $\alpha = 1$ имеем:

$$\begin{aligned} E_{1,1}(-\tau) &= \exp(-\tau), \\ C(\tau) &= C_0(1 - \exp(-\tau)), \end{aligned} \qquad (6)$$

что совпадает с ранее известным решением. В случае $\alpha = 0.5$

$$E_{1/2,1}(-\tau^{1/2}) = \exp(\tau)[1 - \mathrm{erf}(\tau^{1/2})]$$

и решение (5) принимает вид

$$C(\tau) = C_0[1 - \exp(\tau)\mathrm{erfc}(\tau^{1/2})]. \qquad (7)$$

Изменение функционального вида решения при переходе от вида (6) к виду (7) соответствует из-

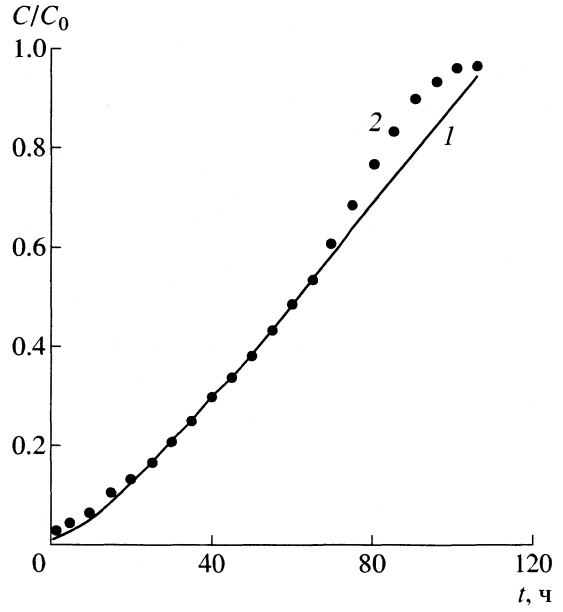


Рис. 1. Зависимости C/C_0 от времени для катоднополяризованного угля: *1* – расчетная кривая для $\alpha = 2$, точки (*2*) – экспериментальные данные для ионов Sr^{2+}.

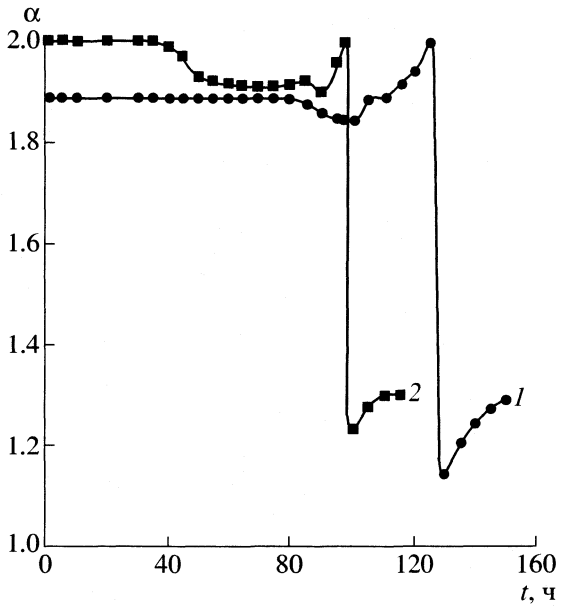


Рис. 2. Зависимости α от времени для аноднополяризованного угля: *1* и *2* – для ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} соответственно.

менению состояния и свойства вещества. По крайней мере, те причины, которые приводят к необходимости использования решений вида (6) и (7) не охватываются изменением параметра t_0. Таким образом, изменение α дополняет описание свойств вещества и, как мы покажем далее, более точно объясняет экспериментальные данные. Область изменения α в (4) может быть $n < \alpha \le n + 1$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$ При $1 < \alpha \le 2$ имеем:

$$C(\tau) = C_0[1 - E_{\alpha,1}(-\tau^\alpha)] - A\tau^{\alpha-1}E_{\alpha,\alpha}(-\tau^\alpha). \quad (8)$$

Решение (8) кроме начального условия $\tilde{C}(\tau = 0) = 0$ удовлетворяет еще одному условию

$$\frac{d^{\beta-1}}{d\tau^{\beta-1}}C(\tau)|_{\tau=0} = -A.$$

Отметим, что (4) представляет бесконечное множество (множество мощности континуума) дифференциальных уравнений. Причем, (5) дает соответствующее множество решений. Центральная идея заключается в использовании решений (4) для параметрического представления экспериментальных данных. Если $F(\tau)$ некоторая функция, зависящая от времени, то, рассматривая равенство

$$F(\tau) = [1 - E_{\alpha,1}(-\tau^\alpha)] \quad (9)$$

как уравнение относительно α, получим некоторую функцию $\alpha = \alpha_F(\tau)$. Полученная зависимость определяет параметрическое представление $F(\tau) = [1 - E_{\alpha_F,1}(-\tau^{\alpha_F})]$. Такое представление определяет, какие функции базиса (5) "участвуют" в формировании экспериментально установленной зависимости $F(\tau)$.

На рис. 1 приведены результаты численного решения (8) для различных α и t_0 и экспериментальные данные по электросорбции ионов Sr^{2+} на катоднополяризованной поверхности активированного угля КМ-2, представленные в [15–17]. Для объяснения экспериментальных данных в качестве функции $F(\tau)$ в (9) выбираем экспериментально измеренные данные $F(\tau) = C(\tau)/C_0$ и определяем функцию $\alpha = \alpha_F(\tau)$. Как показывает анализ, функция $F(\tau)$ существует лишь при определенных значениях $t_0(\alpha = \alpha_F(\tau, t_0))$, соответствующих значению $C/C_0 = 1$ времени насыщения твердой фазы. Для Ca^{2+} значение t_0 равно 150 и 95 ч при адсорбции на анодополяризованном и катодополяризованном угле соответственно. В случае ионов Sr^{2+} величина $t_0 = 115$ и 106 ч для анодно- и катоднополяризованного угля соответственно. Зависимость α от времени при электросорбции на анодно- и катоднополяризованных углях показана на рис. 2 и 3. На рис. 2 видно скачкообразное изменение α во времени. Примечательно то, что вблизи значений времен, при которых наблюдается резкое изменение α, визуально наблюдалось разрушение анода (начиная с 95 ч – для Sr^{2+} и 120 ч – для Ca^{2+}), что свидетельствует о том, что параметр α является не простым подгоночным параметром, а имеет непосредственную связь со структурой сорбента.

В случае катоднополяризованного сорбента в ходе эксперимента визуально не наблюдалось его

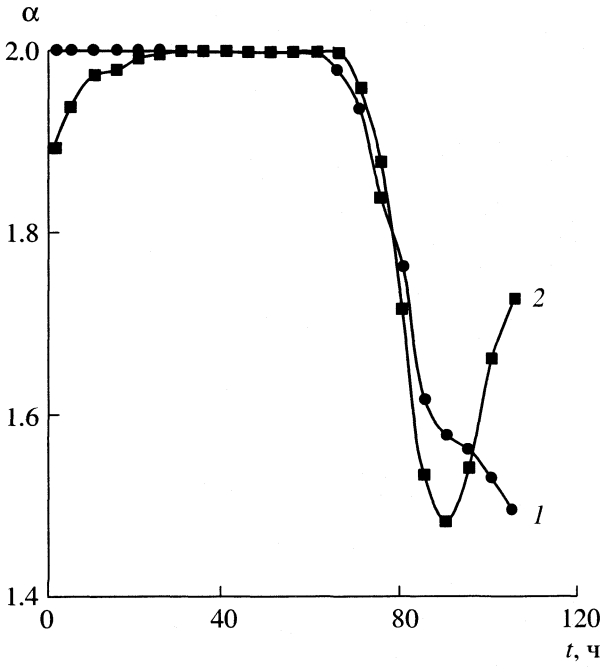


Рис. 3. Зависимости α от времени для катоднополяризованного угля: *1* и *2* – для ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} соответственно.

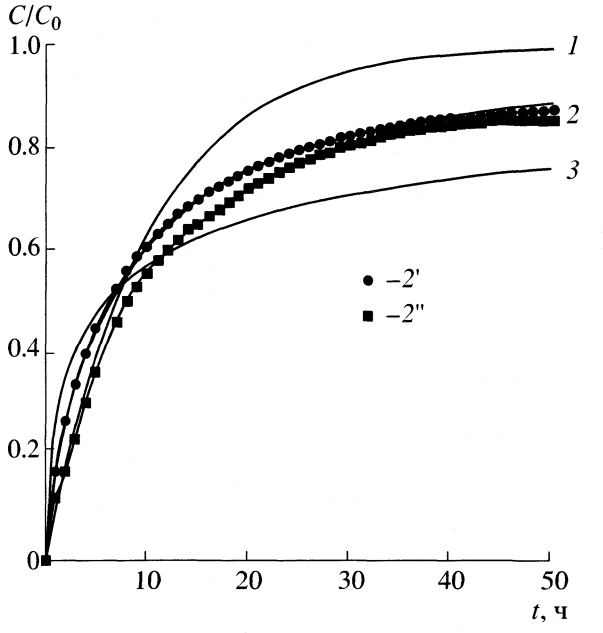


Рис. 4. Зависимости C/C_0 от времени для неполяризованного угля. Сплошные линии – расчетные кривые при α = 1.00 (*1*), 0.75 (*2*), 0.50 (*3*); *2'* и *2"* – экспериментальные данные для ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} соответственно.

разрушения, однако значительное уменьшение α после 65 ч сорбции может свидетельствовать о неких структурных изменениях активированного угля, которые могут быть связаны, например, с процессом интеркаляции в межплоскостные пространства угля.

Интересно отметить, что в случае отсутствия поляризации кривые сорбции объясняются зависимостью (5). На рис. 4 приведены результаты численного решения (5) для различных значений α и t_0 и экспериментальные данные по адсорбции ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на активированном угле КМ-2, представленные в [15]. Как видно из рис. 4 наилучшее совпадение с экспериментальными данными для ионов Ca^{2+} достигается при t_0 = 10 ч, α = = 0.75. В случае адсорбции ионов Sr^{2+}, в отличие от адсорбции ионов Ca^{2+}, для объяснения экспериментальных данных необходимо ввести изменение α во времени. Таким образом, процесс адсорбции ионов Sr^{2+} носит нестационарный характер. Как показывает анализ, совпадение расчетных и эксперментальных данных достигается лишь при определенных значениях t_0: для Ca^{2+} величина t_0 = 10 ч, для Sr^{2+} – t_0 = 13 ч, соответствующих значению C/C_0 = 0.6 для обоих ионов. Зависимость α от t при адсорбции показана на рис. 5, из которого видно существенное различие в кинетике сорбции ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на начальной стадии.

По своему физическому определению характерное время $t_0 = l_{эф}^2/(\pi^2 D_{эф})$. Для $l_{эф}$ имеем оценку $l_{эф} = (1 - k|\pi^2)d$ – характерный размер частиц адсорбента (d – диаметр частицы, k – коэффициент равный 0.6 при $2l/d > 4$, l – длина цилиндрической части), который в нашем случае равен $l_{эф}$ = = 7.5×10^{-2} см. По расчетным значениям t_0 и $l_{эф}$ можно вычислить коэффициент диффузии D для катионов. Результаты расчета для адсорбции без поляризации следующие: для Ca^{2+} значение t_0 = 10 ч, $D_{Ca^{2+}} = 1.58 \times 10^{-8}$ см^2/с; для Sr^{2+} – t_0 = 13 ч, $D_{Sr^{2+}}$ = = 1.22×10^{-8} см^2/с. При адсорбции на поляризованных сорбентах результаты следующие. Для аноднополяризованного сорбента: для Ca^{2+} – t_0 = 150 ч, $D_{Ca^{2+}} = 1.06 \times 10^{-9}$ см^2/с; для Sr^{2+} – t_0 = 115 ч, $D_{Sr^{2+}}$ = = 1.38×10^{-9} см^2/с. Для катоднополяризованного сорбента: для Ca^{2+} – t_0 = 95 ч, $D_{Ca^{2+}} = 1.67 \times 10^{-9}$ см^2/с; для Sr^{2+} – t_0 = 106 ч, $D_{Sr^{2+}} = 1.15 \times 10^{-9}$ см^2/с. Расчетные значения коэффициентов диффузии по порядку величины совпадают с данными других авторов [19].

Таким образом, в рамках предложенного формализма дробного интегродифференцирования удается получить ранее известные решения и осуществить их нетривиальное обобщение. Переход к дробным производным фактически означает принципиально новый способ количественного описания нелокальных по времени и пространству процессов. Множество решений дифференциальных уравнений дробного порядка используется

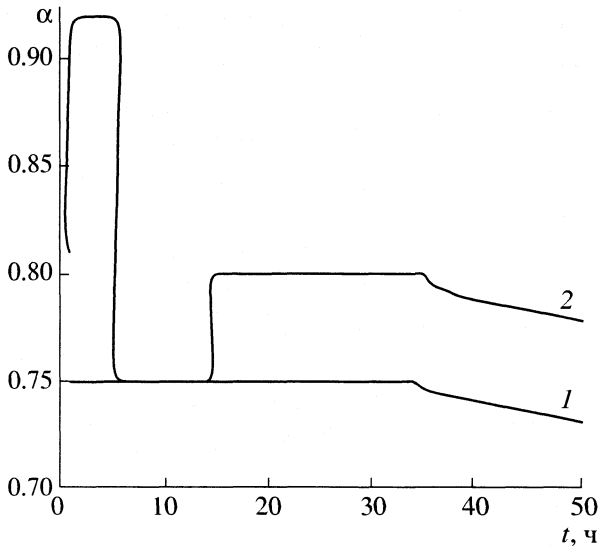


Рис. 5. Зависимости α от времени: *1* и *2* – для ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} соответственно.

как базисная система функций для параметрического представления экспериментально установленных временных зависимостей. Такое разложение устанавливает зависимость показателя дробности производной от времени и параметров теории. Предлагаемый подход позволяет из интегральных данных восстановить информацию микроскопического уровня. В нашем случае удается восстановить коэффициент диффузии. Фундаментальность фрактальной размерности в том, что она определяет порядок дробной производной и дробного интеграла и является "управляющим" параметром теории, подобный аналогичному параметру в физике открытых систем [20]. Установление закономерностей изменения фрактальной размерности, зависящих от природы процесса сорбции, становится важной задачей развиваемой концепции фрактала и требует отдельного рассмотрения.

Авторы глубоко признательны С.Ф. Тимашеву за интерес к работе, полезные обсуждения и ценные критические замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Золотарев П.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 10. С. 2408.
2. *Золотарев П.П.* // Там же. 1970. № 8. С. 1703.
3. *Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Е.* Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 280 с.
4. *Соболев С.А.* // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 10. С. 1095.
5. *Абаржи И.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1943.
6. *Тимашев С.Ф.* // Российский хим. журн. 1997. Т. 41. № 9. С. 17.
7. *Пархутик В.П., Тимашев С.Ф.* // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 11. С. 1378.
8. *Олемской А.И., Флат А.Я.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1.
9. *Нигматуллин Р.Р.* // Теорет. и мат. физика. 1992. Т. 90. № 3. С. 354.
10. *Чукбар К.В.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 108. № 5. С. 1875.
11. *Мейланов Р.П.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 23. С. 40.
12. *Суханов А.Д., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2073.
13. *Мейланов Р.П., Садыков С.А.* // Журн. техн. физики. 1999. Т. 69. № 5. С. 128.
14. *Мейланов Р.П., Янполов М.С.* // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 1. С. 67.
15. *Свешникова Д.А., Абакаров А.Н.* // Химия и технология воды. 1993. Т. 15. № 4. С. 250.
16. *Абакаров А.Н., Свешникова Д.А., Дрибинский А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. № 7. С. 1449.
17. *Свешникова Д.А., Абакаров А.Н.* // Вестн. ДНЦ РАН. 2000. № 6. С. 78.
18. *Самко С.Г., Килбас А.А., Маричев О.И.* Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения. Минск: Наука и техника, 1987. 688 с.
19. *Сенявин М.М.* // Сб. трудов. Ионный обмен и его применение. М.: АН СССР, 1959.
20. *Климонтович Ю.Л.* Турбулентное движение и структура хаоса. М.: Наука, 1990. 318 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 265–268

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

© 2003 г. В. И. Аникеев, А. Ермакова

Российская академия наук, Сибирское отделение

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Поступила в редакцию 05.03.2002 г.

Предложен механизм реакции дегидратации 2-пропанола и обратной реакции гидратации пропилена в сверхкритической воде, соответствующий механизму кислотного катализа в растворах. Показано, что скорости реакций как в прямом, так и обратном направлениях прямо пропорциональны концентрации соответствующих реагентов и ионов H_3O^+, исполняющих роль гомогенного катализатора. Показано также, что резкий рост концентраций H_3O^+ с увеличением плотности (давления) однозначно коррелирует с ранее полученными в эксперименте закономерностями изменения констант скоростей реакций псевдопервого порядка от вышеназванных параметров. Найдены значения констант скоростей бимолекулярных реакций, не зависящих от плотности (давления).

Известно, что физико-химические свойства сверхкритической воды (СКВ), определяемые ее плотностью, вблизи критической точки могут влиять на скорость и избирательность химических реакций, осуществляемых в СКВ. Так, например, ионное произведение воды (K_w), с приближением к критической точке повышается на несколько порядков [1]. Благодаря этому химические реакции, катализируемые в обычных условиях кислотами, например, реакции дегидратации спиртов, реакции алкилирования [2–4], в СКВ протекают интенсивно без добавления кислот.

Ранее [5, 6] нами были приведены результаты экспериментального исследования кинетики реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ:

$$CH_3–CHOH–CH_3 \Leftrightarrow C_3H_6 + H_2O. \qquad (1)$$

Обработка экспериментальных данных "состав–время", полученных в реакторе закрытого типа проводилась с использованием уравнений скоростей, имеющих псевдопервый порядок по 2-пропанолу и пропилену соответственно. Результаты показали, что при 666 K (приведенная температура равна $T_r = T/T_c = 666/647.3 = 1.029$) изменение плотности СКВ от 0.241 до 0.583 г/см^3 приводит к увеличению наблюдаемых констант скоростей прямой и обратной реакции (1) на несколько порядков. В табл. 1 приведены условия эксперимента и значения констант скоростей реакции псевдопервого порядка, полученных в результате решения обратной задачи с использованием кинетических данных, приведенных в [5]. Следует отметить, что вариация плотности раствора в эксперименте проводилась вводом в реакционный объем (V = = const) различного количества воды. Таким образом, концентрация воды в системе, выраженная в гмоль/см^3, прямо пропорциональна плотности.

Попытка описать влияние давления (плотности) на наблюдаемые константы скорости в рамках известной теории переходного состояния не дала положительного результата. Согласно этой теории зависимость константы скорости от давления выражается уравнением

$$\partial \ln k/\partial p = -\Delta V^{\neq}/RT, \qquad (2)$$

где $\Delta V^{\neq}$ – объем активации, выражающий изменение молярного объема (л/моль) при формировании промежуточного вещества – активированного комплекса. В нашем случае углы наклона $\Delta V^{\neq}$ прямых линий $\ln k_{1н} - p/RT$ и $\ln k_{-1н} - p/RT$ оказались равными 6.875 и 6.598 соответственно. При подходящем выборе структуры активированного комплекса термодинамическая модель с использованием кубических уравнений состояния

Таблица 1. Значения наблюдаемых констант скорости прямой и обратной реакции первого порядка в (1) в зависимости от плотности раствора (ρ) при 666 K

ρ, г/см^3	p, атм	$k_{1н} \times 10^5$, с$^{-1}$	$k_{-1н} \times 10^6$, с$^{-1}$
0.241	238.3	–	–
0.246	241.7	–	–
0.336	258.7	5.8 ± 0.07	12.7 ± 0.81
0.423	268.9	27.5 ± 0.25	47.5 ± 1.4
0.503	282.5	128 ± 1.2	227 ± 4.0
0.583	286.0	187 ± 2.5	351 ± 7.7

позволяет получить значения $\Delta V^{\neq}$, близкие к экспериментально найденным значениям. В то же время экспериментальная оценка $\Delta V^{\neq}$ на интервале исследуемых давлений оказалась постоянной величиной, а расчет по термодинамической модели дает экстремальную зависимость $\Delta V^{\neq}$ от давления.

В связи с этим, в настоящей работе для выяснения механизма влияния плотности (давления) на константы скорости мы используем другой подход, основанный на представлении, что реакция (1) катализируется ионами H_3O^+, образующимися в СКВ по равновесной реакции диссоциации воды

$$2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-. \quad (3)$$

Реакцию (3) обычно характеризуют ионным произведением воды

$$K_w = [H_3O^+][OH^-], \quad (4)$$

где $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$ – концентрация соответствующих заряженных частиц в воде.

Представления о детальном механизме реакции

Согласно данным [7] один из вероятных механизмов дегидратации 2-пропанола в присутствии кислот содержит следующие элементарные реакции:

$$\text{I}\quad IPS + H_3O^+ \Leftrightarrow IPS^+ + H_2O, \quad (5)$$

$$\text{II}\quad IPS^+ \Leftrightarrow C_3H_7^+ + H_2O, \quad (6)$$

$$\text{III}\quad C_3H_7^+ + H_2O \Leftrightarrow C_3H_6 + H_3O^+, \quad (7)$$

где через IPS обозначен 2-пропанол, IPS^+ и $C_3H_7^+$ – промежуточные продукты – заряженные молекулы 2-пропанола и пропилена соответственно. Каждая из указанных стадий характеризуется скоростью прямой и обратной реакции (r_i, r_{-i}), выражения для которых строятся по закону действующих масс как произведения k_i и k_{-i} на соответствующие концентрации, и константами равновесия $K_i = k_i/k_{-i}$, i = 1–3. Сумма реакций (5)–(7) дает брутто реакцию (1).

Уравнения (5)–(7) дополняются условиями электронейтральности раствора:

$$[IPS^+] + [C_3H_7^+] + [H_3O^+] = [OH^-],$$
$$[OH^-] = K_w/[H_3O^+]. \quad (8)$$

Концентрацию воды будем выражать в единицах моляльности, т.е. в размерностях г-моль/кг или г-ион/кг. Тогда $[H_2O]$ = 55.55 = const для всех экспериментов, проведенных при различных плотностях раствора.

Из приведенной выше схемы (5)–(7) очевидно, что ионы H_3O^+ влияют непосредственно на скорость как прямой, так и обратной реакции дегидратации 2-пропанола. Поскольку наблюдаемая скорость реакции вдали от равновесия определяется скоростью наиболее медленной стадии, для вывода кинетических уравнений необходимо рассмотреть три варианта гипотез относительно медленной стадии в (5)–(7) (стадии I–III).

В таком случае, остальные стадии, кроме медленной, находятся в состоянии равновесия и характеризуются соответствующими константами равновесия. Выражая последовательно концентрации заряженных частиц через концентрации нейтральных молекулярных соединений, ионов H_3O^+ и соответствующих констант равновесия, и используя балансовое соотношение (8), получим выражения для наблюдаемых скоростей реакций. Результаты такого анализа приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что наблюдаемые константы скорости брутто-реакции (1) как в прямом, так и обратном направлении для всех трех гипотез прямо пропорциональны концентрации ионов H_3O^+. Из-за различных структур знаменателя (Z, табл. 2) в уравнениях для выражения концентрации $[H_3O^+]$ весьма заманчивым является задача дискриминации всех трех принятых гипотез относительно медленной стадии. Однако вследствие малости концентраций [IPS] и $[C_3H_6]$ (≤0.004 гмоль/л), вклад слагаемых, содержащих эти концентрации, очень мал по сравнению с единицей. Таким образом, все рассматриваемые гипотезы равноценны с точки зрения вывода уравнений наблюдаемых скоростей, и для расчета $[H_3O^+]$ можно использовать уравнение $[H_3O^+] = (K_w)^{1/2}$.

Ионное произведение воды в СКВ

Как отмечалось выше, ионное произведение воды резко изменяется в условиях, близких к критическим. В [1] для расчета K_w (г-ион/кг)^2 приводится эмпирическое уравнение, обобщающее многочисленные экспериментальные данные различных авторов (ρ, г/см^3)

$$\lg K_w = Q_1(T) + Q_2(T)\lg\rho, \quad (9)$$

$$Q_1(T) = A + B/T + C/T^2 + D/T^3,$$
$$Q_2(T) = E + F/T + G/T^2. \quad (10)$$

Как отмечалось выше (при выбранных единицах измерения концентраций) концентрация воды в системе является постоянной величиной при вариации плотности. Таким образом, $[H_2O]$ входит в уравнения для наблюдаемых констант (табл. 2) как постоянная величина, не зависящая от плотности раствора.

Таблица 2. Варианты кинетических уравнений в зависимости от предположения о медленной стадии в кинетической схеме (5)–(7), $[H_3O^+] = (K_w/Z)^{1/2}$

Медленная стадия	r_i	r_{-i}	Z	$k_{i\text{н}}$, c^{-1}	$k_{-i\text{н}}$, c^{-1}
I	$r_1 = k_1[IPS][H_3O^+]$	$r_{-1} = k_{-1}\frac{[C_3H_6][H_2O]}{K_2K_3} \times [H_3O^+]$	$1 + [C_3H_6]\frac{1}{K_2K_3} + \frac{1}{K_3[H_2O]}$	$k_{1\text{н}} = k_1[H_3O^+]$	$k_{-1\text{н}} = k_{-1}[H_2O] \times [H_3O^+]/K_2K_3$
II	$r_2 = k_2K\frac{[IPS]}{H_2O} \times [H_3O^+]$	$r_{-2} = k_{-2}[C_3H_6] \times [H_3O^+]/K_3$	$1 + \frac{[C_3H_6]}{K_3[H_2O]} + K_1\frac{[IPS]}{[H_2O]}$	$k_{2\text{н}} = k_2K_1[H_3O^+]$	$k_{-2\text{н}} = k_{-2}[H_3O^+]/K_3$
III	$r_3 = k_3K_1K_2\frac{[IPS]}{H_2O} \times [H_3O^+]$	$r_{-3} = k_{-3}[C_3H_6] \times [H_3O^+]$	$1 + \frac{K_1[IPS]}{[H_2O]}\left[1 + \frac{K_2}{[H_2O]}\right]$	$k_{3\text{н}} = k_3K_1K_2 \times [H_3O^+]/[H_2O]$	$k_{-3\text{н}} = k_{-3}[H_3O^+]$

Коэффициенты (9) по данным [1] равны: $A = -4.098$, $B = -3245.2$ K, $C = 2.2362 \times 10^5$ K^2, $D = -3.984 \times 10^7$ K^3, $E = 13.957$, $F = -1262.3$ K, $G = 8.5641 \times 10^5$ K^2.

Уравнение (9) справедливо в пределах изменения температуры от 273 до 1273 K и давления от 1 до 10 000 атм. Легко проверить, что при 298 K и $\rho = 1$ формула (9) дает хорошо известную величину –13.995. При нашей рабочей температуре 666 K

$$Q_1(T) = -8.60138, \quad Q_2(T) = 13.99094. \qquad (11)$$

Зависимость $[H_3O^+]$ от плотности выражается уравнением

$$[H_3O^+] = K_w^{1/2} = 10^{-4.30069} \times \rho^{6.9955}. \qquad (12)$$

Ниже приведены значения $-\lg K_w$ при различных значениях плотности раствора.

ρ, г/см^3	0.241	0.246	0.336	0.423	0.500	0.580
$-\lg K_w$	17.2484	17.1237	15.2290	13.8297	12.8135	11.9116

Высокая чувствительность концентрации ионов H_3O^+ к плотности раствора подтверждает наши рассуждения относительно влияния плотности на наблюдаемые константы скорости.

Сравнение опытных и расчетных данных

Наблюдаемые скорости реакции (1) в прямом и обратном направлении согласно данным табл. 2 запишем в виде:

$$r_{1\text{н}} = a_1[IPS][H_3O^+] = k_{1\text{н}}[IPS], \quad k_{1\text{н}} = a_1[H_3O^+] = a_1b\rho^n; \qquad (13)$$

$$r_{-1\text{н}} = a_2[C_3H_6][H_3O^+] = k_{-1\text{н}}[C_3H_6], \quad k_{-1\text{н}} = a_2[H_3O^+] = a_2b\rho^n, \qquad (14)$$

где a_1, a_2 – константы скорости бимолекулярных реакций, кг с/г-моль, $b = 10^{-4.3007}$, $n = 6.996$ – константы (12), скорость выражена в г-моль/(кг с), концентрации – в г-моль/кг. Путем решения обратной задачи с использованием линеаризованных форм

$$\ln k_{1\text{н}} = \ln(a_1b) + n\ln\rho, \qquad (15)$$

$$\ln k_{-1\text{н}} = \ln(a_2b) + n\ln\rho \qquad (16)$$

находим значения a_1 и a_2:

$$a_1 = 2295.25 \pm 538.01, \quad a_2 = 431.53 \pm 94.66. \qquad (17)$$

Среднеквадратичная относительная разность между рассчитанными по (15), (16) значениями наблюдаемых констант и значениям, приведенными в табл. 1, составляет 24%. На рис. 1 приведена иллюстрация согласования опытных и расчетных данных. Прямые линии получены по (15) и (16), точки – экспериментальные данные.

Экспериментальные данные по дегидратации 2-пропанола в СКВ [5, 6] подтверждают выход этой реакции на состояние равновесия при больших временах контакта. В условиях равновесия $r_{1\text{н}} = r_{-1\text{н}}$, или

$$a_1[IPS] = a_2[C_3H_6] \qquad (18)$$

Отсюда запишем выражение для расчета наблюдаемой константы равновесия:

$$K_\text{н} = a_1/a_2 = 5.319. \qquad (19)$$

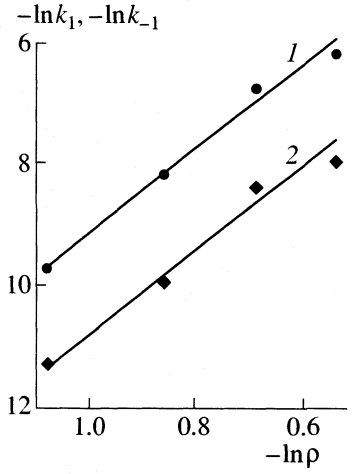


Рис. 1. Зависимости наблюдаемых констант прямой (*1*) и обратной (*2*) реакции (1) от lnρ. Точки – эксперимент, сплошные линии – расчет по модели.

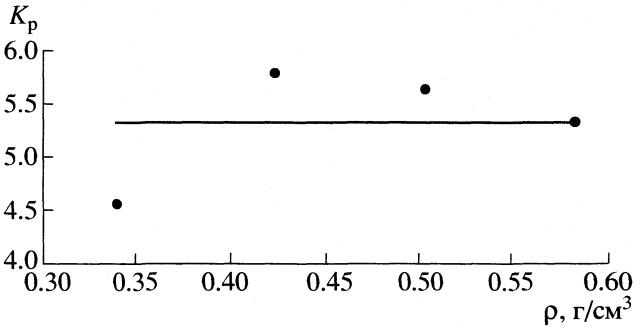


Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ от плотности. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

Эксперимental'ные оценки $\tilde{K}_н = [C_3H_6]^{eq}/[IPS]^{eq}$ получены при разных плотностях раствора. Верхним индексом "eq" в приведенном выше уравнении отмечены соответствующие экспериментальные значения концентраций в состоянии равновесия. Согласование опытных и расчетных значений $K_н$ проиллюстрировано на рис. 2. Здесь мы можем отметить достаточно большой разброс данных, вероятно, связанный с погрешностью фиксации состояния равновесия в экспериментах. В то же время, среднее значение $\tilde{K}_{н.ср}$, выведенное из четырех опытов равно 5.33, что очень близко к расчетной величине (19).

Таким образом, в результате проведенного выше анализа показано, что механизм реакции дегидратации 2-пропанола и обратной реакции гидратации пропилена в СКВ не противоречит механизму, свойственному механизму кислотного катализа в растворах. Согласно этому механизму скорости реакций в прямом и обратном направлениях прямо пропорциональны концентрации соответствующих реагентов и ионов H_3O^+. В данном случае, ионы H_3O^+, выполняющие роль гомогенного катализатора, образуются в растворе, находящемся в сверхкритической области вблизи критической точки, только в результате диссоциации воды. Резкий рост концентраций H_3O^+ с ростом плотности (давления) однозначно коррелирует с ранее полученными закономерностями изменения констант скоростей реакций псевдопервого порядка от вышеназванных параметров. В то же время константы скоростей бимолекулярных реакций не зависят от плотности (давления). СКВ без катализатора является эффективной реакционной средой для реакций дегидратации спиртов, проводимых обычно с добавлением кислот в качестве катализатора. Полученные кинетические уравнения с хорошей точностью описывают экспериментальные наблюдения, а отношение констант скоростей дает хорошую оценку для константы равновесия реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32866).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mashal W.L., Frank E.U.* // J. Phys. Ref. Data. 1981. V. 10. № 2. P. 295.
2. *Baliga B.T., Walley E.* // Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 1019.
3. *Xu X., Antal M.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 23.
4. *Roberts R.M., Khalaf A.A.* Fridel-Crafts Alkylation Chemistry: a Century of Discovery. N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1984.
5. *Аникеев В.И., Мэнион Д., Ермакова А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 48.
6. *Аникеев В.И., Мэнион Д., Ермакова А., Хью Р.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 2. С. 1387.
7. *Antal M.J., Carlsson M., Xu X.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 3820.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 269–273

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

КИНЕТИКА ОБРАТИМОГО (2+4)-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛАКРИЛАТА К ФУРАНУ ПРИ 343.7 К

© 2003 г. В. М. Жулин, И. П. Седишев

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 09.04.2002 г.

Методом ПМР измерены текущие концентрации исходных соединений и продуктов прямой и обратной реакции Дильса–Альдера между фураном и метилакрилатом. Сплайн-аппроксимацией экспериментальных данных получены соотношения концентраций и их производные в зависимости от времени реакции, позволяющие вычислить константы скорости образования и распада экзо- и эндо-аддукта из дифференциальных уравнений, отвечающих механизму процесса, исключающему непосредственные взаимопревращения аддуктов. Установлено, что констаты скорости при движении системы к равновесию с обеих сторон испытывают колебания, по-видимому, в связи с существованием энергетических цепей. При усреднении повторной сплайн-аппроксимацией эти зависимости сводятся к кривым с одним минимумом в области равновесных концентраций, причем соотношения констант скорости прямых и обратных реакций (константы равновесия) практически не изменяются.

Определение констант скорости в таких реакциях как (2+4)-циклоприсоединение метилакрилата к фурану весьма затруднительно, поскольку равновесный выход аддуктов при 343 К достигает всего ~15%. В настоящей работе предпринята попытка осуществить это путем измерения концентраций методом ПМР и использования для расчета дифференциальных уравнений, отвечающих схеме реакций (1).

$$F + M \underset{k_{-i}}{\overset{k_i}{\rightleftharpoons}} X \text{ или } E, \qquad (1)$$

где F, M, X и E – соответственно фуран, метилакрилат, экзо- и эндоизомеры; k_i и k_{-i} – константы скорости образования и распада X ($i = 1$) или E ($i = 2$). Тогда

$$dI/dt = k_i[F][M] - k_{-i}I, \qquad (2)$$

где I – концентрация X или E. При вычислении констант скорости в прямой реакции уравнение (2) использовано в виде:

$$dI/dt[F][M] = k_i - k_{-i}I/[F][M], \qquad (3)$$

а обратной:

$$-dI/dtI = -k_i[F][M]/I + k_{-i}. \qquad (4)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуран и метилакрилат очищали как в [1]. Исходные смеси составляли весовым методом с примерно двукратным избытком фурана. Начальный состав, а также состав в ходе реакции определяли методом ПМР [1]. Опыты проводили в тефлоновых ампулах емкостью 1 мл, снабженных металлическими головками с винтом, плотно прижимающим тефлоновую крышку к борту ампулы. Ампулы заполняли исходной смесью почти полностью. Исходную смесь для проведения обратной реакции получали прямой реакцией фурана и метилакрилата под давлением 1000 МПа при комнатной температуре с выходом изомеров свыше 95%.

Опыты проводили сериями. В термостат с T = = 343.7 К ± 0.1 помещали 11–12 ампул с соответствующей смесью и через каждый час одну ампулу извлекали из термостата, охлаждали и определяли состав смеси.

Для прямой реакции проведены четыре серии. В двух из них (параллельных) использовали смесь, не содержащую в начале серии продуктов реакции. Все ампулы третьей серии предварительно выдерживали при температуре опытов 11 ч, затем вновь помещали в термостат и через 1 ч измеряли изменение концентраций. В четвертой серии предварительная выдержка в термостате составляла 22 ч. Общее время реакции в этих сериях 34 ч. Стандартное отклонение (L_2) величин от среднего значения для двух первых параллельных серий составляло 0.01 (мол. доли)$^{-1}$.

Для обратной реакции также проведены четыре серии опытов. Первые две серии (параллельные) проведены после предварительного нагревания в течение 11 ч в термостате смеси с высоким содержанием изомеров, полученной при высоком давлении, для уменьшения начальной концентрации изомеров при дальнейшем измерении их во

Таблица 1. Сплайн-аппроксимация ($PP = 0.05$) I/[F][M] и [F][M] по времени (t) прямой реакции (1) при 343.7 K (концентрации, мол. доли)

t, ч	[X]/[F][M]		[E]/[F][M]		[F][M]	
	опыт	сплайн	опыт	сплайн	опыт	сплайн
0	0	0.011	0	0.015	0.225	0.222
1	0.023	0.021	0.033	0.029	0.219	0.219
2	0.040	0.030	0.050	0.043	0.215	0.217
3	0.039	0.038	0.062	0.055	0.214	0.215
4	0.048	0.045	0.070	0.066	0.212	0.213
5	0.065	0.051	0.078	0.075	0.209	0.211
6	0.041	0.057	0.077	0.083	0.212	0.210
7	0.061	0.064	0.091	0.090	0.208	0.208
8	0.068	0.070	0.096	0.096	0.207	0.207
9	0.068	0.078	0.096	0.102	0.207	0.205
10	0.095	0.085	0.111	0.107	0.203	0.204
11	0.081	0.092	0.106	0.111	0.205	0.202
12	0.089	0.098	0.118	0.115	0.205	0.200
13	0.150	0.102	0.121	0.118	0.190	0.198
14	0.108	0.105	0.120	0.120	0.194	0.196
15	0.075	0.106	0.128	0.122	0.196	0.195
16	0.120	0.107	0.120	0.123	0.192	0.194
17	0.085	0.108	0.120	0.124	0.196	0.193
18	0.141	0.110	0.119	0.125	0.191	0.193
19	0.077	0.111	0.136	0.127	0.195	0.192
20	0.103	0.114	0.122	0.128	0.194	0.193
21	0.165	0.116	0.139	0.129	0.187	0.193
22	0.104	0.118	0.124	0.129	0.194	0.194
23	0.107	0.120	0.118	0.131	0.194	0.194
24	0.143	0.122	0.140	0.132	0.196	0.195
25	0.102	0.124	0.138	0.134	0.200	0.196
26	0.128	0.128	0.132	0.135	0.198	0.197
27	0.119	0.132	0.136	0.137	0.198	0.197
28	0.150	0.137	0.130	0.139	0.196	0.197
29	0.131	0.141	0.154	0.140	0.196	0.196
30	0.161	0.144	0.150	0.141	0.194	0.196
31	0.143	0.147	0.137	0.142	0.196	0.196
32	0.159	0.147	0.134	0.142	0.195	0.196
33	0.155	0.147	0.137	0.143	0.195	0.196
34	0.128	0.146	0.151	0.144	0.196	0.195
L_2	0.019		0.0067		0.0025	

времени. Третья серия проведена после предварительного нагревания в течение 22 ч смеси с высоким содержанием изомеров, а затем через 1 ч проводили измерение концентраций в каждой ампуле дважды. Стандартные отклонения [F][M]/[X] и [F][M]/[E], рассчитанные по данным всех серий были одинаковы: $L_2 = 0.28$. Общее время обратной реакции 22 ч, не считая предварительного нагрева в течение 11 ч.

Последняя серия опытов проведена с целью определения значений [X]/[F][M] и [E]/[F][M] при равновесии. Для этого реакционную смесь, полученную при высоком давлении, выдерживали при температуре опытов в течение 50 ч (время, вполне достаточное для достижения равновесия), затем через каждый час измеряли концентрации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные зависимости I/[F][M] или [F][M]/I от времени реакции (t) усредняли методом сплайн-аппроксимации. Использован алгоритм "СПЛАЙН-РЕГ3" [2], в котором пользователем вводится один параметр PP, изменяемый от 0 до 1. Чем меньше его значение, тем менее точно кривая проходит через экспериментальные значения функции, но тем более она гладка. Одновременно алгоритм дает производную функции по аргументу.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения I/[F][M] прямой реакции (для параллельных серий даны средние величины) и соответствующие им значения, полученные сплайн-аппроксимацией с $PP = 0.05$. Выбор параметра PP основывался на ошибке измерений. Например, по данным табл. 2 в равновесии стандартные отклонения L_2 для [X]/[F][M] и [E]/[F][M] близки к полученным сплайн-аппроксимацией экспериментальных данных (табл. 1).

Для расчета констант скорости по уравнению (2) необходимо знать зависимости dI/dt[F][M] от I/[F][M]. Первая величина может быть найдена из производной $d(I/[F][M])/dt$:

$$\frac{dI}{dt}\frac{1}{[F][M]} = \frac{d(I/[F][M])}{dt} + \frac{I}{[F]^2[M]^2}\frac{d([F][M])}{dt}. \quad (5)$$

В правой части уравнения (5) все изменяющиеся во времени величины известны из результатов сплайн-аппроксимации I/[F][M] по t, и на рис. 1 представлены зависимости dI/dt[F][M] от I/[F][M] (кривые *1* и *2*). Как следует из (3), если бы константы скорости реакций оставались постоянными в ходе реакции, то зависимости *1* и *2* представлялись бы прямыми, тангенс угла наклона которых соответствовал бы величинам констант

скорости обратных реакций, а отрезки, отсекаемые на оси ординат, – константам скорости прямых реакций. На самом деле зависимости нелинейны, а вблизи равновесия даже испытывают колебания. Это означает, что в определенной области значений аргумента I/[F][M] в соответствии с (3) получаются отрицательные величины констант скорости. Если же усреднить зависимости *1* и *2* путем осуществления еще одной сплайн-аппроксимации с $PP = 0.05$, используя по 101 точке из каждой кривой, равномерно удаленных друг от друга по оси ординат, то получаются зависимости *3* и *4* на рис. 1. Последние фактически состоят из двух линейных участков: первого (основного) и второго (малого, в особенности для эндоизомера). Константы скорости, вычисленные из этих участков, приведены в табл. 3. Как видно, все четыре константы при переходе от первого ко второму участку уменьшаются (в основном в 2 раза). В то же время соотношения констант скорости прямой и обратной реакции, которые, согласно механизму реакции (1), должны быть равными равновесному значению I/[F][M], т.е. константе равновесия, изменяются мало (если вообще изменяются).

Расчет констант скорости при распаде изомеров производили по уравнению (4). Сначала аппроксимировали экспериментальные зависимости [F][M]/I и [F][M] от t с меньшим, чем для прямой реакции параметром $PP = 0.005$, поскольку изменения [F][M]/I и [F][M] до достижения равновесия

Таблица 2. Измерение I/[F][M] при равновесии в обратной реакции (1) при 343.7 K (концентрации, мол. доли)

t, ч	I = [X]	I = [E]
50	0.204	0.130
51	0.193	0.131
52	0.184	0.121
53	0.210	0.136
54	0.194	0.132
55	0.186	0.129
56	0.170	0.128
57	0.167	0.122
58	0.167	0.133
59	0.145	0.129
60	0.155	0.123
61	0.162	0.131
среднее	0.178	0.129
L_2	0.02	0.0045

были меньшими. Результаты приведены в табл. 4. Из производной $d([F][M]/I)/dt$ находим

$$-\frac{dI}{Idt} = \frac{d([F][M]/I)}{[F][M]/Idt} - \frac{d([F][M]}{[F][M]dt}. \qquad (6)$$

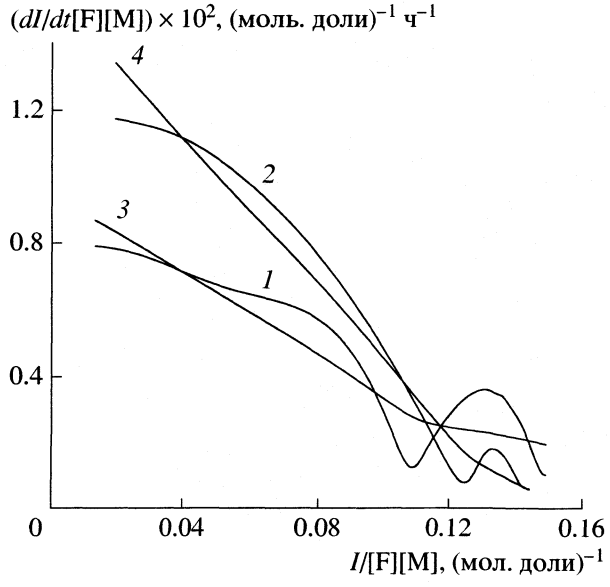


Рис. 1. Удельные скорости образования экзо- и эндоизомера по прямой реакции (1) по мере приближения к равновесию; *1*, *2* – первый сплайн; *3*, *4* – второй; *1*, *3* – I = [X], *2*, *4* – I = [E].

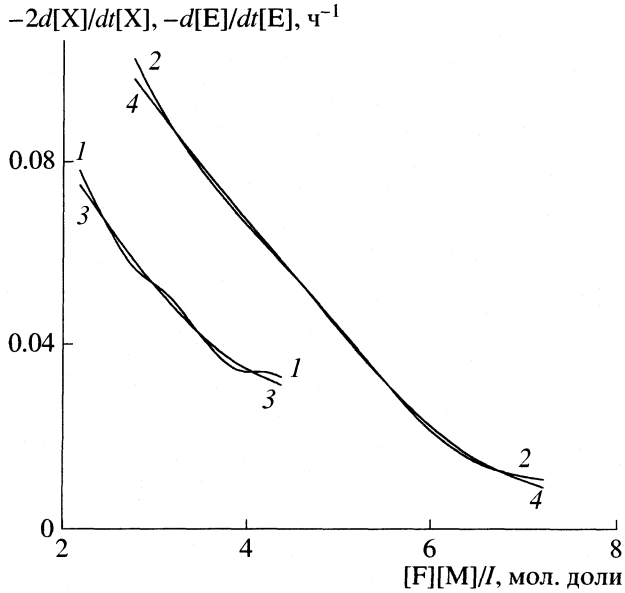


Рис. 2. Удельные скорости распада экзо- и эндоизомера по обратной реакции (1) по мере приближения к равновесию; *1*–*4* – см. рис. 1.

Таблица 3. Константы скорости прямых (k_i, (мол. доли)$^{-1}$ч$^{-1}$) и обратных (k_{-i}, ч$^{-1}$) реакций (1), вычисленные из линейных участков кривых *3* и *4* рис. 1 (343.7 K)

Участок	k_1	k_{-1}	k_1/k_{-1}	k_2	k_{-2}	k_2/k_{-2}
Первый	0.0097	0.061	0.159	0.016	0.111	0.144
Второй	0.0061	0.031	0.197	0.0078	0.050	0.156

Таблица 4. Сплайн-аппроксимация (PP = 0.005) [F][M]/I и [F][M] по времени (t) при распаде изомеров (концентрации, мол. доли; 343.7 K)

t, ч	[F][M]/X		[F][M]/E		[F][M]	
	опыт	сплайн	опыт	сплайн	опыт	сплайн
0	2.19	2.19	2.63	2.81	0.158	0.161
1	2.11	2.31	2.88	3.14	0.159	0.164
2	2.49	2.43	3.35	3.46	0.166	0.166
3	2.57	2.54	3.73	3.79	0.169	0.168
4	2.85	2.66	3.84	4.11	0.172	0.171
5	2.81	2.77	4.54	4.41	0.175	0.173
6	2.73	2.88	4.79	4.71	0.175	0.175
7	2.82	3.00	4.89	4.99	0.176	0.177
8	3.03	3.10	5.77	5.25	0.180	0.178
9	3.25	3.21	5.87	5.49	0.181	0.180
10	3.51	3.32	6.24	5.70	0.184	0.181
11	3.58	3.42	6.05	5.89	0.184	0.182
12	3.50	3.51	5.86	6.06	0.183	0.183
13	3.59	3.60	6.12	6.21	0.184	0.184
14	3.79	3.69	6.14	6.34	0.185	0.185
15	3.81	3.78	6.65	6.47	0.186	0.186
16	3.90	3.86	6.63	6.59	0.187	0.187
17	3.90	3.94	6.18	6.70	0.185	0.187
18	3.79	4.02	6.86	6.81	0.186	0.188
19	4.12	4.10	7.00	6.91	0.190	0.188
20	3.96	4.19	6.85	7.02	0.187	0.189
21	4.44	4.27	7.29	7.12	0.190	0.190
22	4.41	4.36	7.01	7.22	0.190	0.190
L_2	0.13		0.25		0.0017	

На рис. 2, в соответствии с (4), приведена зависимость $-dI/(Idt)$ от [F][M]/I. Как и для прямой реакции тоже приведены две кривых – одна после первого сплайна по экспериментальным точкам, другая – после второго, по точкам первого сплайна: $-dI/Idt$ – [F][M]/I.

Кривые, полученные после второго сплайна для прямой и обратной реакции, продифференцированы в соответствии с (3) и (4) по аргументам I/[F][M] и [F][M]/I, в результате чего вычислены константы скорости реакций. Эти данные приведены в виде кривых сплайн-аппроксимации с PP = = 0.05 на рис. 3. Как видно, все зависимости имеют минимум, наиболее резко выраженный для эндоизомера, что, возможно, обусловлено меньшей ошибкой при измерении его концентраций. Ниспадающая ветвь соответствует прямой реакции, а восходящая – обратной. В точке минимума (k_2/k_{-2}) = 0.134, что близко к значению [E]/[F][M] в этой точке (0.141) и соответствует равновесному значению [E]/[F][M] = 0.129 (табл. 2). Вообще, константа равновесия $K_2 = (k_2/k_{-2})$ мало изменяется в изученном интервале E/[F][M] (рис. 4, кривая *2*): в конце интервала она возрастает всего на 14%.

Отношение k_1/k_{-1} в среднем также мало изменяется, поскольку его колебания (рис. 4, кривая *1*) находятся почти в пределах ошибки измерений [X]/[F][M] (табл. 2).

Изменения констант скорости во всем интервале изменений I/[F][M] составляют k_i, (мол. доли)$^{-1}$ ч$^{-1}$; k_{-i}, ч$^{-1}$): k_1 – от 0.0059 до 0.015, k_{-1} – от 0.039 до 0.075; k_2 – от 0.011 до 0.027, k_{-2} – от 0.082 до 0.175. Эти изменения, как было видно из предыдущего обсуждения, получены в результате существенных усреднений методом сплайн-аппроксимации. Вполне возможно, что коэффициенты, рассматриваемые как константы скорости реакций, испытывают более сложные изменения в ходе процесса.

Объяснение полученным результатам следует искать, скорее всего, в представлениях цепной теории [3]. Согласно им, при каждой элементарной реакции выделяется энергия $E + Q$ (E – энергия активации, Q – тепловой эффект реакции), которая может передаваться другим (неактивным) молекулам и тем самым приводить к нарушению максвелл-больцмановского распределения. В обратимых реакциях эта энергия передается молекулам, участвующим как в прямой, так и в обратной реакции, поэтому отношения констант скорости прямой и обратной реакций (константы равновесия) практически остаются постоянными при движении системы к равновесию с обеих сторон. Однако отношения констант скорости прямых (k_2/k_1) и обратных (k_{-2}/k_{-1}) реакций испытыва-

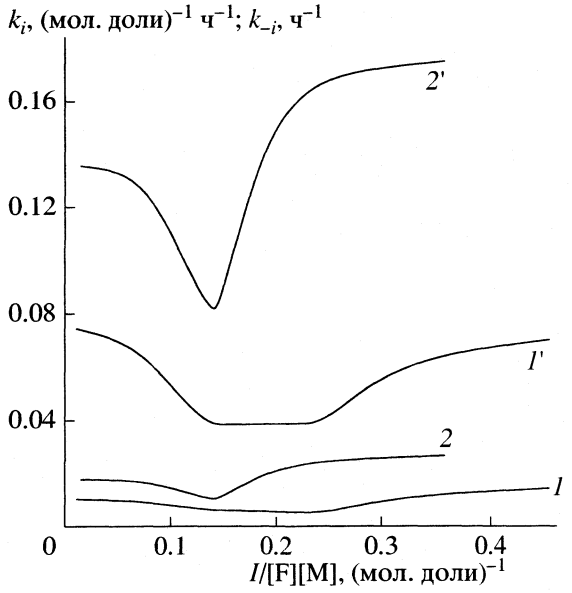


Рис. 3. Константы скорости образования (*1*, *2*) и распада (*1'*, *2'*) изомеров, вычисленные по данным для прямой (нисходящая ветвь) и обратной (восходящая ветвь) реакций схемы (1); i = 1 (*1*, *1'*) и 2 (*2*, *2'*).

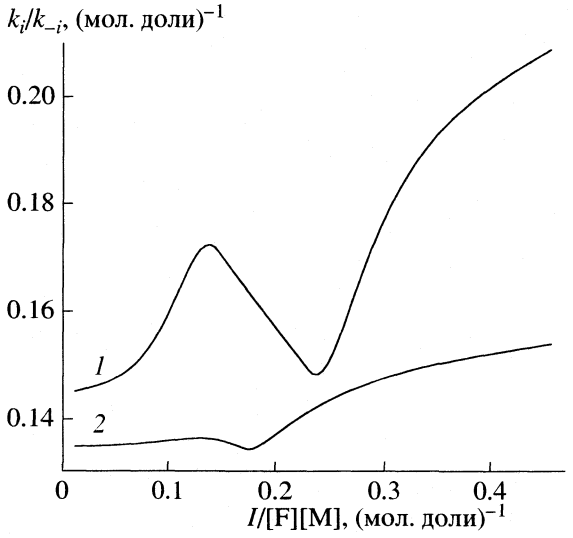


Рис. 4. Зависимости k_i/k_{-i} от I/[F][M] для i = 1 (*1*) и 2 (*2*).

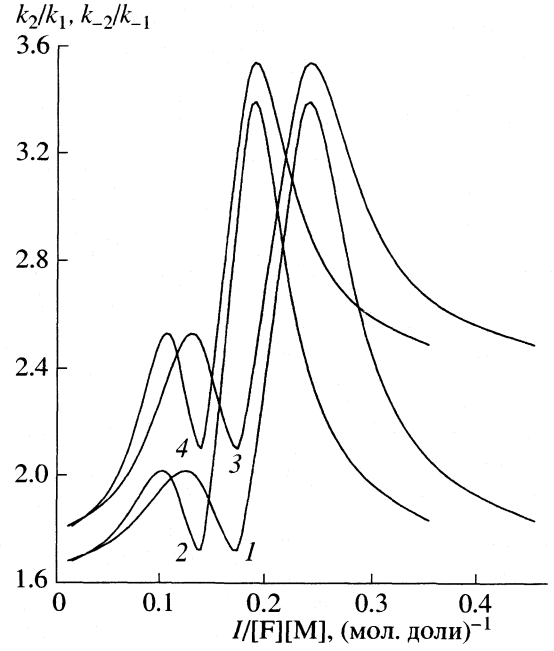


Рис. 5. Зависимости k_2/k_1 (*1*, *2*) и k_{-2}/k_{-1} (*3*, *4*) от I/[F][M]; I = [X] (*1*, *3*) и [E] (*2*, *4*).

ют одинаковые колебания во всем интервале I/[F][M] (рис. 5). В зависимостях этих отношений от [X]/[F][M] и от [E]/[F][M] имеется минимум в точке равновесия соответственно экзо- и эндоизомера; при движении от точки равновесия в обе стороны указанные отношения проходят через максимум.

Из изложенного можно сделать вывод, что константы скорости реакций завышены во всем интервале их изменения. Другими словами, число частиц, обладающих энергией, достаточной для осуществления реакции, больше, чем их число, соответствующее максвелл-больцмановскому распределению (отсутствие энергетических цепей). В общем случае длина энергетической цепи зависит от факторов, определяющих скорость теплового рассеяния энергии богатыми ей частицами. К таким факторам относятся природа реакции и реакционной среды, условия проведения реакции, концентрация реагирующих веществ. При обсуждении данных по кинетике органических реакций о возможности существования энергетических цепей, как правило, не упоминается. Между тем, не исключено, что, например, при изучении влияния высокого давления на скорость реакций вклад от этих цепей может быть ощутимым, а при малых абсолютных значениях объема активации – определяющим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жулин В.М., Каботянская Е.Б., Кельцева М.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 11. С. 2651.
2. *Эберт К., Эдерер Х.* Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988. 415 с.
3. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 534 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 274–277

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 543.544.45

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ СПИРТОВ В МЕЗОМОРФНЫХ ФАЗАХ *п-н*-ОКТИЛОКСИЦИННАМОИЛОКСИ-*п'*-ЦИАНОАЗОБЕНЗОЛА

© 2003 г. С. В. Блохина*, А. В. Шарапова, М. В. Ольхович**, А. Н. Тростин***

**Институт химии растворов, Российская академия наук, Иваново*

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 28.02.2002 г.

Получены термодинамические характеристики растворения *н*-спиртов в высокотемпературных смектической и нематической фазах *п-н*-октилоксицинnамоилокси-*п'*-цианоазобензола при бесконечном разбавлении. Установлены основные закономерности процесса растворения. Показано, что эндоэффекту растворения соответствуют значительные потери энтропии сорбатами и высокое положительное отклонение от идеальности.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) – широко распространенный метод для определения термодинамических параметров растворения летучих сорбатов в анизотропных фазах жидких кристаллов при бесконечном разбавлении [1]. Эти данные необходимы при оценке сорбционных свойств мезоморфных неподвижных фаз и разработке методик анализа сложных органических смесей, в том числе позиционных изомеров.

В настоящей работе исследовано влияние строения жидкокристаллических фаз и химической природы компонентов на процессы взаимодействия мезогенов с органическими растворителями. Особый интерес представляют высокотемпературные жидкие кристаллы, которые используются для разделения производных нафталина, полициклических ароматических углеводородов, стероидов, ферромонов, гербицидов и др. Ранее нами было установлено, что гомологи ряда *п-н*-алкоксицинnамоилокси-*п'*-цианоазобензола, проявляющие мезоморфизм в широком интервале температур, обладают высокими селективными свойствами к разделению структурных изомеров [2]. В связи с этим цель данной работы состояла в установлении основных закономерностей проявления межмолекулярных взаимодействий в термодинамических свойствах бинарных растворов *н*-спиртов в смектической и нематической фазах *п-н*-октилоксицинnамоилокси-*п'*-цианоазобензола. Выбор сорбатов обусловлен их способностью к специфическим взаимодействиям с молекулами мезогена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве объекта исследования использовали *п-н*-октилоксицинnамоилокси-*п'*-цианоазобензол, проявляющий смектический и нематический полиморфизм. Мезоген плавится при 122°С, образуя смектическую *А*-фазу, которая при 210°С переходит в нематическую фазу, а при 292°С – в изотропную жидкость. Синтез и очистка мезогена описаны ранее [3]. В качестве сорбатов использовали *н*-спирты (C_5–C_{10}) марки "х. ч. для хроматографии".

Исследования проводили на газовом хроматографе "Chrom-5" (Чехия) с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме . Газноситель – гелий. Мезоген наносили на твердый носитель Chromaton N-AW (0.125 – 0.160 мм, "Chemapol", Чехия) в количестве 6 мас.% путем упаривания из раствора этилацетата. Полученным сорбентом под вакуумом заполняли металлическую колонку размером 1м × 3мм. Колонку кондиционировали в течение 6 ч при максимальной температуре опыта 250°С. Применяли шприц объемом 1 мкл ("Hamilton", Швейцария). "Мертвое" время удерживания определяли по метану. Времена удерживания регистрировали интегратором IT2 с погрешностью не более 0.01 с. Отклонение времен удерживания сорбатов от среднестатистического в пяти параллельных опытах не превышало ±0.3%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоинством метода ГЖХ является возможность проведения исследований в условиях, близких к бесконечному разбавлению мезоморфного компонента без нарушения при этом структуры жидкого кристалла. Экспериментальные данные показали, что в пределах кристаллической, смектической и нематической фаз изучаемого мезогена наблюдается постепенное уменьшение удельных удерживаемых объемов сорбатов с ростом температуры, при этом фазовые переходы сопро-

Термодинамические параметры растворения спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ в смектической и нематической фазах мезогена при бесконечном разбавлении (S – в Дж/(мольК), H и G – в кДж/моль)

n	φ^∞	$-\Delta_{soln}H^\infty$	$-\Delta_{soln}S^\infty$	H^E	S^E	G^E	TS^E	$\Delta_{vap}H$
смектическая фаза, 436 K								
5	2.57	36.9	92.6	7.1	8.4	3.4	3.7	44.0
6	2.73	42.9	105.2	7.0	7.8	3.6	3.4	49.9
7	2.89	44.6	111.2	5.8	4.2	3.9	1.8	50.4
8	3.23	46.9	117.3	5.5	2.8	4.3	1.2	52.4
9	3.31	51.5	128.1	5.7	3.2	4.3	1.4	57.2
10	3.68	55.9	139.0	5.6	2.1	4.7	0.9	61.5
нематическая фаза, 506 K								
5	1.79	31.0	66.1	9.1	13.1	2.5	6.6	40.1
6	2.00	42.6	90.1	4.1	2.4	2.9	1.2	46.8
7	2.15	43.0	91.3	0.3	–5.8	3.2	–2.9	43.3
8	2.29	46.5	98.7	0.7	–5.5	3.5	–2.8	47.1
9	2.43	49.5	104.9	0.5	–6.4	3.7	–3.2	49.9
10	2.64	56.5	119.7	–2.9	–13.9	4.1	–7.0	53.5

вождаются дискретностью характеристик удерживания. Температуры фазовых переходов мезогена, найденные методом поляризационной термомикроскопии хорошо согласуются с результатами газохроматографического опыта.

На основании температурных зависимостей удельных удерживаемых объемов *н*-спиртов по методикам, приведенным в работе [4], были рассчитаны коэффициенты активности при бесконечном разбавлении (γ^∞), парциальные ($\Delta_{soln}H^\infty$, $\Delta_{soln}S^\infty$), избыточные (H^E, S^E, G^E) термодинамические функции растворения и энтальпии испарения сорбатов ($\Delta_{vap}H$). Вторые вириальные коэффициенты рассчитаны путем корреляций с использованием фактора ацентричности [5]. Результаты расчетов для смектической и нематической фаз мезогена приведены в таблице. Погрешности определения термодинамических характеристик сорбции оценивали по уравнениям статистики [6] с учетом стандартных отклонений пяти независимых измерений. Значения относительных погрешностей при доверительном интервале 95% составляли: γ^∞ – 1.5%; $\Delta_{soln}H^\infty$, H^E – 3.2 %; $\Delta_{soln}S^\infty$, S^E – 3.6%; G^E – 1.6%. Максимальное отклонение экспериментально полученных значений $\Delta_{vap}H$ сорбатов от рассчитанных по соотношению Ватсона [5] составило 5 %, что демонстрирует надежность газохроматографического метода при проведении термодинамических исследований.

По физическому смыслу указанные в таблице термодинамические величины представляют собой функции сольватации спиртов молекулами жидкокристаллических растворителей и отражают эффекты образования полости молекулярных размеров в растворителе, межмолекулярные взаимодействия типа растворитель – растворенное вещество и пространственные эффекты, связанные с различием молярных объемов молекул мезогенов и сорбатов и их конфигурациями. При этом определенные методом ГЖХ избыточные парциальные молярные величины характеризуют изменение термодинамических параметров при растворении жидкого сорбата в жидком сорбенте, а парциальные молярные величины – переход сорбата из идеального газового состояния в реальный раствор.

Важным термодинамическим параметром, отражающим особенности межмолекулярных взаимодействий растворенного вещества и растворителя, является коэффициент активности немезогена γ^∞ при бесконечном разбавлении в жидком кристалле. Проведенные исследования показали, что во всех изученных растворах наблюдается положительное отклонение от закона Рауля. Обнаруженные нами высокие значения γ^∞ немезогенов характерны для растворов с жидкими кристаллами, что связано с сильной ассоциацией молекул

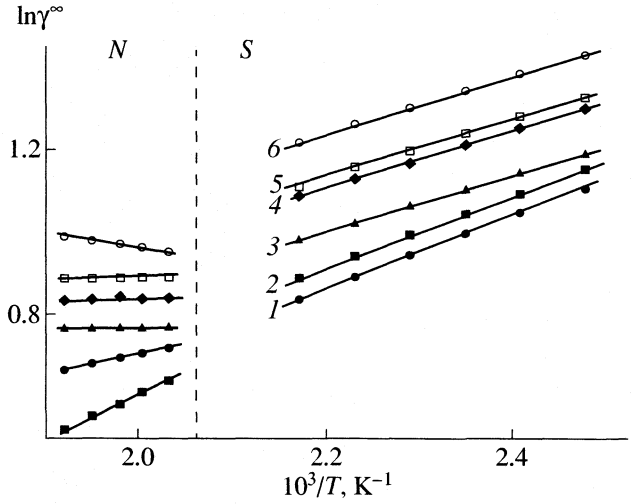


Рис. 1. Температурные зависимости логарифмов коэффициентов активности γ^∞ спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ в смектической (*S*) и нематической (*N*) фазах мезогена при бесконечном разбавлении: n = 5 (*1*), 6 (*2*), 7 (*3*), 8 (*4*), 9 (*5*), 10 (*6*).

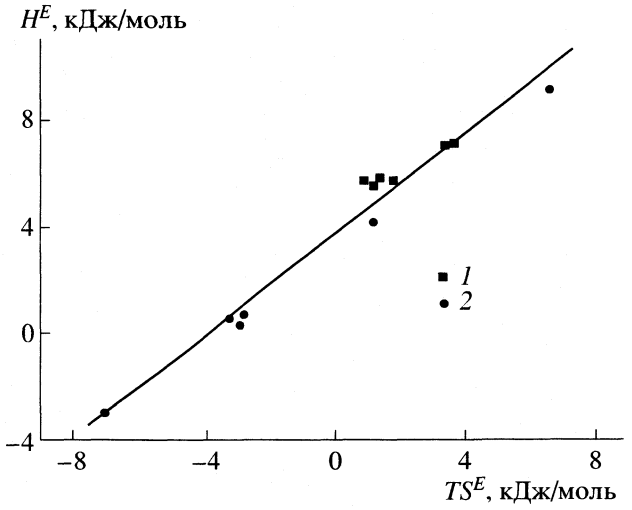


Рис. 2. Зависимость между избыточными парциальными молярными энтальпиями H^E и энтропиями S^E растворения *н*-спиртов в смектической (*1*) и нематической (*2*) фазах мезогена.

мезогенов в мезоморфном состоянии [7]. Было установлено, что с увеличением длины алкильной цепи и поляризуемости *н*-спиртов растворимость их в жидкокристаллических фазах падает. При переходе от низших к высшим членам гомологического ряда *н*-спиртов увеличивается геометрическая анизотропия молекул, но это благоприятствует растворимости при условии, что молекула немезогена является жесткой и палочкообразной и легко встраивается в структуру жидкого кристалла без значительной потери конформационной и вращательной подвижности [8]. В изученных бинарных растворах, несмотря на возрастание потенциальной энергии взаимодействия мезоген–немезоген с ростом молекулярной массы спирта, понижение энтропии столь значительно, что ведет к увеличению γ^∞.

Температурные зависимости γ^∞ близки к линейным; значения γ^∞ скачкообразно уменьшаются при переходе от смектической к нематической фазе мезогена (рис.1). Для всех исследованных систем в смектической фазе наблюдается общая закономерность: с ростом температуры величина γ^∞ алканолов уменьшается, что свидетельствует об облегчении протекания процесса сольватации. В нематической фазе температурные изменения показали, что параметр γ^∞ для пентанола и гексанола уменьшается с увеличением температуры, для сорбатов от гексанола до нонанола это изменение менее выражено, а для деканола данный параметр в таких условиях возрастает. Подобные зависимости параметров термодинамического взаимодействия были получены ранее, например, при растворении *н*-алканов в полиизоэтилене [9]. Впервые выявленные аналогичные закономерности температурного изменения γ^∞ спиртов в системах мезоген–немезоген связаны с энтропийными эффектами, которые влияют на растворение сорбатов при увеличении числа алкильных групп на единицу длины молекул.

Представляет интерес наличие линейной зависимости между избыточными парциальными молярными энтальпиями и энтропиями растворения спиртов в смектической и нематической фазах мезогена (рис. 2). Следует подчеркнуть, что полученная корреляционная прямая (R = 0.986) объединяет данные для обеих анизотропных фаз. Такая связь обычно носит название компенсационного эффекта и отмечается для многих физико-химических явлений [10]. Применительно к исследованным нами растворам снижение подвижности молекул спиртов с увеличением их молекулярной массы обусловлено возрастанием энергии межмолекулярного взаимодействия в системе мезоген–немезоген, что подтверждается данными по парциальным молярным энтальпиям растворения (таблица).

Переход жидкого кристалла из смектического состояния в нематическое сопровождается уменьшением энтальпийной составляющей энергии Гиббса растворения сорбатов. Кроме того, изменение колебательного и вращательного движения молекул немезогенов при их ориентации в нематической фазе ведет к уменьшению положительных значений TS^E и переходу их в отрицательную область. Так как энергия Гиббса спиртов зависит от двух конкурирующих эффектов (энтальпийного и энтропийного), действующих в противоположных направлениях, то тенденция уменьшения данного термодинамического параметра с переходом мезогена из смектической фа-

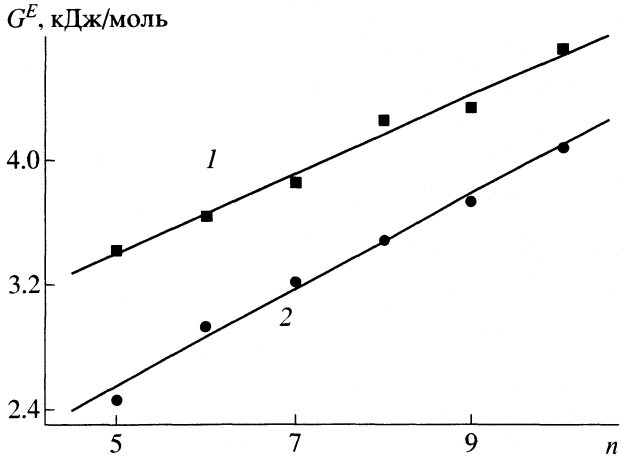


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса (G^E) растворения *н*-спиртов в смектической (*1*) и нематической (*2*) фазах мезогена от числа атомов углерода *n* в молекуле сорбата.

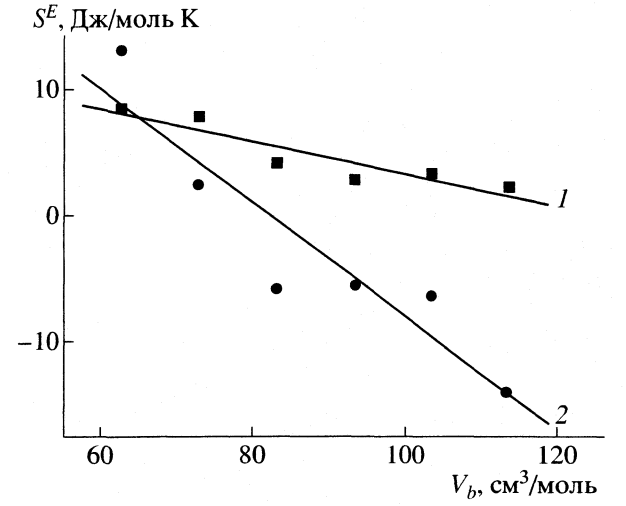


Рис. 4. Зависимости избыточных парциальных молярных энтропий S^E растворения *н*-спиртов в смектической (*1*) и нематической (*2*) фазах мезогена от молярных объемов сорбатов V_b.

зы в нематическую отражает преобладающее влияние энтальпийного фактора (рис. 3). Отметим, что вклад метиленового звена в энергию Гиббса растворения *н*-алканолов в жидкокристаллических фазах мезогена практически равноценен и составляет ~0.6 кДж/моль.

Важную информацию о тонких деталях механизма растворения дает рассмотрение чувствительности избыточной энтропии растворения к размерам сорбатов (рис. 4). Значения молярных объемов спиртов рассчитывали методом групповых составляющих [5]. Большие положительные значения энтропии растворения в смектической фазе, слабая зависимость S^E от молярного объема молекул сорбатов указывают на заполнение межслоевого пространства смектической фазы. Нематическая фаза характеризуется большими потерями энтропии и значительным снижением S^E с удлинением алкильной цепи спиртов, что связано с ассоциативными явлениями в исследованных растворах, а именно ориентирующим влиянием молекул жидкого кристалла на молекулы немезогенов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что эндотермическому эффекту растворения *н*-спиртов в высокотемпературных анизотропных фазах *п*-*н*-октилоксициннамоилокси-*п*'-цианоазобензола соответствуют значительные потери энтропии сорбатами и высокое положительное отклонение от идеальности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Witkiewicz Z.* // J. Chromatography. 1982. V. 251. P. 311.
2. *Блохина С.В., Шарапова А.В., Ольхович М.В. и др.* // Журн. анал. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 825.
3. *Сафиуллин И.И., Майдаченко Г.Г., Клопов В.И.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 2. С. 134.
4. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1. 479 с.
5. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1972. С. 193.
6. *Чарыков А.К.* Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 166 с.
7. *Oweimreen G.A., Al-Tawig A. M.* // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 996.
8. *Chow L. C., Martire D. E.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 13. P. 2005.
9. *Marcille P., Audebert R., Quivoron C.* //J. Chem. Phys. et Phys.- chem. biol. 1975. V. 72. № 1. P. 78.
10. *Гаммет Л.* Основы физической органической химии. Скорости, равновесие и механизмы реакций. М.: Мир, 1972. 534 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 278–280

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.1:547.979.733

СОЛЬВАТАЦИЯ ДОДЕКАФЕНИЛПОРФИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2003 г. М. Б. Березин*, Н. А. Павлычева*, А. С. Семейкин, П. А. Шатунов**, Е. Н. Мисько*, А. И. Вьюгин***

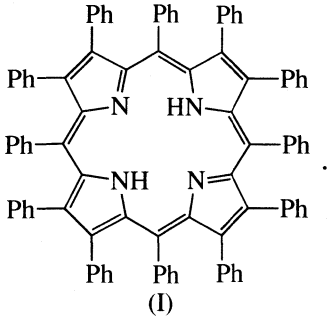
**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

***Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 01.03.2002 г.

Методами калориметрии и спектрофотометрии изучено состояние 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-додекафенилпорфина в бензоле, хлороформе, *н*-пропаноле, уксусной кислоте, диметилформамиде, пиридине. Выявлено уменьшение энтальпии растворения додекафенилпорфина в растворителях, что связывается со значительным отклонением макроцикла порфирина от плоскостной конфигурации, характерной для большинства замещенных *мезо*-тетрафенилпорфинов. Сделан вывод о том, что межчастичные взаимодействия в растворах "искаженных" порфиринов не укладываются в рамки общих закономерностей сольватации "классических" порфиринов, которые определяются наличием жесткого макроциклического эффекта сольватации.

Синтетические порфирины являются удобной модельной системой для изучения корреляций между строением этих молекул и их свойствами. В последние годы значительно возрос интерес к "искаженным" порфириновым системам, который обусловлен как чисто теоретической, так и биологической точками зрения. Согласно одной из версий [1, 2], именно конформационная гибкость некоторых порфиринов и их комплексов с переходными металлами определяет возможность осуществления ими биохимических функций в биологическом окружении. В силу ряда причин, таких как нарушение структурной и электронной составляющих макроциклического эффекта [3], перераспределение π-электронной плотности в результате поляризации молекулы под влиянием искажающих функциональных групп, происходит существенное изменение реакционной способности координационного (N_4H_2) центра молекулы.



(I)

Одним из представителей "деформированных" порфиринов является 2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-додекафенилпорфин (I). Изучение реакционной способности пространственно искаженных порфиринов с солями металлов [4], а также кинетической устойчивости металлокомплексов с ними [5] показало значительную зависимость кинетических параметров этих реакций от степени искажения макроцикла порфирина. С целью получения дополнительной информации о физико-химических свойствах таких порфиринов, а также выяснения характера взаимодействий порфирин–растворитель нами измерены изменения энтальпии при растворении (I) в органических растворителях различной природы: апротонном бензоле, протонодонорных *н*-пропаноле, хлороформе и уксусной кислоте, протоноакцепторных диметилформамиде (ДМФА) и пиридине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-додекафенилпорфин (I) получали конденсацией 3,4-дифенилпиррола с бензальдегидом по методике [4]. Продукт очищали методом колоночной хроматографии на нейтральном оксиде алюминия IV степени активности по Брокману до постоянного значения молярного коэффициента погашения в электронном спектре; ЯМР ^{1}H-спектр синтезированного порфирина, измеренный в дейтерохлороформе на спектрометре Bruker-AC 200, имеет следующее отнесение (δ, м.д.): 8.02*m* (8H, *о*-H Ph-*мезо*); 7.05*m* (16H, *о*-H Ph-β); 6.69*m* (36H, *м*-, *р*- Ph-*мезо*, β); –0.9*s* (2H, NH).

Перед началом эксперимента соединение измельчали и высушивали в вакууме при 353 K до постоянной массы. Изменение энтальпии при растворении измеряли на прецизионном калориметре с изотермической оболочкой переменной температуры [6]. Электронные спектры поглощения

Стандартные изменения энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H°$) и переноса ($\Delta_{tr}H°$) H_2DPhP и H_2TPhP [8] (кДж/моль); положение (λ_1, нм) и интенсивность (lgε) их первой полосы поглощения в электронном спектре

Растворитель	$\Delta_{sol}H°$		$-\Delta_{tr}H°$		λ_1	
	H_2DPhP	H_2TPhP	H_2DPhP	H_2TPhP	H_2DPhP	H_2TPhP
Бензол	–17.2 ± 1.0	20.7 ± 0.1	0	0	715 4.34	650 3.69
н-Пропанол	–59.3 ± 2.4	–	42.1	–	685 4.37	–
Хлороформ	–52.5 ± 1.9	9.9 ± 0.2	35.3	10.8	705 4.57	650 3.68
ДМФА	–23.9 ± 1.3	10.3 ± 0.2	6.7	10.4	732 4.36	649 3.65
Пиридин	–19.0 ± 0.9	19.2 ± 0.2	1.8	1.5	708 4.75	649 3.79
Уксусная кислота	–171.0 ± 9.8	–32.8 ± 0.3	153.8	53.5	711 4.68	657 4.60

регистрировали на спектрофотометре Specord-M40. Органические растворители подготавливали по известным методикам [7]. В таблице представлены стандартные значения изменения энтальпии растворения и переноса из бензола додекафенилпорфина (H_2DPhP), тетрафенилпорфина (H_2TPhP), а также положение максимума и интенсивность первой полосы поглощения их электронного спектра в соответствующих растворителях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловой эффект растворения порфиринов ($\Delta_{sol}H$) определяется следующими параметрами [8]:

$$\Delta_{sol}H = \Delta_{cr}H + \Delta_{solv}H + \Delta_{conf}H, \quad (1)$$

где $\Delta_{cr}H$ – энергия кристаллической решетки, $\Delta_{solv}H$ – сольватации, $\Delta_{conf}H$ – конформационных изменений, связанная с различными конформациями макроцикла и функциональных групп в кристалле и в растворе. Отсутствие для большинства порфиринов данных о величинах $\Delta_{cr}H$ и $\Delta_{conf}H$ приводит к целесообразности обсуждения энтальпий переноса из "стандартного" (неполярного, слабосольватирующего) в исследуемый растворитель, тем самым исключая неизвестные составляющие процесса

$$\Delta_{tr}H = \Delta_{sol}H(i) - \Delta_{sol}H(st), \quad (2)$$

где $\Delta_{sol}H(i)$ и $\Delta_{sol}H(st)$ – энтальпии растворения в исследуемом и стандартном растворителях соответственно.

Тетрафенилпорфин, по данным рентгеноструктурного анализа [9, 10] имеет практически плоское строение ароматического макроцикла. В отличие от него, додекафенилпорфин в кристаллическом состоянии непланарен, причем отклонение β-атомов углерода от средней плоскости 24 атомов порфиринового остова достигает 100 пм [11–13]. Значительные межмолекулярные расстояния в кристаллах, достигающие 4 Å и более, указывают на то, что искажение не является следствием кристаллического эффекта [13]. Увеличение расстояний между молекулами (I) в кристалле приводит к ослаблению межмолекулярных взаимодействий между ними, что является причиной уменьшения энергии кристаллической решетки по сравнению с H_2TPhP.

Из данных таблицы следует, что H_2DPhP даже в бензоле растворяется с экзоэффектом, чему способствует непрочная кристаллическая решетка и значительный сольватационный вклад от π–π-взаимодействий бензол–порфирин. Величина $\Delta_{sol}H°$ тетрафенилпорфина в бензоле составляет 20.7 кДж/моль, что свидетельствует о его значительно более прочной кристаллической решетке, вследствие планарности макроцикла, и слабой сольватации в растворе.

Из экспериментальных данных об энтальпиях растворения ($\Delta_{sol}H°$) и переноса ($\Delta_{tr}H°$) порфиринов из бензола в серию растворителей, а также зависимости положения максимума первой полосы поглощения (λ_1) в ЭСП классического H_2TPhP и искаженного (I) следует ряд выводов.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) тетрафенилпорфина слабо зависят от основности растворителя, тогда как у додекафенилпорфина они сильно изменяются, что указывает на наличие, кроме сольватации, значительных специфических взаимодействий. Уже в слабо протонодонорных растворителях наблюдается большой гипсохромный сдвиг (относительно бензола) первой полосы поглощения. В пропаноле он больше, чем

в хлороформе и обусловлен, как мы полагаем, протонированием третичных ($\geq N$) атомов азота, которое в спиртах может быть связано с более глубокой передачей протона ROH, чем у $CHCl_3$:

$$H_2DPhP + ROH \longleftrightarrow H_3DPhP^+\cdots RO^-, \quad (3)$$

$$H_2DPhP + CHCl_3 \longleftrightarrow H_3DPhP^+\cdots CCl_3^-. \quad (4)$$

У классических порфиринов протонирование чаще всего приводит к гипсохромности λ_1 в ЭСП.

Еще выше глубина протонирования H_2DPhP в уксусной кислоте. При его растворении в этом растворителе структура полос ЭСП, принадлежащих нейтральному лиганду исчезает, а спектр становится практически двухполосным (Сорэ и первая полоса). Тип ЭСП и очень высокие отрицательные энтальпии растворения позволяют полагать, что H_2DPhP в среде HOAc существует в виде двукратно протонированной формы, стабилизированной OAc^- анионами: $(H_4DPhP)^{2+}(OAc^-)_2$. В среде хлороформа и *н*-пропанола нейтральная и протонированная формы (3), (4) существуют, по-видимому, в равновесии.

Значительные отрицательные величины энтальпий переноса (I) в протонодонорные растворители (пропанол, хлороформ, уксусную кислоту) обусловлены, по-видимому, активной специфической сольватацией координационного узла (N_4H_2) порфирина за счет образования водородных связей с растворителями, но различной глубиной протекания реакции.

Деформация тетрапиррольного макроцикла имеет следствием некоторое снижение его ароматичности, повышение энергетического уровня верхних заполненных орбиталей [2, 14] и увеличение основности третичных атомов азота [15]. Последнее обстоятельство имеет прямое отношение к резкому понижению энтальпий переноса (I) из бензола в ДМФА и пиридин (из-за уменьшения сольватации пирролениновых атомов азота порфирина).

Исходя из шкалы основности растворителей по Гутману [16] можно предположить, что ДМФА (DN = 26.6), как менее основный растворитель сильнее сольватирует реакционный центр порфирина, чем пиридин (DN = 33.1). Однако следует учитывать, что растворители проявляют электронодонорные и электроноакцепторные свойства одновременно. Поэтому энтальпии переноса в данном случае характеризуют разницу вкладов донорно-акцепторных взаимодействий порфирин–растворитель, которая проявляется также в положении и интенсивности первой (длинноволновой) полосы поглощения электронного спектра.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что межчастичные взаимодействия в растворах "искаженных" порфиринов не укладываются в рамки общих закономерностей сольватации "классических" порфиринов [17], которые определяются наличием жесткого макроциклического эффекта [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deisenhofer J., Epp O., Miki K. et al.* // J. Nature. 1985. V. 318. № 19–26. P. 618.
2. *Barkidia K.M., Chantranpong L, Smith K.M., Fayer J.* // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 22. P. 7566.
3. *Березин Б.Д., Березин М.Б.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
4. *Дудкина Н.С., Шатунов П.А., Кувшинова Е.М. и др.* // Журн. общ. хим. 1998. Т. 68. Вып. 12. С. 2042.
5. *Кувшинова Е.М., Дудкина Н.С., Пуховская С.Г. и др.* // Там же. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 1010.
6. *Абросимов В.К., Королев В.В.* // Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. М.: Наука, 1995. С. 239.
7. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Мир, 1976. 447 с.
8. *Вьюгин А.И., Смирнов В.И., Крестов Г.А.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1707.
9. *Silvers S., Tulinsky A.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 13. P. 3331.
10. *Lauher J.W., Ibers J.A.* // Ibid. 1973. V. 95. № 16. P. 5148.
11. *Sparks L.D., Medforth C.J., Park M.S.* // Ibid. 1993. V. 115. № 2. P. 581.
12. *Renner M.W., Barkidia K.M., Zhang Y.* // Ibid. 1994. V. 116. № 19. P. 8582.
13. *Medfoth C.J., Senge M.O., Smith K.M.* // Ibid. 1992. V. 114. № 25. P. 9859.
14. *Barkidia K.M., Berber M.D., Fajer J.* // Ibid. 1990. V. 112. № 24. P. 8851.
15. *Венедиктов Е.А., Голубчиков О.А.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 164.
16. *Kamlet M.G.* // Progr. Phys. Org. Chem. 1981. V. 13. P. 485.
17. *Вьюгин А.И., Крестов Г.А.* // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 137.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 281–284

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.182: 535.373.3

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРЕНА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛАХ ТРИТОНА X-100 И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2003 г. И. Ю. Горячева*, Г. В. Мельников, С. Н. Штыков***

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

goryachevaiy@info.sgu.ru

***Саратовский государственный технический университет*

Поступила в редакцию 15.03.2002 г.

Изучено влияние тяжелых атомов различного знака заряда (катионов таллия (I) и анионов иода) на люминесценцию молекул пирена в индивидуальных и смешанных мицеллах додецилсульфата натрия (ДДС) и Тритона X-100 (ТХ-100). Установлено, что тушение флуоресценции зависит от состава смешанных мицелл: константы скорости тушения Штерна–Фольмера анионами иода увеличиваются с ростом концентрации ТХ-100, а катионами таллия – концентрации ДДС. Показано, что фосфоресценция при температуре ~20°C пирена наблюдается в тех системах, где константы тушения флуоресценции наибольшие. Изучена зависимость интенсивности и времени жизни фосфоресценции пирена от состава смешанных мицелл ДДС–ТХ-100 в присутствии катионов таллия (I).

Присутствие в растворе внешних тяжелых атомов (ТА) позволяет увеличить скорость интеркомбинационных переходов в молекулах люминофоров и, следовательно, реализовать их фосфоресценцию [1]. В случае полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) наиболее ярко эффект ТА проявляется в мицеллярных растворах ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2–5]. Высокий электростатический потенциал заряженной поверхности мицелл анионных или катионных ПАВ [6] вызывает концентрирование на ней катионов таллия (I), серебра или бромид- и иодид-ионов соответственно. Показано, что концентрация противоионов вблизи заряженной поверхности мицеллы может достигать от 3 до 6 М, в то время как в водной макрофазе она в сотни и тысячи раз меньше [3]. Эффект концентрирования ТА на поверхности мицелл сопровождается их сближением с молекулами ПАУ, локализованными в ядре мицеллы с внутренней стороны заряженной поверхности [3,7].

Другое преимущество мицелл ионных ПАВ состоит в избирательности эффекта ТА, которая отсутствует в гомогенных растворах. Притягиваются к мицелле и воздействуют на возбужденные состояния ПАУ лишь ионы ТА, имеющих заряд, противоположный заряду мицеллы.

В большинстве работ, посвященных влиянию ТА на фотофизические свойства и спектральные характеристики ПАУ в возбужденном состоянии, использовали мицеллы индивидуальных ПАВ. Так, в мицеллярных растворах анионного ПАВ додецилсульфата натрия, содержащих ионы внешнего тяжелого атома таллия, наблюдали фосфоресценцию при температуре ~20°C ряда ПАУ [2, 8, 9]. В мицеллах бромида цетилтриметиламмония, относящегося к классу катионных ПАВ, описана фосфоресценция хелатов производных 8-оксихинолина с алюминием и ниобием в присутствии внутреннего тяжелого атома иода [10, 11].

В то же время, на примере пирена показано, что использование смешанных мицелл, в частности двух анионных ПАВ – ДДС и октилсульфата натрия – позволяет увеличить интенсивность сигнала его фосфоресценции при температуре ~20°C за счет повышения растворимости ионов таллия (I) [12]. Анализ литературы показал, что практически не описано влияние ТА и его природы на люминесценцию ПАУ в смешанных мицеллах, образованных молекулами ПАВ разного типа. В связи с этим, цель настоящей работы – изучение влияния состава смешанных мицелл анионного ПАВ (ДДС) и неионного ПАВ (Тритона X-100) на спектрально-кинетические характеристики люминесценции пирена. Выбор пирена обусловлен высокой интенсивностью его флуоресценции и возможностью реализации фосфоресценции при ~20°C как индикатора действия ТА. Кроме того, пирен удобен и практически полной солюбилизацией его в мицеллах ПАВ обоих типов [13]. В качестве тяжелых атомов, воздействующих на процессы интеркомбинационной конверсии, использовали катионы таллия (I) и анионы иода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат пирена ("Fluka") использовали без дополнительной очистки. Исходные растворы го-

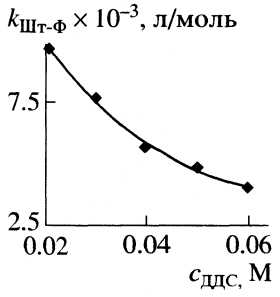


Рис. 1. Зависимость $k_{Шт-Ф}$ тушения флуоресценции пирена нитратом таллия от концентрации ДДС.

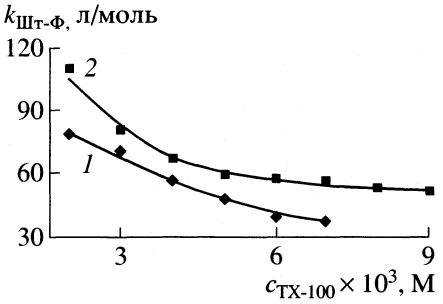


Рис. 2. Зависимость $k_{Шт-Ф}$ тушения флуоресценции пирена иодидом натрия (*1*) и нитратом таллия (*2*) от концентрации ТХ-100.

товили растворением навески в растворе 0.1 М ДДС или 0.01 М ТХ-100, в ультразвуковой ванне. Концентрация пирена в рабочих растворах составляла 4×10^{-6} М. Полноту растворения контролировали по достижению максимума оптической плотности поглощения растворов на длине волны 337 нм, которое наступало через двое суток.

Исходные растворы нитрата таллия (I) (чда) и иодида натрия ($NaI \cdot 2H_2O$, ч.д.а), концентрацией 0.3 М и 0.4 М соответственно, готовили растворением навески в бидистиллированной воде. Постоянную концентрацию ионов натрия в растворе поддерживали добавлением хлорида натрия (ч.д.а). Кислород из растворов удаляли с помощью сульфита натрия [14]. Спектры поглощения получали на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Россия). Спектры люминесценции при стационарном возбуждении регистрировали на спектрофлуориметре на базе монохроматора ДФС-24. Кинетику затухания люминесценции изучали на импульсном флуориметре оригинальной конструкции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние тяжелых атомов на синглетное состояние

Мицеллы индивидуальных ПАВ

Предварительно изучено тушение флуоресценции пирена в растворах индивидуальных ПАВ. Для характеристики эффективности тушения использовалась константа Штерна–Фольмера ($k_{Шт-Ф}$), которую определяли из зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя [15]

$$I_0/I - 1 = k_q\tau[Q] = k_{Шт-Ф}[Q],$$

где I_0 и I – интенсивность флуоресценции в отсутствие тушителя и при его некоторой концентрации Q соответственно, k_q – бимолекулярная константа скорости тушения, τ – время жизни возбужденного состояния в отсутствие тушителя.

Додецилсульфат натрия. На рис. 1 представлена зависимость констант Штерна–Фольмера тушения флуоресценции пирена катионами таллия (I) от концентрации ДДС. Область концентраций ДДС от 0.02 до 0.06 М (2–7 ККМ) соответствовала присутствию в растворе сферических мицелл [16]. Из анализа рис. 1 можно сделать два вывода. Во-первых, значения константы Штерна–Фольмера в мицеллах ДДС значительно выше, чем в водно-этанольных растворах. Так, при соотношении вода : этанол равном 4 : 1 значение $k_{Шт-Ф} = (7.0 \pm 0.3) \times 10^2$ л/моль. Большее значение констант в мицеллах ДДС связано с локальным концентрированием катионов таллия на отрицательно заряженной поверхности и сближением с солюбилизированным в мицеллах пиреном. Во-вторых, из рис. 1 видно, что с ростом концентрации ДДС величина константы тушения уменьшается. Это связано как с ростом концентрации мицелл в растворе, так и увеличением объема самой мицеллярной псевдофазы (рост числа агрегации мицелл). В обоих случаях локальная концентрация таллия на поверхности мицелл и его влияние на синглетное возбужденное состояние пирена уменьшаются.

Установлено, что при использовании в качестве ТА анионов иода, тушение практически отсутствует вплоть до концентрации иодид-ионов 0.04 М. Причиной этого является невозможность сближения тушителя и пирена, обусловленная электростатическим отталкиванием анионов иода отрицательно заряженной поверхностью мицелл ДДС.

Тритон X-100. Изученный интервал концентраций ТХ-100 соответствует 1.5–5 ККМ, т.е. присутствию в растворе сферических мицелл. В отличие от ДДС, в мицеллах ТХ-100, не имеющих заряда, константы тушения ионами иода и таллия оказались близки (рис. 2.). Таким образом, мицеллы ТХ-100 солюбилизируют как катионы таллия (I), так и анионы иода, которые тушат фотовозбужденные состояния солюбилизированного в мицелле пирена. Следует отметить, что эффективность тушения катионами таллия (I) в растворах ТХ-100 значительно ниже, чем в ДДС. Сравнение с константами тушения в водно-этанольных растворах (4 : 1) показывает, что таллий в

мицеллах ТХ-100 тушит флуоресценцию пирена слабее, а иод несколько эффективнее (константы Штерна–Фольмера составляют 28 ± 4 и (7.0 ± 0.3) × × 10^2 л/моль для тушения ионами иода и таллия, соответственно).

Смешанные мицеллы

Из литературных данных известно, что ДДС и ТХ-100 в широкой области концентраций образуют один вид смешанных мицелл с низкой степенью дисперсности [17, 18]. При изучении влияния состава смешанных мицелл на тушение флуоресценции пирена концентрацию одного из ПАВ поддерживали постоянной, а другого изменяли. Это позволило уменьшить отрицательный заряд мицелл, образованных ДДС и, наоборот, придать отрицательный заряд мицеллам Тритона Х-100.

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации ДДС константа тушения пирена анионами иода уменьшается, а катионами таллия увеличивается, т.е. электростатический фактор играет определяющую роль в эффективности действия тушителей на флуоресценцию пирена.

При введении ТХ-100 в мицеллярный раствор ДДС, наблюдается обратная картина. Вследствие образования смешанных мицелл, отрицательный заряд на поверхности мицелл ДДС уменьшается, и тушение флуоресценции пирена анионами иода увеличивается, а катионами таллия – уменьшается (табл. 2).

Влияние тяжелых атомов на триплетное состояние

Фосфоресценция при температуре ~20°С пирена в обескислороженных мицеллярных растворах ДДС в присутствии ионов таллия описана в ряде работ [2, 8, 9, 19]. Установлено, что введение добавок ТХ-100 в растворы ДДС уменьшает интенсивность фосфоресценции пирена (рис. 3). Кроме того, из рис. 3 видно, что с ростом концентрации ТХ-100 наблюдается небольшое увеличение времени жизни фосфоресценции пирена. Можно предположить, что причиной последнего является снижение эффективности взаимодействия молекул пирена с ионами таллия при образовании смешанных мицелл ДДС с ТХ-100 (см. табл. 2). Подтверждением служит отсутствие фосфоресценции пирена в растворах ТХ-100 при добавлении как нитрата таллия, так и иодида натрия. Введение в обескислороженный мицеллярный раствор ТХ-100 додецилсульфата натрия, наряду с описанным выше (табл. 1) увеличением констант тушения флуоресценции пирена катионами таллия, сопровождается появлением фосфоресценции при температуре ~20°С (рис. 4), а также увеличением времени жизни триплетного состояния пирена. Увеличение времени жизни фосфоресценции пирена происходит, с нашей точки зрения, из-за снижения локальной концентрации таллия на поверхности смешанных мицелл с ростом концентрации ДДС.

Таблица 1. Зависимость $k_{Шт-Ф}$ тушения флуоресценции пирена иодидом натрия (I) и нитратом таллия (II) в растворе ТХ-100 (0.002 М) от концентрации (c) ДДС

$c_{ДДС}$, М	$k_{Шт-Ф}$, л/моль	
	I	II
0	73 ± 6	0.11 ± 0.02
0.002	12 ± 2	0.71 ± 0.04
0.004	6.1 ± 7	1.2 ± 0.1
0.006	5.5 ± 0.6	2.2 ± 0.2

Таблица 2. Зависимость $k_{Шт-Ф}$ тушения флуоресценции пирена иодидом натрия (I) и нитратом таллия (II) в растворе ДДС (0.02 М) от концентрации (c) ТХ-100

$c_{ТХ-100}$, М	$k_{Шт-Ф}$, л/моль	
	I	II
0	тушения нет	88 ± 9
0.002	18 ± 2	12 ± 1
0.004	23 ± 2	7.0 ± 0.5
0.006	29 ± 2	

Таким образом, смешанные мицеллы, в отличие от гомогенных сред, позволяют регулировать заряд поверхности мицелл ПАВ и степень влияния заряженных тушителей на синглетное и триплетное возбужденные состояния пирена, солюбилизированного в мицеллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследова-

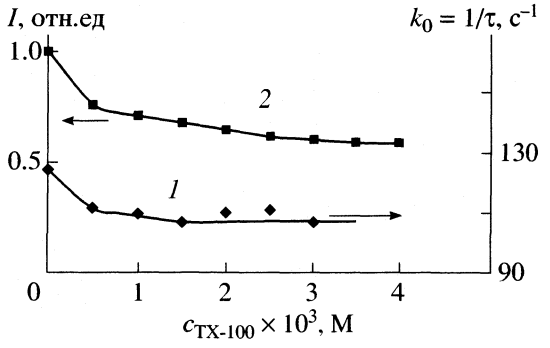


Рис. 3. Зависимости константы скорости затухания (*1*) и интенсивности (*2*) фосфоресценции пирена в растворе ДДС (0.05 М) от концентрации ТХ-100; c_{TlNO_3} = 0.0225 М, $c_{Na_2SO_3}$ = 0.02 М.

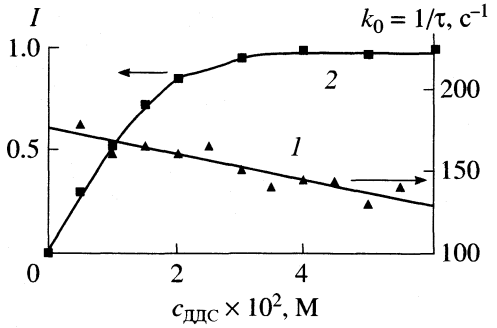


Рис. 4. Зависимости константы скорости затухания (*1*) и интенсивности (*2*) фосфоресценции пирена в растворе Тритона X-100 (0.002 M) от концентрации ДДС; $c_{TlNO_3} = 0.0225$ M, $c_{Na_2SO_3} = 0.02$ M.

ний (код проекта № 01-03-32649) и гранта Минобразования (проект E00-5.0-253).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М.* Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
2. *Kalyanasundaram R., Grieser F., Thomas J.K.* // Chem. Phis. Lett. 1977. V. 51. № 3. P. 501.
3. *Humphy-Baker R., Moroi Y., Gratzel M.* // Ibid. 1978. V. 58. № 2. P. 207.
4. *Wolff T.* // Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 1982. V. 86. P. 1132.
5. *Woods R., Cline Love L.J.* // Spectrochim Acta 1984. V. 40A. № 7. P. 643.
6. *Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 10. С. 1729.
7. *Cline Love L.J., Weinberger R.* // Spectrochim. Acta. 1982. V. 38B. № 11/12. P. 1421.
8. *Cline Love L.J., Habarta J.G., Skrilec M.* // Anal. Chem. 1981. V. 53. № 3. P. 437.
9. *Левшин Л.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Мельников Г.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1999. Т. 66. № 2. С. 201.
10. *Segura Carretero A., Cruces Blanco C., Fernandez Gutierrez A.* // Talanta 1996. V. 43. P. 1001.
11. *Garcia P.L.M., Diaz Garcia M.E.*// Anal. Chem. 1987. V. 59. № 5. P. 774.
12. *Nugara N.E., King A.D.* // Anal. Chem. 1989. V. 61. № 13. P. 1431.
13. *Almgren M., Grieser F., Thomas J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 2. P. 279.
14. *Левшин Л.В., Мельников Г.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю.* // Журн. Физ. Хим. 2002. Т. 76. № 4. – С. 707.
15. *Паркер С.* Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
16. *Сердюк А.И., Кучер Р.И.* Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев.: Наукова думка, 1987. 205 с.
17. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982. 752 с.
18. *Плетнев М.Ю.* Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 272 с.
19. *Melnikov G., Shtykov S., Goryacheva I.* // Anal. Chim Acta. 2001. V. 439/1. P. 81.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 285–290

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

ОПИСАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ГУАНИДИНИЯ

© 2003 г. А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский, Е. О. Хомченко

Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет)

Поступила в редакцию 22.03.2002 г.

В рамках модели нестехиометрической гидратации проведен анализ концентрационных зависимостей активности воды в растворах солей гуанидиния. При математически адекватном описании данных двухпараметровым уравнением вычислены и табулированы числа гидратации солей в стандартном состоянии и константы ионной ассоциации. Обсуждена зависимость параметров модели от природы аниона соли. По результатам моделирования концентрационных зависимостей активности воды и энтальпий разбавления получено описание концентрационных зависимостей плотности растворов хлорида гуанидиния при разных температурах.

Для описания концентрационных зависимостей термодинамических свойств водных растворов электролитов предложены различные модели. Их тестирование проводят, главным образом, с использованием базы данных по активности воды и неорганических электролитов, содержащейся в монографии Робинсона и Стокса [1]. Ранее [2] предложена модель, описывающая свойства растворов сильных электролитов 1–1.

В литературе имеются обширные сведения по комплексу физико-химических свойств (активности компонентов, энтальпии разбавления, плотность) растворов солей гуанидиния (Gu) [3–7]. Эти соли широко используются при изучении стабильности протеиновых структур. Их отличительной особенностью является образование внутримолекулярной водородной связи между катионом и анионом [8].

Цель настоящей работы – моделирование термодинамических свойств растворов солей гуанидиния в рамках модели нестехиометрической гидратации [2].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Основные положения модели нестехиометрической гидратации применительно к растворам электролитов 1–1 и неэлектролитов сформулированы в [2, 9, 10]. Модель учитывает зависимость чисел гидратации растворенных веществ от состава раствора. Обосновано следующее соотношение для текущего (зависящего от состава раствора) среднего числа гидратации:

$$h = h_1 x_w. \qquad (1)$$

где x_w - мольная доля воды в растворе, h_1 – среднеионное число нестехиометрической гидратации в стандартном состоянии. Здесь h_1 определено уравнением:

$$h_1 = (h_{+,1} + h_{-,1})/2, \qquad (2)$$

где $h_{+,1}$, $h_{-,1}$ – числа нестехиометрической сольватации катиона и аниона.

В предположении об аддитивности вкладов гидратации и ионной ассоциации в неидеальность растворов и в допущении, что исследуемый раствор является идеальным ассоциированным [11], были получены следующие уравнения для: активности воды

$$a_w = x_w^{1+h_1} \frac{2\exp(h_1 x)}{2 - x(1-\alpha)}, \qquad (3)$$

среднеионного рационального коэффициента активности электролита

$$f_\pm = \frac{2\alpha}{2 - x(1-\alpha)} \exp(h_1 x), \qquad (4)$$

избыточной мольной функции Гиббса

$$G^E = RT\left(h_1 F_1 + \ln\frac{2}{2 - x(1-\alpha)} + x\ln\alpha\right), \qquad (5)$$

избыточной мольной энтальпии

$$H^E = -(h_1 \Delta H^\circ_{st} F_1 + \Delta H^\circ_a F_2), \qquad (6)$$

Таблица 1. Параметры модели для растворов солей гуанидиния при 25°C

Соль	m_{max}, моль/кг воды	h_1	k	$s \times 10^4$
GuCl [4]	12	(0.8)	(1.4)	7.4
GuCl [5]	11.2	0.8	1.4	8.3
GuCl [3]	8.5	0.7	1.2	4.6
GuBr [3]	9.5	0.5	1.0	2.9
GuI [3]	9.5	0.5	0.8	2.5
$GuNO_3$ [3]	1.4	0.9	1.5	1.3
$GuClO_4$ [3]	2.8	–1.3	1.2	2.0
GuPr [6]	5.5	0.5	0.6	2.0
GuBz [6]	1.3	–2.9	3.3	7.4

Обозначения: Pr – пропионат, Bz – бензоат, остальные обозначения см. текст.

избыточного мольного объема

$$V^E = -(h_1 \Delta V^\circ_{st} F_1 + \Delta V^\circ_a F_2). \quad (7)$$

В этих уравнениях x – мольная доля электролита, α – степень ионной ассоциации, определяемая соотношением:

$$\alpha = \frac{(1+4km)^{1/2} - 1}{2km}, \quad (8)$$

где k – константа ионной ассоциации процесса $A^+ + B^- = AB$, m - моляльность раствора, F_1, F_2 – концентрационные члены вида:

$$F_1 = x_w \ln x_w + x$$

и

$$F_2 = x\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2-(1-\alpha)x}\right)\left(\frac{1}{(1+4mk)^{1/2}} - \alpha\right), \quad (9)$$

ΔH°_{st}, ΔV°_{st} – среднеионные изменения энтальпии и объема при присоединении одной молекулы воды к гидрату любого иона, ΔH°_a, ΔV°_a – изменения энтальпии и объема в стандартном состоянии при ионной ассоциации.

При известном значении парциального молярного объема электролита в воде ($V°$) для концентрационной зависимости плотности раствора можно записать следующее уравнение:

$$\rho = \frac{M_w n^\circ_w + Mm}{V^{id} + (n^\circ_w + 2m)V^E}, \quad (10)$$

где M_w, M – молярные массы воды и электролита, $V^{id} = n^\circ_w V^\circ_w + mV°$ объем идеальной смеси, V°_w – парциальный молярный объем воды, n°_w – количество вещества в килограмме воды.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Уравнения нестехиометрической модели гидратации использованы для описания концентрационных зависимостей некоторых свойств растворов солей гуанидиния.

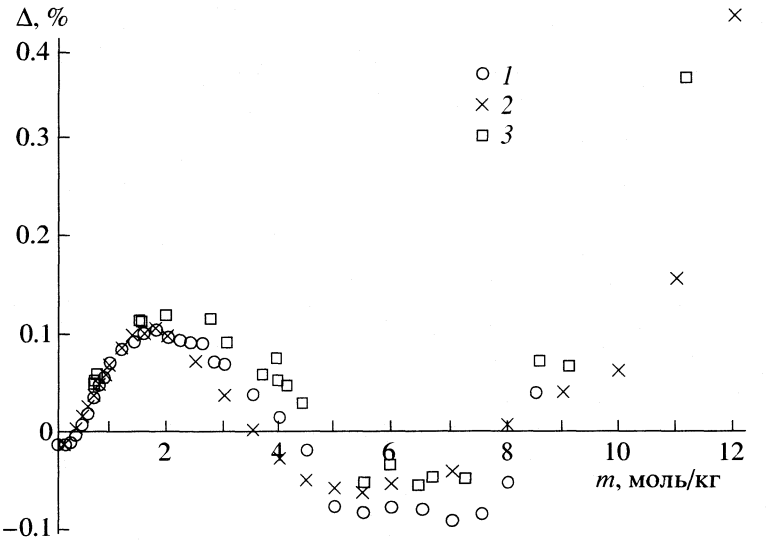
Активность воды. Параметрами уравнений модели для растворов электролитов являются числа нестехиометрической гидратации и константы ионной ассоциации. Они легко находятся по экспериментальным данным о концентрационной зависимости активности воды в растворах. Методика моделирования описана ранее [2]. Максимальная моляльная концентрация растворов солей гуанидиния (m_{max}), значения параметров модели, при которых среднеквадратичная ошибка (s) описания экспериментальных данных при 25°C [3–5] имеет минимальную величину, приведены в таблице 1.

Значения s находятся в пределах от 2 до 8×10^{-4}, что близко к погрешности экспериментального определения активности воды изопиестическим методом и свидетельствует о математической адекватности описания данных. Это подтверждается данными рисунка, на котором приведены концентрационные зависимости относительных ошибок расчета активности воды (Δ, %), полученные при описании результатов различных авторов для растворов хлорида гуанидиния при 25°C. Ошибки рассчитывались с использованием оценок параметров, выделенных в табл. 1 скобками.

Для растворов перхлората и бензоата гуанидиния получены отрицательные значения h_1, которые в рамках рассматриваемой модели не имеют физического смысла. Возможно, из-за слабой гидратации этих солей ассоциация в их растворах не ограничивается образованием ионных пар, а приводит к последующему ион-дипольному и диполь-дипольному взаимодействиям, вклад которых в неидеальность рассматриваемой моделью [2] не учитывается.

Например, сродство к протону галогенид-ионов возрастает в ряду $I^- < Br^- < Cl^-$. В этой последовательности образование внутримолекулярной водородной связи способствует росту ионной ассоциации и ослаблению сольватации анионов солей молекулами растворителя. Это приводит к своеобразному компенсационному эффекту, вследствие которого значения k и h_1 мало зависят от природы аниона соли.

Энтальпии разбавления. В литературе наиболее подробно изучены свойства растворов хлорида гуанидиния. Значения $h_1 = 0.8$ и $k = 1.4$, найденные по данным межлабораторных эксперимен-



Относительные ошибки моделирования активности воды в растворах хлорида гуанидиния при 25°C, полученные при описании результатов различных авторов: *1* – [3], *2* – [4], *3* – [5].

тов при 25°C, использованы при моделировании концентрационной зависимости энтальпии разбавления водных растворов этой соли. Методика описания концентрационной зависимости энтальпии разбавления и оценки параметров подробно изложена в [10].

Описание экспериментальных значений энтальпий разбавления [7] с использованием (6) привело к следующим оценкам параметров ΔH_a° = = −51.4 кДж/моль), ΔH_{st}° = −50.5 кДж/моль). Совпадение этих двух величин между собой и достаточная близость значения ΔH° = −40.4 кДж/моль ($\Delta H^\circ = h_1 \Delta H_{st}^\circ$ – изменение энтальпии при присоединении h_1 молекул воды к растворенному веществу), для раствора хлорида гуанидиния и с полученными ранее значениями для водных растворов таких неэлектролитов, как сахароза (−54.9 кДж/моль), глюкоза (−37.8 кДж/моль) и глицерин (−40.5 кДж/моль) [10] свидетельствует о правомерности использования модели идеального ассоциированного раствора [11] к растворам электролитов.

Стандартное отклонение описания экспериментальных значений энтальпий разбавления раствора гидрохлорида гуанидина составило 146 Дж/моль. В третьей и четвертой колонках табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные значения мольных энтальпий разбавления для этого раствора. Последние три колонки табл. 2 содержат расчетные значения избыточных энтальпии, функции Гиббса и энтропии разбавления данного раствора от концентрации m_1 до концентрации m_2. Для расчета избыточной энтропии разбавления использовали определение:

$$\Delta S^E = (\Delta H^E - \Delta G^E)/T. \qquad (11)$$

Избыточные энтальпия и функция Гиббса рассчитывали с использованием (5) и (6), умноженных на количество вещества в растворе ($n_w^\circ + 2m$).

Плотность растворов. В [7] приведены сведения о плотности растворов гидрохлорида гуанидина в интервале температур от 10 до 40°C. Для описания данных по плотности при различных температурах также необходимо знать оценки h_1 и k при соответствующих условиях. Их можно получить, если воспользоваться результатами описания данных по энтальпии разбавления раствора и уравнениями, определяющими зависимость этих параметров от температуры. В предположении о независимости ΔH_a° и ΔH_{st}° от температуры в рассматриваемом узком диапазоне эти соотношения могут быть записаны в виде:

$$h_1(T) = h_1(T^\circ)\exp\left(\frac{\Delta H_{st}^\circ}{RT^\circ}\frac{T-T^\circ}{T}\right),$$
$$k(T) = k(T^\circ)\exp\left(\frac{\Delta H_a^\circ}{RT^\circ}\frac{T-T^\circ}{T}\right). \qquad (12)$$

В данном случае примем T° = 298.15 K. Используя найденные выше значения h_1 и k, а также оценки ΔH_a° и ΔH_{st}°, рассчитали h_1 и k для других температур. Они приведены в табл. 3 вместе с результатами моделирования концентрационной зависимости плотности водных растворов гидрохлорида гуанидина.

Таблица 2. Значения некоторых избыточных функций разбавления водных растворов гидрохлорида гуанидина при 25°C

m_1	m_2	ΔH_m^{exp}	ΔH_m^{calc}	ΔH_{calc}^E	ΔG_{calc}^E	ΔS_{calc}^E, Дж/К
моль/кг		Дж/моль		кДж		
0.5001	0.3303	186	121	6.9	0.3	22
0.5001	0.2466	252	176	10.0	0.4	32
0.5001	0.1636	330	225	12.8	0.5	41
0.9994	0.6526	385	262	15.3	0.8	49
0.9994	0.4845	568	386	22.5	1.2	72
0.9994	0.3198	735	503	29.1	1.4	93
0.9995	0.6526	381	262	15.3	0.8	49
0.9995	0.4844	569	386	22.5	1.2	72
0.9995	0.3197	750	503	29.1	1.4	93
0.9995	0.6502	366	263	15.4	0.8	49
0.9995	0.4818	552	388	22.6	1.2	72
0.9995	0.3174	718	505	29.2	1.4	93
1.4997	0.9687	503	394	23.7	1.6	74
1.4997	0.7154	760	585	34.9	2.2	110
1.4997	0.4697	1007	768	45.5	2.7	144
1.9998	1.2770	635	519	32.1	2.4	100
1.9998	0.9380	955	773	47.3	3.4	147
1.9998	0.6127	1276	1018	61.6	4.1	193
2.4994	1.5781	741	635	40.4	3.4	124
2.4994	1.1531	1128	948	59.4	4.7	184
2.4994	0.7494	1540	1252	77.4	5.7	240
3.8267	2.6879	704	683	47.4	5.0	142
3.8267	2.3397	956	911	62.3	6.3	188
3.8267	1.6850	1486	1364	91.1	8.7	276
3.8267	0.7951	2298	2023	130.8	11.3	401
5.6200	3.8375	852	896	68.8	8.7	202
5.6200	3.3122	1169	1200	90.4	11.1	266
5.6200	2.3481	1821	1808	131.3	15.1	390
5.6200	1.4841	2509	2411	169.3	18.1	507
5.6200	1.0848	2884	2707	187.2	19.3	563
7.8056	5.1447	900	1080	93.9	14.1	268
7.8056	1.3803	3289	3347	250.1	30.2	738
9.1270	5.8932	1060	1154	108.1	17.8	303
9.1270	5.0063	1455	1562	141.1	22.3	398
9.1270	3.1192	2258	2591	216.5	31.1	622
9.1270	2.1264	3123	3232	259.0	35.1	751
9.1270	1.5369	3650	3647	285.1	37.1	832
10.5810	6.6810	1127	1209	122.9	22.1	338
10.5810	5.6413	1539	1646	160.2	27.5	445
10.5810	3.8459	2418	2547	229.5	36.3	648
10.5810	2.3501	3328	3462	292.1	42.7	837
10.5810	1.6919	3847	3917	321.0	45.1	925
12.2574	7.5466	1190	1241	138.8	27.4	374

Таблица 2. Окончание

m_1	m_2	ΔH_m^{exp}	ΔH_m^{calc}	ΔH_{calc}^E	ΔG_{calc}^E	ΔS_{calc}^E . Дж/К
моль/кг		Дж/моль		кДж		
12.2574	6.3302	1588	1705	180.7	34.0	492
12.2574	4.2669	2529	2673	258.1	44.4	717
12.2574	2.5831	3562	3664	327.5	51.8	925
12.2574	1.8521	4066	4158	359.4	54.6	1022
14.1890	8.4919	1256	1242	155.6	34.1	408
14.1890	7.0721	1712	1729	202.4	41.9	538
14.1890	4.7099	2664	2760	288.3	54.2	785
14.1890	2.8236	3743	3826	364.8	62.7	1013
14.1890	2.0160	4324	4360	399.7	65.9	1119
16.3043	9.4670	1275	1208	172.1	41.8	437
16.3043	7.8260	1783	1712	223.7	51.1	579
16.3043	5.1488	2807	2797	318.0	65.3	848
16.3043	3.0571	3838	3933	401.5	75.1	1095
16.3043	2.1738	4475	4504	439.3	78.7	1210
19.2042	10.7146	1345	1111	191.2	53.3	462
19.2042	8.7749	1863	1627	248.7	64.6	618
19.2042	5.6868	2897	2768	353.4	81.4	912
19.2042	3.3376	4094	3982	445.2	92.7	1182
19.2042	2.3617	4739	4597	486.6	96.7	1308

Величины стандартных отклонений описания экспериментальных значений плотности не превышают 5×10^{-4} г/см^3, что свидетельствует об адекватности описания данных эксперимента. Из общей картины выпадает описание при 17°C. Это объясняется ошибочным значением плотности раствора при концентрации вблизи 12 моль/кг. Исключение этого значения приводит к $s = 4 \times 10^{-4}$. Отметим, что для всех точек относительная ошибка описания данных по плотности растворов не превышает 0.04%.

Таблица 3. Параметры изменения объема в стандартном состоянии при ионной ассоциации и гидратации

t, °C	k	h_1	ΔV_a°	$-\Delta V_{st}^\circ$	$s \times 10^4$, г/см^3
10	4.0	2.4	1.1	2.2	4.8
17	2.4	1.4	2.0	3.4	23
25	1.4	0.8	0.9	5.0	2.5
33	0.8	0.5	0.4	7.7	2.3
40	0.5	0.3	0.6	9.5	3.9

Таким образом, уравнения модели адекватно описывают комплекс термодинамических данных (активность воды, энтальпия разбавления, плотность раствора) для растворов солей гуанидиния во всем концентрационном диапазоне и в интервале изменения температуры от 0 до 40°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

2. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т.75. № 9. С. 1610.
3. *Bonner O.D.* // J. Chem. Thermodynamics. 1976. V. 8. P. 1167.
4. *Macaskill J.B., Robinson R.A., Bates G.* // J. Chem. Eng. Data. 1977. V. 22. № 4. P. 411.
5. *Schrier M.Y., Schrier E.E.* // Ibid. 1977. V. 22. № 1. P. 73.
6. *Miyajima K., Yoshida H., Nakagaki M.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. V. 51. № 9. P. 2508.
7. *Makhatadze G.I., Fernandez J., Freire E., et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. № 1. P. 83.
8. *Bonner O.D., Jordan C.F.* // Spectrochimica Acta. 1976. V. 32A. P. 1243.
9. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1435.
10. *Рудаков А.М., Сергиевский В.В.* // Там же. 1999. Т. 73. № 11. С. 1971.
11. *Пригожин И.Р., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 291–296

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183.021:53.23+543.314

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ

© 2003 г. А. И. Булавченко, Т. Л. Попова, В. Г. Торгов

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганический химии, Новосибирск

Поступила в редакцию 26.03.2002 г.

Исследована экстракция гидрофильных поверхностно-активных веществ (ПАВ): (DDSNa, CTAB, Np-20 и Неонол АФ$_9$-10) обратномицеллярными растворами Span-80, Triton N-42 и AOT в *н*-декане. Определены поверхностная активность гидрофильных ПАВ (0-141 Дж м/кмоль), гидродинамический радиус обратных мицелл (1.5–5.4 нм) и коэффициенты распределения (0.9–2000). Показано, что адсорбция гидрофильных ПАВ на макроскопическую границу раздела фаз не является обязательным условием мицеллярной экстракции, при этом ионные ПАВ экстрагируются значительно лучше неионных. Показана возможность концентрирования и определения CTAB десолюбизацией водной псевдофазы из мицелл Triton N-42 хлороформом или потенциометрическим титрованием Br^--ионов азотнокислым серебром непосредственно в мицеллах.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят в экстракции самые разнообразные применения: повышают чувствительность и селективность многих аналитических методик [1], незначительные добавки ПАВ катализируют ряд экстракционных процессов [2]. Наряду с использованием ПАВ в качестве вспомогательных средств, в химии и технологии экстракции отмечается тенденция к созданию на их основе самостоятельных экстракционных систем. Наиболее перспективными в этом направлении представляются мицеллярные растворы [3], микроэмульсии [4], множественные эмульсии [5] и сферические мембраны везикулярного типа [6], трехфазные [7] и сверхкритические экстракционные системы [8].

Возможность использования мицеллярных растворов ПАВ для проведения многих химических процессов, в том числе экстракционных, обусловлена их уникальными свойствами: способностью к самоорганизации в агрегативно устойчивые, динамические ассоциаты нанометровых размеров с высокоразвитой поверхностью раздела фаз и значительной солюбилизирующей способностью. Солюбилизация воды в обратные мицеллы приводит к появлению в органической фазе водной псевдофазы; в результате создаются благоприятные условия для "мягкой" экстракции, не связанной с дегидратационными эффектами. Поэтому можно ожидать перехода в мицеллярную фазу в первую очередь компонентов водной фазы, способных к адсорбции на границу раздела вода–масло.

Значительное количество работ посвящено изучению мицеллярной экстракции металлов [9, 2] и белков [10]. Однако при этом практически отсутствуют исследования экстракции обратными мицеллами водорастворимых ПАВ различного типа. Подобные системы перспективны для создания новых экстракционных систем (например, для очистки сточных вод) и представляют самостоятельный научный интерес в связи с недостаточной изученностью процесса образования и свойств смешанных (импрегнированных) мицелл.

В данной работе исследуется экстрагирующая способность маслорастворимых ПАВ (AOT, Triton N-42 и Span-80) в зависимости от параметров (размера, заряда) образующихся обратных мицелл, а также от структуры и поверхностной активности извлекаемых водорастворимых ПАВ с различными функциональными группами (DDSNa, Np-20, Неонол АФ$_9$-10 и CTAB).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вещества. В качестве мицеллярных фаз использовали 5 мас. % раствор сорбитанмоноолеата – Span-80 (Ferak), 10 мас. % оксиэтилированный нонилфенол со степенью оксиэтилирования 4 –Triton N-42 (Sigma) и 10 мас.% раствор бис(2-этилгексил) сульфосукцината натрия – AOT (Sigma). Гидрофильными ПАВ служили неионные: изононилфенол со степенью оксиэтилирования 10 – Неонол АФ$_9$-10 (Диагностикум, Белгород) и нонилфенол со степенью оксиэтилирования 20 – Np-20 (Serva); катионные: цетилтриметиламмоний бромид – CTAB (Merck) и додецилсульфат натрия – DDSNa (Merck). Для приготовления растворов использовали *н*-декан ("ч.") и дистиллированную воду; фоновым электролитом служил 1 моль/л NaCl ("о. с. ч.").

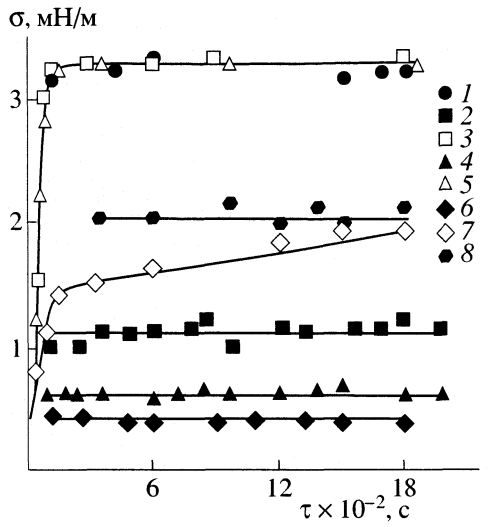


Рис. 1. Кинетические зависимости межфазного натяжения. Исходные концентрации гидрофильных ПАВ: 10^{-4} моль/л CTAB (*2*, *3*), 10^{-4} моль/л DDSNa (*4*, *5*), 5×10^{-4} моль/л Np-20 (*6*, *7*), 1.2×10^{-4} моль/л Np-20 (*8*). Фоновый электролит 1 моль/л NaCl (*1*). Органическая фаза – 5 мас.% Span-80 в *н*-декане. Символы заштрихованы для систем, находящихся в адсорбционном равновесии.

Методика эксперимента. Исходная концентрация гидрофильных ПАВ в водных растворах была меньше критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Равновесную концентрацию оксиэтилированных ПАВ в водной фазе после экстракции определяли по поглощению в УФ-области при $\lambda = 224$ нм [11], концентрацию CTAB и DDSNa находили экстракционно-фотометрическим методом с использованием бромфенолового синего ($\lambda = 416$ нм) [12] и метиленового синего ($\lambda = 650$ нм) [13] соответственно. Спектры снимали спектрофотометром Specord M40 (Carl Zeiss Jena, Германия).

Экстракцию проводили при мягком перемешивании в течение 40 мин при соотношении водной и органической фаз (в/м) равном 5 : 1; во всех случаях непрерывной фазой был водный раствор. Перед использованием органическую фазу контактировали в течение двух часов с раствором фонового электролита.

Адсорбционные параметры находили из изотерм межфазного натяжения, которое определяли взвешиванием платиновой рамки с углеводородной пленкой, помещенной на границу раздела фаз [14], а также методом вращающейся капли с помощью тензиометра Site 04 (Kruss, Германия). Изотермы межфазного натяжения получены для систем, находящихся в "адсорбционном" равновесии, водную и органическую фазы при этом не перемешивали. Межфазное натяжение для всех систем практически постоянно в течение часа после образования границы раздела фаз. Также исследована кинетика достижения фазового равновесия; в этом случае межфазное натяжение измеряли в процессе экстракции после периодического отключения мешалки. Натяжение увеличивалось со временем перемешивания с выходом на постоянное значение (рис.1). Отметим, что в случае ионных ПАВ равновесие устанавливается намного быстрее. Показано, что межфазное натяжение, измеренное в условиях адсорбционного равновесия, совпадает с равновесным при одинаковых концентрациях ПАВ в водной фазе. Поверхностную активность гидрофильных ПАВ рассчитывали как производную межфазного натяжения по концентрации при экстраполяции последней к нулевому значению. Погрешность определения составила 10%.

Гидродинамический радиус мицелл определяли методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС)[1]. Источником лазерного излучения служил He–Ne лазер ЛГ-69 мощностью 13 мВт и длиной волны 630 нм. Накопление и обработку импульсов осуществляли 60-ти канальным цифровым коррелятором, сопряженным с мини ЭВМ. Программное обеспечение основано на решении обратной задачи корреляционной спектроскопии методом регуляризации Тихонова [15, 16]. Эффективные гидродинамические радиусы мицелл рассчитывали из коэффициентов диффузии по уравнению Стокса–Энштейна для сферических частиц одинакового размера. Для расчетов использовали значения показателя преломления и вязкости чистых растворителей, которые определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23 и капиллярного вискозиметра. Основная часть измерений гидродинамического радиуса проведена на угле 30° и временах выборки 20 или 40 мкс, время накопления импульсов составляло несколько минут. Для всех исследованных систем угловой зависимости гидродинамического радиуса в диапазоне от 15 до 90 град обнаружено не было. Для каждой системы гидродинамический радиус определялся как среднее из 10 измерений. При этом обрабатывались только автокорреляционные функции, удовлетворяющие критериям, приведенным в [17]. Погрешность измерения составила 10 %.

Органические растворители и воду, использующиеся при определении гидродинамического радиуса, очищали многократной перегонкой в обеспыленной установке. Приготовленные неводные растворы фильтровали в закрытой системе через обеспыленный стеклянный фильтр с диаметром пор 5.1 мкм. Водные растворы фильтровали через мембранный фильтр с порами 0.12 мкм. Измерения (и все процедуры) проводили в термостатированных ячейках при температуре 298 ± 0.1 K.

[1] Спектрометр ФКС был разработан и изготовлен С.И. Еременко (Институт кинетики и горения СО РАН).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поверхностная активность гидрофильных ПАВ. Изотермы межфазного натяжения для Span-80 приведены на рис.2. Результаты расчета поверхностной активности g_w (индекс w указывает, что адсорбция идет из водной фазы [18]) приведены в табл.1. Отметим, что изотермы межфазного натяжения, используемые для расчета, получены для систем, находящихся в адсорбционном равновесии.

Как следует из приведенных данных, практически все исследованные гидрофильные ПАВ проявляют способность к адсорбции из водной фазы на поверхность раздела в/м в присутствии гидрофобных ПАВ. Исключение составляет только СТАВ при адсорбции на поверхность, занятую АОТ. Чем ниже межфазное натяжение исходных растворов маслорастворимого ПАВ, тем меньшую способность к адсорбции проявляют гидрофильные ПАВ.

Полученные результаты представляют интерес для экстракции, так как стадия адсорбции на макроскопическую границу раздела фаз предваряет, по мнению ряда исследователей [19], стадию перехода извлекаемого компонента в обратные мицеллы (так называемый "bud" механизм).

Далее рассмотрим свойства принимающей фазы.

Свойства обратномицеллярных растворов. Концентрация всех использующихся гидрофобных ПАВ намного превышает их ККМ в *н*-декане. Ряд свойств мицеллярных растворов приведен в табл. 2. Для Triton N-42 и АОТ контакт с исчерпываемой фазой в отсутствие гидрофильных ПАВ приводит к увеличению исходного гидродинамического радиуса мицелл. Это обусловлено тем, что их исходные "сухие" мицеллы имеют сферическую форму с радиусом, близким к длине молекулы ПАВ. В случае со Span-80 исходные мицеллы имеют, вероятно, вытянутую форму и солюбилизация водного раствора в мицеллы приводит к уменьшению гидродинамического радиуса (r_h). Уменьшение r_h свидетельствует, на наш взгляд, о том, что солюбилизация воды приводит к образованию и росту ядра мицеллы, уменьшению ее "вытянутости" и, соответственно, к падению гидродинамического радиуса [20]. Исходные растворы Span-80 кинетически неустойчивы, так как гидродинамический радиус увеличивается во времени (рис.3). Длительная выдержка приводит к их заметному помутнению. Растворы после контакта с водной фазой намного более устойчивы.

Солюбилизационная емкость мицеллярных растворов составляет 3–6 об.% (табл.2). Концентрация фонового электролита (NaCl) в мицеллах примерно на 25% ниже концентрации в исчерпываемой фазе [21]. Несмотря на то, что концентрация фонового электролита в мицеллах несколько понижена, "свободной" воды в мицеллах намного

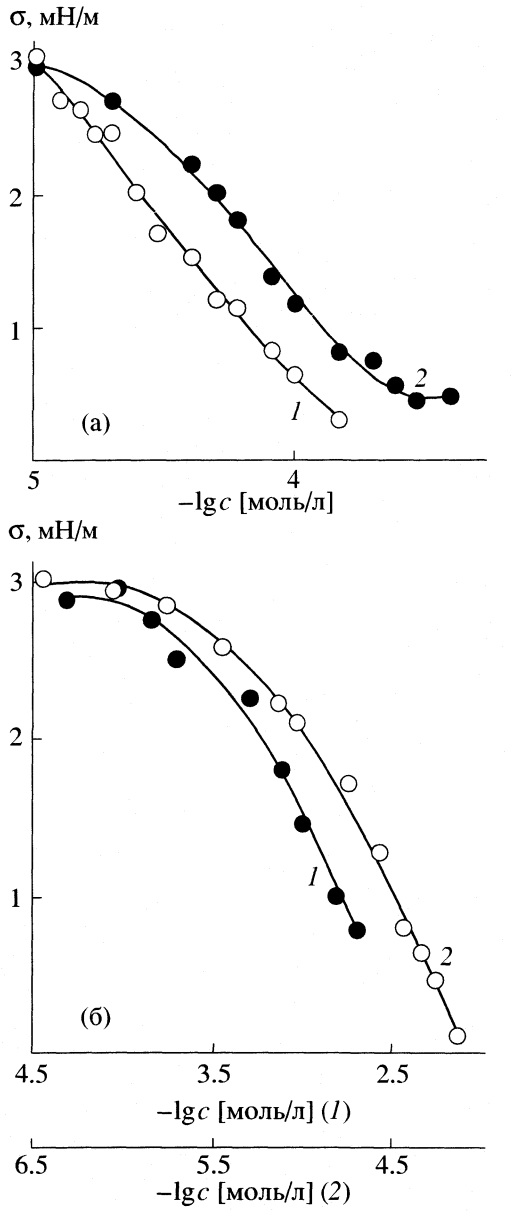


Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения: а – в водной фазе Неонол АФ$_9$-10 (*1*) и Np-20 (*2*); б - DDSNa (*1*) и СТАВ (*2*). Органическая фаза – 5 мас.% Span-80 в *н*-декане.

меньше, чем в равновесной водной фазе. Это связано с гидратацией полярных частей молекул ПАВ, концентрация которых может достигать в мицелле десятков молей в литре [22]. В результате условия гидратации гидрофильных ПАВ в обратных мицеллах могут отличаться от соответствующих в водной фазе. По величинам S_0 (площадь на молекулу) проведена оценка суммарной площади поверхности, создаваемой мицеллами; ее среднее значение составляет ~ 10^5 м^2/л.

Таким образом, высокая поверхностная активность гидрофильных ПАВ, развитая поверхность

Таблица 1. Экстрагируемость (D) и поверхностная активность (g_w, Дж м/кмоль) гидрофильных ПАВ

Гидрофильные ПАВ	Гидрофобные ПАВ					
	Span-80		Triton N-42		AOT	
	g_w	D	g_w	D	g_w	D
Неонол $АФ_9$-10	1.6	330	–	21	–	–
Np-20	141	17	0.9	0.9	2.5	30
DDSNa	51	650	0.8	1700	2	–
CTAB	23	>2000	3	>2000	0	>2000

и наличие в мицеллах воды способствуют протеканию экстракции гидрофильных ПАВ по адсорбционному механизму.

Экстракция чистым растворителем и мицеллярными системами. Зависимости коэффициента распределения от исходной концентрации гидрофильного ПАВ в исчерпываемой фазе приведены на рис. 4. Из них следует, что ионные ПАВ *н*-деканом, который является неполярным, слабосольватирующим растворителем, практически не извлекаются ($D < 10^{-3}$). Извлечение оксиэтилированных ПАВ чистым *н*-деканом говорит о возможности их нахождения не только в мицеллах, но и в объеме органической фазы.

Появление в органической фазе обратных мицелл приводит к резкому увеличению экстрагируемости гидрофильных ПАВ. При этом коэффициент распределения не зависит от их концентрации, а ионные ПАВ начинают экстрагироваться лучше неионных. Практически для всех систем (кроме CTAB–AOT) в процессе экстракции происходит увеличение межфазного натяжения (рис. 1). Адсорбция гидрофильных ПАВ на макроскопическую поверхность раздела фаз приводит к практически мгновенному падению межфазного натяжения относительно натяжения, определенного при контакте с 1 моль/л NaCl в отсутствии гидрофильных ПАВ. В процессе перемешивания гидрофильные ПАВ переходят с видимой границы раздела фаз в мицеллы. В результате адсорбция уменьшается и межфазное натяжение возрастает до исходного (при высоких коэффициентах распределения). Такое поведение свидетельствует о том, что стадии экстракции предшествует адсорбция гидрофильного ПАВ на макроскопическую границу раздела фаз.

Таблица 2. Свойства мицеллярных растворов

ПАВ	r_h	r_h'	V	S_0
Triton N-42	2.8	5.0	3.2 [20]	0.52 [20]
Span-80	5.4	3.4	–	–
AOT	1.5	4.2	6.3 [24]	0.68 [23]

Обозначения: r_h и r_h' – гидродинамический радиус мицелл исходный и после контакта соответственно, нм; V – солюбилизационная емкость, об. %; S_0 – площадь на молекулу, $нм^2$.

В системе CTAB–AOT извлечение происходит при неизменном межфазном натяжении, что обусловлено, возможно, "прямым" переходом CTAB из исчерпываемой фазы в мицеллы в момент их образования на плоской поверхности раздела. Ее искривление приводит к формированию нанополости, соединенной с водной фазой узким каналом [19], по которому извлекаемое вещество переходит в мицеллы. Схлопывание канала приводит к отрыву мицеллы от поверхности раздела объемных фаз и последующей диффузии в объем органической фазы, где осуществляется обмен компонентами полярной полости с другими мицеллами.

Таким образом, адсорбция гидрофильного ПАВ на макроскопическую границу фаз не является обязательным условием их хорошей экстрагируемости. Об этом свидетельствуют и итоговые результаты по экстрагируемости гидрофильных ПАВ мицеллярными растворами Span-80, Triton N-42 и AOT, приведенные в табл. 1 вместе с адсорбционными характеристиками. Из них следует, что между этими параметрами не существует простой и однозначной связи. Так, например, высокая поверхностная активность Np-20 (в случае Span-80) сочетается с низкой экстрагируемостью. Этот результат, возможно, связан с размером молекулы Np-20, наибольшим из исследованных гидрофильных ПАВ. Длина полярной группы Np-20 в зигзагообразной и извилистой конформациях составляет ~7.7 и 4.4 нм соответственно [25]. Согласно проведенным измерениям, гидродинамический радиус обратных мицелл исследованных маслорастворимых ПАВ после контакта с 1 моль/л раствором NaCl находится в пределах от 3.4 нм (для Span-80) до 5.0 (для Triton N-42). Следовательно, при солюбилизации Np-20 обратными мицеллами неизбежны стерические ограничения, так как размер полярной нанополости меньше гидродинамического радиуса на 1–2 нм. Следует отметить, что стерическому фактору отводится решающая роль при извлечении обрат-

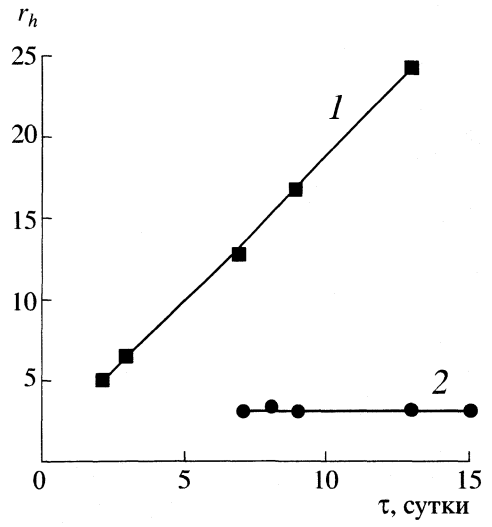


Рис. 3. Зависимости от времени гидродинамического радиуса мицелл Span-80: *1* – "сухие" мицеллы; *2* – мицеллы после контакта с 1 моль/л раствором NaCl.

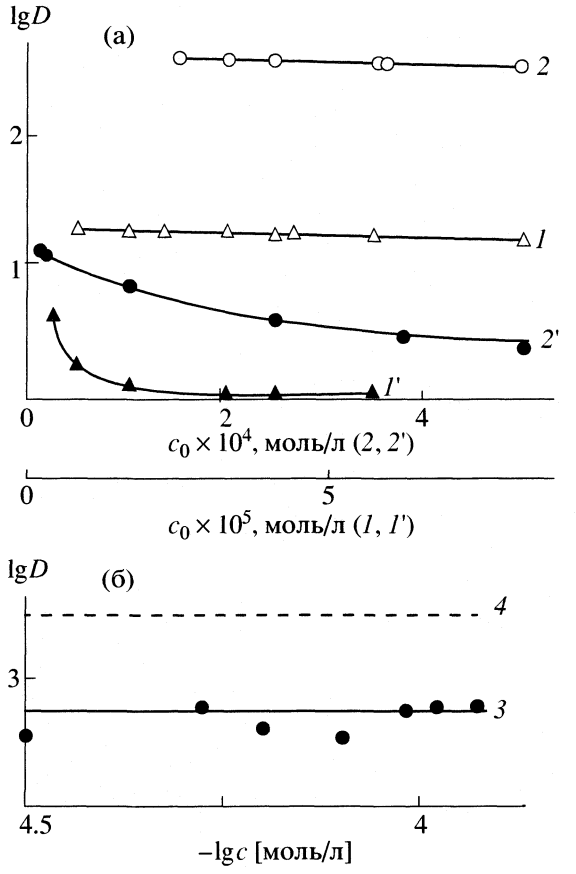


Рис. 4. Зависимости коэффициента распределения от исходной концентрации неионных ПАВ: а – Np-20 (*1*, *1'*), Неонол АФ$_9$-10 (*2*, *2'*); б – DDSNa (*3*), CTAB – (*4*), экстракция *н*-деканом (*1'*, *2'*); *1–4* – экстракция мицеллярным раствором Span-80 в *н*-декане.

ными мицеллами АОТ различных биоорганических молекул [10].

В целом можно сделать вывод о том, что мицеллярные растворы маслорастворимых ПАВ являются перспективными системами для извлечения и концентрирования гидрофильных ПАВ. Высокие коэффициенты распределения в случае гидрофильных ионных ПАВ позволяют значительно уменьшить объем органической фазы на стадии экстракции и повысить таким образом эффективность концентрирования.

Определение гидрофильных ПАВ. При мицеллярном концентрировании веществ извлеченный компонент сконцентрирован в малом объеме мицеллярной псевдофазы (табл. 2). В результате возникает как бы дополнительное "внутреннее" концентрирование. Его реализация для анализа возможна по двум независимым сценариям. В соответствии с первым, мицеллярная структура разрушается добавлением к органической фазе более полярного растворителя, или нагреванием [26]. В результате происходит десолюбилизация водного раствора с выделением водной фазы малого объема с анализируемым компонентом. Применение такого подхода приводит к значительному концентрированию галогенидных комплексов металлов из разбавленных растворов (коэффициент концентрирования $PtCl_6^{2-}$ достигает ~1.5 × × 10^3 [27]). Однако из всех исследованных гидрофильных ПАВ сконцентрировать удалось только CTAB из мицеллярных растворов Triton N-42. Десолюбилизация CTAB достигается добавлением к одному объему мицеллярного раствора десяти объемов смеси хлороформ–*н*-гексан (1 : 8). Коэффициент концентрирования составляет ~60 при экстракции из 1 моль/л раствора NaCl и ~120 при извлечении из 2 моль/л NaCl. Степень извлечения из органической фазы при этом не превышает 50%. Столь незначительные результаты (по сравнению с мицеллярным концентрированием металлов) обусловлены, по-видимому, более сильной сольватацией гидрофильных ПАВ хлороформом.

Более перспективным для анализа представляется второй вариант, в соответствии с которым концентрация вещества определяется непосредственно в мицеллах [27]. В [28] показано, что потенциометрическое титрование дает возможность определения концентрации ионов непосредственно в мицеллярной псевдофазе. Для исследования возможности определения концентрации гидрофильных ПАВ после их предварительного концентрирования в мицеллы проведена поисковая работа по извлечению и определению CTAB мицеллярным раствором АОТ. Исходная концентрация CTAB в бидистиллированной воде составила 10^{-4} моль/л, соотношение фаз в/м на стадии экстракции 5 : 1. Концентрация CTAB в мицеллах АОТ определялась потенциометрическим титро-

ванием Br^--ионов мицеллярным раствором $AgNO_3$ (2 об.% солюбилизированной водной псевдофазы с концентрацией 0.1 моль/л) с хлоридсеребряным электродом. После извлечения CTAB из водной фазы, его концентрация в пересчете на объем органической фазы составила 4.76×10^{-4} моль/л (стандартное отклонение при трех параллельных определениях 0.66×10^{-4}). Заметим, что "прямое" определение CTAB в водных растворах с концентрацией 10^{-4} моль/л потенциометрическим титрованием Br^--ионов в соответствии с методикой, описанной в [13], невозможно вследствие отсутствия скачка потенциала.

Таким образом, показана возможность эффективного предварительного мицеллярного концентрирования гидрофильных ПАВ. Определена поверхностная активность ПАВ при адсорбции из водных растворов и проведено сопоставление адсорбируемости с результатами извлечения. Мицеллярное концентрирование перспективно для развития гибридных методов анализа, включающих на первой стадии предварительное концентрирование с последующим определением гидрофильных ПАВ непосредственно в мицеллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 99-03-32720 и 02-03-3249).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М.: Наука, 1991.
2. *Тарасов В.В., Ягодин Г.А., Пичугин А.А.* Кинетика экстракции неорганических веществ. М.: ВИНИТИ, 1984.
3. *Osseo-Asare K., Zheng Y.* // Colloids and Surfaces. 1991. V. 53. № 3–4. P. 339.
4. *Paatero E., Sjoblom J., Datta S.K.* // J. Colloid Iterface Sci. 1990. V. 138. № 2. P. 388.
5. *Li N.N.* Desalination process. Pat. 3454489 USA. 1969.
6. *Булавченко А.И., Торгов В.Г.* //Коллоид. журн. 1993. Т.55. № 1. С.26.
7. *Kofanov U.I., Nevinnaya L.U.* // Proc. of ISECOS'92. Voronezh: Technological Institute, 1992. V. 1. P. 239.
8. *Smith R.D., Fulton J.L., Iones H.R.* // Separ. Sci. Technol. 1988. V.23. № 12–13. P. 2015.
9. *Fletcher P.D.*// J. Chem. Soc. Farad. Trans. Pt.1. 1986. V. 82. № 9. P. 2651.
10. *Golken K.E., Hatton T.A.* // Sep. Sci. Technol. 1987. V. 22. № 2–3. P. 831.
11. *Закупра В.А.* Анализ поверхностно-активных веществ. Киев: Техніка, 1972. 188 с.
12. *Llenado R.A., Neubecker T.A.* // Analyt. Chem. 1983. V. 55. № 5. P. 93.
13. *Лейте В.* Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М.: Химия, 1975. 199 с.
14. *Кругляков П.М., Ровин Ю.Г.* Физико-химия черных углеводородных пленок. М.: Наука, 1978. 183 с.
15. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 285 с.
16. *Башурова В.С., Калеха М.А., Пусеп А.Ю., Федоренко С.Г.* // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 10.
17. *Phillies G.D.J.*// Analyt. Chem. 1990. V. 62. № 20. P. 1049.
18. *Булушев Б.В., Агеев А.А., Волков В.А.и др.* // Сб. научн. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. С. 460 .
19. *Plucinski P., Nitsch W.*// J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 35. P. 8983.
20. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 2. С. 173.
21. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // Там же. 1996. Т. 58. № 2. С. 163.
22. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T. Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. № 20. P. 4821.
23. *Bisae S., Bhattacharga P.K., Moulik S.P.* // Ibid. 1990. V. 94. № 35. P. 350.
24. *Fletcher P.D.I.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. P.2651.
25. *Шенфельд Н.* Неионогенные моющие средства. М.: Химия, 1965.
26. *Bulavchenco A.I., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // Sep. Sci. Technol. 1995. V. 30. № 2. P. 239.
27. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T. Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // Analyst. 1997. V. 122. P. 227.
28. *Bulavchenko A.I., Batishcheva E.K., Podlipskaya T. Yu., Torgov V.G.* // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 366. P. 59.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 297–302

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1

ОТКЛОНЕНИЕ РЕАКЦИОННОГО ПОТОКА ОТ СЕДЛОВОЙ ТОЧКИ В ПРОЦЕССАХ БЫСТРОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА

© 2003 г. А. И. Иванов, А. А. Майгуров

Волгоградский государственный университет

E-mail: physic@vlink.ru

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.

Исследовано отклонение центра тяжести реакционного потока от седловой точки в случае необратимой реакции для двухмодового дебаевского растворителя. Показано, что отклонение обусловлено нарушением равновесия в колебательной подсистеме самой реакцией и может быть весьма существенным.

В реакциях переноса электрона определяющую роль играет взаимодействие переносимого заряда со средой. Как следствие флуктуации среды изменяют случайным образом энергии реагентов и продуктов. Электронный перенос возможен только в те моменты времени, когда электронные энергии начального и конечного состояний близки друг к другу [1, 2]. Эти общие представления приводят к конкретным моделям реакций электронного переноса. В одной из наиболее широко используемых так называемой стохастической модели, динамика системы аппроксимируется случайными блужданиями по начальному и конечному термам и реакции соответствует переход с терма на терм в узкой окрестности точки их пересечения [3–9]. Если реакция необратима, то задача еще более упрощается и может быть сведена к проблеме блуждания по одному терму, на котором область пересечения термов заменяется стоком.

Столь простая модель может быть применена только для реакций внешнесферного переноса электрона в дебаевских растворителях, характеризующихся одним временем диэлектрической релаксации. Релаксация реальных растворителей более сложна. Такие растворители как вода и легкие спирты характеризуются двумя или тремя значительно различающимися временами релаксации [10, 11]. Реакции внешнесферного переноса электрона в таких средах также могут быть описаны в рамках стохастического подхода. При этом каждому времени релаксации сопоставляется дебаевская мода, которая может рассматриваться как независимая координата реакции.

Теория элементарного химического акта, включающая несколько координат реакции, интенсивно развивается на протяжении последних двух десятилетий. Многие аспекты этой проблемы уже глубоко изучены, а результаты исследований подробно изложены в монографиях и обзорах [12–15].

В случае двух и более координат реакции возникает задача со стоком, локализованном на линии или поверхности. Если состояние колебательной подсистемы близко к равновесному, то максимум реакционного потока проходит через перевальную точку. Это предположение лежит в основе теории переходного состояния [16], которая до сих пор находит широкое применение. Однако быстрая реакция, стартовавшая из состояния термодинамического равновесия в колебательной подсистеме, нарушает его. Нарушение же равновесия в колебательной подсистеме может приводить к отклонению максимума реакционного потока от седловой точки. Такое отклонение и его влияние на динамику химического превращения неоднократно обсуждались [12, 13, 17–19], тем не менее, до сих пор остается открытым вопрос, о количественных характеристиках этого отклонения.

Цель данной работы – выяснить, насколько велико отклонение максимума реакционного потока от седловой точки, от каких параметров оно зависит и как это отклонение влияет на динамику реакции.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим процесс переноса электрона с донора на акцептор в рамках стохастического подхода [3–8, 15]. Ограничимся только необратимыми реакциями. Обобщение на необратимые реакции принципиальных трудностей не вызывает, хотя и существенно усложняет задачу. В случае одномодового дебаевского растворителя эта задача имеет точное решение [20]. Будем рассматривать среду, динамические свойства которой могут быть описаны двумя дебаевскими модами.

Эволюционное уравнение для плотности вероятности $P(x_1, x_2, t)$ имеет вид [21]:

$$\partial P(x_1, x_2, t)/\partial t = (D_1\hat{L}_1 + D_2\hat{L}_2 - k\delta(x_1 + x_2 - x^*)) \times P(x_1, x_2, t),$$

$$\hat{L}_i = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial}{\partial x_i} + \beta\frac{\partial U(x_1, x_2)}{\partial x_i}\right), \quad (1)$$

$$\beta U(x_1, x_2) = \frac{x_1^2}{2\langle x_1^2\rangle} + \frac{x_2^2}{2\langle x_2^2\rangle},$$

где x_1, x_2 – координаты реакции, τ_i – время релаксации i-й координаты, $D_i = \langle x_i^2\rangle/\tau_i$ – коэффициент диффузии i-й координаты, $\beta = 1/k_BT$, T – температура, k_B – постоянная Больцмана, k – интенсивность реакционного стока. Величина дисперсии $\langle x_i^2\rangle$ связана со стандартными параметрами теории электронного переноса соотношением $\langle x_i^2\rangle = 2E_{ri}k_BT$, E_{ri} – энергия реорганизации вдоль i-й координаты; $U(x_1, x_2)$ – поверхность энергии Гиббса в состоянии реагентов. Считая, что в момент времени $t = 0$ колебательная подсистема находится в состоянии термодинамического равновесия, запишем начальное условие для уравнения (1):

$$P(x_1, x_2, t)|_{t=0} = P_{eq}(x_1, x_2) = [4\pi^2\langle x_1^2\rangle\langle x_2^2\rangle]^{-1/2}\exp\left(-\frac{x_1^2}{2\langle x_1^2\rangle} - \frac{x_2^2}{2\langle x_2^2\rangle}\right). \quad (2)$$

Уравнение (1) описывает случайные блуждания изображающих точек по поверхности терма $U(x_1, x_2)$. На этой поверхности имеется линия стока, заданная уравнением $x_1 + x_2 = x^*$, пересекая которую, система может перейти в состояние продуктов. Сечение поверхности энергии Гиббса вдоль линии стока имеет форму параболы. Положение минимума на этой параболе соответствует седловой точке, а его энергия представляет собой энергию активации. Исходя из чисто энергетических соображений, естественно предполагать, что реакция будет происходить в окрестности седловой точки, ширина которой определяется температурой. Для проведения расчетов удобно перейти к новым ортогональным координатам ξ и η таким образом, чтобы ось координаты ξ проходила через седловую точку и была перпендикулярна линии стока. Для этого выполним масштабное преобразование $x_1' = x_1(\langle x_2^2\rangle/\langle x_1^2\rangle)^{1/2}$ и поворот координат

$$\xi = x_1'\cos\alpha + x_2\sin\alpha,$$
$$\eta = -x_1'\sin\alpha + x_2\cos\alpha,$$

где $\mathrm{tg}\,\alpha = (\langle x_2^2\rangle/\langle x_1^2\rangle)^{1/2}$. В новых координатах к реакции может приводить только движение вдоль координаты ξ. Уравнение (1) в координатах ξ и η принимает вид:

$$\partial P(\xi, \eta, t)/\partial t = (D_\xi\hat{L}_\xi + D_\eta\hat{L}_\eta + D_{\xi\eta}\hat{L}_{\xi\eta} - k_\xi\delta(\xi - \xi^*))P(\xi, \eta, t),$$

$$\hat{L}_\xi = \frac{\partial}{\partial\xi}\left(\frac{\partial}{\partial\xi} + \beta\frac{\partial U(\xi, \eta)}{\partial\xi}\right),$$

$$\hat{L}_\eta = \frac{\partial}{\partial\eta}\left(\frac{\partial}{\partial\eta} + \beta\frac{\partial U(\xi, \eta)}{\partial\eta}\right),$$

$$\hat{L}_{\xi\eta} = \frac{\partial^2}{\partial\xi\partial\eta} + \frac{1}{2}\beta\left(\frac{\partial U(\xi, \eta)}{\partial\xi}\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\partial U(\xi, \eta)}{\partial\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\right),$$

$$\beta U(\xi, \eta) = \frac{\xi^2}{2\langle\xi^2\rangle} + \frac{\eta^2}{2\langle\eta^2\rangle}, \quad \langle\xi^2\rangle = \langle\eta^2\rangle = \langle y^2\rangle, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\tau_\xi} = \left(\frac{\cos^2\alpha}{\tau_x} + \frac{\sin^2\alpha}{\tau_y}\right), \quad \frac{1}{\tau_\eta} = \left(\frac{\sin^2\alpha}{\tau_x} + \frac{\cos^2\alpha}{\tau_y}\right),$$

$$\frac{1}{\tau_{\xi\eta}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_y} - \frac{1}{\tau_x}\right)\sin 2\alpha,$$

$$(D_\xi = \langle\xi^2\rangle/\tau_\xi), \quad D_\eta = \langle\eta^2\rangle/\tau_\eta,$$

$$D_{\xi\eta} = (\langle\xi^2\rangle + \langle\eta^2\rangle)/\tau_{\xi\eta},$$

$$k_\xi = k|\sin\alpha|, \quad \xi^* = x^*\sin\alpha.$$

Начальное условие (2) в новых координатах:

$$P(\xi, \eta, t)|_{t=0} = P_{eq}(\xi, \eta) = P_{eq}^{\xi}(\xi)P_{eq}^{\eta}(\eta),$$

$$P_{eq}^{\xi}(\xi) = [2\pi\langle\xi^2\rangle]^{-1/2}\exp(-\xi^2/2\langle\xi^2\rangle), \quad (4)$$

$$P_{eq}^{\eta}(\eta) = [2\pi\langle\eta^2\rangle]^{-1/2}\exp(-\eta^2/2\langle\eta^2\rangle).$$

Из уравнения (3) следует, что при $\tau_1 = \tau_2$, величина $D_{\xi\eta}$ обращается в нуль, переменные ξ и η разделяются, и задача может быть редуцирована к одномерной.

Попытаемся свести двумерное уравнение (3) к одномерному в общем случае. Для этого интегрируем его по координате η в пределах от $-\infty$ до ∞

$$\frac{\partial P(\xi, t)}{\partial\xi} = \left(D_\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{1}{k_BT}\frac{\partial U(\xi)}{\partial\xi}\right) + \frac{\partial}{\partial\xi}f(\xi, t) - k_\xi\delta(\xi - \xi^*)\right)P(\xi, t), \quad (5)$$

где

$$P(\xi, t) = \int_{-\infty}^{\infty} P(\xi, \eta, t)d\eta,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \eta P(\xi, \eta, t)d\eta = f(\xi, t)P(\xi, t).$$

Функция $f(\xi, t)$ имеет смысл среднего значения η, и только, когда эта величина обращается в нуль, уравнение (3) сводится к одномерному. Однако, когда времена релаксации различаются, недиагональный элемент диффузионной матрицы $D_{\xi\eta}$ отличен от нуля, оператор $\hat{L}_{\xi\eta}$ нарушает четность функции $P(\xi, \eta, t)$ по η, и, следовательно, функция $f(\xi, t)$ отлична от нуля. Так как функция $f(\xi, t)$ в уравнении (5) неизвестна, то задача (1) не сводится к одномерной. Отметим также, что в случае равновесного распределения функция $f(\xi, t) = 0$, поэтому ее величина служит также мерой отклонения системы от состояния термодинамического равновесия.

Поскольку при $D_{\xi\eta} = 0$ задача сводится к одномерной, имеющей точное аналитическое решение, то можно построить эффективную теорию возмущений по величине параметра $D_{\xi\eta}$. Для этого плотность вероятности $P(\xi, \eta, t)$ представим в виде ряда

$$P(\xi, \eta, t) = P^{(0)}(\xi, \eta, t) + D_{\xi\eta}P^{(1)}(\xi, \eta, t) + D_{\xi\eta}^2P^{(2)}(\xi, \eta, t) + \ldots. \quad (6)$$

Функции $P^{(i)}(\xi, \eta, t)$ удовлетворяют уравнениям

$$\partial P^{(0)}/\partial t = (D_\xi\hat{L}_\xi + D_\eta\hat{L}_\eta - k_\xi\delta(\xi - \xi^*))P^{(0)}, \quad (7)$$

$$\partial P^{(i)}/\partial t = (D_\xi\hat{L}_\xi + D_\eta\hat{L}_\eta - k_\xi\delta(\xi - \xi^*))P^{(i)} + \hat{L}_{\xi\eta}P^{(i-1)}, \quad i > 0 \quad (8)$$

с начальными условиями

$$P^{(0)}(\xi, \eta, t)|_{t=0} = p_{eq}(\xi, \eta), \quad (9)$$

$$P^{(i)}(\xi, \eta, t)|_{t=0} = 0, \quad i > 0. \quad (10)$$

Таким образом, двумерная задача (3) сводится к цепочке дифференциальных зацепляющихся уравнений, функции Грина которых известны.

Нулевой порядок теории возмущений

Для решения уравнения (7) применим метод функций Грина. Поскольку оператор, стоящий в правой части уравнения (7) не смешивает переменные ξ и η, то они разделяются, и для функции Грина имеем

$$G^r(\xi, \eta, t|\xi_0, \eta_0) = G^r_\xi(\xi, t|\xi_0)G^r_\eta(\eta, t|\eta_0), \quad (11)$$

здесь и далее индекс "r" означает функцию Грина в присутствии реакционного стока, а индекс "0" – функцию Грина задачи без стока. Функцию $G^r_\xi(\xi, t|\xi_0)$ находим, приводя уравнение (7) к уравнению Дайсона и применяя к последнему преобразование Лапласа [9, 22]:

$$\hat{G}^r_\xi(\xi, p|\xi_0) = \hat{G}^0_\xi(\xi, p|\xi_0) - \frac{k_\xi\hat{G}^0_\xi(\xi, p|\xi^*)\hat{G}^0_\xi(\xi^*, p|\xi_0)}{1 + k_\xi\hat{G}^0_\xi(\xi^*, p|\xi^*)}, \quad (12)$$

где образ Лапласа и оригинал $f(t)$ связаны соотношением

$$\hat{F}(p) = \int_0^\infty f(t)\exp(-pt)dt.$$

Функция Грина без реакционного стока хорошо известна:

$$G^0_\xi(\xi, t|\xi_0) = [2\pi\langle\xi^2\rangle(1 - \Delta_\xi^2)]^{-1/2} \times \exp\left(-\frac{(\xi - \xi_0\Delta_\xi)^2}{2\langle\xi^2\rangle(1 - \Delta_\xi^2)}\right), \quad \Delta_\xi(t) = \exp(-t/\tau_\xi).$$

Для $G^r_\eta(\eta, t|\eta_0)$ имеем

$$G^r_\eta(\eta, t|\eta_0) = G^v_\eta(\eta, t|\eta_0) = [2\pi\langle\eta^2\rangle(1 - \Delta_\eta^2)]^{-1/2}\exp\left(-\frac{(\eta - \eta_0\Delta_\eta)^2}{2\langle\eta^2\rangle(1 - \Delta_\eta^2)}\right), \quad (13)$$

$$\Delta_\eta(t) = \exp(-t/\tau_\eta).$$

Решение уравнения (7) с начальным условием (9) может быть представлено в виде

$$P^{(0)}(\xi, \eta, t) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 d\eta_0 \times G^r(\xi, \eta, t|\xi_0, \eta_0)p_{eq}(\xi_0, \eta_0). \quad (14)$$

После несложных преобразований получаем:

$$\hat{P}_0(\xi, \eta, p) = \frac{p_{eq}(\xi, \eta)}{p} - \frac{p_{eq}(\xi^*, \eta)}{p}\frac{k_\xi\hat{G}^0_\xi(\xi, p|\xi^*)}{1 + k_\xi\hat{G}^0_\xi(\xi^*, p|\xi^*)}. \quad (15)$$

Населенность $S(t)$ состояния реагентов определяется выражением

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi d\eta P(\xi, \eta, t). \quad (16)$$

В нулевом порядке теории возмущений для ее образа Лапласа находим

$$\hat{S}^{(0)}(p) = \frac{1}{p} - \frac{k_\xi p_{eq}^{\xi}(\xi^*)}{p^2(1 + k_\xi \hat{G}_\xi^0(\xi^*, p|\xi^*))}. \quad (17)$$

Таким образом, в рамках нулевого порядка теории возмущений получаем приближение дебаевского растворителя с эффективным временем τ_ξ [8]. Населенность состояния реагентов определяется выражением (17), которое совпадает с выражением для населенности в одномерной задаче [20, 23].

Первый порядок теории возмущений

В первом порядке уравнение (8) с начальным условием (10) для $i = 1$ может быть решено следующим образом. Функция Грина уравнения (8) определяется выражением (11), так как однородные части уравнений (7) и (8) совпадают. В силу нулевого начального условия (10), получаем

$$P^{(1)} = \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 d\eta_0 \times \quad (18)$$
$$\times G^r(\xi, \eta, t - t'|\xi_0, \eta_0)(\hat{L}_{\xi\eta} P^{(0)}(\xi, \eta, t'))\big|_{\substack{\xi = \xi_0 \\ \eta = \eta_0}}.$$

Подставляя уравнение (14) в (18) после элементарных математических преобразований выражение (18) записываем в виде

$$P^{(1)} = \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\eta_0 G_\eta^0(\eta, t - t'|\eta_0)\eta_0 p_{eq}^{\eta}(\eta_0) \times \quad (19)$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 G_\xi^r(\xi, t - t'|\xi_0) f_1(\xi_0, t'),$$

где

$$f_1(\xi, t) = -\frac{1}{2\langle\eta^2\rangle}\left(\frac{\partial f_2}{\partial \xi} + \frac{\xi}{\langle\xi^2\rangle} f_2\right),$$

функция $f_2(\xi, t)$ определяется из равенства $P^{(0)}(\xi, \eta, t) = f_2(\xi, t)\, p_{eq}^{\eta}(\eta)$.

Вычисляя интеграл (19) по η_0, окончательно получаем

$$P^{(1)} = \eta p_{eq}^{\eta}(\eta)\int_0^t dt' \Delta_\eta(t - t') \times \quad (20)$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 G_\xi^r(\xi, t - t'|\xi_0) f_1(\xi_0, t').$$

Определим точку, через которую проходит центр тяжести реакционного потока, выражением

$$\tilde{\eta} = \int_0^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \eta P(\xi^*, \eta, t) dt d\eta. \quad (21)$$

Вычислим положение точки, через которую проходит центр тяжести реакционного потока в первом порядке возмущений. Подставляя (6) и (21) в (11), вычисляя интеграл по η, находим

$$\tilde{\eta}^{(1)} = D_{\xi\eta}\frac{\pi^{1/2}}{2}\int_0^{\infty} dt \int_0^t dt' \Delta_\eta(t - t') \times \quad (22)$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty} d\xi_0 G_\xi^r(\xi, t - t'|\xi_0) f_1(\xi_0, t').$$

Поправки населенности в первом порядке теории возмущений обращаются в нуль. Поправки более высоких порядков теории возмущений находятся аналогично.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения данных теории возмущений с точными результатами использован алгоритм численного моделирования движения броуновской частицы, детально описанный в работе [21]. Данный алгоритм применим только в том случае, когда скорость реакции контролируется временами релаксации растворителя ($k \longrightarrow \infty$). Для обращения образов Лапласа, полученных в рамках теории возмущений, используем численное преобразование Лапласа.

Рассмотрена зависимость величины среднего отклонения $\tilde{\eta}$ (21) от интенсивности реакционного стока k. При малых значениях k реакция протекает медленно, и, следовательно, отклонение от состояния термодинамического равновесия мало. В предельном случае $k = 0$ плотность распределения вероятности $P(x_1, x_2, t)$ всегда равновесная и $\tilde{\eta} = 0$. С ростом k скорость реакции увеличивается и стремится к значению скорости при $k \longrightarrow \infty$, что хорошо видно на рис. 1. Пунктирной линией изображено значение среднего отклонения, полученное с помощью численного алгоритма моде-

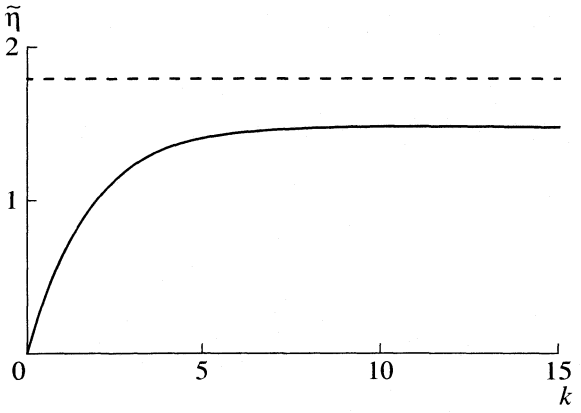


Рис.1. Зависимость отклонения центра тяжести реакционного потока $\tilde{\eta}$ от интенсивности реакционного стока k. В расчетах использованы значения параметров: $\langle x_1^2 \rangle = 1$, $\langle x_2^2 \rangle = 1$, $k_B T = 1$, $\tau_x = 1$, $r = 100$, $x^* = 3$, интенсивность реакционного стока k выражена в единицах $1/\tau_1 \langle x_1^2 \rangle^{1/2}$.

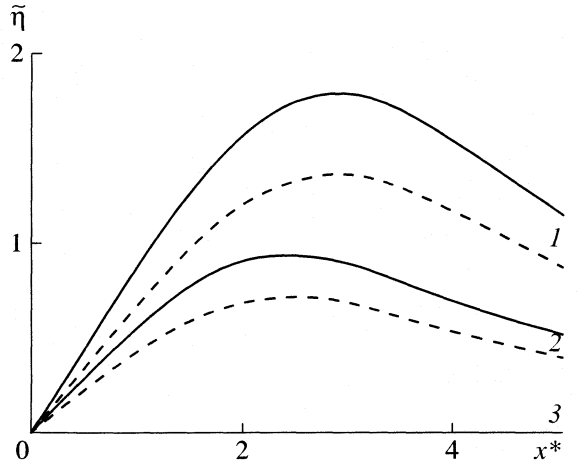


Рис. 2. Зависимости отклонения центра тяжести реакционного потока $\tilde{\eta}$ от положения реакционного стока x^*. В расчетах использованы следующие значения параметров: $\langle x_1^2 \rangle = 1$, $\langle x_1^2 \rangle = 1$, $k_B T = 1$, $\tau_x = 1$, $k = 1000$, $r = 100$ (*1*), 10 (*2*) и 1(*3*).

лирования движения броуновской частицы, сплошной линией – зависимость $\tilde{\eta}$ от k в рамках первого порядка теории возмущений. Различие в значениях $\tilde{\eta}$ характеризует точность первого порядка теории возмущений. Отметим, что теория возмущений для используемых здесь значений параметров дает несколько заниженный результат.

Исследована зависимость отклонения центра тяжести реакционного потока $\tilde{\eta}$ от величины x^*, задающей положения стока. На рис. 2. пунктирной линией приведены зависимости среднего отклонения от положения стока x^* в рамках первого порядка теории возмущений. Сплошной линией изображены результаты численного моделирования. Зависимости приведены для трех различных значений отношения времен релаксации $r = \tau_y/\tau_x$. Результаты показывают, что зависимости имеют хорошо выраженный максимум. Его происхождение легко понять. В случае нулевой энергии активации система приобретает дополнительную симметрию. Сечение плотности вероятности на линии стока имеет двугорбый вид с минимумом в седловой точке и является симметричным относительно седловой точки. Это приводит к нулевому значению среднего отклонения на линии стока. В случае больших энергий активации реакция протекает медленно, и отклонение от состояния термодинамического равновесия в колебательной подсистеме невелико.

Рассмотрена зависимость величины среднего отклонения от отношения времен релаксации r. В случае $r = 1$ задача сводится к одномерной, и, следовательно, величина среднего отклонения реакционного потока обращается в нуль. С ростом r

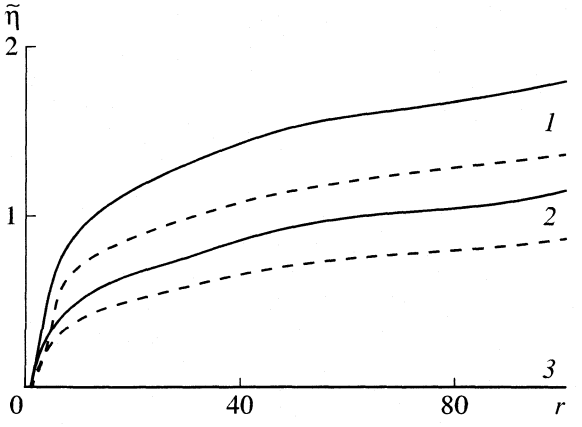


Рис. 3. Зависимости отклонения центра тяжести реакционного потока $\tilde{\eta}$ от отношения времен релаксации r. В расчетах использованы следующие значения параметров: $\langle x_1^2 \rangle = 1$, $\langle x_2^2 \rangle = 1$, $k_B T = 1$, $\tau_x = 1$, $k = 1000$, $x^* = 3$ (*1*), 5 (*2*) и 0 (*3*).

отклонение реакционного потока растет. На рис. 3 пунктирной линией показаны зависимости в рамках первого порядка теории возмущений, сплошные линии – результаты численного моделирования для трех различных значений энергии активации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный в работе анализ показал, что в быстрых реакциях электронного переноса центр тяжести реакционного потока может значительно отклоняться от седловой точки. Получены ана-

литические выражения для величины этого отклонения, находящиеся в хорошем качественном и количественном согласии с результатами численного моделирования.

Численные расчеты показывают, что величина отклонения центра тяжести реакционного потока $\tilde{\eta}$ от седловой точки может достигать значения $\tilde{\eta} = 2$. Это соответствует увеличению высоты потенциального барьера над уровнем седловой точки на величину $\Delta\beta U = \tilde{\eta}^2/2\langle\tilde{\eta}^2\rangle$. Учитывая, что в применяемых здесь единицах $\langle\tilde{\eta}^2\rangle = 1$, находим $\Delta\beta U = 2$. Это означает, что аррениусовский фактор в области, в которой реально протекает реакция, примерно на порядок меньше, чем для седловой точки.

Если бы термодинамическое равновесие в колебательной подсистеме не нарушалось, то скорость реакции, идущей в окрестности седловой точки, была бы на порядок больше, чем в окрестности точки $\eta = \tilde{\eta}$. На самом деле, реакция нарушает равновесное распределение в колебательной подсистеме, и в результате этого скорость процесса в области $\eta = \tilde{\eta}$ оказывается больше, чем в области седловой точки. Это проявляется в том, что двумерная задача (1) приводит к более быстрому распаду начального состояния, чем одномерная (17).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Marcus R.A.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 966.
2. *Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М.* // Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. 1973. Т. 2. С. 215.
3. *Burstein A.I., Cofman A.G.* // Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 289.
4. *Zusman L.D.* // Ibid. 1980. V. 49. P. 295.
5. *Alexandrov I.V.*// Ibid. 1980. V. 51. P. 449.
6. *Yakobson B.I., Burstein A.I.*// Ibid. 1980. V. 49. P. 385.
7. *Calef D.F., Wolynes P.G.*// J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 3387.
8. *Hynes J.T.*// J. Chem. Phys. 1986. V. 90. P. 3701.
9. *Rips I., Jortner J.*// Ibid. 1987. V. 87. P. 2090.
10. *Кузнецов А.М.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 5. С. 579.
11. *Смит К.* Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. С. 306.
12. *Бережковский А.М., Зицерман В.Ю.*// Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 106.
13. *Бережковский А.М., Дьяков Ю.А., Зицерман В.Ю.*// Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 349.
14. *Герман Э.Д., Кузнецов А.М.* // Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. М.: ВИНИТИ, 1990. Т. 20. С. 150.
15. *Kuznetsov A.M.* Stochastic and Dynamic Views of Chemical Reaction Kinetics in Solutions. Lausanne: Press polytechniques et universitaires romandes, 1999. P. 261.
16. *Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд. ГИИЛ, 1948. С. 583.
17. *Northrup S.H., McCammon J.A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 2. P. 987.
18. *Berkowitz M., Morgan J.D., McCammon J.A., Northrup S.H.* // Ibid. 1983. V. 79. № 11. P. 5563.
19. *Berezhkovskii A.M., Berezhkovskii L.M., Zitzerman V.Yu.* // Ibid. 1989. V. 130. P. 55.
20. *Szabo A., Schulten K., Schulten Z.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4350.
21. *Bicout D.J., Szabo A.*// Ibid. 1997. V. 109. P. 2325.
22. *Morillo M., Cukier R.I.*// Ibid. 1988. V. 89. P. 6736.
23. *Szabo A., Lamm G., Weiss G.H.* // J. Stat. Phys. 1984. V. 34. P. 225.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 303–309

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19+541.

ОЦЕНКА ЭНТРОПИИ АЛКАНОВ С УЧЕТОМ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА

© 2003 г. Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков

Тверской государственный университет

Поступила в редакцию 12.02.2002 г.

Предложены аддитивные схемы расчета энтропии конформеров алканов с параметрами, учитывающими взаимозависимость внутреннего вращения вокруг С–С-связей во фрагменте C_i–C_j–C_k конформера алкана. Установлено, что энтропия смешения конформеров в поворотно-равновесной смеси с учетом их симметрии может быть выражена через конформационный вклад энтальпии и число симметрии $\sigma_{общ}$ алкана. Показано, что вклад конформационной энергии в энтальпию алкана можно выразить через произведение тензоров с последующей сверткой по индексам, соответствующим одной и той же С–С-связи конформера, что, в свою очередь, позволяет при определении среднего конформационного состава поворотно-равновесной смеси алкана не перебирать его конформеры.

Согласно классификации структурных элементов в молекуле алкана (см. рисунок) [1–3], каждая С–С-связь ξ в молекуле алкана может взаимодействовать с каждым атомом C_k, находящимся на различных расстояниях ($r = 0, 1, 2, \ldots$) от связи ξ ($k = 1, 2, 3, 4$ – кратность атома С).

Аддитивная схема расчета экстенсивного свойства P алканов без учета их конформационных особенностей может быть записана в виде

$$P_{C_nH_{2n+2}} = n_e x_e + \sum_{r=0}^{M}\sum_{k=1}^{4} n_{rk} x_{rk}. \qquad (1)$$

Здесь x_e, x_{rk} – парциальные вклады в свойство P алкана фрагментов d_{rk} (С–С···C_k соответственно), расположенных на расстоянии $r \le M$ (см. рисунок) в свойство P алкана, а $n_e = 1$, n_{rk} – числа соответствующих вкладов. Если ограничиться приближением $M = 2$, то формула (1) будет содержать 13 исходных параметров, из которых линейно независимых только 11 (с учетом метана). В (1) вклады x_e, x_{rk} считаются одинаковыми в различных молекулах алканов, а суммирование проводится по всем атомам C_k, удаленным от ξ-связи на r атомов С.

С учетом линейных зависимостей выражение (1) при $M = 2$ для расчета свойства P алканов будет иметь вид

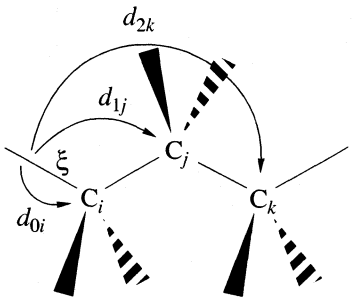
$$P_{C_nH_{2n+2}} = x_e + n_{01}x_{01} + n_{02}x_{02} + n_{03}x_{03} + n_{11}x_{11} + n_{12}x_{12} + n_{13}x_{13} + n_{21}x_{21} + n_{22}x_{22} + n_{23}x_{23} + n_{24}x_{24}, \qquad (2)$$

где $x_e, x_{01}, \ldots, x_{24}$ – эмпирические параметры, определяемые методом наименьших квадратов (МНК), а $n_e, n_{01}, \ldots, n_{24}$ – их числа.

Классифицируя структурные элементы d_{rk} молекул алканов с учётом их конформационных состояний, разобьем параметры x_{rk} схемы (1) на вклады x_{rk}^{conf} соответственно. В данном приближении [1, 2] схема для расчета свойства P отдельного конформационного изомера алкана в "шахматной" конфигурации в общем виде может быть представлена как [1]

$$P_{C_nH_{2n+2}} = x_e + \sum_{r=0}^{2}\sum_{k=1}^{4}\sum_{conf} n_{rk}^{conf} x_{rk}^{conf}, \qquad (3)$$

где x_{rk}^{conf} – парциальный вклад в свойство P фрагмента d_{rk} (С–С…C_k), находящегося в конформации conf, а n_{rk}^{conf} – число таких фрагментов в конформере; индекс "conf" "пробегает" по всем возможным конформациям фрагмента d_{rk}. Формула (3) содержит 25 исходных параметров, из которых линейно независимых только 21 параметр (с учетом метана).



Классификация структурных элементов d_{rk} молекул алканов в приближении "связь ξ…атом C_k, разделенные r связями" ($i, j, k = 1, 2, 3, 4$; $r = 0, 1, 2$; $r \le M = 2$).

С учетом линейных зависимостей выражение (3) для расчёта свойства P конформера алкана имеет вид

$$P_{C_nH_{2n+2}} = x_e + n_{01}x_{01} + n_{02}x_{02} + n_{03}x_{03} + n_{11}x_{11} + n_{12}x_{12} + n_{13}^{t+g}x_{13}^{t+g} + n_{13}^{g+g}x_{13}^{g+g} + n_{21}^{t}x_{21}^{t} + n_{21}^{g}x_{21}^{g} + n_{22}^{tt}x_{22}^{tt} + n_{22}^{tg+gt}x_{22}^{tg+gt} + n_{22}^{gg}x_{22}^{gg} + n_{22}^{gg'}x_{22}^{gg'} + n_{23}^{tt+gt}x_{23}^{tt+tg} + n_{23}^{tg+tg}x_{23}^{tg+tg} + n_{23}^{gt+gg}x_{23}^{gt+gg} + n_{23}^{gt+gg'}x_{23}^{gt+gg'} + n_{23}^{gg+gg'}x_{23}^{gg+gg'} + n_{24}^{t}x_{24}^{t} + n_{24}^{g}. \quad (4)$$

Здесь $x_e, x_{01}, x_{02}, \ldots, x_{24}^{t}, x_{24}^{g}$ – парциальные вклады в свойство P алкана, а $n_e, n_{01}, n_{02}, \ldots, n_{22}^{tg+gt} = n_{22}^{tg} + n_{22}^{gt}, \ldots, n_{24}^{t}, n_{24}^{g}$ – их числа.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛКАНОВ И ЭНТРОПИЯ

Как известно, зависимость многих свойств P смеси конформеров алкана от ее конформационного состава выражается формулой

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_i \alpha_i p_i, \quad (5)$$

где p_i – значение свойства для i–го конформера, а α_i – относительные доли соответствующих конформеров алкана в смеси. В этом случае для расчёта свойства P смеси конформеров алкана можно использовать аддитивную схему (4) с коэффициентами

$$n_{rk}^{conf} = \sum_i \alpha_i n_{rk}^{conf}(i), \quad (6)$$

где $n_{rk}^{conf}(i)$ – коэффициент схемы (4) для i-го конформера. Для поворотно-равновесной смеси конформеров алкана [4–6] величина

$$\alpha_i = \exp\left(-\frac{\Delta H_i - T\Delta S_i}{RT}\right) \Big/ \sum_i \exp\left(-\frac{\Delta H_i - T\Delta S_i}{RT}\right) \quad (7)$$

Поскольку энтропия алканов имеет несколько иную зависимость [4, 5] чем в (5), представим энтропию S смеси конформеров алкана суммой вкладов[1]

$$S = S^* + S^{conf} + S_{смеш.} + S_\sigma. \quad (8)$$

[1] Если молекула алкана имеет оптическую изомерию, то по формуле (8) рассчитывается энтропия только одного стереоизомера (в том числе оптического) например, если расчет проводится для смеси стереоизомеров, то необходимо учитывать энтропию их смешения. Например, энтропия смешения энантиомеров в рацемате равна $R\ln 2$.

Здесь аддитивной составляющей энтропии, определяемой по схеме, является $S^* + S^{conf}$. При этом S^* – вклад в энтропию, не зависящий от конформационного состава, а S^{conf} – вклад в энтропию параметров аддитивной схемы, зависящих от конформационного состава.

$S_{смеш.}$ – энтропия смешения конформеров [5]

$$S_{смеш.} = -R\sum_i \alpha_i \ln\alpha_i, \quad (9)$$

S_σ – энтропия, связанная с изменением чисел симметрии конформеров

$$S_\sigma = -R\sum_i \alpha_i \ln\sigma_i, \quad (10)$$

где σ_i – число симметрии i-го конформера.

Величина σ_i обратно пропорциональна статистическому весу g_i' конформера:

$$\sigma_i = \sigma_{общ}/g_i'. \quad (11)$$

При этом $\sigma_{общ} = \sigma_{внеш}g_i'$ не зависит от вида конформера. Статистический вес g_i' рассчитывается как число поворотов вокруг любых связей, не приводящих к изменению вида конформера (например, для каждой CH_3-группы возможны три поворота).

Учитывая (9)–(11), запишем

$$S_{смеш} + S_\sigma = -R\sum_i \alpha_i \ln\alpha_i - R\sum_i \alpha_i \ln\sigma_i = -R \times \times \sum_i \left(\alpha_i \ln\alpha_i + \ln\frac{\sigma_{общ}}{g_i'}\right) = \sum_i \alpha_i \ln\frac{\alpha_i}{g_i'} - R\sigma_{общ} \quad (12)$$

Тогда, согласно (8) для энтропии S алкана можно записать

$$S = S^* - R\sum_i \alpha_i \ln\frac{\alpha_i}{g_i'} + S^{conf} - R\sigma_{общ}. \quad (13)$$

Для нахождения мольных долей α_i конформеров алкана по (7) необходимо определить энтальпию ΔH_i и энтропию ΔS_i каждого конформера. Для оценки энтропии воспользуемся формулой (8) с учетом того, что для отдельного конформера нет энтропии смешения. Если для i-го конформера принять

$$\Delta H_i = H^* + H_i^{conf},$$

$$\Delta S_i = S^* + S_i^{conf} - R\ln\sigma_i = S^* + S_i^{conf} + R\ln g_i - R\ln\sigma_{общ},$$

то для определения величин α_i по (7) можно получить

$$\alpha_i = \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right)/\sum_i \exp\left(\frac{\Delta S_i}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) =$$

$$= \frac{\exp(-H^* + H_i^{conf} + TS^* - TS_i^{conf} + RT\ln g_i' - RT\ln\sigma_{общ}/RT)}{\sum_i \exp(-H^* + H_i^{conf} - TS^* - TS_i^{conf} + RT\ln g_i' - RT\ln\sigma_{общ}/RT)} = \frac{g_i'}{Z'}\exp\left(-\frac{H_i^{conf} - TS_i^{conf}}{RT}\right), \quad (14)$$

где

$$Z' = \sum_i g_i' \exp\left(-\frac{H_i^{conf} + TS_i^{conf}}{RT}\right). \quad (15)$$

Из (14) следует, что

$$\ln\frac{\alpha_i}{g_i'} = -\frac{H_i^{conf} - TS_i^{conf}}{RT} - \ln Z'.$$

В соответствии с (5), $\sum_i \alpha_i H_i^{conf} = H^{conf}$, $\sum_i \alpha_i S_i^{conf} = S^{conf}$. Таким образом,

$$R\sum_i \alpha_i \ln\frac{\alpha_i}{g_i} + S^{conf} = -\frac{1}{T}H^{conf} - R\ln Z'. \quad (16)$$

Поскольку поворот вокруг некоторых связей в молекуле алкана на 120° не приводит к изменению вида конформера (например, вращение CH_3-группы), введем параметр g_i, вычисляемый без учёта вращения вокруг n' таких связей: $g_i' = g_i \times 3^{n'}$. При этом

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{H_i^{conf} - TS_i^{conf}}{RT}\right) = \frac{Z'}{3^{n'}}, \quad (17)$$

$$\alpha_i = \frac{g_i}{Z}\exp\left(-\frac{H_i^{conf} - TS_i^{conf}}{RT}\right). \quad (18)$$

Учитывая (17), перепишем (16) в виде

$$R\sum_i \alpha_i \ln\frac{\alpha_i}{g_i} + S^{conf} = -\frac{1}{T}H^{conf} - R(\ln Z - n'\ln 3). \quad (19)$$

Следовательно, для расчёта энтропии S равновесной смеси конформеров алкана, согласно (13), получим (см. табл. 1)

$$S = S^* + \frac{1}{T}H^{conf} + R(\ln Z - n'\ln 3 - \ln\sigma_{общ}). \quad (20)$$

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ОТ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА ПОВОРОТНО-РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ АЛКАНА

Если приписать атому ρ в конформационном состоянии ν относительный вклад $\mathbf{F}_\nu(\rho)$ в энтальпию конформера и вклад $\mathbf{F}_\nu^*(\rho)$ в его энтропию (без учёта поправки на симметрию), то

$$H_L^{conf} = \sum_\rho \mathbf{F}_\nu(\rho), \quad (21)$$

$$S_L^{conf} = \sum_\rho \mathbf{F}_\nu^*(\rho). \quad (22)$$

При суммировании индекс "пробегает" по всем атомам С конформера L алкана. Под конформационным состоянием ν атома ρ здесь понимается только набор конформаций по всем С–С-связям, окружающим данный атом С, за исключением n' связей, не образующих конформаций.

Если конформации каждой связи пронумерованы (от 1 до 3), то вид конформера может быть строго определен набором чисел L (l_1, l_2, ...), ν – подмножество L (при этом для конформера L статистический вес $g_L = 1$, а любой конформер i при переборе всех возможных L встретится g_i раз). Таким образом, наборы значений $\mathbf{F}_\nu(\rho)$ и $\mathbf{F}_\nu^*(\rho)$ являются тензорами рангов от 0 (скалярная величина – для атома, не имеющего связей, образующих конформации) до 4 (для атома с четырьмя связями, каждая из которых образует конформации).

Обозначим

$$\mathbf{G}_\nu(\rho) = \exp(-[\mathbf{F}_\nu(\rho) - T\mathbf{F}_\nu^*(\rho)]/RT). \quad (23)$$

Тогда, подставляя в (17) выражения (21) и (22) с учетом (23), получим

$$Z = \sum_L \prod_\rho \mathbf{G}_\nu(\rho) \quad (24)$$

или в тензорном виде [6]

$$Z = \prod_\rho \mathbf{G}_\nu(\rho). \quad (25)$$

Здесь и далее используется произведение тензоров со сверткой по одинаковым индексам. Аналогично доля рассматриваемого конформера алкана в поворотно-равновесной смеси, в соответствии с (18), (21), (22) и (23), определяется как

$$\alpha_L = Z^{-1}\prod_\rho \mathbf{G}_\nu(\rho). \quad (26)$$

Таблица 1. Экспериментальные [8, 9] и рассчитанные по (4) значения $\Delta_f H°$(298.16 K, г), кДж/моль, и по (20) с учетом схем (2) и (4) значения $S°$(298.16 K, г), Дж/(моль K), нонанов в стандартных условиях с учетом их конформационного состава

Алкан	$S°$(298.16 K, г)					$-\Delta_f H°$(298.16 K, г)		
	Опыт	Расчет				Опыт	Расчет	
		по (2)	t	по (4)	t		по (4)	t
–9	506.02	505.17	6.01	506.01	3.47	229.03	228.76	3.11
2m8		498.31	6.00	496.24	3.63		235.96	3.22
3m8		504.83	5.94	501.46	3.70		233.00	3.31
4m8		506.00	6.02	498.45	4.03		231.55	3.60
3e7		497.55	6.11	493.84	4.16		231.48	3.70
4e7		496.57	6.35	490.20	5.08		231.20	4.53
2,2m7		473.99	6.16	471.77	4.51		244.36	3.90
2,3m7		490.70	6.07	487.47	4.03		235.38	3.54
2,4m7		486.31	6.83	483.63	4.14		240.25	3.68
2,5m7		491.13	6.27	489.18	4.42		240.18	3.94
2,6m7		478.94	6.53	475.84	4.11		243.28	3.64
3,3m7		481.96	6.10	477.17	4.57		241.11	3.64
3,4m7		496.51	6.30	491.12	4.20		231.67	3.68
3,5m7		480.90	6.54	485.81	5.08		241.86	4.46
4,4m7		471.41	6.30	465.89	4.96		241.29	3.74
2m3e6		489.87	6.73	482.61	4.44		232.78	3.89
3m3e6		479.52	6.45	476.34	4.37		237.62	3.67
2m4e6		476.05	6.49	480.57	4.47		240.76	3.87
3m4e6		488.94	6.86	484.27	4.61		230.15	3.98
2,2,3m6		462.94	6.25	462.70	5.05		241.85	4.13
2,2,4m6		463.92	6.51	467.73	4.50		242.56	3.98
2,2,5m6		456.96	6.49	461.62	6.60		254.37	5.71
2,3,3m6		469.43	6.12	465.28	4.31		238.28	3.59
2,3,4m6		473.81	6.87	476.08	5.19		238.29	4.44
2,3,5m6		470.93	6.58	474.68	4.71		244.24	4.09
2,4,4m6		469.49	6.66	467.42	4.91		239.42	4.12
3,3,4m6		475.08	6.22	474.04	4.85		236.04	3.80
3,3e5	461.54	456.26	7.25	463.55	4.37	239.41	236.69	3.86
2,2m3e5		461.38	7.44	454.57	7.06		235.57	5.89
2,3m3e5		473.38	6.44	465.09	4.74		233.74	3.94
2,4m3e5		463.27	7.72	459.03	5.29		237.30	4.67
2,2,3,3m5	446.39	447.09	7.01	446.27	4.28	243.01	243.11	3.49
2,2,3,4m5	452.83	449.10	6.62	453.29	4.48	236.98	237.70	4.00
2,2,4,4m5	431.50	432.36	7.81	431.76	4.74	241.96	243.37	3.68
2,3,3,4m5	450.41	443.50	6.74	447.11	4.32	243.01	241.09	3.85

Примечание. Для названия алканов использована номенклатура, предложенная Дж. Платтом [10]; t – 95%-ный доверительный интервал.

Для каждого атома ρ кроме тензора $\mathbf{G}_v(\rho)$ можно ввести тензор:

$$\mathbf{Q}_v(\rho) = \mathbf{F}_v(\rho)\mathbf{G}_v(\rho). \quad (27)$$

Подставляя в (5) для H_i^{conf} алкана выражения (26) и (21), с учетом (27), для вычисления H^{conf} поворотно-равновесной смеси его конформеров получим

$$H^{conf} = Z^{-1}\sum_{\delta}\left[\mathbf{Q}_v(\delta)\prod_{\rho\neq\delta}\mathbf{G}_v(\rho)\right]. \quad (28)$$

Для определения отдельных коэффициентов схемы расчета свойств поворотно-равновесной смеси можно воспользоваться формулой (6).

Если вклады $\mathbf{F}_v(\rho)$ и $\mathbf{F}_v^*(\rho)$ атома ρ в конформере алкана выразить через параметры $x_{rk}^{conf}(\rho)$ схемы (4), то в соответствии с (21) для конформера L запишем

$$n_{rk}^{conf}(L) = \sum_{\rho}\frac{\partial(\mathbf{F}_v(\rho) + T\mathbf{F}_v^*(\rho))}{\partial x_{rk}^{conf}}, \quad (29)$$

а с учетом (6) и (26) для вычисления коэффициента n_{rk}^{conf} при x_{rk}^{conf} этой схемы можно использовать формулу

$$n_{rk}^{conf} = \sum_{\delta}\left[\frac{\partial(\mathbf{F}_v(\delta) + T\mathbf{F}_v^*(\delta))}{\partial x_{rk}^{conf}(\delta)}\prod_{\rho\neq\delta}\mathbf{G}_v(\rho)\right] \quad (30)$$

(дифференцирование применяется отдельно к каждому элементу тензора), из которой с учетом (23) следует

$$n_{rk}^{conf} = \frac{\partial \ln Z}{\partial x_{rk}^{conf}} = \frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial x_{rk}^{conf}}. \quad (31)$$

С использованием (31) энтальпию конформера алкана можно вычислить по одной аддитивной схеме, а энтропию – по другой (при одинаковом конформационном составе алканов).

Таким образом, при расчете энтальпии ΔH алкана, а с учётом (20) и энтропии S алкана, не обязательно перебирать все возможные конформеры.

ОЦЕНКА ЭНТРОПИИ С УЧЕТОМ ЧИСЛА СИММЕТРИИ И ВИДА КОНФОРМЕРА АЛКАНА.

Для расчета энтальпии алканов по (4) можно принять

$$H^* = x_e + n_{01}x_{01} + n_{02}x_{02} + n_{03}x_{03} + n_{11}x_{11} + n_{12}x_{12} + n_{13}x_{13}^{t+g} + n_{21}x_{21}^{t} + n_{22}x_{22}^{tt} + n_{23}x_{23}^{tt+tg} + n_{24}x_{24}^{t},$$

$$H^{conf} = n_{13}^{g+g}\Delta x_{13} + n_{21}^{g}\Delta x_{21} + n_{22}^{tg+gt}\Delta x_{22}^{tg+gt} + n_{22}^{gg}\Delta x_{22}^{gg} + n_{22}^{gg'}\Delta x_{22}^{gg'} + n_{23}^{tg+tg}\Delta x_{23}^{tg+tg} + n_{23}^{gt+gg}\Delta x_{23}^{gt+gg} + n_{23}^{gt+gg'}\Delta x_{23}^{gt+gg'} + n_{23}^{gg+gg'}\Delta x_{23}^{gg+gg'} + n_{24}^{g}\Delta x_{24},$$

где

$$\Delta x_{13} = x_{13}^{g+g} - x_{13}^{t+g}, \quad \Delta x_{21} = x_{21}^{g} - x_{21}^{t},$$

$$\Delta x_{22}^{tg+gt} = x_{22}^{tg+gt} - x_{22}^{tt}, \quad \Delta x_{22}^{gg} = x_{22}^{gg} - x_{22}^{tt},$$

$$\Delta x_{22}^{gg'} = x_{22}^{gg'} - x_{22}^{tt}, \quad \Delta x_{23}^{tg+tg} = x_{23}^{tg+tg} - x_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta x_{23}^{gt+gg} = x_{23}^{gt+gg} - x_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta x_{23}^{gt+gg'} = x_{23}^{gt+gg'} - x_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta x_{23}^{gg+gg'} = x_{23}^{gg+gg'} - x_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta x_{24}^{g} = x_{24}^{g} - x_{24}^{t}.$$

Если предположить, что $S^{conf} = 0$, то для расчёта аддитивной части энтропии S^* в (20) можно воспользоваться формулой (2), коэффициенты которой не зависят от конформаций (см. табл. 1):

$$S^* = s_e + n_{01}s_{01} + n_{02}s_{02} + n_{03}s_{03} + n_{11}s_{11} + n_{12}s_{12} + n_{13}s_{13} + n_{21}s_{21} + n_{22}s_{22} + n_{23}s_{23} + n_{24}s_{24}.$$

Для расчета вкладов H^{conf} и Z в уравнении (20) по 62 опытным величинам $\Delta_f H°$(298 K, г) для алканов из условия $\sum_i [\Delta H_i^{эксп} - \Delta H_i^{расч}]^2 = \min$, нами определены следующие значения x_{rk}^{conf} (в кДж/моль):

$$\Delta x_{13}^{g} = -1.729, \quad \Delta x_{21}^{g} = -1.902,$$

$$\Delta x_{22}^{tg+gt} = 2.265, \quad \Delta x_{22}^{gg} = -0.285,$$

$$\Delta x_{22}^{gg'} = 1.388, \quad \Delta x_{23}^{tg+tg} = -2.680,$$

$$\Delta x_{23}^{gt+gg} = -0.757, \quad \Delta x_{23}^{gt+gg'} = 7.993,$$

$$\Delta x_{23}^{gg+gg'} = 1.125, \quad \Delta x_{24}^{g} = 11.861.$$

Для определения параметров Δx_{rk}^{conf} можно также применять другие, более точные методы, например, с использованием экспериментальных данных о разностях энергий поворотных изомеров алканов [7]. Энтропию S отдельных конформеров алкана можно рассчитать по (4) с учетом статистического веса (числа симметрии). Тогда,

Таблица 2. Значения постоянных для расчета по аддитивной схеме (4) энтальпий образования (в кДж/моль) и по (20) с учетом схем (2) и (4) абсолютных энтропий (в Дж/(моль K)) газообразных алканов с учетом их конформационного состава в стандартных условиях (298.16 K)

$S°$ по (2)		$\Delta_f H°$ по (4)				$S°$ по (4)			
Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
x_e	206.931	x_e	−74.850	x_{22}^{tg+gt}	1.110	x_e	206.931	x_{22}^{tg+gt}	−1.662
x_{01}	18.822	x_{01}	−5.110	x_{22}^{gg}	−1.184	x_{01}	18.544	x_{22}^{gg}	3.956
x_{02}	12.371	x_{02}	−3.704	$x_{22}^{gg'}$	0.023	x_{02}	11.657	$x_{22}^{gg'}$	−2.160
x_{03}	6.172	x_{03}	−2.630	x_{23}^{tt+tg}	−0.579	x_{03}	5.776	x_{23}^{tt+tg}	5.471
x_{11}	3.448	x_{11}	−6.242	x_{23}^{tg+tg}	−3.573	x_{11}	3.881	x_{23}^{tg+tg}	3.041
x_{12}	1.838	x_{12}	−5.585	x_{23}^{gt+gg}	−2.325	x_{12}	3.094	x_{23}^{gt+gg}	−1.739
x_{13}	0.140	x_{13}^{t+g}	−2.124	$x_{23}^{gt+gg'}$	6.561	x_{13}^{t+g}	1.056	$x_{23}^{gt+gg'}$	−5.171
x_{21}	1.610	x_{13}^{g+g}	−4.026	$x_{23}^{gg+gg'}$	−0.215	x_{13}^{g+g}	2.020	$x_{23}^{gg+gg'}$	−2.117
x_{22}	2.396	x_{21}^{t}	0.493	x_{24}^{t}	−4.448	x_{21}^{t}	−2.771	x_{24}^{t}	11.740
x_{23}	0.749	x_{21}^{g}	−0.936	x_{24}^{g}	6.765	x_{21}^{g}	2.890	x_{24}^{g}	−5.476
x_{24}	1.794	x_{22}^{tt}	−1.206			x_{22}^{tt}	1.061		
Статистические характеристики									
N	57	62				57			
r	0.99986	0.99988				0.99996			
D	6.78	1.39				1.73			
D_a	8.40	2.10				2.74			
$\|\varepsilon\|$	1.70	0.83				0.86			
ε_{max}	−7.26 (для 4m7)	−4.22 (для 2,2,4,4,5m6)				−4.49 (для 2,3m6)			

Обозначения: r – коэффициент корреляции, D – дисперсия, D_a – дисперсия адекватности, $|\varepsilon|$ – среднее абсолютное отклонение, ε_{max} – максимальное отклонение в выборке.

как и при расчете энтальпии алканов по (4), используем

$$S^* = s_e + n_{01}s_{01} + n_{02}s_{02} + n_{03}s_{03} + n_{11}s_{11} + n_{12}s_{12} + n_{13}s_{13}^{t+g} + n_{21}s_{21}^{t} + n_{22}s_{22}^{tt} + n_{23}s_{23}^{tt+tg} + n_{24}s_{24}^{t},$$

$$S_i^{conf} = \Delta S_i - S^0 = n_{13}^{g+g}\Delta s_{13} + n_{21}^{g}\Delta s_{21} + n_{22}^{tg+gt} \times \Delta s_{22}^{tg+gt} + n_{22}^{gg}\Delta s_{22}^{gg} + n_{22}^{gg'}\Delta s_{22}^{gg'} + n_{23}^{tg+tg}\Delta s_{23}^{tg+tg} + n_{23}^{gt+gg}\Delta s_{23}^{gt+gg} + n_{23}^{gt+gg'}\Delta s_{23}^{gt+gg'} + n_{23}^{gg+gg'}\Delta s_{23}^{gg+gg'} + n_{24}^{g}\Delta s_{24},$$

где

$$\Delta s_{13} = s_{13}^{g+g} - s_{13}^{t+g}, \quad \Delta s_{21} = s_{21}^{g} - s_{21}^{t},$$

$$\Delta s_{22}^{tg+gt} = s_{22}^{tg+gt} - s_{22}^{tt}, \quad \Delta s_{22}^{gg} = s_{22}^{gg} - s_{22}^{tt},$$

$$\Delta s_{22}^{gg'} = s_{22}^{gg'} - s_{22}^{tt}, \quad \Delta s_{23}^{tg+tg} = s_{23}^{tg+tg} - s_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta s_{23}^{gt+gg} = s_{23}^{gt+gg} - s_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta s_{23}^{gt+gg'} = s_{23}^{gt+gg'} - s_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta s_{23}^{gg+gg'} = s_{23}^{gg+gg'} - s_{23}^{tt+tg},$$

$$\Delta s_{24}^{g} = s_{23}^{g} - s_{23}^{t}.$$

Оптимальный расчет энтальпии и энтропии (см. табл. 1) должен получаться при одном и том же конформационном составе, соответствующем распределению конформеров в реальном газе при термодинамическом равновесии.

При заданном наборе параметров $\Delta x_{rk}^{conf} - T\Delta s_{rk}^{conf}$, из которых определятся коэффициенты n_{rk}^{conf} схемы (4), вклады x_{rk}^{conf} можно найти МНК из опытных данных по энтальпии газообразных алканов. Аналогично из данных по энтропии газообразных алканов (при том же конформационном составе) можно найти вклады s_{rk}^{conf}. Очевидно, что набор значений $\Delta x_{rk}^{conf} - T\Delta s_{rk}^{conf}$, по которому рассчитывались коэффициенты схемы (4), должен совпадать с набором значений $\Delta x_{rk}^{conf} - T\Delta s_{rk}^{conf}$, полученных МНК. При таком способе расчета энтальпий и энтропий алканов с учетом их конформационного состава задача с двумя критериями оптимизации заменяется задачей с одним критерием оптимизации. Значения энтальпии оптимизируются независимо от энтропии, но при одном и том же конформационном составе. Этим обеспечивается максимальная независимость расчетов $\Delta H°$(298.16 K, г) и $S°$(298.16 K, г) алканов, выполняемых с учетом влияния параметров схемы на вычисляемый по (7) конформационный состав (α_i) алкана.

Отметим также, что изложенные выше способы определения величин мольных долей α_k позволяют рассчитать свойства для отдельных конформеров алкана, например, оценить разность энергий поворотных изомеров. В случае диастереомеров алканов методика позволяет оценить разность энтальпий, энтропий и др. экстенсивных свойств диастереомеров, молекулы которых содержат связь (связи) с двумя хиральными атомами углерода.

Параметры x_{rk}^{conf}, найденные по опытным значениям [8] энтальпий образования $\Delta H°$(298.16 K, г) для 62 алканов от C_1 до C_{20}, и параметры s_{rk}^{conf}, найденные по опытным значениям [9] абсолютных энтропий $S°$(298.16 K, г) для 57 алканов от C_1 до C_{20}, приведены в табл. 2. В табл. 1 сопоставлены экспериментальные и рассчитанные по (4) значения энтальпий образования газообразных нонанов, а также рассчитанные двумя способами по формуле (20) с учетом (2) и (4) значения абсолютных энтропий нонанов. Там же приведен доверительный интервал t.

Полученные в работе схемы и значения параметров схем можно использовать для прогноза $\Delta_f H°$(298.16 K, г) и $S°$(298.16 K, г) высших разветвленных алканов, не изученных экспериментально, а также для оценки свойств еще не синтезированных веществ со сложным конформационным составом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смоленский Е.А.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 373.
2. *Смоленский Е.А., Кочарова Л.В.* // Там же. 1978. Т. 239. № 1. С. 135.
3. *Смоленский Е.А., Кочарова Л.В.* // Там же. 1982. Т. 264. № 1. С. 112.
4. *Мидзусима С.* Строение молекул и внутреннее вращение / Под ред. В.М. Тетевского. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 350 с.
5. *Петров А.А.* Химия алканов. М.: Наука, 1974. 224 с.
6. *Кострикин А.И., Манин Ю.И.* Линейная алгебра и геометрия. М.: Наука, 1986. 304 с.
7. *Папулов Ю.Г., Смоляков В.М., Филиппов В.А.* Свойства веществ и строение молекул. Калинин. Изд. КГУ, 1977. С. 3–41.
8. *Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P.* // Thermochemical data of organic compounds. L.; N.Y.: Chapman and Hall, 1986.
9. *Яровой С.С.* Методы расчета физико-химических свойств углеводородов. М.: Химия, 1978. 256 с.
10. *Platt J.R.* // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. № 3. P. 328.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 310–316

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ И ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ(III) С НИТРО- И ГАЛОГЕННИТРОЗАМЕЩЕННЫМИ ФТАЛОЦИАНИНАМИ

© 2003 г. С. В. Зайцева, С. А. Зданович, Т. Н. Соколова, Т. Н. Ломова

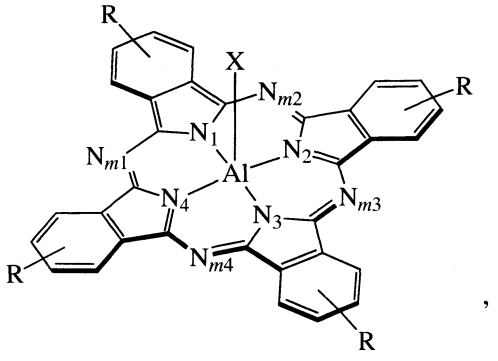
Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Поступила в редакцию 29.03.2002 г.

Проведен квантово-химический расчет молекул алюминий(III)фталоцианина и его тетра(3-нитро)-, тетра(4-нитро)-, окта(4,5-нитро)-, тетра(4-хлор)тетра(5-нитро)производных, содержащих ацидолиганд OH^- или Cl^-. Для каждой из молекул рассчитаны протонированные по внешнециклическим атомам азота формы. Установлено существование моно- и *транс*-дикатионов незамещенного и замещенных комплексов в газовой фазе и определено их геометрическое и электронное строение. При переходе к сернокислым растворам обнаружен эффект нивелирования основности тетра(3-нитро)-, тетра(4-нитро)- и тетра(4-хлор)тетра(5-нитро)производных алюминийфталоцианина, который объясняется координацией свободных молекул воды в первой координационной сфере. Продукты ступенчатого протонирования металлфталоцианинов исследованы методами кислотно-основного титрования и спектрофотометрии, показано, что функциональное замещение закономерно понижает основность алюминийфталоцианина. Получена корреляция между теоретически рассчитанной энергией протонирования комплексов и устойчивостью протонированных форм.

Интерес к металлфталоцианинам $(X)_{n-2}MPc$ (X – однозарядный ацидолиганд) вызван прежде всего возможностью их использования в качестве катализаторов процессов, протекающих во многих случаях в агрессивных средах при высоких температурах. В связи с этим необходимо исследование состояния этих соединений в концентрированных минеральных кислотах, представляющих единственный класс растворителей, где металлфталоцианины хорошо растворимы. Растворимость $(X)_{n-2}MPc$ в H_2SO_4 связана, как известно [1], со специфической сольватацией внешнециклических атомов азота посредством образования водородных связей или полного переноса протона. Поскольку фталоцианины представляют собой очень слабые основания, протонированные формы можно наблюдать лишь при высоких концентрациях кислоты, что вызывает экспериментальные трудности количественного исследования кислотно-основных свойств соединений классическими методами. В настоящее время для прогнозирования и исследования различных процессов широко используется метод компьютерного моделирования [2–4], применение которого весьма уместно в случае металлфталоцианинов.

Данная работа посвящена установлению взаимосвязи между кислотно-основными свойствами и структурой комплексов алюминия(III) с фталоцианинами (I–V) посредством квантово-химического расчета молекул и продуктов их ступенчатого протонирования, а также спектрофотометрическим количественным исследованием равновесий протонирования комплексов и свойств протонированных форм в концентрированной серной кислоте. Ниже приведена структурная формула комплексов I–V:



,

где X: Cl, OH; R: H (I), 3–NO_2 (II), 4–NO_2 (III), (4–Cl)(5–NO_2) (IV), (4,5–NO_2) (V).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполнены методом PM3 [5, 6] с полной оптимизацией геометрии. Условием окончания счета являлся заданный градиент 0.04 кДж/моль Å.

Комплексы (II–V) $(OH)AlPc(R)_n$ (n = 4 или 8), синтезированные темплатным методом, как описано в [7], любезно предоставлены для исследования В.Е. Майзлишем и Г.П. Шапошниковым. (Ивановский государственный химико-технологический университет). Равновесия протонирования комплексов в концентрированной серной кис-

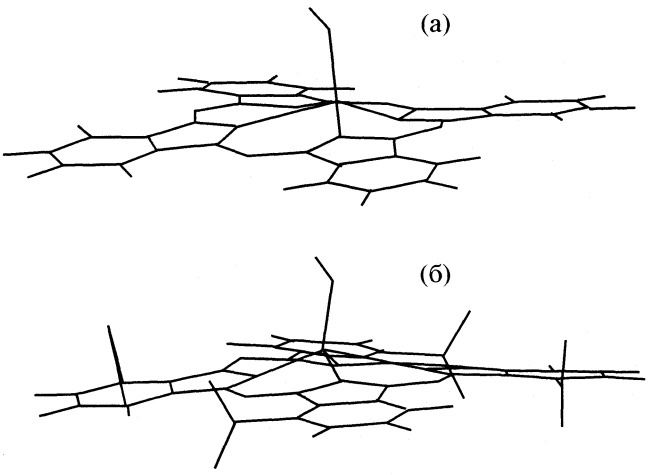


Рис. 1. Структуры (OH)AlPc (а) и (OH)AlPc(3-NO_2)$_4$ (б), оптимизированные квантово-химическим методом PM3.

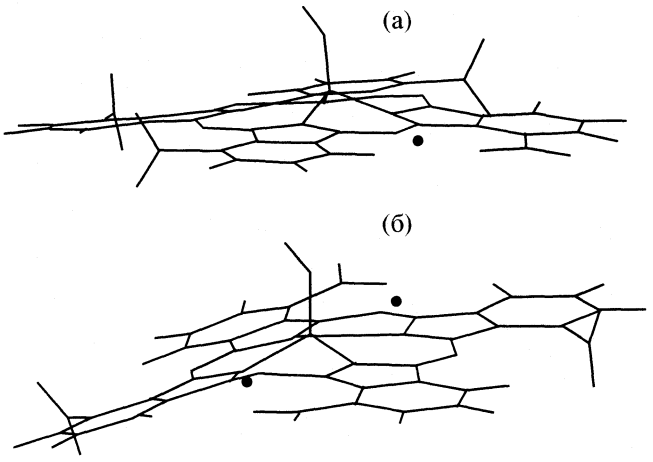


Рис. 2. Структуры (OH)AlPc(3-NO_2)$_4H^+$ (а) и (OH)AlPc(3-NO_2)$_4H_2^{2+}$ (б), оптимизированные квантово-химическим методом PM3.

лоте изучены спектрофотометрическим методом с использованием приборов Specol 221 и Hitachi U-2000. Константы протонирования алюминийфталоцианинов (K_1 и K_2) рассчитывали по уравнению

$$K = (A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)/[1 - (A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)] \times \times 1/[a_H^+ - C^0_{(X)_{n-2}MPc}(A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)], \quad (1)$$

где $C^0_{(X)_{n-2}MPc}$ – начальная концентрация металлфталоцианина. Количество присоединяемых протонов определялось по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\lg I - \lg a_{H^+}$, где $I = (A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)$, a_{H^+} – активность протонов. Оно выведено с использованием закона действующих масс для трехкомпонентной равновесной системы с учетом пропорциональности концентраций и оптических плотностей (A_0, A_∞ и A_p) исходной, протонированной форм комплекса и их равновесных смесей при рабочих длинах волн 735 и 770 нм соответственно по первой и второй ступени.

Концентрацию H_2SO_4 марки "х. ч." определяли методом кислотно-основного титрования с погрешностью ±0.05%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы алюминийфталоцианина и его нитро- и хлорнитрозамещенных имеют приближенную симметрию C_{4v} [8]. Оптимизированные молекулы (X)AlPc имеют неплоскую слегка выпуклую структуру с конденсированными бензольными фрагментами, попарно наклоненными в сторону, противоположную ацидолиганду (рис. 1а). Макроцикл в комплексах стерически напряжен. Это следует из сравнения геометрических параметров молекул с гипотетической структурой комплекса порфирина (аза-аналога фталоцианина) с наименьшим внутренним напряжением макроцикла, являющейся наилучшей характеристикой геометрии порфиринового макроцикла в комплексах [9]. Из табл. 1 следует, что в отличие от упомянутой структуры в (X)AlPc атом алюминия располагается над плоскостью N_4 и расстояния между противоположными внутрициклическими (N_1–N_3, N_2–N_4) и внешнециклическим (N_{m1}–N_{m3}, N_{m2}–N_{m4}) атомами азота не одинаковы, т.е. макроцикл несимметричен. Геометрическое строение пиррольных колец также неравнозначно: 4 валентных угла C–N–C в металлопорфирине (MP) одинаковы (105.4 град), а в (Cl)AlPc, например, составляют 107.62, 110.29, 110.08 и 107.69 град.

Сравнивая незамещенные алюминийфталоцианины с их замещенными аналогами (табл. 1, рис. 1б), можно сделать вывод, что стерические напряжения макроцикла и расстояние Al–Ct (где Ct – центр координационной полости макроцикла) возрастают в ряду: (X)AlPc < (X)AlPc(4-NO_2)$_4$ < < (X)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$ < (X)AlPc(4,5-NO_2)$_8$ < < (X)AlPc(3-NO_2)$_4$. Исключением является лишь комплекс (OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$, для которого наблюдается смещение атома алюминия к плоскости N_4. Образование протонированных форм алюминийфталоцианинов, содержащих от одного до четырех протонов при внешнециклических атомах азота, сопровождается усилением деформационных искажений макроцикла с сохранением тенденции стерических напряжений в том же ряду (табл. 1, рис. 2). Максимальную деформацию испытывает макроцикл в 3-нитрозамещенном алюминийфталоцианине, что объясняется близким расположением объемных заместителей по отношению к внешнециклическим атомам N (II). Ок-

Таблица 1. Некоторые геометрические характеристики (Å) молекул и протонированных форм металлфталоцианинов

Соединение	N_m–1H$^+$ N_m–2H$^+$	N_m–3H$^+$ N_m–4H$^+$	M–X	M–Ct	N_1–N_3 N_2–N_4	N_{m1}–N_{m3} N_{m2}–N_{m4}
MP[a]				0	4.02[б]	6.88[б]
					4.02[б]	6.88[б]
(Cl)AlPc			2.4645	0.5741	4.0558	6.7381
					4.0445	6.9832
(Cl)AlPcH$^+$	0.9906		2.2136	0.5509	4.0761	6.9839
					4.0573	6.7319
(Cl)AlPc2H$^+$	0.9921		2.0399	0.6566	4.0787	6.6708
	0.9971				4.0639	7.0183
(Cl)AlPc3H$^+$	0.9949	0.9949	1.9960	0.6651	4.0992	7.0143
	0.9979				4.0565	6.6679
(Cl)AlPc4H$^+$	0.9972	0.9986	1.9756	0.6881	4.0876	6.7347
	1.0049	0.9986			4.0871	7.0137
(OH)AlPc			1.7404	0.6889	4.0474	6.7183
					4.0362	6.9820
(OH)AlPcH$^+$	0.9947		1.7305	0.6774	4.0553	6.7325
					4.0378	6.9708
(OH)AlPc2H$^+$	0.9943		1.7215	0.7081	4.0529	6.7283
	0.9976				4.0577	6.9607
(OH)AlPc3H$^+$	0.9965	0.9966	1.7138	0.6739	4.0779	6.9892
	0.9982				4.0612	6.7065
(OH)AlPc4H$^+$	0.9973	0.9979	1.7062	0.7039	4.0819	6.7295
	1.0003	0.9989			4.0894	7.0079
(Cl)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO$_2$)$_4$			2.2388	0.5840	4.0595	6.7343
					4.0476	6.9849
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$H$^+$	0.9918		2.1487	0.6026	4.0568	6.7491
					4.0727	6.9658
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$2H$^+$	0.9979		2.0332	0.6599	4.0637	6.7571
	0.9946				4.0609	6.9576
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$3H$^+$	0.9989	0.9954	2.0039	0.6626	4.0923	6.7521
	0.9973				4.0587	6.9839
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$4H$^+$	0.9992	0.9978	1.9866	0.6757	4.0944	6.7502
	0.9966	0.9976			4.0956	7.0145
(OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO$_2$)$_4$			1.7349	0.6911	4.0516	6.7153
					4.0376	6.9812
(OH)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$H$^+$			1.7274	0.6912	4.0523	6.7339
	0.9955				4.0477	6.9659
(OH)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$2H$^+$	0.9979		1.7190	0.7023	4.0595	6.7393
	0.9946				4.0619	6.9597
(OH)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$3H$^+$	0.9986		1.7120	0.6967	4.0767	6.7283
	0.9989	0.9938			4.0785	6.9903
(OH)AlPc(Cl)$_4$(NO$_2$)$_4$4H$^+$	0.9991	0.9977	1.7095	0.7049	4.0952	6.7374
	0.9969	0.9972			4.0905	7.0072
(Cl)AlPc(4-NO$_2$)$_4$			2.2418	0.5821	4.0584	6.7330
					4.0469	6.9843
(Cl)AlPc(4-NO$_2$)$_4$H$^+$	0.9919		2.1444	0.6036	4.0580	6.7481
					4.0702	6.9646
(Cl)AlPc(4-NO$_2$)$_4$2H$^+$	0.9982		2.0273	0.6635	4.0621	6.7579
	0.9947				4.0617	6.9551
(Cl)AlPc(4-NO$_2$)$_4$3H$^+$	0.9996	0.9955	1.9928	0.6689	4.0902	6.7517
	0.9982				4.0622	6.9797
(Cl)AlPc(4-NO$_2$)$_4$4H$^+$	1.0011	0.9993	1.9691	0.6881	4.0941	6.7328
	0.9978	0.9992			4.0939	7.0223

Таблица 1. Окончание

Соединение	N_m–1H$^+$ N_m–2H$^+$	N_m–3H$^+$ N_m–4H$^+$	M–X	M–Ct	N_1–N_3 N_2–N_4	N_{m1}–N_{m3} N_{m2}–N_{m4}
(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$			1.7354	0.6907	4.0505	6.7139
					4.0367	6.9799
(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$H$^+$	0.9955		1.7272	0.6914	4.0516	6.7348
					4.0473	6.9646
(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$2H$^+$	0.9980		1.7175	0.7004	4.0626	6.7401
	0.9947				4.0579	6.9569
(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$3H$^+$	0.9994	0.9954	1.7101	0.6998	4.0875	6.7355
	0.9979				4.0646	6.9838
(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$4H$^+$	1.0009	0.9997	1.7038	0.7060	4.0885	6.7213
	0.9979	0.9984			4.0961	7.0165
(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$			2.2341	0.6159	4.0459	6.7239
					4.0585	6.9788
(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$H$^+$		1.0059	2.1183	0.6268	4.0726	6.6911
					4.0422	6.9946
(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$2H$^+$	1.0147		2.0160	0.6548	4.0383	7.0329
	1.0093				4.1197	6.6216
(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$3H$^+$	1.0177	1.0138	1.9849	0.6601	4.1239	6.6219
	1.0130				4.0488	
(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$4H$^+$	1.0203	1.0204	1.7066	1.7077	4.0806	6.6991
	1.0162	1.7202			4.0931	6.9641
(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$			1.7342	0.6936	4.0376	6.7067
					4.0501	6.9774
(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$H$^+$	0.9916		1.7267	0.7252	4.0770	6.6771
					4.0296	6.9942
(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$2H$^+$	1.0089		1.7151	0.6899	4.1178	6.6139
	1.0145				4.0353	7.0254
(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$3H$^+$	1.0127	1.0133	1.7083	0.6911	4.0496	6.6139
	1.0174				4.1185	7.0023
(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$4H$^+$	1.0003	0.9985	1.7066	0.6997	4.0806	6.6991
	0.9971	0.9984			4.0931	6.9641
(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$			2.2588	0.5604	4.0578	6.7298
					4.0819	6.9858
(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$H$^+$	0.9932		2.2125	0.5642	4.0754	6.7558
					4.0760	6.9690
(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$2H$^+$	0.9968		2.0744	0.6477	4.0735	6.7490
	0.9938				4.0742	6.9620
(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$3H$^+$	0.9965		2.007	0.7127	4.0755	6.5855
	0.9993	0.9916			4.0608	6.9217
(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$4H$^+$	0.9964	0.9958	2.002	0.6588	4.1081	6.7413
	0.9950	0.9958			4.1090	6.9972
(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$			1.7373	0.6733	4.0744	6.7133
					4.0480	6.9798
(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$H$^+$		0.9902	1.7308	0.6983	4.0509	6.7089
					4.0818	6.9030
(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$2H$^+$		0.9911	1.7195	0.7167	4.0634	6.6583
		0.9961			4.1080	7.0062
(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$3H$^+$	0.9931	0.9955	1.7171	0.6836	4.0957	6.6732
		0.9952			4.0927	7.0017
(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$4H$^+$	0.9965	0.9958	1.7162	0.6933	4.1104	6.7253
	0.9953	0.9958			4.1080	6.9972

Обозначения: а – усредненная структура металлопорфирина с наименьшим стерическим напряжением макроцикла [9], б – N_1–N_3, C_{m2}–C_{m4}.

Таблица 2. Общие энергии связей ($E^{св}_{общ}$) и энергии ступенчатого протонирования ($\Delta E_{св}$) молекул металлфталоцианинов

Комплекс	$-E^{св}_{общ}$	$-\Delta E_{св}$	Комплекс	$-E^{св}_{общ}$	$-\Delta E_{св}$
(Cl)AlPc	7130.7		(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$	7870.7	
(Cl)AlPcH$^+$	7043.9	214.23	(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$H$^+$	7773.6	203.91
(Cl)AlPc2H$^+$	6891.9	148.96	(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$2H$^+$	7614.9	142.3
(Cl)AlPc3H$^+$	6677.2	86.25	(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$3H$^+$	7395	81.74
(Cl)AlPc4H$^+$	6399.0	23.27	(Cl)AlPc(3-NO_2)$_4$4H$^+$	7122.2	30.44
(OH)AlPc	7243.4		(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$	7992.7	
(OH)AlPcH$^+$	7158.0	215.64	(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$H$^+$	7887.2	195.52
(OH)AlPc2H$^+$	7010.9	153.96	(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$2H$^+$	7718.9	132.7
(OH)AlPc3H$^+$	6798.4	88.44	(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$3H$^+$	7490.6	72.7
(OH)AlPc4H$^+$	6522.4	24.96	(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$4H$^+$	7199.6	10.0
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$	7742.4		(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$	7985.6	
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$H$^+$	7688.7	247.3	(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$H$^+$	7891.3	206.71
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$2H$^+$	7519.4	131.7	(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$2H$^+$	7734.9	144.58
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$3H$^+$	7296.5	78.1	(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$3H$^+$	7517.4	83.51
(Cl)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$4H$^+$	7017.8	22.41	(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$4H$^+$	7245.8	32.82
(OH)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$	7911.2		(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$	8344.3	
(OH)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$H$^+$	7805.8	195.59	(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$H$^+$	8256.1	212.8
(OH)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$2H$^+$	7639.4	134.62	(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$2H$^+$	8099.9	144.9
(OH)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$3H$^+$	7416.6	78.21	(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$3H$^+$	7899.7	100.7
(OH)AlPc(Cl)$_4$(3-NO_2)$_4$4H$^+$	7140.7	25.11	(OH)AlPc(4,5-NO_2)$_8$4H$^+$	7648.8	50.1
(Cl)AlPc(4-NO_2)$_4$	7878.3		(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$	8230.4	
(Cl)AlPc(4-NO_2)$_4$H$^+$	7770.5	193.22	(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$H$^+$	8139.9	210.45
(Cl)AlPc(4-NO_2)$_4$2H$^+$	7598.8	129.3	(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$2H$^+$	7985.0	146.13
(Cl)AlPc(4-NO_2)$_4$3H$^+$	7368.5	70.72	(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$3H$^+$	7781.3	97.26
(Cl)AlPc(4-NO_2)$_4$4H$^+$	7075.5	8.0	(Cl)AlPc(4,5-NO_2)$_8$4H$^+$	7528.2	47.98

тазамещенные алюминийфталоцианины, содержащие по два заместителя в *орто*-положении друг к другу в каждом бензольном остатке, также испытывают стерические напряжения по сравнению с (X)AlPc. В случае (X)AlPc(4–NO_2)$_4$ усиление искажения незначительно, так как заместители максимально удалены от макроцикла.

Во всех исследуемых комплексах длина аксиальных связей Al–O и Al–Cl закономерно уменьшается при переходе от непротонированной формы алюминийфталоцианинов к четырехкратно протонированной форме (табл. 1). Необходимо отметить, что корреляция между величиной смещения атома металла из плоскости N_4 ($l_{Al–Ct}$) и числом протонов в системе наблюдается только в случае хлоридных экстракомплексов замещенных алюминийфталоцианинов (Cl)AlPc(R)$_4$.

На основании рассчитанных геометрических параметров – длин связей N_m–H$^+$ и нарастания деформации в макроцикле – можно сделать вывод, что наиболее вероятно существование в газовой фазе моно- и *транс*-дипротонированных форм алюминийфталоцианинов, причем вторая протонированная форма менее вероятна для двух комплексов (X)AlPc(4-NO_2)$_4$ и (X)AlPc(3-NO_2)$_4$. В случае трех- и четырехкратно протонированных алюминийфталоцианинов расстояние N_m–H$^+$ слишком велико (табл. 1). Для пиррола $l_{N–H}$ составляет 0.996 Å.

Сродство к протону ($\Delta E_{св}$) гидроксоалюминийфталоцианинов (OH)AlPc(R)$_n$ возрастает (табл. 2) в ряду:

$$(4\text{-Cl})_4(5\text{-NO}_2)_4 \approx \approx (4\text{-NO}_2)_4 < (3\text{-NO}_2)_4 < (4,5\text{-NO}_2)_8 < \text{H}. \quad (2)$$

Для (Cl)AlPc(R)$_n$ эта тенденция нарушается из-за высокого сродства к протону у (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$, и ряд приобретает вид:

$$(4\text{-}NO_2)_4 < (3\text{-}NO_2)_4 < \\ < (4,5\text{-}NO_2)_8 < H < (4\text{-}Cl)_4(5\text{-}NO_2)_4. \quad (3)$$

Нитрозамещение приводит к понижению основности алюминийфталоцианинов (X)AlPc. Расположение соединений в рядах (2, 3) определяется электроноакцепторными свойствами заместителей –NO_2 в зависимости от структуры комплекса. В (4-NO_2)$_4$-производном реализуются отрицательные индукционный эффект(–I) и эффект сопряжения (–C) заместителя, в случае (3-NO_2)$_4$- и (4,5-NO_2)$_8$-производных эффект сопряжения отсутствует из-за стерических препятствий, которые рассмотрены выше. Введение заместителя Cl в тетранитрозамещенный (гидроксо)алюминийфталоцианин не приводит к изменению величины $\Delta E_{св}$ (ряд 2), очевидно, по причине компенсации его +C-эффекта электронодонорным ацидолигандом OH.

Ввиду отсутствия подобной компенсации в комплексе (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$, последний характеризуется высоким сродством к протону (ряд 3). Этот вывод подтверждается тем, что энергия протонирования комплексов (Cl)AlPc(R)$_n$, за исключением (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$, на 2–2.8 ккал/моль меньше, чем у (OH)AlPc(R)$_n$. Сродство к протону (табл. 2) и рассмотренные выше геометрические параметры свидетельствуют о существовании для исследуемых соединений моно- и *транс*-дипротонированной форм.

Энергия протонирования нейтральных молекул первым протоном составляет от –193.22 до –215.64 ккал/моль за исключением (Cl)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$, $\Delta E_{св}$ = –247.30. Эта величина соизмерима с энергией протонирования молекулы NH_3 (–207 ккал/моль [10]) и соответствует полному переносу протона к основанию – алюминийфталоцианинам. Присоединение второго и последующих протонов характеризуется резким понижением энергии взаимодействия (табл. 2). Значение $\Delta E_{св}$ для четвертого протона в случае незамещенного и тетразамещенных комплексов составляет величину, меньшую энергии устойчивой водородной связи (–43.9 ккал/моль [11]). Присоединение второго и третьего протонов характеризуется промежуточными значениями энергии, причем $\Delta E_{св}$ для второго протона достаточно высока (табл. 2).

Спектрофотометрическое титрование комплекса (OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$ в концентрированной серной кислоте выявило действительно существование моно- и дипротонированной форм в соответствии с равновесиями:



Рис. 3. Электронные спектры поглощения (OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$ в пиридине (непротонированная форма) (*1*) и его моно- и дипротонированных форм в концентрированной H_2SO_4 (*2*, *3*).

$$(OH)AlPc(4\text{-}Cl)_4(5\text{-}NO_2)_4 + H^+ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} \\ \overset{K_1}{\rightleftharpoons} (OH)AlPc(4\text{-}Cl)_4(5\text{-}NO_2)_4H^+, \quad (4)$$

$$(OH)AlPc(4\text{-}Cl)_4(5\text{-}NO_2)_4H^+ + H^+ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \\ \overset{K_2}{\rightleftharpoons} (OH)AlPc(4\text{-}Cl)_4(5\text{-}NO_2)_4H_2^{2+}. \quad (5)$$

Численные значения K_1 и K_2 равны $(4 \pm 1) \times 10^{-9}$ и $(4 \pm 3) \times (10^{-10}$ л/моль, электронные спектры поглощения комплекса и его протонированных форм представлены на рис. 3. Для этого комплекса, а также для (OH)AlPc(4-NO_2)$_4$ и (OH)AlPc(3-NO_2)$_4$ количество возможных протонированных форм, область концентраций H_2SO_4 с преобладанием одной из них и сдвиг максимумов первой полосы в электронном спектре при протонировании определены по зависимости спектров от концентрации кислоты в воде во всем диапазоне составов, где комплексы образуют истинный раствор (табл. 3).

Таблица 3. Положение максимума первой полосы в электронном спектре поглощения, его сдвиг при монопротонировании и область концентраций H_2SO_4 (значения в скобках в моль/л) с преобладанием одной протонированной формы

Комплекс	λ_{max}, нм			$\Delta\lambda_{max}$, нм	
	λ_{max} в Ру	Монокатион	Дикатион	Монокатион	Дикатион
(OH)AlPc(3-NO_2)$_4$	679	739.5 (14.0–17.7)	–	60.5	–
(OH)AlPc(4-NO_2)$_4$	685	745.7 (12.0–18.6)	–	60.7	–
(OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$	678	738.2 (13.7–16.9)	742.6 (17.2–18.6)	60.2	4.4

Экспериментально установлено, что алюминийфталоцианины растворяются в серной кислоте лишь по достижении ее концентрации, достаточной для протонирования комплекса. Для (OH)AlPc(4-NO_2)$_4$ и (OH)AlPc(3-NO_2)$_4$ обнаружено по одной протонированной форме в концентрированной H_2SO_4 (табл. 3).

Образование монопротонированной формы для всех трех исследованных комплексов характеризуется практически одинаковой величиной $\Delta\lambda_{max}$, являющейся косвенной характеристикой основности. Таким образом, при переходе от газовой фазы к сернокислому раствору происходит нивелирование свойств рассматриваемых комплексов как однокислотных оснований (ряд 2 и табл. 3). С учетом отмеченного выше отсутствия универсальной сольватации (OH)AlPc(R)$_n$ в H_2SO_4, эффект нивелирования можно объяснить только специфической сольватацией атома Al за счет координации свободных молекул H_2O. Концентрация последних в исследуемых растворах на 5–6 порядков превышает концентрацию комплексов: 0.22–10.36 [12] и 5×10^{-5} моль/л соответственно для диапазона концентраций H_2SO_4 с монопротонированной формой комплекса (OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$ (табл. 3).

Результатом такой координации является ослабление связи алюминий–донорный атом O в составе ацидолиганда OH (*транс*-влияние Черняева) и усиление донорно-акцепторного взаимодействия Al–N, что приводит к понижению электронной плотности в макрокольце и основности внешнециклических атомов N. Компенсация данного эффекта в (OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$ за счет электронодонорного действия четырех заместителей Cl приводит к появлению у данного соединения второй протонированной формы, намного менее устойчивой, чем монокатион (см. численные значения ($\Delta\lambda_{max}$ (табл. 3) и K_1, K_2).

Анализ расчетных и экспериментальных данных позволяет сделать вывод о наличии корреляции между энергией протонирования и устойчивостью протонированных форм (OH)AlPc(4-Cl)$_4$(5-NO_2)$_4$: понижение отрицательной энергии протонирования на 60.97 ккал/моль соответствует уменьшению константы протонирования на один порядок. Из совокупности рассмотренных данных следует, что структура и основность протонированных и непротонированных металлфталоцианинов определяются наряду с их ароматической макроциклической природой типом, взаимным расположением и количеством заместителей, а также наличием аксиальных лигандов в координационной сфере комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* Практическое руководство по фотоколометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1968. 183 с.
2. *Anderson W.P., Edwards W.D., Zerner M.C.* // J. Inorgan. Chem. 1986. № 25. P. 2728.
3. *Stewart J.J. P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 221.
4. *Stewart J.J.P.* // J. Computer – Aided Molecular Desing. 1990. V. 4. P. 1.
5. *Schmidt M.W., Baldridge K.K* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
6. *Fletcher R.* Methods of Optimization. N. Y.: John Wiley & Sons, 1980. P. 45.
7. *Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 860.
8. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н. С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. С. 7–45.
9. *Hoard J. L.* // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1973. V. 206. P. 18.
10. *Белл Р.* Протон в химии. М.: Мир, 1977. С. 25.
11. *Бушуев Ю.Г.* Структурные свойства жидкостей с различными типами межмолекулярных взаимодействий по данным компьютерного моделирования: Автореф. дис....докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2001. 32 с.
12. *Майоров В.Д., Либрович Н.Б.* // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 9. С. 2298.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 317–323

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.422.3:547.534:661.183.6

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЦЕОЛИТЕ НЦВМ И ЕГО СМЕСЯХ С γ-Al_2O_3

© 2003 г. И. Н. Слепнева, К. П. Жданова, Л. Е. Латышева, Ф. К. Шмидт

Иркутский государственный университет, Институт нефте- и углехимического синтеза

Поступила в редакцию 26.02.2002 г.

Методом ИК-спектроскопии изучена адсорбция бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и дифенилметана на чистом НЦВМ и его смесях с γ-Al_2O_3 в широком спектральном диапазоне. Получены данные о характере поверхностных соединений в каждом случае. Показано образование на чистом НЦВМ π- и σ-комплексов, на НЦВМ/Al_2O_3 продемонстрирована стабилизация поверхностных соединений типа оксониевых ионов алкилдифенилметана.

В литературе имеется множество данных о том, что диспропорционирование алкилароматических соединений (АС) на цеолитных катализаторах идет по карбоний-ионному механизму, однако заключения о природе промежуточных активных ионов противоречивы. Одни авторы [1] полагают, что процесс идет с участием аренониевых ионов $[ArH]^+$, другие [2] считают, что имеет место образование бензильных катионов путем окислительного дегидрирования молекул субстрата. В [3] считают, что образование бензильных катионов происходит из первичных σ-комплексов молекул субстрата с протонами поверхности. Следует отметить, что основным методом, используемым в подобных исследованиях, является метод отражательной УФ-спектроскопии; ИК-спектроскопия пропускания применяется гораздо реже. Методом ИКС изучены главным образом продукты низкотемпературной адсорбции АС или комплексы в гомогенных системах. Так, в [4] приведены гомогенные H^+-комплексы толуола, *м*-, *о*-, *п*-ксилолов. Для всех веществ отмечены очень сильные полосы поглощения (п. п.) в области 1600–1618 $см^{-1}$. В [5] при адсорбции толуола и бензола на HZSM-5 обнаружены поверхностные соединения с п. п. 1625–1635 $см^{-1}$, 1540, 1450–1458 $см^{-1}$, отнесенным к алкилбензолам и/или алкилароматическим полициклам.

В настоящей работе приведены результаты исследования промежуточных поверхностных соединений (ПС), образующихся при высокотемпературной адсорбции АС на цеолите НЦВМ и его смеси с γ-Al_2O_3. Она является продолжением нашего изучения методом ИКС поверхностных и каталитических свойств промышленного цеолита НЦВМ [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы чистый цеолит НЦВМ производства Ангарской нефтехимической компании, а также его смеси с γ-Al_2O_3 в соотношении 1 : 1 и 2 : 1. Адсорбцию АС при различных температурах исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре Specord M-80 в стационарной вакуумной кювете. Образцы в виде прессованных таблеток предварительно прокаливали на воздухе при 500°C в течение 1 ч, затем вакуумировали при этой же температуре в течение 5 ч. Тренированные в атмосфере водорода образцы получали, прокаливая таблетки в H_2 при 500°C по 1 ч дважды с промежуточной откачкой 1 ч и последующей 2 ч. Очищенные перегонкой над натрием исходные вещества напускали на подготовленные образцы под давлением не более 3 мм рт. ст.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция бензола и толуола на тренированном образце НЦВМ при 25°C приводит к образованию π-комплексов молекул субстрата с протонными центрами поверхности, о чем свидетельствует исчезновение п. п. 3610 $см^{-1}$ мостиковых ОН-групп и появление широкой п. п. в области 3250–3400 $см^{-1}$, а также соответствие п. п. в области 1400–1800 $см^{-1}$ полосам индивидуальных жидких веществ. Образовавшиеся π-комплексы слабо связаны с поверхностью. Бензол практически полностью удаляется откачкой при 100°C, в спектре же толуола после десорбции при 100°C наблюдаются слабые п. п. в области 2900–3090 $см^{-1}$. Повышение температуры десорбции толуола от 100 до 200°C приводит к некоторому увеличению п. п. 1450, 1493, 1600, 2925 $см^{-1}$, а также к появлению слабой п. п. 2960 $см^{-1}$ групп ν-CH_3. Очевидно, при этих условиях толуол образует на поверхности более прочно связанный комплекс с участием L-центров поверхности.

Изучение адсорбции толуола при повышенных температурах (рис. 1) показало, что в интервале от 25 до 300°C спектральная картина практичес-

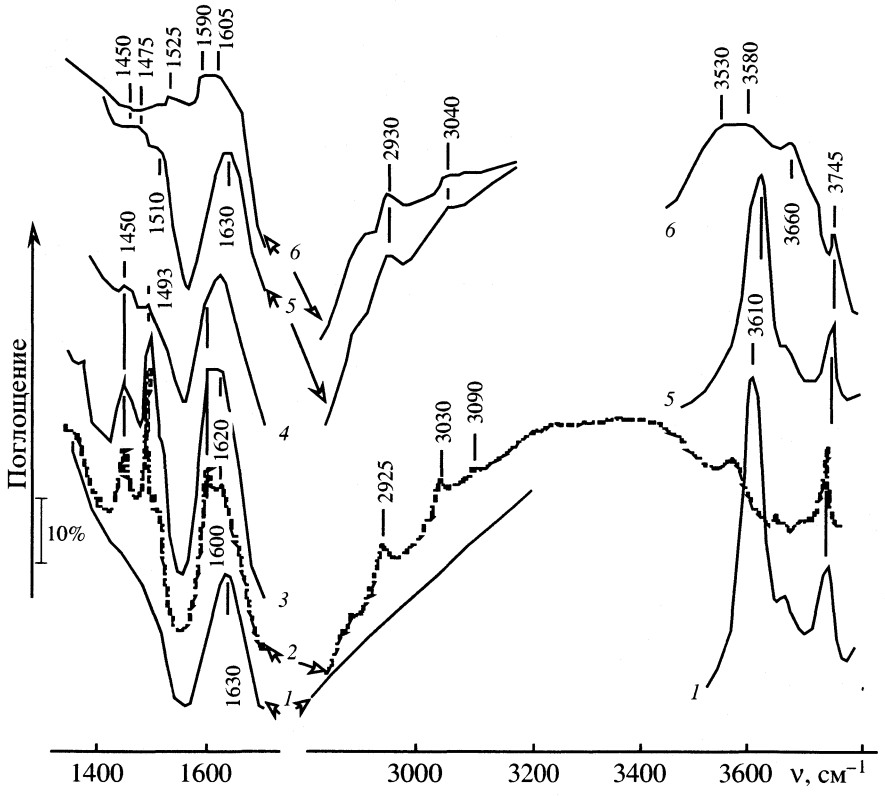


Рис. 1. ИК-спектры толуола и *мета*-ксилола, адсорбированных на НЦВМ: образец, тренированный при 500°С (*1*); адсорбция толуола при 25–300 (*2*) и 450°С (*3*); десорбция толуола при 200°С (*4*); адсорбция *мета*-ксилола при 25 (*5*) и 100–200°С (*6*).

ки не изменяется и может быть охарактеризована спектром *2*. С ростом температуры адсорбции до 450–500°С (рис. 1, *3*) на фоне структурной цеолитной п. п. 1630 $см^{-1}$ появляется не характерная для воды узкая п. п. 1615–1620 $см^{-1}$, которая не исчезает даже после десорбции при 200°С (рис. 1, *4*). При этом при высоких температурах адсорбции не отмечено появление п. п. бензола и *пара*-ксилола как возможных продуктов диспропорционирования. Очевидно, в этих условиях толуол образует прочные ПС, а именно σ-комплексы. Смещение п. п. ароматического кольца до 1615–1620 $см^{-1}$ и их усиление, наблюдавшееся и в гомогенных протонных комплексах [4], связано, очевидно, с перераспределением электронной плотности в кольце при присоединении протона, в результате чего связь между атомами углерода кольца по прочности приближается к двойной.

В отличие от толуола адсорбированный на НЦВМ *мета*-ксилол уже при 25°С подвергается диспропорционированию и изомеризации, на что указывает появление в спектре (рис. 1, *5*) п. п. 1475 $см^{-1}$ бензола и 1510 $см^{-1}$ *пара*-ксилола, а также уменьшение п. п. 1610 $см^{-1}$ исходного *мета*-ксилола. При этом п. п. 3610 $см^{-1}$ мостиковых ОН-групп уменьшается незначительно. Очевидно, часть протонных центров, расположенных в каналах цеолита, недоступна для молекул субстрата из-за стерических затруднений. Повышение температуры адсорбции до 200°С приводит к увеличению поглощения в области 3530–3580 $см^{-1}$ и 3660–3670 $см^{-1}$ (рис. 1, *6*), что свидетельствует об образовании новых ОН-групп. Новые п. п. в области 1525, 1590–1605 $см^{-1}$ могут быть обусловлены образованием полиалкилароматических соединений [7].

На рис. 2 представлены спектры адсорбированного на НЦВМ *пара*-ксилола. При разных температурах прослеживается образование ПС трех типов. Адсорбция при 25°С (рис. 2, *2*) приводит к образованию π-комплекса с кислотными ОН-группами поверхности, на что указывает смещение частоты п. п. 3610 $см^{-1}$ до 3150–3300 $см^{-1}$ без изменения частоты (ν) СН-колебаний, а также легкость удаления поверхностного комплекса откачкой при 100°С. При повышении температуры адсорбции до 150–300°С (рис. 2, *3*) наряду с уменьшением интенсивности п. п. 1450, 1512 $см^{-1}$ *пара*-ксилола наблюдается заметное увеличение п. п. в области 1605–1620 $см^{-1}$. Эти полосы нельзя отнести к какому-либо индивидуальному продукту диспропорционирования *пара*-ксилола. Дальнейшее нагревание до 400–500°С (рис. 2, *4*) приводит к появлению интенсивной п. п. 1493 $см^{-1}$, характерной

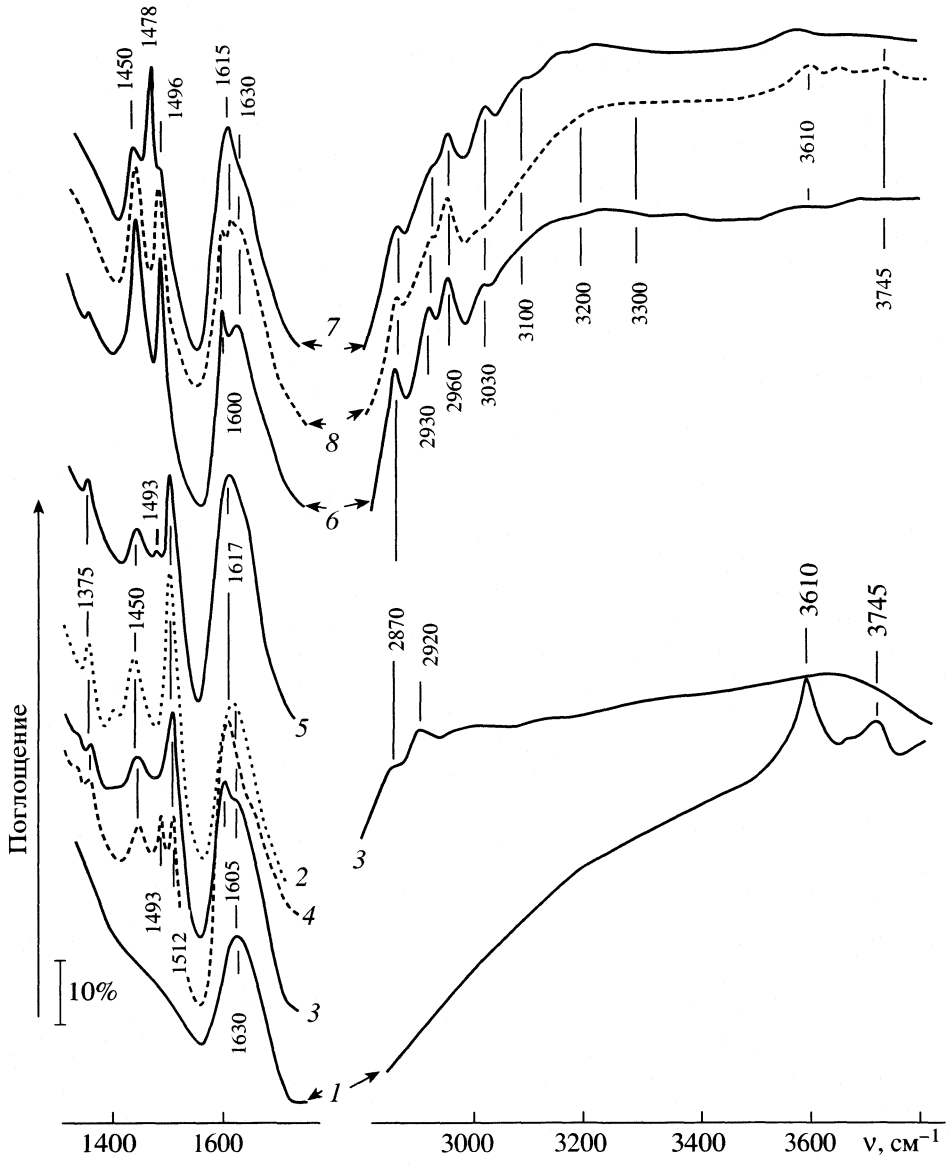


Рис. 2. ИК-спектры *пара*-ксилола и ЭБ, адсорбированных на НЦВМ: образец, тренированный при 500°С (*1*); адсорбция *пара*-ксилола при 25 (*2*), 150–300 (*3*), 450°С (*4*); десорбция *пара*-ксилола при 200°С (*5*); адсорбция ЭБ при 25–300 (*6*), 400–500°С (*7*); десорбция ЭБ при 100°С (*8*).

для толуола. Одновременно усиливается п. п. 1617 $см^{-1}$, не относящаяся к водородносвязанному толуолу. Десорбция при 200°С приводит к уменьшению интенсивности п. п. толуола и заметному обратному увеличению п. п. 1512 $см^{-1}$ исходного *пара*-ксилола (рис. 2, *5*). Следует отметить, что это явление наблюдается только в тех опытах, где газовая фаза *пара*-ксилола не удалена после напуска субстрата на образец. В опытах же без газовой фазы все п. п. после десорбции уменьшаются необратимо.

Таким образом, при повышенных температурах как из толуола, так и из *пара*-ксилола происходит образование промежуточного комплекса с п. п. в области 1605–1620 $см^{-1}$, более прочно связанного с поверхностью, чем π-комплекс, за счет взаимодействия как с В- так, вероятно, и с L-центрами цеолита [8]. Этот процесс предваряет появление продуктов диспропорционирования.

Подобно рассмотренным выше алкилароматическим субстратам ЭБ при адсорбции на НЦВМ образует водородные связи с поверхностными протонными центрами в интервале от 25 до 300°С (рис. 2, *6*), о чем свидетельствует появление широкой п. п. в области 3150–3300 $см^{-1}$, а также соответствие п. п. в области 1400–1600 $см^{-1}$ полосам жидкого этилбензола (ЭБ). При повышении температуры адсорбции до 400–500°С (рис. 2, *7*) в спектре появляется полоса бензола 1478 $см^{-1}$, а также п. п. 1615 $см^{-1}$, отмеченная ранее в спектрах ад-

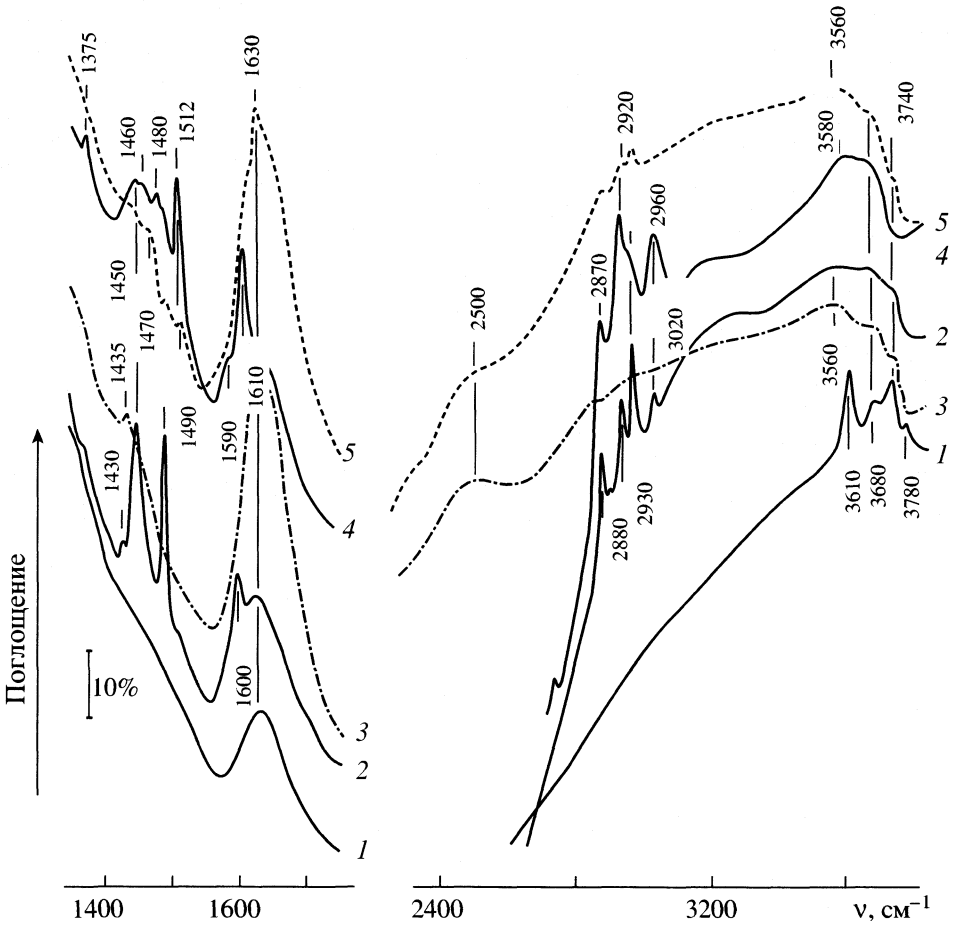


Рис. 3. ИК-спектры ЭБ и *мета*-ксилола, адсорбированных на НЦВМ/Al_2O_3: образец, тренированный при 500°C (*1*); адсорбция ЭБ при 25–250 (*2*) и 350–400°C (*3*); адсорбция *мета*-ксилола при 25–300 (*4*) и 400–450°C (*5*).

сорбированных толуола и *пара*-ксилола при высоких температурах. Полосы исходного ЭБ уменьшаются. Последующая откачка при 100°C приводит к исчезновению п. п. 1478 $см^{-1}$ бензола, уменьшению п. п. 1615 $см^{-1}$ и увеличению интенсивностей п. п. 1450 и 1496 $см^{-1}$ ЭБ (рис. 2, *8*). Как и в случае толуола и *пара*-ксилола, это явление наблюдается только в опытах в присутствии газовой фазы исходного субстрата. Можно предположить, что исходные адсорбаты и продукты их диспропорционирования находятся на поверхности в виде взаимосвязанных комплексов, разрушающихся в условиях низкотемпературной десорбции с выделением исходных молекул, удерживающихся на освободившейся поверхности до 300°C. После десорбции при 200°C полосы в области 3030–3100 $см^{-1}$ исчезают, а п. п. 2930 $см^{-1}$ и более интенсивная п. п. 2960 $см^{-1}$, относящаяся к колебаниям $-CH_2-$ и $-CH_3$-групп, остаются довольно сильными, что говорит об образовании поверхностных алкоксигрупп. По-видимому, диспропорционирование ЭБ сопровождается частичным деалкилированием с закреплением алкильных групп на поверхности цеолита.

Несколько иначе происходит адсорбция ЭБ на образце цеолита, тренированном в присутствии H_2. Уже при 200–250°C п. п. ЭБ заметно уменьшаются, появляются новые п. п. 1540 $см^{-1}$, 1600–1610 $см^{-1}$. Образование бензола и других продуктов диспропорционирования не наблюдается. Повышение температуры до 300°C приводит к почернению образца. Очевидно, в этих условиях происходит не диспропорционирование, а образование продуктов уплотнения. Согласно каталитическим данным [9], при диспропорционировании толуола и ЭБ на НЦВМ в токе H_2 уменьшаются конверсия и сумма целевых продуктов, и образуется более плотный кокс. Следовательно, промежуточный комплекс с п. п. 1615–1620 $см^{-1}$ образуется на поверхности образцов, тренированных как в вакууме, так и в атмосфере H_2, но его дальнейшее превращение зависит от состояния поверхности цеолита.

На основании полученных данных нельзя однозначно ответить на вопрос, карбониевые ионы какого типа участвуют в данном процессе. Для получения дополнительной информации нами была изучена адсорбция АС на образцах НЦВМ с добавкой 30–50% γ-Al_2O_3. Использование таких образцов позволяет получить более четкую спектральную картину в области 1600–1650 $см^{-1}$, так как полосы каркасных колебаний цеолита в этом случае гораздо менее интенсивны. Кроме того, в качестве катализаторов диспропорционирования используются не чистые цеолиты, а их имеющие большую активность и селективность [6] смеси с Al_2O_3.

Характер адсорбции толуола, *пара*-ксилола и ЭБ на НЦВМ/Al_2O_3 примерно одинаков, некоторые специфические особенности имеет адсорбция *мета*-ксилола, поэтому на рис. 3 представлены ИК-спектры лишь ЭБ и *мета*-ксилола. В интервале температур от 25 до 300°С адсорбция ЭБ происходит точно так же, как на чистом НЦВМ (рис. 3, *2*, сравнить с рис. 3, *6*). При повышении температуры до 350°С спектральная картина резко меняется (рис. 3, *3*): исчезают все полосы исходного вещества, появляется непрерывное поглощение с широкими максимумами в области 2500 $см^{-1}$, 2800–3000 $см^{-1}$, характеризующие комплекс с сильной водородной связью с участием протонов поверхности. Значительно усиливается поглощение в области 1630–1650 $см^{-1}$. Увеличение интенсивностей п. п. 3560–3680 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании новых ОН-групп. Следовательно, в адсорбции принимают участие и поверхностные основные атомы кислорода. Аналогичные п. п. появляются в спектрах адсорбированных толуола и *пара*-ксилола. Кратковременная откачка при 25°С несколько увеличивает интенсивность всех полос. Это явление характерно для поведения поверхностных комплексов в условиях низкотемпературной десорбции.

При адсорбции же *мета*-ксилола уже при 25°С в спектре появляются п. п. *пара*-ксилола 1512 $см^{-1}$ и бензола 1480 $см^{-1}$ (рис. 3, *4*). Одновременно усиливается поглощение в области 3580–3680 $см^{-1}$, свидетельствующее об образовании новых ОН-групп. Интенсивность п. п. в области 3150–3200 $см^{-1}$ очень мала. Заметное образование водородных связей с протонными центрами начинается лишь при температурах выше 150°С. Возможно, с протонами взаимодействуют в данном случае продукты низкотемпературного превращения *мета*-ксилола. Для молекул же *мета*-ксилола протонные центры, расположенные в каналах цеолита, недоступны из-за стерических затруднений. При температурах адсорбции выше 400°С в спектре резко уменьшаются все п. п. исходного вещества, и появляется широкое поглощение в области 2500 $см^{-1}$, 2800–3200 $см^{-1}$, а также усиливаются п. п. в области 1630–1650 $см^{-1}$ (рис. 3, *5*).

Таким образом, если на чистом НЦВМ при температурах адсорбции от 200 до 300°С происходит образование промежуточного σ-комплекса, а при 400°С – продуктов диспропорционирования, то на НЦВМ/Al_2O_3 при 350°С наблюдается образование комплекса другого типа, но диспропорционирование не идет даже при 450–500°С. Можно предположить, что присутствие Al_2O_3 приводит в данных условиях к стабилизации ПС с непрерывным поглощением. Очевидно, такое явление связано с наличием большего количества поверхностных кислородных центров в Al_2O_3 по сравнению с чистым НЦВМ, а также с уменьшением количества В-центров на образце НЦВМ/Al_2O_3. Авторы [2] считают, что наличие окислительных центров необходимо для образования карбониевых ионов алкилзамещенного дифенилметана (ДФМ), которые и являются промежуточными в реакции диспропорционирования АС.

Для того, чтобы уточнить строение образующегося на НЦВМ/Al_2O_3 поверхностного комплекса, мы изучили адсорбцию ДФМ на образце НЦВМ/Al_2O_3, тренированном в присутствии H_2, а также на тренированном в вакууме в отсутствие и в присутствии O_2 в газовой фазе (рис. 4). В спектре ДФМ, адсорбированного на тренированном в H_2 образце при 25°С (рис. 4, *2*), обнаружены только п. п. исходного ДФМ, при этом нет поглощения в области водородных связей, а п. п. 3610 $см^{-1}$ В-центров практически не уменьшается. Постепенное увеличение температуры адсорбции до 450°С приводит лишь к общему уменьшению интенсивностей п. п. исходного ДФМ; водородные связи не образуются, поглощение в области 1630 $см^{-1}$ не усиливается. В данных условиях ДФМ не образует комплексы с протонами поверхности даже при высоких температурах адсорбции.

В случае же адсорбции ДФМ на тренированном в вакууме образце уже при 25°С в спектре появляется широкая п. п. 2500 $см^{-1}$ водородных связей, а также поглощение в области 3580–3680 $см^{-1}$, свидетельствующее об образовании новых ОН-групп (рис. 4, *3*). С ростом температуры адсорбции до 450°С полосы 2500 и 3680 $см^{-1}$ усиливаются, также увеличивается п. п. 1630–1645 $см^{-1}$ воды (рис. 4, *4*). В интервале от 150 до 450°С появляются и усиливаются п. п. частичного превращения ДФМ 1430 и 1550 $см^{-1}$, интенсивность п. п. 1450 $см^{-1}$ заметно увеличивается. Аналогичные п. п. наблюдались и при адсорбции АС на этом образце при температурах ≥350°С. Авторы [8] относят подобные п. п. к колебаниям бензоатных структур, однако бензоаты очень стабильны и удаляются

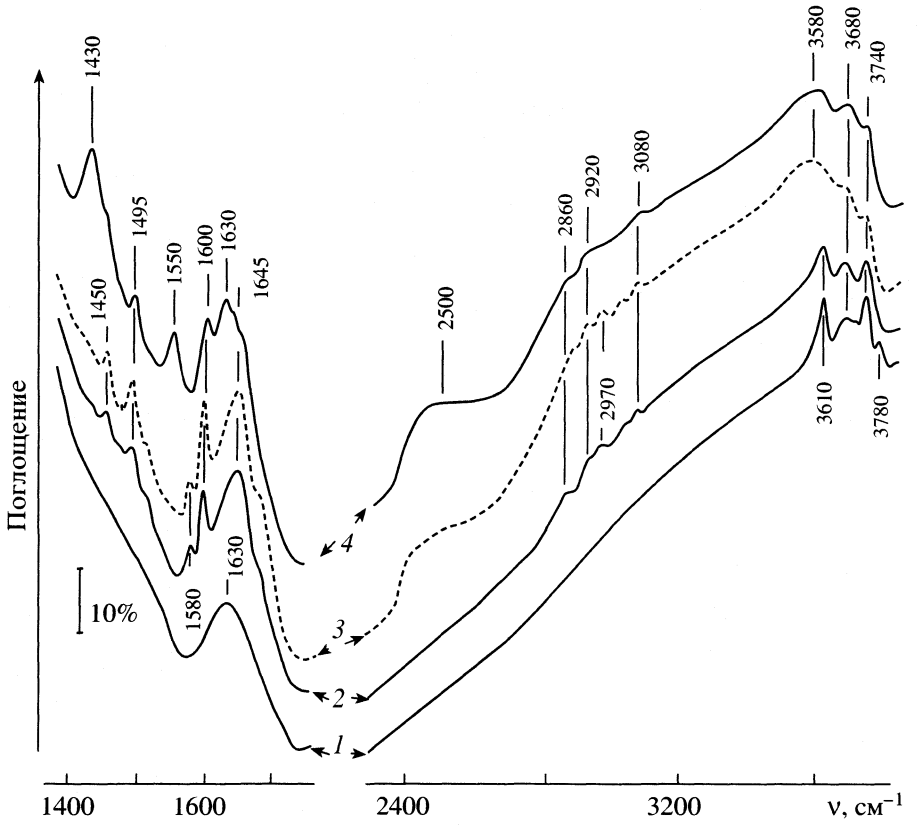


Рис. 4. ИК-спектры ДФМ, адсорбированного на НЦВМ/Al_2O_3: образец, тренированный при 500°С (*1*); адсорбция на восстановленном (*2*) и тренированном (*3*) образце при 25°С; адсорбция на тренированном образце при 150–400°С (*4*).

откачкой лишь при 450°С. В наших же опытах п. п. 1550 $см^{-1}$ исчезала после нагревания до 500°С, а п. п. 1430 $см^{-1}$ легко удалялась после десорбции при 25°С.

В присутствии O_2 в газовой фазе в спектрах ДФМ на тренированном в вакууме образце наблюдаются те же п. п., что и в отсутствие O_2, однако поверхностный комплекс образуется в бóльших количествах. Это следует из рис. 5, на котором представлено изменение оптических плотностей (*D*) полос ДФМ, ЭБ и п. п. 2500 $см^{-1}$ поверхностного комплекса в зависимости от температуры адсорбции. Для образцов в присутствии O_2 наблюдается более значительное увеличение величины *D* п. п. 2500 $см^{-1}$ в интервале от 150 до 450°С (рис. 5, *1* и *2*), а также более быстрое уменьшение *D* п. п. 1490 $см^{-1}$ исходного ДФМ (рис. 5, *3* и *4*).

Очевидно, промежуточный комплекс, стабилизирующийся при температурах выше 350°С в процессе адсорбции АС на тренированном образце НЦВМ/Al_2O_3, аналогичен комплексу, образование которого из ДФМ на таких же образцах начинается уже при 25°С и ускоряется в присутствии O_2. Непрерывное поглощение с широкими максимумами в области 2800–2900, 2400–2500, 1600–1700 $см^{-1}$, наблюдается как в гомогенных [10], так и в гетерогенных системах [11]. Оно характерно для комплексов с сильной водородной связью, а именно оксониевых структур [12]. Мы считаем, что при взаимодействии исходного ДФМ с основными поверхностными атомами кислорода и кислотными ОН-группами происходит образование устойчивого ПС типа оксониевого дифенилметанового иона [10]. В нашем случае он представляет собой форму стабилизации карбониевых ионов на поверхности; АС, адсорбированные на НЦВМ/Al_2O_3, также стабилизируются в виде оксониевых алкилдифенилметановых ионов при температурах выше 350°С. В данной работе ИК-спектры адсорбированного ДФМ служат тестом на его образование в процессе адсорбции АС. Очевидно, образование оксониевых комплексов происходит по синхронному механизму с одновременным протонированием адсорбированных молекул и взаимодействием их протонов с кислородом поверхности [12]. Возможно, на чистом НЦВМ диспропорционирование АС также может происходить с образованием промежуточных алкилдифенильных карбониевых ионов, однако они не стабилизируются на поверхности из-за недостатка кислородных центров, а быстро превращаются с выделением продуктов диспропорционирования, поэтому не видны в спектрах. Так, если на

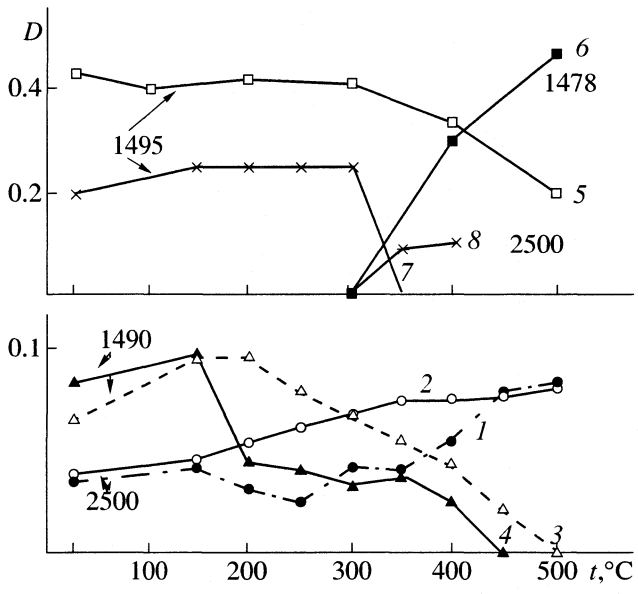


Рис. 5. Изменение оптических плотностей (*D*) п. п. 1490 $см^{-1}$ ДФМ, 1495 $см^{-1}$ ЭБ и продуктов их превращения: 1478 $см^{-1}$ бензола и 2500 $см^{-1}$ поверхностного комплекса в зависимости от температуры адсорбции: ДФМ на НЦВМ/Al_2O_3, тренированном в вакууме (*1* и *3*), то же в присутствии O_2 (*2* и *4*), ЭБ на НЦВМ (*5* и *6*), ЭБ на НЦВМ/Al_2O_3 (*7* и *8*).

НЦВМ/Al_2O_3 ЭБ образует прочно связанный с поверхностью комплекс при 350°С, то на чистом НЦВМ он при этой же температуре начинает превращаться в бензол (рис. 5, *5* и *6*, *7* и *8*). Аналогичное явление наблюдается при адсорбции *пара*-ксилола. На НЦВМ не наблюдается образование оксониевых ионов. Вероятно, образование алкилдифенильных карбониевых ионов на чистом НЦВМ происходит из первичных σ-комплексов молекул субстрата с протонами поверхности по механизму, предложенному авторами [3] и [13].

Таким образом, применение метода ИК-спектроскопии в широком спектральном диапазоне позволило проследить некоторые стадии образования промежуточных соединений и продуктов диспропорционирования на НЦВМ. На чистом НЦВМ показано образование π- и σ-комплексов, а на НЦВМ/Al_2O_3 – образование и стабилизация оксониевых ионов алкилдифенилметанового типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безуханова Ц., Димитриев Хр.* // Софийский университет. Хим. фак. 1983. Т. 73. № 1. С. 103.
2. *Андреев В.М.* // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 5. С. 1123.
3. *Ятовт И.Л., Котов Е.И., Бурсиан Н.Р.* // ЖПХ. 1987. № 8. С. 1801.
4. *Perkampus H.H., Baumgarten E.* // Berichte der Bunsengesellshaft. 1964. B. 48. № 1. S. 70.
5. *Dong Q.N., Anderson J.R., Mole T. et al.* // Appl. Catal. 1991. V. 72. P. 99.
6. *Латышева Л.Е., Ченец В.В., Дисс И.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2708.
7. *Демидов А.В., Давыдов А.А., Курина А.Н.* // Там же. 1985. Т. 59. № 9. С. 2364.
8. *Gordimova T.A., Budneva A.A., Davidov A.A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. № 1–2. P. 113.
9. *Собохоева Т.С., Лобза Г.В., Копылов С.Э., Ченец В.В.* // Сб. тр. Катал. превр. углеводородов. Иркутск, 1989. С. 34.
10. *Панков А.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1982. Т. 37. № 2. С. 291.
11. *Рыскин Я.И., Ставицкая Г.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 448.
12. *Казанский В.Б.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 12. С. 1937.
13. *Ятовт И.Л., Измайлова Л.Н., Хоган С.Б., Бурсиан Н.Р.* // Тез. докл. 10 Всес. сем. 6–8 сент. Л., 1988.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 324–328

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПОЛИ(1-ВИНИЛ-2-ПИРРОЛИДОНА) НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2003 г. Л. А. Белякова, А. М. Варварин, Д. Ю. Ляшенко, Н. В. Роик

Национальная Академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: v-bel@mail. kar. net

Поступила в редакцию 11.03.2002 г.

С помощью измерений адсорбции–десорбции, колебательной и электронной спектроскопии, а также полного термического анализа с программируемым нагревом изучено взаимодействие поли(1-винил-2-пирролидона) с поверхностью высокодисперсного кремнезема и характер его термической деструкции. Установлена взаимосвязь характера удерживания полимера на поверхности кремнезема с его термическим разложением.

Модифицирование поверхности высокодисперсных аморфных кремнеземов различными органическими и неорганическими соединениями широко используется для создания новых материалов, например, адсорбентов и катализаторов. Одно из перспективных направлений – изучение возможности получения модифицированных кремнеземов, обладающих сорбционной избирательностью по отношению к компонентам биологических сред. С этой целью было изучено взаимодействие поли(1-винил-2-пирролидона) с высокодисперсным аморфным кремнеземом.

Поли(1-винил-2-пирролидон) (ПВП) имеет высокую гидрофильность, ярко выраженную склонность к комплексообразованию, хорошие адгезионные свойства, нетоксичен. Он применяется в медицине как плазмозамещающий раствор, для дезинтоксикации организма, пролонгирования действия лекарств, а также в фармацевтической промышленности, в хроматографическом анализе лекарственных веществ и для фракционирования смесей протеинов, в синтезе гетерогенных металлокомплексных катализаторов [1–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поли(1-винил-2-пирролидон) фирмы "Fluka" (M = 10000) использовали без дополнительной очистки. Исходным кремнеземом служил непористый аморфный высокодисперсный пирогенный диоксид кремния – аэросил А-300 с удельной поверхностью 300 м^2/г и размером частиц 2–5 мкм (Калуш, Украина). Перед проведением адсорбционных или хемосорбционных опытов аэросил прогревали на воздухе при 400°С в течение 4 ч для удаления возможных органических примесей и хлористого водорода.

ИК-спектры исходного и модифицированных кремнеземов в виде спрессованных пластинок массой 10–15 мг записывали на двухлучевом ИК-спектрофотометре ИКС-29 (ЛОМО, Россия) в интервале частот 4000–1200 см$^{-1}$. Адсорбцию ПВП осуществляли при 25°С путем контакта навесок (0.1 г) кремнеземов с водными (или спиртовыми растворами ПВП) при перемешивании. Концентрацию растворов ПВП варьировали в интервале 0.01–10.0 мас. %. Время контакта навесок кремнезема с растворами ПВП составляло 1 сутки. Процесс адсорбционного модифицирования поверхности ПВП контролировали с помощью ИК-спектрального и полного термического анализа модифицированных образцов кремнезема, а также по изменению концентрации исходных растворов ПВП после контакта с навесками диоксида кремния.

Десорбцию с поверхности кремнезема адсорбированного ПВП изучали с использование ИК-спектрального контроля концентрации ПВП на поверхности кремнезема (или спектрофотометрического определения равновесной концентрации ПВП в растворе) [10]. Навеску кремнезема 0.1 г, предварительно модифицированного ПВП, приводили в контакт с 50 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре. После этого кремнезем отделяли от раствора, высушивали и записывали его ИК-спектр. Затем кремнезем заливали новой порцией воды и выдерживали 1 ч. Снова отделяли кремнезем и регистрировали ИК-спектр воздушно-сухого образца. Прохождение процесса десорбции ПВП с поверхности кремнезема оценивали по изменению оптической плотности характеристической полосы поглощения лактамного кольца ПВП (1490 см$^{-1}$). Для устранения влияния массы пластины кремнезема на величину оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний лактамного кольца рассчитывали относительную оптическую плотность D' как отноше-

ние экспериментально определенной величины оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний лактамного кольца D_{1490} к величине экспериментально определенной оптической плотности полосы поглощения с максимумом 1860 $см^{-1}$ колебаний связей Si–O–Si остова кремнезема D_{1860} [11, 12].

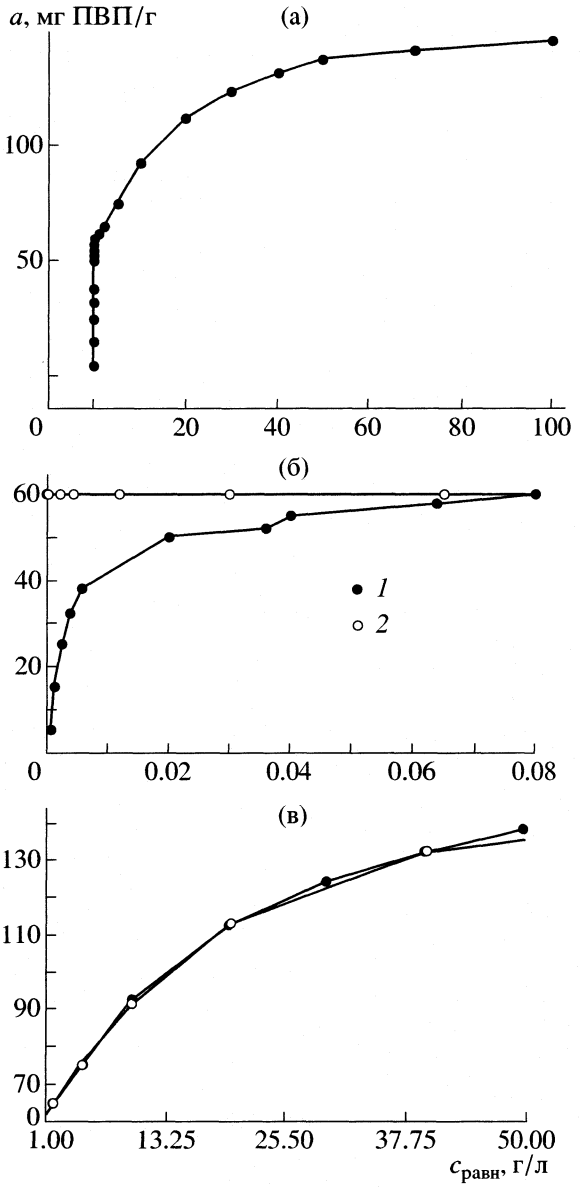
Полный термический анализ модифицированных кремнеземов был выполнен на дериватографе Q-1500 D, фирмы MOM, Венгрия. Условия съемки были одинаковы для всех образцов: навеска 0.2–0.3 г, скорость нагрева 10 К/мин, t = 25–1000°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Считается, что взаимодействие между ПВП и поверхностью кремнезема осуществляется, главным образом, за счет водородных связей [2]. Кроме того, так как молекулы ПВП имеют небольшой положительный заряд [2], силы электростатического притяжения будут действовать между отрицательно заряженным кремнеземом и положительно заряженным ПВП. В [5] описано модифицирование поверхности силикагеля ПВП. Для эффективного связывания полимера с поверхностью силикагеля модифицирование кремнезема осуществляли путем взаимодействия со спиртовым раствором ПВП, после чего растворитель удаляли нагреванием. Воздушно-сухой силикагель прогревали при 150°С для более прочной адсорбции ПВП.

Мы не обнаружили каких-либо существенных отличий в прочности адсорбции ПВП на аэросиле из водных и спиртовых растворов. По-видимому, объяснением этого может служить различие структурно-сорбционных параметров аэросила и силикагеля. В случае силикагеля при нагревании может происходить заполнение объема пор адсорбированным ПВП, приводящее к более прочному удерживанию полимера по сравнению с непористой поверхностью аэросила.

На рисунке представлена изотерма адсорбции ПВП на аэросиле А-300 из водных растворов с концентрацией 0.01–10.0 мас. %. В области низких концентраций ПВП в растворе (0.001–0.040 г/л) наблюдается резкое увеличение его адсорбции на поверхности кремнезема (участок 1 изотермы адсорбции). Для равновесных концентраций ПВП в интервале 0.04–1.00 г/л наблюдается практически одинаковая адсорбция ПВП на поверхности кременеза (участок 2), которая составляет ~0.06 г/г аэросила А-300. При адсорбции ПВП из растворов с концентрацией более 1.00 г/л на изотерме наблюдается плавное увеличение адсорбции ПВП (участок 3). Вид изотермы адсорбции ПВП на аэросиле позволил предположить, что ПВП адсорбируется на поверхности кремнезема в виде полислоев, а плато отвечает заполнению первого адсорбционного слоя.



Изотерма адсорбции (*1*), десорбции (*2*) поли(1-винил-2-пирролидона) на поверхности аморфного кремнезема во всем изученном интервале равновесных концентраций ПВП (а), в области низких (б) и высоких (в) концентраций.

ПВП – типичный линейный полимер [3]. Известно, что в разбавленных растворах ПВП присутствует в виде плоских цепей [2, 4, 13]. Логично было предположить, что в таком же виде осуществляется адсорбция ПВП на поверхности дисперсных твердых тел из растворов с низкой концентрацией полимера. Высокое сродство ПВП к кремнезему при адсорбции из разбавленных растворов (рисунок, участок 1) можно объяснить наличием большого числа контактов молекул полимера с поверхностью кремнезема. Геометричес-

Таблица 1. Десорбция поли(1-винил-2-пирролидона) с поверхности аморфного кремнезема А-300 (по данным ИК-спектроскопии)

V_w	$c_д$	c	c_w
0	0	0.1000	0.0111
50 × 4	10	0.0900	0.0082
50 × 8	42.2	0.0578	0.0058
50 × 12	40	0.0600	0.0061
50 × 16	42	0.0580	0.0059
50 × 20	41.5	0.0585	0.0060

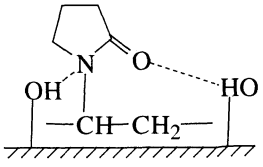
Обозначения: V_w – количество воды взятое для десорбции ПВП с поверхности SiO_2, мл; $c_д$ – количество ПВП, десорбированного с поверхности SiO_2, %; c – содержание ПВП на поверхности кремнезема (после десорбции), г/г SiO_2; c_w – содержание воды на поверхности воздушно-сухого кремнезема, модифицированного ПВП, г/г SiO_2.

кая проекция молекулы ПВП имеет площадь 21.795 нм^2, а длина углеводородной цепочки ПВП с M = 10000 равняется 44.91 нм. В соответствии с этими данными, а также размерами вторичных агрегатов кремнезема (не менее 2 × 10^3 нм), емкость монослоя "плоскосорбированных" молекул ПВП для кремнезема с удельной поверхностью 300 м^2/г составляет 0.022865 ммоль ПВП, или 0.22865 г ПВП. Однако экспериментально нами было установлено, что область плато на изотерме адсорбции ПВП (рисунок, участок 2) не отвечает монослойному покрытию и составляет всего 26% монослоя при условии адсорбции полимера в виде плоских линейных молекул. Вместе с тем известно [2, 3], что при низких концентрациях ПВП типичной конформацией цепочечных молекул ПВП на границе раздела кремнезем–водный раствор ПВП является совокупность множества коротких петель и хвостов, т.е. реальная площадь покрытия поверхности кремнезема полимером еще меньше.

При адсорбции ПВП из растворов с более высокой концентрацией доля связанного полимера уменьшается вследствие образования относительно плотного петельного слоя с длинными хвостами, выступающими в раствор [2, 3]. Такой полимер должен менее прочно удерживаться на поверхности кремнезема. Нами получены экспериментальные результаты, подтверждающие это предположение. Так, десорбция ПВП с поверхности при высокой концентрации его на кремнеземе происходит достаточно легко. Адсорбционная и десорбционная ветви изотермы практически совпадают (рисунок, участок 3), а десорбция ПВП происходит уже при контакте с водой при комнатной температуре. В области средних концентраций ПВП (рисунок, участок 2) десорбционная кривая не совпадает с адсорбционной ветвью изотермы, что свидетельствует о затрудненности десорбции ПВП. И, наконец, в области низких концентраций десорбция ПВП не наблюдается, что свидетельствует о необратимом характере адсорбции ПВП. Концентрация необратимо адсорбированного ПВП составляет 0.057–0.060 г/г кремнезема с поверхностью 300 м^2/г (~0.2 мг/м^2).

При изучении десорбции ПВП в области больших концентраций на поверхности диоксида кремния (≥100 мг/г SiO_2) методом ИК-спектроскопии было установлено, что ПВП легко удаляется с поверхности вплоть до остаточной концентрации, равной 0.060 г/г кремнезема независимо от первоначального содержания его на поверхности (или в суспензии кремнезема с содержанием ПВП, большим, чем может адсорбироваться на поверхности). Полученные данные приведены в табл. 1.

В ИК-спектре кремнезема с адсорбированным ПВП присутствуют полосы поглощения, принадлежащие полимеру (2990, 2955, 2930, 2985, 1670, 1490, 1460, 1420 и 1365 см$^{-1}$), а также широкая полоса поглощения с максимумом при 3300 см$^{-1}$ и слабая полоса поглощения изолированных силанольных групп 3750 см$^{-1}$. Следует отметить, что в результате адсорбции ПВП на поверхности гидроксилированного кремнезема наблюдается смещение всех характеристических полос поглощения, принадлежащих ПВП, в низкочастотную область на 10–40 см$^{-1}$. Особенно заметно смещаются полосы поглощения лактамного кольца (1490 и 1460 см$^{-1}$ вместо 1530 и 1500 см$^{-1}$ для ПВП) и карбонильной группы (1670 вместо 1710 см$^{-1}$). Смещение характеристических полос поглощения ПВП в низкочастотную область, чувствительность интенсивности полосы поглощения 3750 см$^{-1}$ к содержанию ПВП на поверхности кремнезема и наличие широкой полосы поглощения около 3300 см$^{-1}$, принадлежащей возмущенным гидроксильным группам кремнезема, может быть доказательством образования водородных связей между силанольными группами поверхности кремнезема и атомами азота и/или кислорода групп N–C=O при адсорбции ПВП на поверхности кремнезема:



Полученные результаты и их интерпретация не противоречат имеющимся в литературе данным о возможности участия электронодонорных центров (третичных атомов азота лактамного кольца и карбонильных групп) мономерного соединения (N-винил-2-пирролидона) в образовании двухцентровых адсорбционных комплексов на поверхности аэросила [14]. Таким образом, нами получено экспериментальное подтверждение образования водородных связей между поверхностью гидро-

ксилированного кремнезема и электронодонорными центрами ПВП при его адсорбции.

В табл. 2 приведены результаты термического анализа ряда кремнеземов с различающимся содержанием адсорбированного ПВП. Интенсивная термодеструкция ПВП сопровождается четырьмя экзоэффектами на кривой дифференциального термического анализа (ДТА) при 170, 340, 400 и 500°С. На кривых термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа этим экзоэффектам соответствует потеря массы навески полимера. Таким образом, термодеструкция ПВП протекает в несколько стадий, что характерно для молекул большой молекулярной массы, содержащих в своей структуре функциональные звенья различного химического состава. Термодеструкция ПВП, адсорбированного на поверхности кремнезема, происходит в три стадии в температурном интервале 250–600°С. При низких содержаниях иммобилизованного ПВП, не превышающих 0.060 г/г, температуры экзоэффектов, сопровождающихся потерей массы, имеют максимальное значение. При увеличении содержания ПВП, адсорбированного на поверхности кремнезема, температуры экзоэффектов снижаются, приближаясь к температурам термодеструкции для полимера. К сожалению, чувствительность метода не позволила получить экспериментальные данные о температурах термодеструкции ПВП в области малых концентраций иммобилизованного ПВП (0.010–0.016 г/г).

Таким образом, иммобилизация ПВП на поверхности кремнезема приводит к увеличению его термостойкости благодаря адсорбционному взаимодействую функциональных групп полимера с поверхностью кремнезема. Это находит отражение в повышении температур термодеструкции ПВП (на 50–70 К), причем наблюдается закономерное повышение температур термоэффектов при снижении содержания адсорбированного ПВП. Особенно четко данная тенденция прослеживается для высокотемпературного экзоэффекта (при 500–570°С). Такой характер термодеструкции ПВП является доказательством присутствия в поверхностном слое кремнезема двух типов адсорбированных молекул полимера. Первый тип представляет собой небольшое количество (не более 1/4 монослоя) ПВП, которое прочно связано с кремнеземом и не удаляется при многократной обработке водой при комнатной температуре. Второй тип адсорбированного полимера легко десорбируется с поверхности в аналогичных условиях. Для кремнеземов с большим содержанием ПВП характерна термодесорбция, аналогичная индивидуальному полимеру. С уменьшением содержания ПВП на поверхности наблюдается закономерный рост температуры максимума экзоэффектов, обусловленный вкладом необратимой адсорбции ПВП на кремнеземе.

Таблица 2. Полный термический анализ кремнеземов с адсорбированным поли(1-винил-2-пирролидоном)

c	t_I, °С	t_{II}, °С	t_{III}, °С
0.0159	–	–	–
0.0220	–	450	–
0.0600	340	450	550, 600
0.0925	325	440	570
0.1124	300	430	570
0.1470	310	425	545
0.4608	310	425	510
ПВП	170, 340	400	500

Обозначения: c – содержание адсорбированного ПВП на поверхности кремнезема, г/г SiO_2; t_I, t_{II} и t_{III} температуры максимума первого, второго и третьего эффектов термодеструкции.

Для выяснения характера термодеструкции ПВП, адсорбированного на поверхности кремнезема, наряду с методом полного термического анализа был использован и метод ИК-спектроскопии. Мы полагали, что сопоставление температур изменения интенсивностей характеристических полос поглощения ПВП в ИК-спектрах с температурами максимумов экзоэффектов на кривых ДТА позволит получить дополнительную информацию о принадлежности того или иного термоэффекта к деструкции определенных связей в молекулах адсорбированного ПВП. Для этого спрессованную пластинку кремнезема с адсорбированным ПВП помещали в кварцевый тигель и выдерживали в электрической печи на воздухе последовательно при температурах 100, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 и 600°С в течение 0.5 ч и записывали ее ИК-спектр после каждой термообработки.

При нагревании кремнезема с адсорбированным ПВП (0.060 г/г) в интервале температур 100–250°С изменений интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектре не наблюдается. Это согласуется с данными полного термического анализа: отсутствие экзоэффектов на кривой ДТА в указанном температурном промежутке. Выдержка модифицированного ПВП кремнезема при 300°С приводит к существенному уменьшению в ИК-спектре интенсивности полос поглощения связей С–Н углеводородных групп адсорбированного ПВП, а при 350°С – к их полному исчезновению. При этом в ИК-спектре еще сохраняется полоса поглощения связей С=О (1710 $см^{-1}$) небольшой интенсивности (табл. 3). Прогревание модифицированного кремнезема при 400 и 450°С ведет к дальнейшему уменьшению интенсивности полосы поглощения карбонильных групп, которая полностью исчезает при 500°С (табл. 3). На кривой ДТА в интервале 300–500°С наблюдаются два экзоэффекта (табл. 2), сопровождающиеся потерей массы, зафиксированной

Таблица 3. Характеристические полосы поглощения в ИК-спектре кремнезема с адсорбированным ПВП, их отнесение и изменение интенсивностей после деструкции полимера при температуре прогрева $t_п$

$t_п$, °C	ν, $см^{-1}$
22	3300 (ν_{OH} возмущенных ОН-групп); с.
	2990, 2955, 2930, 2895 (ν_{CH}), ср.;
	1670 ($\nu_{C=O}$), с.;
	1490, 1460 (ν лактамного кольца), ср.;
	1420, 1385 (δ_{CH}), ср.;
	3750 (ν_{OH}), сл.
100	то же самое
200	то же самое
250	то же самое
300	2990, 2955 (ν_{CH}), сл.;
	1685 ($\nu_{C=O}$), ср.;
	1490, 1460 (ν лактамного кольца), о.сл.;
	1420 (δ_{CH}),о.сл.;
	3750 (ν_{OH}), с.
350	1710 ($\nu_{C=O}$), сл.;
	3750 (ν_{OH}), о.с.
400	1710 ($\nu_{C=O}$), сл.;
	3750 (ν_{OH}), о.с.
450	1710 ($\nu_{C=O}$), о.сл.;
	3750 (ν_{OH}), о.с.
500	3750 (ν_{OH}), о.с.
550	3750 (ν_{OH}), о.с.
600	3750 (ν_{OH}), о.с.

Обозначения: о.с. – очень сильная; с. – сильная; ср. – средняя; сл. – слабая; о.сл. – очень слабая.

на кривых ТГ и ДТГ. Их присутствие обусловлено разрушением молекул адсорбированного полимера: низкотемпературный экзоэффект принадлежит в основном термодеструкции связей С–Н, а высокотемпературный – разрушению фрагментов, содержащих группы С=О. Как уже отмечалось, в результате нагревания модифицированного ПВП кремнезема при 500°С полосы поглощения ПВП в ИК-спектре не проявляются (табл. 3). Вместе с тем на кривой ДТА выше 500°С наблюдается третий термоэффект (табл. 2), сопровождающийся потерей массы. Мы полагаем, что этот экзоэффект с максимумами при 550 и 600°С принадлежит термодеструкции ряда продуктов термического разложения ПВП. Отсутствие в ИК-спектре модифицированного ПВП кремнезема, прогретого выше 500°С, полос поглощения фрагментов деструктированного полимера можно объяснить тем, что они маскируются широкой полосой поглощения в области 3700–3200 $см^{-1}$ или попадают в область сплошного поглощения остова кремнезема.

Таким образом, изучен процесс адсорбции–десорбции ПВП на поверхности высокодисперсного аморфного кремнезема, а также характер термической деструкции ПВП в адсорбированном состоянии. Экспериментально установлено, что на поверхности кремнезема ПВП присутствует в двух формах: обратимо адсорбированного полимера и необратимо связанного с поверхностью кремнезема. Найден концентрационный интервал необратимой адсорбции ПВП на поверхности кремнезема и доказано отсутствие образования монослоя ПВП в изученном интервале концентраций. Установлена взаимосвязь концентрации адсорбцированного ПВП с температурами максимумов экзоэффектов его ступенчатой деструкции. Доказано, что сначала происходит разрушение молекул адсорбированного полимера по связям С–Н и лактамному кольцу, а затем термодеструкция продуктов термического разложения ПВП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королева С.К., Борисова В.Н., Ахназарова С. Л.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 10. С. 2699.
2. *Esumi K., Oyama M.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 8. P. 2020.
3. *Сидельковская Ф.П.* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Химия, 1970. 150 с.
4. *Otsuka H., Esumi K.* // Langmuir. 1994. V. 10. № 1. P. 45.
5. *Li Y.J., Jiang Y.Y.* // J. Mol. Catal. 1983. V. 19. P. 277.
6. *Gargallo L., Perez-Cotapos J., Santos J.G., Radic D.* // Langmuir. 1993. V. 9. № 3. P. 681.
7. *Kou C.R., Luoh H.D., Huang C.C., Den T.G.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1990. V. 336. P. 409.
8. *Petro M., Berek D.* // Chromatographia. 1993. V. 37. № 9/10. P. 549.
9. *Иванов А.Е., Сабуров В.В., Зубов В.П.* // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1989. № 3. С. 368.
10. *Oster G., Immergut E.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 5. P. 1393.
11. *Ahmed A., Gallei E.* // Appl. Spectroscopy. 1974. V. 28. № 5. P. 430.
12. *Gorski D., Klemm E., Horhold H.-H.* // J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 126. № 2. P. 445.
13. *Esumi K., Takamine K., Ono M. et al.* // Ibid. 1993. V. 161. № 2. P. 321.
14. *Павлов С.А., Брук М.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. № 1. С. 118.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 329–335

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 632.95:543.544

ОЦЕНКА ГИДРОФОБНОСТИ НОВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ ПО ИХ ИНДЕКСАМ УДЕРЖИВАНИЯ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

© 2003 г. И. Г. Зенкевич*, О. К. Остроухова*, О. С. Юзихин, А. Э. Шипов***, В. И. Долженко****

**Санкт-Петербургский государственный университет, Научно-исследовательский институт химии*

***Всероссийский институт защиты растений, Санкт-Петербург*

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

Поступило в редакцию 25.03.2002 г.

На примере серии азотсодержащих фосфорорганических соединений с общей формулой RR'P(=X)SR" (X = O, S), рассматриваемых как новый класс потенциальных пестицидов, предложен способ оценки параметров их гидрофобности [логарифмы коэффициентов распределения в системе 1-октанол/вода ($\lg P$)] с использованием сочетания нескольких расчетных методов с последующим усреднением результатов. Отмечено, что такая комбинация включает как аддитивные схемы, так и линейные корреляционные уравнения, связывающие значения $\lg P$ с экспериментально измеряемыми индексами удерживания в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Среди различных свойств органических соединений коэффициенты распределения в системе 1-октанол/вода ($\lg P$) занимают особое место. Этот параметр, предложенный как мера гидрофобности органических соединений [1], используют также для прогнозирования поведения экотоксикантов (в том числе пестицидов) в объектах окружающей среды [2–8]. Рассмотрение известных данных по деградации пестицидов в растениях и почве [9–11] свидетельствует об отчетливой зависимости продолжительности их обнаружения в таких объектах от параметров гидрофобности. Так, например, сравнительная характеристика пиретроидов и фосфорорганических пестицидов (ФОП) (значения $\lg P$ пиретроидов в среднем на 2–4 единицы больше, чем для ФОП) свидетельствует о более длительном сохранении пиретроидов в различных сельскохозяйственных культурах (на 1–2 недели больше), несмотря на существенно меньшие (в несколько раз) нормы расходов. Даже в пределах одного класса соединений хорошо прослеживается зависимость продолжительности регистрации пестицидов в почве от их гидрофобности. Например, более гидрофобные ФОП ($\lg P \cong 3$–4) обнаруживаются на 5–15 суток дольше, чем менее гидрофобные ($\lg P \cong 1$).

Для оценки констант адсорбции пестицидов почвами (K_s) предложено несколько эмпирических соотношений, связывающих эти параметры именно с коэффициентами распределения (P) в системе 1-октанол/вода [12–14], например:

$$K_s = 0.63P,$$

$$\lg K_s = 0.72\lg P + 0.49.$$

Кроме оценки и предсказания поведения пестицидов и других органических токсикантов в различных объектах окружающей среды, значения $\lg P$ могут быть использованы в качестве одного из критериев отбора новых перспективных средств защиты растений. Так, полагают [15], что инсектицидная активность фосфорорганических соединений также коррелирует с их гидрофобностью, и, таким образом, значения $\lg P$, могут оказаться полезными при поиске новых инсектицидов.

Однако экспериментальное определение $\lg P$ в системе 1-октанол/вода связано со значительными трудностями, главной из которых следует считать образование медленно расслаивающихся эмульсий обоих растворителей друг в друге. Это приводит к неоправданно длительному установлению равновесия, отсутствие которого проявляется в низкой межлабораторной воспроизводимости значений $\lg P$ для многих веществ (некоторые оценки на примере пестицидов см. в [16]). Известные методы определения $\lg P$ можно условно разделить на две группы – прямые и косвенные. Прямые методы основаны на непосредственном измерении равновесных концентраций веществ в обеих (или в одной, чаще всего – вод-

Таблица 1. Использованные в работы соединения с общей формулой RR'P(=X)SR"

№	R	R'	R"
		X = O	
1	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2N(CO_2CH_3)CH_2CO_2CH_3$
2	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2N(CO_2CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$
3	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2N(CO_2CH_3)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$
4	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CO_2CH_3$
5	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CO_2CH_3$
6	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CH_2CO_2C_2H_5$
7	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2CONHCH(C_3H_7\text{-}i)CO_2C_2H_5(R)$
8	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2CONHCH(C_3H_7\text{-}i)CO_2C_2H_5(S)$
9*	CH_3O	CH_3O	$-CH(CO_2C_2H_5)CH_2CO_2C_2H_5$
		X = S	
10	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2N(CO_2CH_3)CH_2CO_2CH_3$
11	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2N(CO_2CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$
12	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2N(CO_2CH_3)CH_2CH_2CO_2C_2H_5$
13	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2N(COCH_3)CH_2CO_2C_2H_5$
14	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CO_2CH_3$
15	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CH_2CO_2CH_3$
16	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2OCON(CH_3)CH_2CO_2CH_3$
17	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CO_2C_3H_7\text{-}i$
18	CH_3	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CO_2C_4H_9\text{-}i$
19	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CO_2CH_3$
20	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2OCONHCH_2CO_2C_4H_9\text{-}i$
21	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2CONHCH(C_3H_7\text{-}i)CO_2C_2H_5(R)$
22	C_2H_5O	C_2H_5O	$-CH_2CONHCH(C_3H_7\text{-}i)CO_2C_2H_5(S)$
23*	CH_3	$C_9H_{19}O$	$-CH_2SCH_2CO_2CH_3$

Примечание. Соединения 9 и 23 не содержат азота и приведены для сравнения (см. обсуждение результатов).

ной) сосуществующих фазах. Классическим примером таких способов является широко распространенный метод "встряхивания колбы" [1], позволяющий определять значения $\lg P$ в диапазоне от –2.5 до +4.5. Однако в ряде случаев межлабораторная воспроизводимость получаемых с его помощью данных достигает ±1.3 единиц $\lg P$ [17]. Другие же методы определения $\lg P$ либо длительны [18], либо требуют использования специального оборудования [19, 20].

Сложности непосредственного измерения значений $\lg P$ привели к появлению большого количества косвенных методов их оценки. Одни из них основаны на расчете $\lg P$ по аддитивным схемам (исходя из инкрементов $\lg P$ молекулярных фрагментов [1, 21], в том числе с помощью современного программного обеспечения ACD или CS ChemDraw), другие предполагают использование двухпараметровых уравнений линейной регрессии общего вида (1), коэффициенты которых вычисляют методом наименьших квадратов по наборам данных для ранее охарактеризованных веществ:

$$\lg P = aA + b. \quad (1)$$

В число параметров A включают как молекулярные характеристики – поляризуемость (молярная рефракция), потенциал ионизации, дипольный момент [22, 23], так и некоторые физико-химические константы – температура кипения, растворимость в воде (только в пределах гомологических рядов) [8, 19], а также экспериментально определяемые параметры удерживания в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (обычно используют логарифмы коэффициентов емкости $\lg k'$) [23–27].

Несмотря на большое число примеров характеристики гидрофобности сорбатов по значениям $\lg k'$ (ВЭЖХ), такие хроматографические инварианты как индексы удерживания (I), менее зависимые от условий разделения, чем коэффициенты емкости, для этих целей до настоящего времени не применяли. Настоящая работа посвящена оценке значений $\lg P$ как меры гидрофобности новых потенциальных ФОП, относящихся к рядам а) тио- и дитиофосфатов и б) тио- и дитиофосфонатов, одновременно являющихся производными амино- или карбаминовых кислот, по их индексам удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы соединения (1–23) с общей формулой RR'P(=X)SR" (табл. 1), синтезированные в Институте элементоорганических соединений (Москва). Физико-химические свойства всех веществ охарактеризованы в [28–30].

Разделение соединений методом обращенно-фазовой ВЭЖХ проводили на жидкостном хроматографе "Waters" с колонкой Nova-Pak C_{18} (3.9 × 150 мм) и УФ-детектором при длинах волн 220 и 254 нм. В качестве подвижной фазы использовали смесь ацетонитрила с водой, расход элюента 1 мл × мин$^{-1}$. Разделение проводили в градиентном режиме с начальной концентрацией CH_3CN 10% и скоростью ее изменения 1.5% в минуту. Мертвое время хроматографической системы определяли по времени ее отклика на дозирование водного раствора бромида калия. Регистрацию

времен удерживания осуществляли с помощью программного обеспечения "Millennium". Для определения значений I в образцы вводили смесь реперных $н$-алкилфенилкетонов $PhCOC_nH_{2n+1}$ (n = = 1–3,5). Линейно-логарифмические индексы удерживания [31] рассчитывали с использованием программы (QBasic), приведенной в руководстве [32]. Для вычисления значений I (ВЭЖХ) соединений, имеющих меньшие, чем у первого реперного компонента (ацетофенон) времена удерживания, применяли алгоритм экстраполяции квадратов времен удерживания, охарактеризованный в [33]. Расчет параметров уравнения линейной регрессии вида (1) выполняли с помощью программного обеспечения Origin for Windows. Оценки значений $\lg P$ по аддитивным схемам проводили с использованием программного обеспечения ACD и CS ChemDraw Ultra. В работе использовали экспериментально определенные ранее [34] значения I (ВЭЖХ) известных пестицидов, справочные значения $\lg P$ для которых заимствовали из руководств [16, 35].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование хроматографических параметров удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ для оценки параметров гидрофобности, как было отмечено ранее на примере коэффициентов емкости k' [26], невозможно для всего многообразия органических соединений и обеспечивает приемлемую точность результатов только в пределах групп соединений, родственных по своей химической природе. С другой стороны, применение какого-либо одного способа оценок $\lg P$ (с использованием корреляционных уравнений вида (1) или компьютерного расчета по аддитивным схемам) относится к настолько элементарным вычислениям, что в настоящее время уже не представляет интереса в качестве отдельной публикации. Проблемой же, заслуживающей специального рассмотрения, является использование сочетания нескольких основанных на разных принципах методов оценки значений $\lg P$ с последующим усреднением получаемых результатов.

Простейшим способом оценки $\lg P$ является использование корреляционных уравнений вида (1), связывающих их значения с I (ВЭЖХ), коэффициенты которых вычисляют по данным для известных веществ. Однако рассматриваемые объекты относятся к ранее не охарактеризованному классу пестицидов (фосфорсодержащие производные амино- и карбаминовых кислот). Поэтому в качестве разумного приближения для вычисления параметров линейной регрессии $\lg P$ (I) целесообразно выбрать данные а) только для ФОП и б) для тех же ФОП в сочетании с карбаматами.

Таблица 2. Экспериментальные значения индексов удерживания (I) некоторых пестицидов в обращенно-фазовой ВЭЖХ и справочные значения $\lg P$ для расчета параметров регрессионных уравнений (2), (3)

Соединения	I(ВЭЖХ)	$\lg P$ [16, 35]
Фосфорорганические пестициды		
Диазинон	1097 ± 1	3.20
Диметоат	737	0.60
Хлорпирифос	1394 ± 1	5.01
Малатион	1112 ± 1	2.86
Карбаматы		
Пиримикарб	853 ± 1	1.70
Метрибузин	816 ± 1	1.65

Примечание. Приведены усредненные значения индексов, рассчитанные по двум триадам реперных компонентов; экстраполированные значения $I < 800$ указаны без стандартных отклонений.

Поскольку число пестицидов, охарактеризованных величиной I (ВЭЖХ) (в отличие от $\lg P$) в настоящее время невелико, число доступных пар значений составляет всего четыре и шесть, соответственно (табл. 2).

Уравнение линейной регрессии $\lg P$ (I) для ФОП (диазинон, диметоат, хлорпирифос, малатион) имеет следующий вид:

$$\lg P(\mathrm{I}) = (0.0067 \pm 0.0005)I - (4.34 \pm 0.55), \quad N = 4, \quad \rho = 0.995, \quad S_0 = 0.22. \qquad (2)$$

Высокое значение коэффициента корреляции (0.995) получено для выборки всего из четырех соединений, поэтому результаты оценок параметров гидрофобности соединений (1–23) с помощью (2) следует считать сугубо ориентировочными. При включении в выборку данных о всего двух охарактеризованных к настоящему моменту карбаматах (пиримикарб и метрибузин) получим аналогичное уравнение с несколько отличающимися коэффициентами:

$$\lg P(\mathrm{II}) = (0.0062 \pm 0.0005)I - (3.70 \pm 0.51), \quad N = 6, \quad \rho = 0.988, \quad S_0 = 0.27. \qquad (3)$$

Уменьшение коэффициента корреляции по сравнению с предыдущим вариантом свидетельствует о том, что расширение "химической области определения" регрессионного уравнения $\lg P$ (I) приводит к закономерному снижению надежности получаемых оценок.

Помимо использования корреляционных уравнений вида (1), для оценки значений $\lg P$ рекомендованы разнообразные варианты программного обеспечения, например ACD и CS ChemDraw,

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные (программное обеспечение ACD) значения $\lg P$ для определения параметров регрессионного уравнения (4)

Соединение	$\lg P_{эксп}$	$\lg P_{ACD}$
Ацефат	–0.89	–0.84 ± 0.61
Кадузафос	3.9	4.11 ± 0.59
Деметон-S-метил	1.32	1.57 ± 0.62
Дисульфотон	3.95	3.31 ± 0.31
Фостизат	1.68	1.47 ± 0.46
Метамидофос	от –0.8 до –0.66	–0.82 ± 0.23
Форат	3.92	3.73 ± 0.36
Пиперофос	4.3	6.00 ± 0.44
Тербуфос	2.77	4.42 ± 0.38
Тиометон	3.15	2.25 ± 0.31

включающие различные инкременты фрагментов структуры молекул и, следовательно, приводящие к получению неодинаковых результатов. Поскольку никаких априорных преимуществ ни один из этих алгоритмов по сравнению с другим не имеет, при получении итоговых оценок $\lg P$ целесообразно рассматривать оба способа вычислений как равноценные. Следует только заметить, что в алгоритме ACD предусмотрены индивидуальные оценки доверительных интервалов $\lg P$, (варьируют от 0.42 до 0.68, в среднем 0.62), тогда как второй метод характеризуется одинаковым значением этого параметра 0.49 для всех соединений рассматриваемой группы.

Возможным дополнительным способом уточнения результатов представляется сравнение расчетных значений любых параметров (A') с доступными экспериментальными данными для соединений близкой химической природы с использованием простейших линейных корреляционных уравнений вида $A_{эксп} = aA' + b$. В рамках программного обеспечения ACD такой прием был, например, рекомендован для характеристики точности расчетных значений температур кипения ($T'_{кип}$) органических соединений при атмосферном давлении (см. www.acdlabs.com/products/phys–chem–lab/bp/vs–experts.html), в результате чего было получено следующее корреляционное уравнение:

$$T_{кип.эксп} = (0.9838 \pm 0.0012)T'_{кип} + (2.98 \pm 0.26),$$
$$N = 6059, \quad \rho = 0.995, \quad S_0 = 7.99,$$

Таким образом, различия расчетных и экспериментальных значений $T_{кип}$ в среднем не превышают 8 K. Такой же прием может быть применен и для проверки значений $\lg P$ с использованием экспериментальных данных для выборки различных пестицидов и уравнения линейной регрессии вида $\lg P_{эксп} = a[\lg P_{ACD}] + b$. Для оценки параметров этой зависимости использованы справочные [35] и рассчитанные значения $\lg P_{ACD}$ десяти фосфорорганических пестицидов (табл. 3):

$$\lg P(III) = (0.799 \pm 0.117)[\lg P_{ACD}] + (0.323 \pm 0.383), \quad (4)$$
$$N = 10, \quad \rho = 0.924, \quad S_0 = 0.78.$$

Полученное уравнение оказывается наименее точным из всех перечисленных (ожидаемая по значению S_0 погрешность оценок $\lg P$ достигает 0.78). Тем не менее, никаких оснований для исключения этого соотношения из числа используемых методов нет и, более того, соответствующая коррекция, при необходимости, может быть проведена и для значений $\lg P$, оцениваемых с помощью программного обеспечения CS ChemDraw. Небезынтересно заметить, что расширение "химической области определения" соотношения (4) до 27 пестицидов различной химической природы дает иные значения коэффициентов, но практически не сказывается на значении S_0, которое составляет 0.74. По-видимому, такой уровень соответствия расчетных (ACD) и экспериментальных значений $\lg P$ в настоящее время следует считать предельно достижимым.

В табл. 4 представлены экспериментальные индексы удерживания характеризуемых пестицидов, расчетные значения $\lg P_{ACD}$ и $\lg P_{CS\ ChemDraw}$, значения $\lg P$ (I–III), рассчитанные с помощью уравнений (2)–(4), а также общие средние значения $\langle \lg P \rangle$. При необходимости получения подобных оценок для других пестицидов рассматриваемой группы повторения всех перечисленных методов вычислений уже не требуется, поскольку для этих целей может быть использовано еще одно корреляционное уравнение, непосредственно связывающее средние значения $\langle \lg P \rangle$ с I (ВЭЖХ):

$$\langle \lg P \rangle = (0.0062 \pm 0.0003)I - (4.05 \pm 0.52), \quad (5)$$
$$N = 23, \quad \rho = 0.931, \quad S_0 = 0.36.$$

Величина генеральной дисперсии S_0 показывает, что ожидаемая точность оценок значений $\lg P$ находится на уровне ±0.36, что лучше, чем для оценок с помощью программного обеспечения ACD (средний доверительный интервал 0.62) или CS ChemDraw (0.49). Таким образом, итоговое уравнение (5) рекомендуется для получения наиболее вероятных оценок параметров гидрофобности других P,N-содержащих соединений сход-

Таблица 4. Результаты оценки значений lg$P$ серии характеризуемых фосфорорганических пестицидов RR'P(=X)SR" с использованием аддитивных схем, регрессионных уравнений (2)–(4) и их сочетания

№	I*	lgP_{ACD}	lgP_{CS}	lg$P$(I)	lg$P$(II)	lg$P$(III)	lg$P \pm S_{lgP}$
1	754	0.35 ± 0.65	0.51	0.70	0.97	0.60	0.63 ± 0.23
2	796	0.88 ± 0.65	0.85	0.99	1.24	1.03	1.00 ± 0.15
3	829 ± 0	0.82 ± 0.64	1.03	1.21	1.44	0.98	1.10 ± 0.24
4	763	0.02 ± 0.49	0.26	0.76	1.03	0.34	0.48 ± 0.41
5	788	1.15 ± 0.64	1.19	0.93	1.19	1.24	1.14 ± 0.12
6	789	1.85 ± 0.63	1.71	0.94	1.19	1.80	1.50 ± 0.41
7	915 ± 1	2.27 ± 0.67	1.83	1.78	1.97	2.14	2.00 ± 0.21
8	911 ± 0	2.27 ± 0.67	1.83	1.75	1.95	2.14	1.99 ± 0.22
9	913 ± 1	2.02 ± 0.63	1.11	1.77	1.96	1.94	1.76 ± 0.38
10	969 ± 1	1.10 ± 0.68	1.24	2.14	2.31	1.20	1.60 ± 0.58
11	1040 ± 2	1.63 ± 0.68	1.59	2.62	2.75	1.63	2.04 ± 0.59
12	1089 ± 2	1.57 ± 0.68	1.77	2.95	3.05	1.58	2.18 ± 0.75
13	946 ± 1	1.20 ± 0.66	1.14	1.99	2.17	1.28	1.56 ± 0.48
14	901 ± 1	0.77 ± 0.65	1.00	1.69	1.89	0.94	1.26 ± 0.50
15	930 ± 1	0.94 ± 0.64	1.18	1.88	2.07	1.07	1.43 ± 0.51
16	974 ± 0	0.57 ± 0.68	1.24	2.18	2.34	0.78	1.42 ± 0.80
17	1027 ± 1	1.65 ± 0.65	1.75	2.53	2.67	1.64	2.05 ± 0.51
18	1107 ± 3	2.18 ± 0.65	1.83	3.07	3.16	2.06	2.46 ± 0.61
19	1007 ± 1	2.46 ± 0.45	1.92	2.40	2.54	2.29	2.32 ± 0.24
20	1194 ± 1	3.87 ± 0.42	2.75	3.65	3.70	3.42	3.48 ± 0.44
21	1131 ± 2	3.70 ± 0.50	2.57	3.23	3.31	3.28	3.22 ± 0.41
22	1123 ± 2	3.70 ± 0.50	2.57	3.17	3.26	3.28	3.20 ± 0.41
23	1293	5.24 ± 0.66	–	4.31	4.32	4.51	4.60 ± 0.44
Средние стандартные отклонения		0.62	0.49				0.42

* См. примечание к табл. 2.

ной структуры по их индексам удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Помимо вычисления параметров линейного регрессионного уравнения (5), рассмотрение данных табл. 4 позволяет выявить еще несколько важных закономерностей величин lg$P$ и I (ВЭЖХ). Значения как I, так и lg$P$ характеризуемых соединений закономерно возрастают при переходе от тио- и дитиофосфонатов к тио- и дитиофосфатам соответственно. Значительное увеличение степени гидрофобности наблюдается также при замене в молекуле RR'P(=X)SR" атома кислорода (X = O) на атом серы (X = S), т.е. при переходе от монотиофосфонатов и -фосфатов к дитиофосфонатам и -фосфатам, что проиллюстрировано на примере семи пар соединений в табл. 5. Средние значения ΔI и Δlg$P$ составляют 228 ± 17 ед. индекса (за исключением пары соединений 14–4) и 1.07 ± 0.16 ед. lg$P$ соответственно, а величины отношения $\Delta I/\Delta$lg$P$ (эквивалент единицы lg$P$ в шкале индексов удерживания) – 202 ± 29, что с учетом погрешности близко к величине этого отношения для реперных *н*-алкилфенилкетонов (187 ± 5).

В качестве примера надежности оценок гидрофобности при использовании инкремента замены атома кислорода на атом серы Δlg$P$ можно привести оценку значения lg$P$ малаоксона (соединение 9) по справочному значению lg$P$* малатиона (табл. 2); lg$P$* – Δlg$P$ = lg$P$ = 2.86 – 1.07 = 1.79.

Таблица 5. Значения инкрементов ΔI и $\Delta \lg P$, соответствующие замене атома кислорода на серу в характеризуемых фосфатах и фосфонатах

№ (S)- и (O)-аналогов	ΔI	$\Delta \lg P$
10–1	215	0.97
11–2	244	1.04
12–3	260	1.08
14–4	138*	0.78
19–5	216	1.18
21–7	212	1.22
22–8	219	1.21
Среднее значение	228 ± 17*	1.07 ± 0.16

* За исключением пары соединений 4–14.

Среднее же расчетное значение $\lg P$ малаоксона по данным табл. 4 составляет 1.76 ± 0.38, т.е. полностью согласуется с предыдущим.

Инкременты ΔI и $\Delta \lg P$, характеризующие гомологическую разность CH_2 для структурных аналогов с фрагментами $CH_2 \longrightarrow (CH_2)_2$ (пары соединений 2–3 и 11–12) и $OCH_3 \longrightarrow OC_2H_5$ (пары 1–2 и 10–11), варьируют в диапазонах от 33 до 71 и от 0.10 до 0.44 соответственно, и не согласуются с отношением $\Delta I/\Delta \lg P$ для реперных *н*-алкилфенилкетонов. Для двух пар энантиомеров (соединения 7–8 и 21–22) различия в значениях I для *R*- и *S*-изомеров (4–8 ед. индекса), так же как и в их параметрах гидрофобности, незначительны и существенно меньше современной межлабораторной воспроизводимости значений I в обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Таким образом, характеристика гидрофобности ранее не изученных классов органических соединений (на примере новых потенциальных фосфорсодержащих пестицидов) значениями $\lg P$ на основании экспериментально определяемых индексов удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ (I) не может основываться на применении какого-либо единичного способа вычислений. Оптимальным представляется использование сочетания несколько методов, как с использованием аддитивных схем, так и уравнений линейной регрессии $\lg P$ (I). При этом расчет параметров таких уравнений рекомендуется осуществлять с использованием данных для нескольких групп веществ, близких по химической природе к характеризуемым соединениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leo A., Hansch C., Eilins D.* // Chem. Rev. 1971. V. 171. № 6. P. 525.
2. *Karickhof S.W.* // Chemosphere. 1981. V. 10. № 8. P. 833.
3. *Lord K.A., Briggs G.G., Neale M.C. et al.* // Pestic. Sci. 1980. V. 11. № 4. P. 389.
4. *Kanazawa J.* // Ibid. 1981. V. 12. № 4. P. 417.
5. *Kenaga E.E.* // Environ. Sci. Technol. 1980. V. 14. № 5. P. 553.
6. *De Bruijn J., Hermens J.* // Environ. Toxicol. Chem. 1991. V. 10. P. 791.
7. *Geyer H., Politzki G., Freitag D.* // Chemosphere. 1984. V. 13. № 2. P. 269.
8. *Brooke D.N., Dobbs A.J., Williams N.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 1986. V. 11. № 3. P. 251.
9. Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. Труды 2-го Всесоюзн. совещ. / Под ред. Бобовниковой Ц.И., Малахова С.Г. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 252 с.
10. Деградация пестицидов в условиях интенсивных технологий выращивания сельскохозяйственных культур. Тез. докл. симпозиума. Рига, 17–23 апреля 1987 г. 100 с.
11. *Тез.* докл. Всероссийского съезда по защите растений "Защита растений в условиях реформирования агропромышленного комплекса: экономика, эффективность, экологичность". С.-Петербург, дек. 1995 г. С.-Петербург. 610 с.
12. *Schwarzenbach R.P., Westall J.* // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. № 11. P. 1360.
13. *Karickoff S.W., Brown D.S., Scott T.A.* // Water Res. 1979. V. 13. P. 241.
14. *Lopez A., Ricco G.* // Educ. Advan. Chem. (Wroclaw). 1996. V. 3. P. 209.
15. *De Licastro S.A., Zerbe E.N., Casabe N.* // Pestic. Biochem. Physiol. 1983. V. 19. № 1. P. 53.
16. *Noble A.* // J. Chromatogr. 1993. V. 642. № 1. P. 3.
17. *Dean J.R., Tomlinson R., Makovskaya V.E. et al.* // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 130.
18. *De Bruijn J., Busser F., Seinen W. et al.* // Environ. Toxicol. Chem. 1999. V. 8. P. 499.
19. *Miller M.M., Ghodbane S., Wasil S.P. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1984. V. 29. P. 184.
20. *Hersey A., Hill A.P., Hyde R.M. et al.* // Quant. Struckt. – Act. Relat. 1989. V. 8. P. 288.
21. *Rekker R.F.* The Hydrophobic Fragmental Constant. Amsterdam. Elsevier. V. 1. 389 p.
22. *Kamiya M., Tanaka M.* // Chemospere. 1995. V. 31. № 8. P. 3909.
23. *Makovskaya V., Dean J.R., Tomlinson W.R. et al.* // Anal. Chim. Acta. 1995. V. 315. P. 193.

24. *Konemann H., Zelle R., Busser F.* // J. Chromatogr. 1979. № 1. P. 559.

25. *Hammers W.E., Meurs G.J., Ligny C.L.* // Ibid. 1982. № 1. P. 1.

26. *Dean J.R., Tomlinson W.R., Makovskaya V.* // Anal. Chem. Acta. 1995. V. 315. P. 183.

27. *Dean J.R., Tomlinson W.R., Makovskaya V. et al.* // Anal. Chem. 1996. V. 68. P. 130.

28. *Шипов А.Э., Генкина Г.К., Жданова Г.В. и др.* // Биоорган. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 235.

29. *Шипов А.Э., Генкина Г.К., Жданова Г.В. и др.* // Изв. РАН. 1994. № 7. С. 1294.

30. *Шипов А.Э.* Рациональные пути изыскания избирательных тиофосфорорганических инсектоакарицидов: Автореф. докт. дис. ... М., 1990. 72 с.

31. *Зенкевич И.Г.* // Журнал аналит. хим. 1984. Т. 39. № 7. С. 1297.

32. *Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др.* Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1998. 610 с.

33. *Зенкевич И.Г.* // ЖПХ. 1995. Т. 68. № 8. С. 1321.

34. *Зенкевич И.Г., Остроухова О.К., Долженко В.И.* // Журн. аналит. хим. 2002. Т. 57. № 1. С. 43.

35. The Pesticide Manual. 11th. Edn. Ed.: C. Tomlin. Surrey. Brit. Crop. prot. conc. 1997. 1606 p. (World compendium).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 336–338

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

МЕТОД ОЦЕНКИ ВЫСОТЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ, ЭКВИВАЛЕНТНОЙ СТУПЕНИ РАЗДЕЛЕНИЯ В КАСКАДЕ КРЭГА

© 2003 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.

Предложено теоретическое обоснование метода оценки высоты хроматографической колонки, эквивалентной ступени разделения в каскаде Крэга. Выявлены условия, при которых хроматографическую колонку можно представить в виде каскада, подобного экстрактору Крэга.

Оценку эффективности хроматографических колонок, предназначенных для осуществления традиционных вариантов хроматографии, проводят с использованием ряда параметров [1, 2]. Самый распространенный из них – число теоретических тарелок n, определяемое из экспериментальных данных по уравнению

$$n = 16(t_R/t_\omega)^2.$$

Здесь t_R – время удерживания и t_ω – ширина пиков на хроматограмме (см. рисунок). Об эффективности колонок судят и на основании величины H – высоты, эквивалентной теоретической тарелке, которая дается соотношением

$$H = L/n,$$

где L – длина колонки. Параметры n и H являются характеристиками размывания хроматографических зон и критикуются во многих работах [3, 4].

Другим параметром, который согласно [1] "в наибольшей степени соответствует реальному процессу" и который можно определить по основным экспериментальным данным, является число

$$n' = 16t_Rt_R'/t_\omega^2.$$

В этом уравнении $t_R' = t_R - t_0$ (см. рисунок), t_0 – время удерживания несорбирующегося вещества или мертвое время колонки. Приведенное уравнение "не использовалось, так как оно не было теоретически обосновано и не внесло существенного вклада в объяснение связи между параметрами разделения" [1]. На наш взгляд, данное уравнение представляет интерес при интерпретации сходства между хроматографией и методом Крэга [5–7].

В настоящей работе предпринята попытка теоретического обоснования параметра n' и введения в хроматографию понятия высоты h' колонки, эквивалентной ступени разделения в каскаде Крэга.

Схема основного метода экстракции по Крэгу подробно описана в [8, 9]. Процесс разделения в каскаде Крэга осуществляют в безотборном режиме и завершают, когда верхняя (подвижная) фаза достигает последней экстракционной трубки (ступени разделения). Известное из [9] математическое выражение для разрешения R при разделении двух растворенных веществ методом противоточного распределения имеет вид

$$R = \Delta r/\omega = t^{1/2}\Delta p/4(pq)^{1/2}.$$

Здесь t – число стадий или циклов разделения [8, 9], равное числу трубок r [8, 9] (считаем, что t велико и можно допустить $t - 1 = t$ [8, 9]), $p = 1 - q = \varepsilon/(1 + \varepsilon)$ и $\Delta p = p_A - p_B$, где индексы A и B относятся к компонентам исходной разделяемой смеси. Расстояние между максимумами пиков распределения $\Delta r = t\Delta p$ и ширина пиков $w = 4(tpq)^{1/2}$ [8, 9]. Фактор экстракции ε определяют в [9] из уравнения

$$\varepsilon = (V_m/V_s)D,$$

где V_m – объем подвижной фазы, V_s – объем неподвижной фазы, D – коэффициент распределения

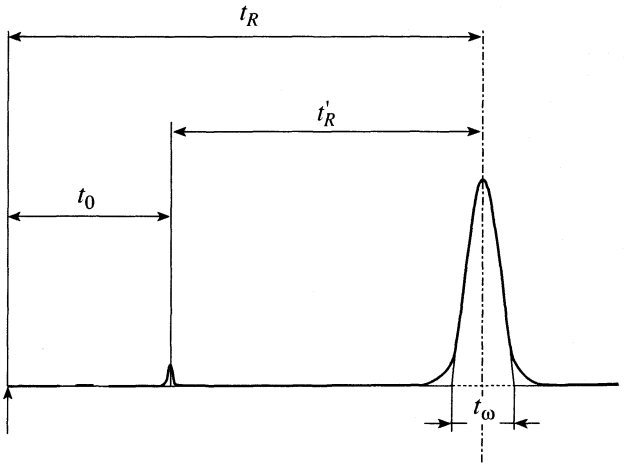


Рисунок.

[8, 9], равный отношению концентраций c_m/c_s. Полагая $D_A > D_B$, имеем

$$\varepsilon_A/\varepsilon_B = D_A/D_B = \alpha,$$

где α – коэффициент разделения, характеризующий элементарный акт разделения [8]. Необходимость в системе разделения, подобной экстрактору Крэга, возникает обычно при $\alpha \le 1.5$ [8].

С учетом приведенных уравнений получим

$$\Delta p = \varepsilon_0(\alpha - 1)/(1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0),$$

$$p_B q_B = \varepsilon_0\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0)^2,$$

$$p_A q_A = \varepsilon_0\alpha^{1/2}/(1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})^2,$$

$$(p_B q_B/p_A q_A)^{1/2} = (1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})/(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0),$$

где $\varepsilon_0 = (\varepsilon_A\varepsilon_B)^{1/2}$ [5]. При симметричном разделении [5]

$$\Delta p = (\alpha^{1/2} - 1)/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$p_A q_A = p_B q_B = pq = \alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1)^2.$$

Принимая для значений α, близких к единице, $(p_B q_B/p_A q_A)^{1/2} = 1$, найдем

$$r = \frac{16R^2}{(\alpha - 1)^2}\frac{\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0)(1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})}{\varepsilon_0}.$$

Одновременно, учитывая данные [2, 3, 7], имеем

$$\mu_A = \mu_B = \mu = 4(2D_B^* t_0)^{1/2} =$$

$$= 4(2D_A^* t_0)^{1/2} = 4(2D^* t_0)^{1/2},$$

$$\Delta x = t_0 u_0 \frac{k_0(\alpha - 1)}{(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0\alpha^{1/2})}.$$

Здесь μ и Δx – ширина пиков и расстояние между максимумами пиков в хроматографической колонке (на слое сорбента [3]), $k_0 = (k_A k_B)^{1/2}$ – коэффициент емкости (фактор удерживания), u_0 – линейная скорость подвижной фазы и $t_0 = L/u_0$ [7]. Полагая $R = \Delta x/\mu$ и учитывая связь $\varepsilon_0 = 1/k_0$ [9], получим

$$L = \frac{16R^2}{(\alpha - 1)^2}\frac{\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0\alpha^{1/2})}{k_0} \times$$

$$\times \frac{2D^*}{u_0}\frac{(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0\alpha^{1/2})}{\alpha^{1/2}k_0} =$$

$$= \frac{16R^2}{(\alpha - 1)^2}\frac{\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0)(1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})}{\varepsilon_0} \times$$

$$\times \frac{2D^*}{u_0}\frac{(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0)(1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})}{\alpha^{1/2}\varepsilon_0}.$$

Принимая, что

$$h' = \frac{2D^*}{u_0}\frac{(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0\alpha^{1/2})}{\alpha^{1/2}k_0} =$$

$$= \frac{2D^*}{u_0}\frac{(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0)(1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})}{\alpha^{1/2}\varepsilon_0},$$

найдем

$$r = L/h' = \frac{16R^2}{(\alpha - 1)^2}\frac{\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + k_0)(1 + k_0\alpha^{1/2})}{k_0} =$$

$$= \frac{16R^2}{(\alpha - 1)^2}\frac{\alpha^{1/2}(\alpha^{1/2} + \varepsilon_0)(1 + \varepsilon_0\alpha^{1/2})}{\varepsilon_0}.$$

Для частного случая симметричного разделения [7]

$$k_0 = 1/\varepsilon_0 = 1$$

и (при $\alpha \le 1.5$)

$$h' = \frac{2D^*}{u_0}\frac{(1 + \alpha^{1/2})^2}{\alpha^{1/2}} \cong \frac{2D^*}{u_0}\frac{(1 + k_0)^2}{k_0},$$

$$\omega_A = \omega_B = \omega = \mu/h' = 4\left[t\frac{\alpha^{1/2}}{(1 + \alpha^{1/2})^2}\right]^{1/2},$$

$$\Delta r = \Delta x/h' = t\Delta p.$$

Эти уравнения были получены нами ранее [7] при интерпретации сходства между хроматографией и методом Крэга в условиях симметричного разделения. При $k_0 \gg 1$ имеем $h' \cong H$, что согласуется с данными [9]. Для значений $\alpha - 1 \ll 1$ зависимостью h' от α можно пренебречь. Тогда

$$h' = H(1 + k)/k$$

и

$$n' = r = nk/(1 + k) = \frac{16R^2}{(\alpha - 1)^2}\frac{(1 + k)^2}{k}.$$

Здесь $k = (k_A + k_B)/2$ и

$$H = 2D_{эф}/u_0 = 2D^*(1 + k)/u_0,$$

где $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии [2, 3]. Отметим, что значению $k_0 = 1$ соответствует минимальное число r (и t), необходимое для достижения заданного разрешения R. Следовательно, (при $k = t_R'/t_0$)

$$h' = L/n' = \frac{L}{16}\left(\frac{t_\omega}{t_R}\right)^2\frac{1 + k}{k} = \frac{L}{16}\frac{t_\omega^2}{t_R t_R'}.$$

Оценивая таким образом величину h', хроматографическую колонку можно представить в виде каскада тонкого разделения, подобного каскаду Крэга, и распространить результаты термодина-

мического анализа процесса Крэга, приведенного в [5, 6], на область хроматографии.

Выражая ширину хроматографических зон в числах ступеней разделения, найдем

$$\omega_A = \omega_B = \omega = \mu/h' = 4\left[\frac{H}{h'}\frac{L}{(1+k)h'}\right]^{1/2} =$$

$$= 4\left[n'\frac{k}{(1+k)^2}\right]^{1/2} = 4(tpq)^{1/2},$$

соответственно

$$\Delta r = \Delta x/h' = n'\Delta p = t\Delta p,$$

$$R = \Delta x/\mu = \Delta r/\omega.$$

Приведенные уравнения для ω, Δr и R, характеризующие размывание и разделение зон в хроматографической колонке, не отличаются от аналогичных уравнений для каскада Крэга.

Существующая связь между R и разрешением R_s (достигаемым на выходе из хроматографической колонки):

$$R_s = R(t_R/t_0)^{1/2} = R(1+k)^{1/2}$$

приводит к следующим уравнениям:

$$R_s = \frac{\alpha-1}{2}\frac{k}{1+k}\frac{n^{1/2}}{2},$$

$$t_R = t_0(1+k) = \frac{16R_s^2}{(\alpha-1)^2}\frac{H}{u_0}\frac{(1+k)^3}{k^2}.$$

Приведенные уравнения подобны применяемым в [10, 11] для интерпретации оптимальных условий хроматографического разделения двух соединений с близкими характеристиками удерживания. Уравнение

$$R_s^2/t_R = R^2/t_0 = \frac{(\alpha-1)^2}{16}\frac{u_0}{h'}\frac{k}{(k+1)^2}$$

яляется ключевым для расчета и более полной интерпретации оптимальных условий разделения [5, 6]. Отношение u_0/h' в первом приближении можно принять не зависящим от k [12]. Производная $d(R_s^2/t_R)/dk$ при приравнивании ее к нулю приводит к значению $k_{опт} = 1$, которому соответствует максимальная величина R_s^2/t_R. По данным [5] максимальному значению R_s^2/t_R отвечает наибольшее понижение удельной энтропии на каждой стадии разделения смеси в каскаде тонкого разделения.

В заключение отметим, что с помощью экстрактора Крэга, который работает автоматически и весьма длительно, но без всякого контроля, разделяемую смесь можно экстрагировать десятки и даже сотни тысяч раз [8]. В капиллярной хроматографической колонке достаточной длины легко достигается число $n = 100000$. Этому значению n соответствует (при $k = 1$) $n' = r = 50000$. Таким образом, хроматографическая колонка и аппарат Крэга сопоставимы по своей эффективности. Очевидным преимуществом хроматографии представляется характерная для нее высокая разделительная способность, которую можно охарактеризовать критерием оптимизации $R^2/t_0 = R_s^2/t_R$ [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М.: Мир, 1988. С. 48–63.
2. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. Дейла Э., Мацека К., Янака Я. М.: Мир, 1978. С. 23.
3. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 37.
4. *Айвазов Б.В.* Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1972. С. 235.
5. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
6. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1708.
7. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 2053.
8. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. С. 404–431.
9. *Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. Т. 2. С. 504–510, 531.
10. *Схунмакерс, П.* Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989. С. 18–20.
11. *Мюллер Г., Майерсбергер К., Шпринц Х.* Специальные методы анализа стабильных изотопов. М.: Атомиздат, 1974. С. 244–245.
12. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горячко Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 339–344

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.49:546.47:546.21

ОСОБЕННОСТИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИНКА(II) С МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $NaClO_4$ И $NaNO_3$

© 2003 г. П. М. Зайцев*, А. А. Ревина**, Д. М. Федулов**

*Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я.В. Самойлова, Москва

**Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

Поступила в редакцию 05.04.2002 г.

Методом переменно-токовой вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом в виде висящей капли в растворе 0.1 М $NaClO_4$ или $NaNO_3$ системы молекулярный кислород–ионы цинка(II) показано возможное образование пяти (моно-, ди- и тетраядерных) комплексов состава $nZn \cdot mO_2$ при $n = 1$, $m = 1, 2, 3$ и при $m = 1$, $n = 1, 2$ и 4. Установлено, что во всех образующихся комплексах O_2 электроактивен. При $n = 1$ и $m = 3$ восстановление O_2 затруднено, а при $n = 4$ и $m = 1$ облегчено по сравнению с его восстановлением в отсутствие цинка(II). Ионы Zn^{2+}, когда в образованных комплексах O_2 восстановлен по первой двухэлектронной ступени, активны в комплексах состава 2 : 1 и 4 : 1 и неактивны в комплексах состава 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3.

Молекулярный кислород является одним из распространенных соединений в природе, активно участвует в жизненно важных процессах [1, 2]. При комплексообразовании он способен переносить часть своей π-электронной плотности на вакантные *d*-орбитали центрального атома комплекса и выступать как мостиковый лиганд между атомами металла [3]. Цинк входит в состав различных ферментов, образует комплексы с различными веществами, в том числе и дипептидами, которые проявляют супероксидную активность [2].

В данной работе изучено комплексообразование цинка(II) с кислородом с использованием высокочувствительного метода переменно-токовой вольтамперометрии [4]. Метод позволяет по изменению высоты и потенциала переменно-токового пика восстановления веществ, участвующих в комплексообразовании, в зависимости от их концентраций определять состав образующихся комплексов и их константы образования [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали трехэлектродный вольтамперометрический анализатор "ЭКОТЕСТ-ВА" (ЭКОНИКС–ЭКСПЕРТ, РФ) в переменно-токовом режиме в комплекте с компьютером. Рабочим электродом служил стационарный ртутный электрод в виде висящей капли, радиус которой можно было варьировать от 400 до 800 мкм. Исследование проводили на ртутных каплях, радиус которых был постоянен и равен 700 мкм. Электродом сравнения был насыщенный хлорсеребряный электрод, а вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Каждую переменно-токовую вольтамперограмму раствора регистрировали только один раз на одной капле. Повторные ее регистрации проводили на новой ртутной капле. Использовали герметичную полярографическую ячейку типа ячейки С.Г. Майрановского [7]. Регистрацию вольтамперограмм растворов проводили при следующих параметрах: частота модуляции 25 Гц, амплитуда модуляции 30 мВ, форма модуляции – прямоугольная. Развертку проводили в интервале от +150 до –1500 мВ со скоростью 50 мВ/с.

Применяемые в работе $NaClO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $NaNO_3$ имели квалификацию "х. ч.". Растворы готовили на бидистилляте. Исследование комплексообразования проводили в растворе 0.1 М $NaNO_3$ или 0.1 М $NaClO_4$ с pH 5–6 при 20°С. Удаление кислорода из растворов осуществляли барботированием через них особо чистого аргона в течение 6–7 мин.

Методика исследования предусматривала постоянную концентрацию в растворе одного из компонентов системы при увеличении содержания второго компонента. В качестве раствора с постоянной концентрацией кислорода использовали фоновый раствор, насыщенный кислородом воздуха. Концентрация O_2 в растворе была равной 3.6×10^{-4} моль/дм^3. Отметим, что концентрация кислорода в его насыщенном по воздуху растворе оставалась постоянной, независимо от содержания в нем $Zn(NO_3)_2$ в изученном интервале от 0 до 9×10^{-3} М и при открытом контакте раствора с воздухом. В условиях постоянства содержания соли цинка (II) в растворе (1×10^{-4} М) концентрация кислорода (от 0 до 1×10^{-4} М) создавалась путем внесения в полярографируемый раствор,

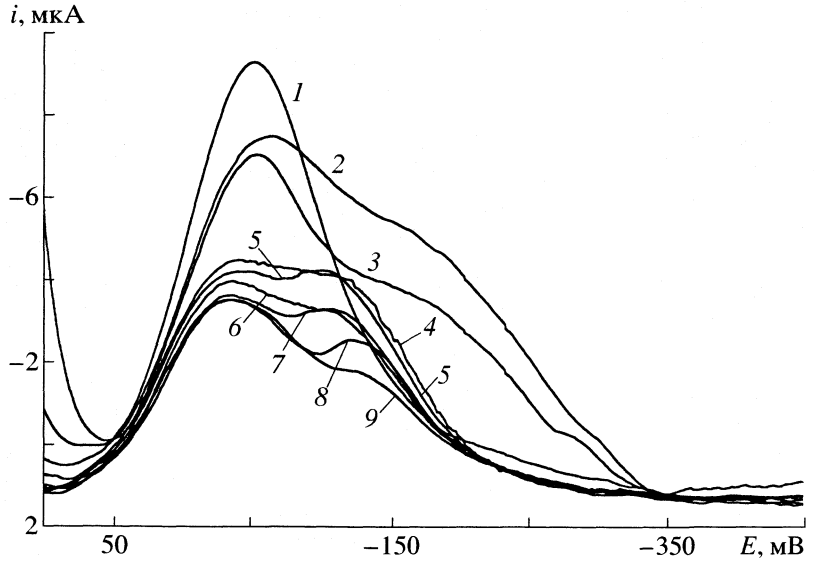


Рис. 1. Переменно-токовые вольтамперограммы восстановления 3.6×10^{-4} М O_2 в 0.1 М $NaNO_3$ в присутствии цинка (II): $[Zn(NO_3)_2] \times 10^4$, М: *1* – 0, *2* – 1.0, *3* – 2.0, *4* – 3.9, *5* – 5.8, *6* – 7.7, *7* – 9.5, *8* – 14.0, *9* – 18.2.

не содержащий кислород, определенного объема фонового электролита, насыщенного кислородом воздуха. Полученный раствор перемешивали механически без доступа воздуха. Концентрацию кислорода в растворе определяли по методу Винклера [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ионы Zn^{2+} имеют свободные 4*s*- и 4*p*-орбитали, относительные энергии которых примерно равные таковым для 2*p*-орбитали у атома кислорода [9]. Кислород при комплексообразовании способен переносить часть своей π-электронной плотности на орбиталь переходного элемента и формировать с ним двойные и даже тройные связи [3]. Поэтому можно ожидать проявления этого свойства и при взаимодействии O_2 с ионами цинка(II).

Оба компонента системы кислород–ионы цинка(II) в водных растворах электрохимически активны [10]. Поэтому за взаимодействием между ними следили по их электрохимическим характеристикам. Электровосстановление O_2 протекает в две двухэлектронные ступени. На первой ступени образуется H_2O_2, а на второй – из H_2O_2 образуется H_2O [10]. В нейтральной среде первая ступень включает следующие реакции [10]:

$$O_2 + \bar{e} \longrightarrow O_2^{\cdot-}, \quad (1)$$

$$O_2^{\cdot-} + H_2O \longleftrightarrow HO_2^{\cdot} + OH^-, \quad (2)$$

$$HO_2^{\cdot} + \bar{e} \longleftrightarrow OH_2^-, \quad (3)$$

$$HO_2^- + H_2O \longleftrightarrow H_2O_2 + OH^-. \quad (4)$$

Вторая ступень характеризуется реакцией:

$$H_2O_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2OH^-. \quad (5)$$

Ионы Zn^{2+} восстанавливаются в одну двухэлектронную ступень [10].

Как следует из рис. 1, кривая *1*, переменно-токовая вольтамперограмма восстановления O_2 на фоне 0.1 М $NaNO_3$ имеет пик с $E_п$ = –50 мВ. При внесении в его раствор ионов цинка(II) форма вольтамперограммы существенно изменяется. При мольном отношении $Z = [Zn^{2+}]/[O_2] \leq 1$ наблюдается плечо в катодной области потенциалов от –100 до –300 мВ (рис. 1, кривые *2* и *3*), высота которого уменьшается с ростом *Z*, и при $Z = 1.2–1.5$ оно полностью исчезает. При дальнейшем увеличении *Z* на вольтамперограммах наблюдаются два пика восстановления кислорода, один из которых незначительно смещается в анодную область потенциалов, а другой – в катодную (рис. 1, кривые *5–9*). При $Z > 6$ наблюдается только один пик восстановления кислорода с $E_п$ = –14 мВ (на рис. 1 не представлен).

Такое смещение потенциалов переменно-токовых пиков восстановления O_2 с ростом *Z* указывает на проявление как электронодонорных, так и электроноакцепторных свойств кислорода при взаимодействии с цинком(II). Известно, что высота переменно-токового пика восстановления вещества при одном и том же числе электронов, участвующих в электродном процессе, в ≥10 раз изменяется при переходе от обратимого к необратимому процессу [4]. Обычно комплексообразование приводит к изменению обратимости эле-

ктродного процесса восстановления реагирующих компонентов. Это проявляется на кривой зависимости высоты пика от Z в виде экстремальных точек (максимума, минимума или точки перегиба) при максимальном выходе комплекса данного состава [5, 6]. Такая же картина должна наблюдаться и на кривой зависимости от Z отношения изменения тока к концентрации вводимого компонента в систему при постоянной концентрации другого компонента. В рассмотренном случае постоянной была выбрана концентрация кислорода. Зависимость $\Delta i/[Zn^{2+}]$ от Z имеет максимум при $Z = 0.3$ (рис. 2). Это указывает на возможное образование соединения с мольным отношением $Zn^{2+} : O_2 = 1 : 3$.

При постоянном потенциале $E = -45$ мВ, т.е. практически при потенциале пика восстановления O_2, зависимость $\Delta i'/[Zn^{2+}]$ от Z имеет сложный вид (рис. 2). Как следует из этой кривой, максимумы наблюдаются при $Z = 0.3$ и 1.1, минимум – при $Z = 0.58$ и соответствующая точка перегиба – при $Z = 2$. Это указывает на образование четырех возможных комплексных соединений цинка(II) с кислородом с мольным отношением $Zn^{2+} : O_2 = 1 : 3$, 1 : 2, 1 : 1 и 2 : 1. Возможно образование и соединения с отношением компонентов 4 : 1. Это предположение основано на том, что при $Z > 6$ исчезает второй пик восстановления кислорода (рис. 1, кривые *5–9*). Обращает на себя внимание тот факт, что при образовании соединений с соотношением 1 : 1 и 1 : 2 ($1 \le Z \le 2.3$) вместо одного пика восстановления O_2 наблюдаются два пика равной высоты. Высота этих пиков в ~2 раза меньше высоты пика в отсутствие цинка(II) (рис. 1, кривые *1* и *4–7*). При дальнейшем росте Z высота второго пика уменьшается и достигает нулевого значения при $Z > 6$. В этих условиях первый пик восстановления O_2 смещается в анодную область потенциалов и принимает значение $E_п = -14$ мВ. Смещение первого пика в анодную область потенциалов указывает на взаимодействие между O_2 и Zn^{2+} и проявление электроноакцепторных свойств Zn^{2+}.

В образующемся комплексе $Zn \cdot 3O_2$ кислород восстанавливается при более отрицательных потенциалах (потенциалы плеча от –100 до –300 мВ), чем в отсутствие цинка(II) (рис. 1, кривые *1–3*). Равенство энергий 2*p*-орбитали кислорода и 4*s*- и 4*p*-орбиталей цинка(II) [9] делают возможным перенос π-электронной плоскости O_2 на свободные 4*s*- и 4*p*-орбитали цинка(II). При этом образуется, вероятно, такая структура комплекса, в которой молекулы O_2 становятся донорами электронов по отношению друг к другу и тем самым затрудняют его электровосстановление.

Таким образом, анализ характеристик электрохимического восстановления кислорода в присутствии ионов цинка(II) дает основание сделать вывод о вероятном образовании в системе комплексных соединений состава $nZn \cdot mO_2$, где $n = 1$, $m = 3, 2, 1$ и $n = 2$, $m = 1$. Не исключено образование и комплекса с $n = 4$ и $m = 1$.

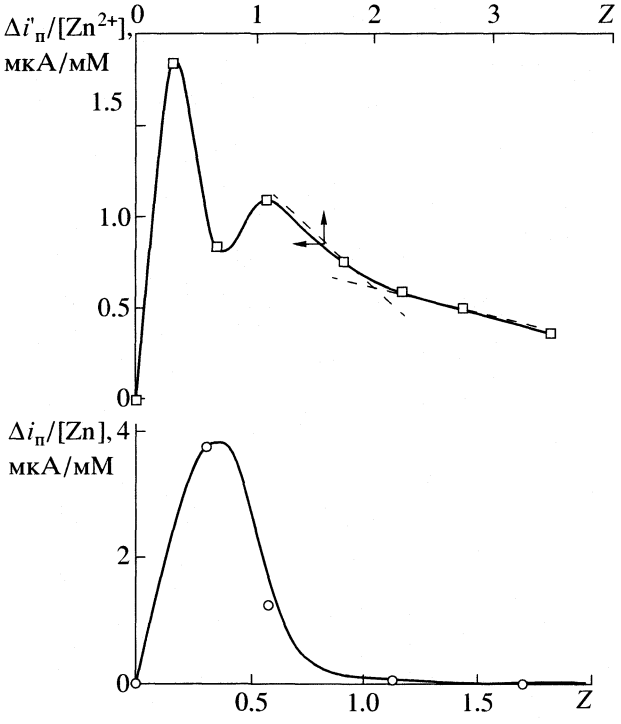


Рис. 2. Зависимости $\Delta i/[Zn^{2+}]$ и $\Delta i'/[Zn^{2+}]$ от Z ($Z = [Zn^{2+}]/[O_2]$) для постоянных потенциалов в 0.1 М $NaNO_3$ с pH 6 и 20°C; $[O_2] = 3.6 \times 10^{-4}$ М. Величина $\Delta i = i_{пл} - i_{O_2}$, где $i_{пл}$ и i_{O_2} – соответственно высота плеча на вольтамперограмме при $E = -190$ мВ и данной концентрации цинка(II) и высота пика восстановления O_2 при том же потенциале и $[Zn^{2+}] = 0$; $\Delta i' = i'_{O_2} - i'$; i'_{O_2} и i' – соответственно высота пика восстановления O_2 при $E = -45$ мВ и $[Zn^{2+}] = 0$ и высота пика при том же потенциале и данной концентрации цинка(II).

Ионы цинка восстанавливаются при более отрицательных потенциалах ($E_п = -970$ мВ), чем кислород ($E_п = -50$ мВ). Поэтому в присутствии O_2 цинк(II) будет восстанавливаться в виде комплексных соединений с H_2O_2 или с HO_2^- или с O_2^{2-} как продукта электрохимического восстановления O_2 по первой ступени. Обозначим продукт восстановления O_2 через O_2(восст).

Вольтамперограммы в области потенциалов восстановления цинка(II) в присутствии кислорода (рис. 3) свидетельствуют о протекании сложных процессов в растворе. Во-первых, на них вообще не наблюдается пика восстановления цинка(II), если $[Zn^{2+}] \le 1 \times 10^{-4}$ М (рис. 3, кривая *1*, *2*); во-вторых, при 1×10^{-4} М $< [Zn^{2+}] < 5.8 \times 10^{-4}$ М наблюдается только один пик с $E_п = -1230$ мВ (рис. 3,

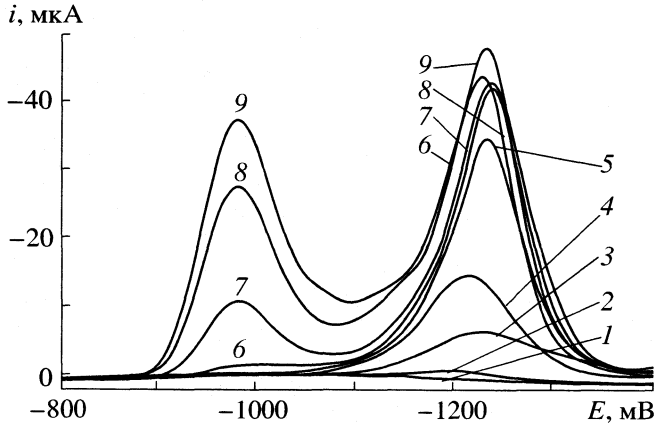


Рис. 3. Переменно-токовые вольтамперограммы восстановления $Zn(NO_3)_2$ в 0.1 M $NaNO_3$ при $[O_2] = 3.6 \times \times 10^{-4}$ M и различных концентрациях $Zn(NO_3)_2$; *1–9* – см рис. 1.

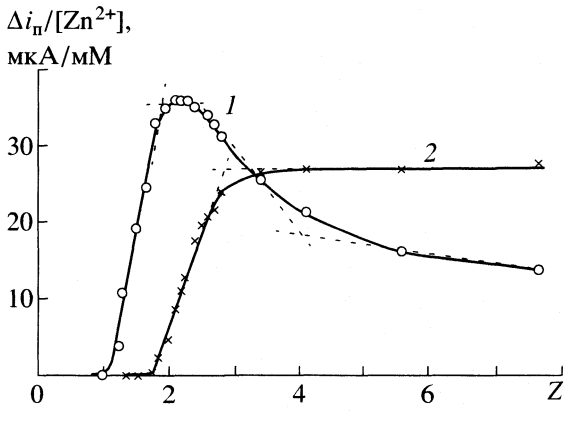


Рис. 4. Зависимости от $Z\, i''_п/[Zn^{2+}]$ (*1*) для второго пика восстановления $Zn(NO_3)_2$ с $E_п = -1230$ мВ и $i'_п/[Zn^{2+}]$ (*2*) для его первого пика с $E_п = -980$ мВ в 0.1 M растворе $NaNO_3$ с pH 6, содержащем 3.6×10^{-4} M O_2.

кривые *1–5*). Этот пик будем называть вторым пиком восстановления цинка(II). И, наконец, при $[Zn^{2+}] > 5.8 \times 10^{-4}$ M на вольтамперограмме наблюдаются два пика восстановления с $E_п = -980$ и −1230 мВ (рис. 3, кривые *6–9*). Пик с $E_п = -980$ мВ будем называть первым пиком восстановления цинка(II). Отметим, что между потенциалами первого и второго пиков восстановления нет постепенного перехода друг в друга, а имеет место скачкообразный переход от одного потенциала к другому (рис. 3). Первый и второй пики восстановления цинка(II) расположены при более катодных потенциалах, чем пик восстановления цинка(II) ($E_п = -970$ мВ) в отсутствие кислорода. Высота второго пика ($i''_п$) с ростом концентрации цинка(II) увеличивается и достигает постоянного значения при $[Zn^{2+}] \sim 7 \times 10^{-4}$ моль/дм^3 и при дальнейшем росте $[Zn^{2+}]$ остается практически неизменной (рис. 3, кривые *6–9*). Высота же первого пика ($i'_п$) увеличивается монотонно с ростом концентрации цинка(II) в изученном интервале (рис. 3, кривые *6–9*).

Зависимость $i''_п/[Zn^{2+}]$ от Z (где $i''_п/[Zn^{2+}]$ – константа тока восстановления ионов цинка для второго пика) имеет максимум при $Z = 2$. Точки пересечения касательных к этой кривой соответствуют значениям $Z = 1.1$ и 4 (рис. 4, кривая *1*). Это указывает на возможное образование комплексных соединений с отношением компонентов $Zn^{2+} : O_2$ (восст.), равным 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1 соответственно при $Z = 1.1$, 2 и 4.

Для первого пика восстановления цинка(II) точка перегиба кривой $i'_п/[Zn^{2+}] - Z$ соответствует $Z = 1.8$ при нулевом значении $i'_п/[Zn^{2+}]$ и $Z = 3$ при постоянном значении $i'_п/[Zn^{2+}]$ вместо 2 и 4 для второго пика (рис. 4, кривые *1* и *2*). Несовпадение значений Z для точек перегиба кривых $i_п/[Zn^{2+}] - Z$ для первого и второго пиков восстановления цинка(II) объясняется высокой лабильностью образующихся комплексов. При потенциалах восстановления первого пика электрохимическое удаление цинка(II) в приэлектродном слое его частичное восполнение происходит за счет реакции превращения дицинкового комплекса в тетрацинковый комплекс. О лабильности равновесий комплексов Zn^{2+} с O_2 свидетельствует совпадение вольт-амперограмм при удалении кислорода воздуха из раствора цинка(II) и последующем его насыщении кислородом воздуха.

В точке перегиба при $Z = 1.1$ для второго пика величина $i''_п/[Zn^{2+}] = 0$ (рис. 4, кривая *1*). Это дает основание сделать вывод об отсутствии электрохимической активности цинка(II) в комплексном соединении состава 1 : 1. Электровосстановление дицинкового комплекса ($Zn^{2+} : O_2$ (восст) = 2 : 1) протекает в одну ступень, которой соответствует второй пик на вольтамперограмме с $E_п = -1230$ мВ. Тетрацинковый комплекс ($Zn^{2+} : O_2$ (восст) = 4 : 1) восстанавливается в две ступени, первой из которых соответствует с $E_п = -980$ мВ (первый пик восстановления цинка(II)), а второй ступени – второй пик восстановления цинка(II) с $E_п = -1230$ мВ. Причем вторая ступень восстановления тетрацинкового комплекса полностью совпадает по потенциалам и высоте с пиком восстановления дицинкового комплекса.

Образование ди- и тетрацинковых комплексов в системе подтверждают и данные, полученные в опытах, когда была постоянной концентрация цин-

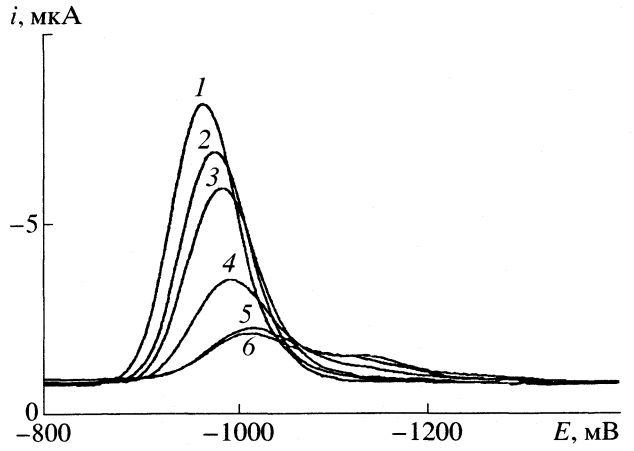


Рис. 5. Влияние концентрации O_2 на высоту переменно-токового пика восстановления 1×10^{-4} M $Zn(NO_3)_2$; $[O_2] \times 10^5$, M: *1* – 0, *2* – 1.4, *3* – 2.7, *4* – 3.3, *5* – 3.9, *6* – 4.4.

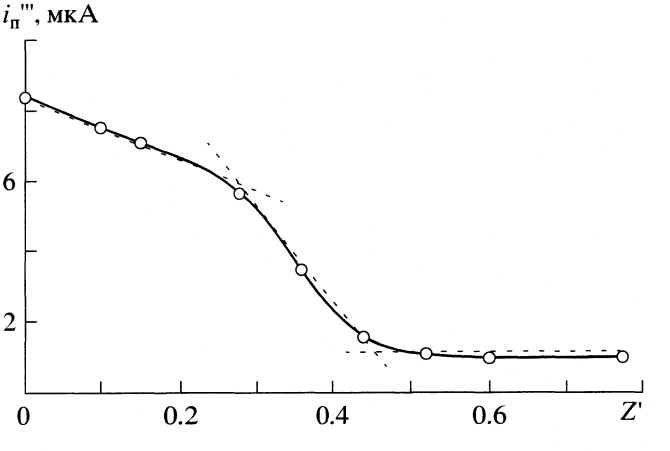


Рис. 6. Зависимость высоты переменно-токового пика восстановления 1×10^{-4} M $Zn(NO_3)_2$ в 0.1 M $NaClO_4$ с pH 6 от мольного отношения $Z' = [O_2]/[Zn^{2+}]$.

ка(II) в растворе (1×10^{-4} M), а увеличивалось содержание O_2 (рис. 5). Как видно из рис. 5, рост концентрации O_2 в растворе приводит к смещению пика восстановления цинка(II) в катодную область потенциалов с одновременным уменьшением его высоты ($i_п'''$). Зависимость $i_п'''$ от Z' ($Z' = [O_2]/[Zn^{2+}]$) имеет форму кривой титрования, у которой точки перегиба имеют $Z' = 0.25$–0.27 и 0.47 (рис. 6), что соответствует составам вероятных соединений с соотношением $Zn^{2+} : O_2$ (восст) = 4 : 1 и 2 : 1 соответственно.

Как видно из полученных данных, с ростом содержания цинка(II) в обнаруженных комплексных соединениях с восстановленной формой O_2 состава 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1 наблюдается скачкообразное изменение его электрохимической активности. Так, в комплексном соединении состава 1 : 1 цинк(II) электрохимически неактивен, при составе 2 : 1 он восстанавливается при –1230 мВ и при составе 4 : 1 восстанавливается по первой ступени при –980 мВ, а по второй – при –1230 мВ. Наблюдаемое электрохимическое поведение цинка (II) можно объяснить только наличием в комплексном соединении такой восстановленной формы O_2 в качестве лиганда, которая обладает высокими электронодонорными свойствами и проявляет функции мостикового лиганда между двумя или четырьмя ионами цинка. Свойствами мостикового лиганда обладает дианион пероксида (O_2^{2-}) [3, с. 391], который в принципе может образоваться при внутрикомплексном электрохимическом двухэлектронном восстановлении O_2 в кислородно-цинковых комплексах. Дианион пероксида на разрыхляющей орбитали имеет на два электрона больше, чем молекула O_2 [9]. Поэтому он должен иметь повышенную электронодонорную способность по сравнению с O_2 и при образовании комплексов с ионами металлов будет затруднять их электровосстановление. В пероксидных соединениях щелочноземельных металлов и цинка, как отмечается в [11], дианион пероксида проявляет ионно-ковалентную связь, которая обладает высокими электронодонорными свойствами.

Совокупность полученных данных в условиях переменно-токовой вольтамперометрии по электрохимическому поведению O_2 и Zn^{2+} при их совместном присутствии дает основание сделать вывод о вероятном образовании в растворе комплексных соединений с мольным отношением $Zn^{2+} : O_2 = 1 : 3$, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 и 4 : 1 или комплексов общей формулы $nZn \cdot mO_2$ при $n = 1$, $m = 1, 2, 3$ и при $m = 1$, $n = 1, 2$ и 4. Во всех образующихся комплексных соединениях кислород электрохимически активен, а цинк(II) – только в последних двух. В комплексных соединениях состава 1 : 2 и 1 : 3, как и в комплексе состава 1 : 1, цинк(II) электрохимически неактивен, в основном, вероятно, вследствие присутствия в них предварительно восстановленной формы кислорода O_2 (восст) с повышенной электронодонорной способностью в виде дианиона пероксида, т.е. O_2 (восст) ≡ O_2^{2-}. Этот вывод основан на том, что даже при полной реализации реакций (2) и (4) концентрация образующихся ионов OH^- в приэлектродном слое при $[O_2] = 3.6 \times 10^{-4}$ M должна быть не более 7.2×10^{-4} M. В создаваемой ими щелочной среде в приэлектродном слое цинк(II) должен быть электрохимически активным, так как даже в 0.1 и 1 M NaOH его значение $E_{1/2}$ соответственно равно –1380 и –1490 мВ (отн. нас. к. э.) [10]. Скачкообразное смещение потенциала восстановления цин-

ка(II) в анодную область от неактивного до –1230 и до –980 мВ при переходе соответственно от моно- к ди- и от ди- к тетраядерному комплексам объясняется скачкообразным уменьшением в нем электронной плотности.

Подтверждением сделанного вывода об образовании комплексных соединений Zn^{2+} с O_2 в объеме раствора служат также полученные нами данные о переменно-токовом вольтамперометрическом поведении системы Zn^{2+}–H_2O_2 в 0.1 M $NaClO_4$ в отсутствие O_2. В этих условиях величина потенциала переменно-токового пика восстановления H_2O_2 близка к таковой для Zn^{2+} и равна $E_п = -1010$ мВ. В изученном интервале мольных отношений $[H_2O_2] : [Zn^{2+}] = 1–12$ при $[Zn^{2+}] = const = 2 \times 10^{-4}$ M на вольтамперограммах наблюдаются два размытых пика: $E'_п = -(1010–1020)$ мВ и $E''_п = -(1140–1180)$ мВ. Наблюдаемый первый пик соответствует восстановлению H_2O_2 до H_2O по реакции (5), так как $E'_п = E_п$ для $H_2O_2^-$, а его высота пропорционально увеличивается с ростом концентрации H_2O_2. Второй пик восстановления системы Zn^{2+}–H_2O_2 расположен при более анодных потенциалах (на ~(50–90) мВ по сравнению с потенциалом второго пика восстановления Zn^{2+} ($E_п = -1230$ мВ) в присутствии O_2). Заметное различие в величинах потенциалов вторых пиков восстановления Zn^{2+} в присутствии H_2O_2 и O_2 указывает на то, что образование комплексного соединения между Zn^{2+} и O_2 протекает не на поверхности электрода, а в объеме раствора.

Фосфат-ионы образуют прочные соединения с ионами цинка (для $ZnHPO_4$ значение $lg\beta = 14.1$ [12]). Поэтому их также можно использовать для доказательства образования комплексов кислорода с цинком(II) в объеме раствора. Для этих целей использовали пик восстановления цинка(II) в фосфатном комплексе с $E_п = -1060$ мВ. Исследованы насыщенные по кислороду воздуха растворы с различной концентрацией цинка(II), на вольтамперограммах которых наблюдались либо один пик с $E_п = -1230$ мВ, либо два пика с $E_п = -980$ и –1230 мВ. Введение в эти растворы фосфат-иона на уровне содержания цинка(II) приводило к исчезновению имеющихся на вольтамперограмме пиков и появлению на них только одного пика с $E_п = -1060$ мВ. Это и послужило еще одним из доказательств того, что комплексообразование между цинком(II) и кислородом протекает в объеме раствора. Следовательно, кислород, как и дианион пероксида, при комплексообразовании с ионами цинка(II) может образовывать как моно-, так и ди- и тетраядерные комплексы, проявляя свойства мостикового лиганда. Проявление кислородом свойств мостикового лиганда отмечается в недавно опубликованном довольно полном и критичном обзоре [13], посвященном комплексообразованию кислорода с железом(II) в химических и биологических средах.

Комплексные соединения цинка(II) с молекулярным кислородом и его пероксидные соединения имеют практически одинаковые структуры кислородного остова и природу иона металла. Поэтому не является случайным полное совпадение состава пероксидных соединений цинка(II) ($Zn^{2+} : (H_2O_2 + O_2^{2-} + HO_2^-) = 1 : 3$, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 и 4 : 1), синтезированных многочисленными исследователями более чем за 140 лет [11], и установленных нами его комплексных соединений с молекулярным кислородом в растворе.

Таким образом, на примере исследования растворов системы молекулярный кислород–ионы цинка(II) метод переменно-токовой вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом в виде висящей капли позволил сделать вывод о вероятном образовании моно-, ди- и тетраядерных комплексных соединений цинка(II) с кислородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф.* Биологическая химия. М.: Медицина, 1982. 752 с.
2. *Болдырев А.А.* Карнозин. Биологическое значение и возможности применения в медицине / Под ред. акад. Т.М. Турпаева. М.: Изд-во МГУ, 1998. 320 с.
3. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. Изд. 3 / Пер. с англ. М.: Химия, 1976. 568 с.
4. *Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихджанова Р.М.-Ф.* Вольтамперометрия переменного тока. Серия "Методы аналитической химии". М.: Химия, 1985. 264 с.
5. *Дорофеева Г.Н., Энгер-Айрес В.В., Венсковский Н.У. и др.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 8. С. 1260.
6. *Дорофеева Г.Н., Канте С.А., Молодкин А.К. и др.* // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 445.
7. *Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д.* Полярография в органической химии. М.: Химия, 1975. 352 с.
8. *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Марсуями Дж.* Объемный анализ. Т. III. Практическая часть. Методы окисления–восстановления / Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1961. 840 с.
9. *Картмелл Э., Фоулс Г.В.А.* Валентность и строение молекул / Пер. с англ. М.: Химия, 1978. 360 с.
10. *Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В.* Полярографический анализ. М.: Госхимиздат, 1959. 772 с.
11. *Вольнов И.И.* Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 136 с.
12. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 376 с.
13. *Feig A.L., Lippard S.J.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 3. P. 759.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 345–348

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.182:535.37

ОСОБЕННОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ ФОТОВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ТРИПАФЛАВИНА И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ко-ПАВ

© 2003 г. Г. В. Мельников*, С. Н. Штыков**, Е. Е. Заев***, Л. С. Штыкова**

*Саратовский государственный технический университет

**Саратовский государственный университет

***Белгородский университет потребительской кооперации

Поступила в редакцию 08.02.2002 г.

Изучено влияние *н*-бутанола и *н*-пентанола на тушение тяжелыми атомами синглетных и триплетных состояний антрацена и пирена, а также триплет-триплетный перенос энергии возбуждения в системе трипафлавин-пирен в мицеллах додецилсульфата натрия. Показано, что увеличение количества солюбилизированного спирта уменьшает эффективность тушения возбужденных состояний указанных полициклических ароматических углеводородов и трипафлавина внешними тяжелыми атомами таллия(I) и эффективность переноса энергии. Предположено, что основной причиной указанных эффектов является влияние спиртов на условия солюбилизации люминофоров и тушителей в мицеллах, вследствие чего увеличивается расстояние между компонентами бимолекулярных реакций.

Алифатические спирты часто используют для изменения как структуры и свойств самих мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–4], так и изменения процессов дезактивации возбужденных состояний люминофоров, солюбилизированных в мицеллах [5–8]. Авторами [1, 9] показано, что спирт в мицеллярном растворе может выполнять три функции: сорастворителя на поверхности мицелл; коагрегирующего компонента межфазного слоя мицелл и ко-ПАВ, если его молекулы встраиваются радиально и проникают в ядро мицеллы. Основным критерием той или иной функции спирта является длина его углеводородной цепи.

Влияние спирта на солюбилизацию и дезактивацию возбужденного люминофора будет зависеть не только от длины его углеводородного радикала, но и природы люминофора, определяющей место его локализации в мицелле ионного ПАВ. С этой точки зрения люминофоры можно разделить на две большие группы: гидрофильные (нейтральные или имеющие заряженную группу, знак которой противоположен заряду мицеллы) и гидрофобные. Гидрофильные будут локализоваться на поверхности мицелл или в межфазном (палисадном) слое, а гидрофобные – в углеводородном ядре.

Введение спирта в мицеллярный раствор, содержащий люминофор и тушитель, может приводить как к ослаблению связи гидрофильного иона-тушителя с поверхностью мицеллы [6, 7], так и к сдвигу места локализации гидрофобного люминофора в глубь ее ядра [5, 7, 10]. Результатом обоих процессов является увеличение расстояния между компонентами бимолекулярной реакции и ослабление эффективности тушения. Можно предположить, что изменение под влиянием спирта места локализации двух люминофоров, один из которых является донором энергии возбуждения, а другой – ее акцептором будет влиять на эффективность переноса энергии электронного возбуждения. Следует отметить, что почти все работы, касающиеся влияния спиртов на бимолекулярные процессы, посвящены изучению синглетных возбужденных состояний люминофоров.

Цель настоящей работы изучить влияние добавок *н*-бутанола и *н*-пентанола на тушение синглетных и триплетных возбужденных состояний ряда полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) "тяжелыми" атомами таллия(I), а также триплет-триплетный (*T*–*T*) перенос энергии электронного возбуждения. Донорами триплетной энергии являлись катионы красителя, локализованного в слое Штерна, а акцепторами – гидрофобные молекулы ПАУ, локализованные в неполярном ядре мицеллы додецилсульфата натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали додецилсульфат натрия (ДДС) НПО "СинтезПАВ", содержащий более 98% основного вещества. Концентрация ДДС в водных

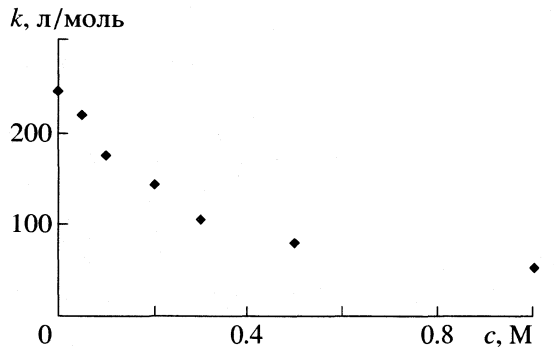


Рис.1. Зависимость эффективной константы тушения Штерна–Фольмера флуоресценции антрацена ($4 \times \times 10^{-6}$ М) в системе ДДС–антрацен–Tl^+ от концентрации *н*-бутанола.

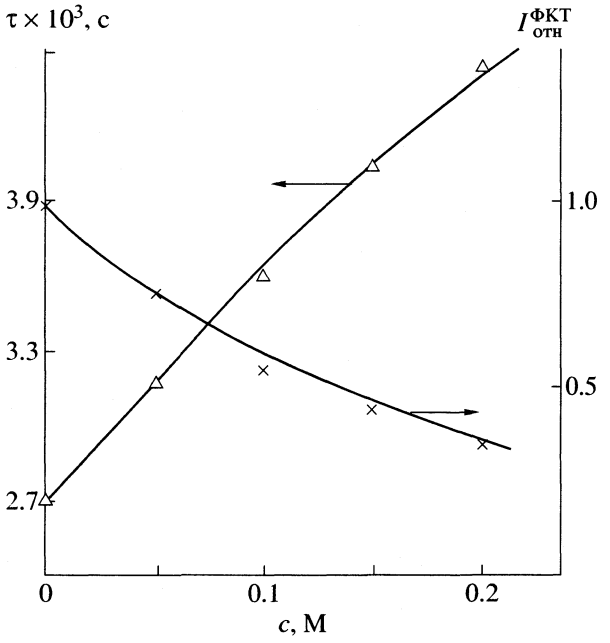


Рис. 2. Зависимости времени жизни триплетных состояний и интенсивности фосфоресценции пирена (10^{-5} М) в присутствии нитрата таллия (0.005 М) от концентрации пентанола в водно-мицеллярном растворе ДДС (0.05 М).

растворах была постоянной и равной 0.05 М. Короткоцепочечные спирты: *н*-бутанол и *н*-пентанол марки "ч." очищали перегонкой с осушителем [11]. Антрацен, пирен, бенз[а]антрацен, бромпирен (purum, "Fluka") и трипафлавин ("Реактив") использовали без дополнительной очистки. Фотовозбужденные состояния люминофоров, солюбилизированных в мицеллах ДДС, тушили нитратом таллия(I), марки "х. ч.". Исходный водный раствор сульфита натрия ("х. ч.") имел концентрацию 0.2 М.

Спектры поглощения получали на спектрофотометре СФ-46, спектры люминесценции – на спектрофлуориметре на базе монохроматора ДФС-24. Кинетику дезактивации триплетных состояний люминофоров изучали на импульсном флуориметре с временным разрешением 10^{-5} с. Молекулярный кислород из водно-мицеллярных растворов, содержащих добавки спирта, удаляли четырехкратным чередованием циклов "замораживание–откачка–оттаивание", а не содержащих спирт – восстановлением кислорода сульфитом натрия [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние спирта на тушение флуоресценции ПАУ. Влияние *н*-бутанола на тушение флуоресценции ПАУ изучали на примере антрацена. Из зависимости константы тушения Штерна-Фольмера флуоресценции антрацена в системе ДДС–антрацен–Tl^+ от концентрации *н*-бутанола следует, что введение спирта в водно-мицеллярный раствор существенно снижает эффективность тушения синглетных возбужденных состояний молекул антрацена (рис. 1). Характер зависимости тушения от концентрации спирта имеет такой же вид, как и при тушении ионами меди [13]. Причиной уменьшения эффективности действия тяжелых атомов может быть образование "набухших" мицелл ДДС, обладающих, с одной стороны, меньшей плотностью заряда мицеллярной поверхности, с другой – несколько бóльшими размерами [1, 5, 14]. Однако более существенным фактором может быть увеличение расстояния в системе люминофор–тушитель [5].

Влияние спирта на тушение триплетных состояний. Следствием дезактивации синглетного состояния ПАУ ионами таллия(I) должно быть увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии из синглетного возбужденного состояния в триплетное и увеличение его заселенности. Это подтверждается наблюдавшейся нами ранее фосфоресценцией пирена при комнатной температуре (ФКТ) при добавлении нитрата таллия(I) в водно-мицеллярный раствор ДДС [12, 15].

Установлено, что добавление *н*-пентанола в мицеллярные растворы ДДС, содержащие пирен, уменьшает константу затухания (растет время жизни триплетного состояния) и интенсивность ФКТ (рис. 2). В случае *н*-бутанола сигнал ФКТ пирена и бенз[а]антрацена также уменьшался и полностью исчезал уже при концентрации спирта 0.15 М. Полученные результаты, согласно [5, 14], можно объяснить двумя взаимодополняющими процессами, обусловленными встраиванием молекул спиртов в структуру мицелл: 1) уменьшением концентрации катионов таллия(I) на поверхности мицелл ДДС вследствие их вытеснения в водную макрофазу; 2) сдвигом места локализации гидрофобных молекул ПАУ вглубь ядра мицеллы. Оба процесса увеличивают расстояние

между люминофором и тушителем, уменьшают вероятность встреч молекул ПАУ с ионами таллия и эффективность дезактивации как синглетного, так и триплетного возбужденных состояний.

Для уточнения, какой из этих процессов имеет большее значение, изучено влияние добавок *н*-бутанола и *н*-пентанола на ФКТ бромпирена, солюбилизированного в углеводородном ядре мицеллы ДДС. Выбор бромпирена обусловлен тем, что тяжелый атом, стимулирующий дезактивацию возбужденных состояний, содержится уже в самой молекуле люминофора. В этом случае при добавлении спирта процесс разделения молекул люминофора и тяжелого атома будет отсутствовать, как при использовании внешних тяжелых ионов таллия, и изменение интенсивности тушения будет связано с другими причинами.

На рис. 3 представлены зависимости константы скорости дезактивации триплетных состояний и интенсивности фосфоресценции молекул бромпирена в водно-мицеллярных растворах ДДС от концентрации в растворе *н*-пентанола. Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации *н*-пентанола константа скорости затухания ФКТ бромпирена уменьшается, что свидетельствует об увеличении времени жизни его триплетного состояния. Такое поведение константы затухания согласуется с действием спирта на тушение ФКТ пирена внешним тяжелым атомом таллия(I). Однако интенсивность фосфоресценции (рис. 3), наоборот, увеличивается, хотя и незначительно. Следовательно, вероятность безызлучательных процессов дезактивации триплетного состояний пирена уменьшается. Такое поведение, согласно [5], предполагает более "жесткое" окружение бромпирена в присутствии спирта. Объяснением этого может быть связывание радиально встроенных молекул *н*-пентанола (выполняет функцию ко-ПАВ) с мицеллой ДДС: гидроксигруппы спирта образуют водородную связь с сульфогруппами ионов ДДС, а углеводородные цепи спирта и ПАВ участвуют в гидрофобном взаимодействии [5]. Другая причина может быть та же, что предполагалась и в случае действия внешнего тяжелого атома – перемещение молекулы бромпирена вглубь ядра мицеллы ДДС, где вязкость может быть выше, чем на периферии мицеллы.

Влияние спирта на Т–Т-перенос энергии электронного возбуждения. Другим изученным нами бимолекулярным процессом является *Т–Т*-перенос энергии электронного возбуждения между донором (трипафлавином) и акцептором (антраценом) в водно-мицеллярных растворах ДДС. Зависимость константы скорости затухания замедленной флуоресценции трипафлавина от концентрации антрацена, солюбилизированного в мицеллах ДДС, является линейной. Полученная из углового коэффициента этой зависимости константа скорости *Т–Т*-переноса оказалась равной 2×10^7 M^{-1} c^{-1}. Установлено, что эффективность *Т–Т*-переноса энергии при увеличении концентрации *н*-бутанола уменьшается и становится равной нулю, когда концентрация спирта в водно-мицеллярном растворе ДДС достигает 0.065 М.

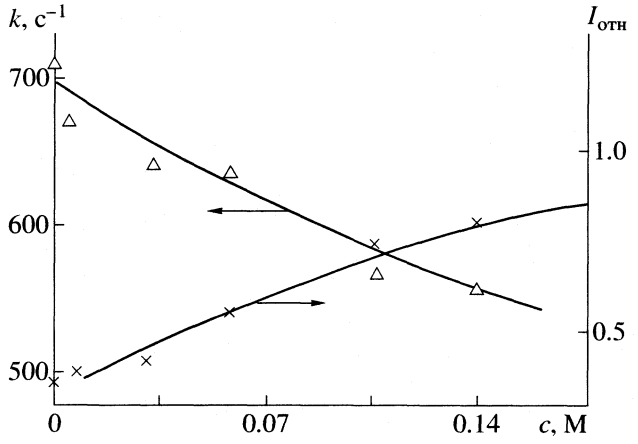


Рис. 3. Зависимости константы скорости затухания и интенсивности фосфоресценции бромпирена (10^{-5} М) в водно-мицеллярных растворах ДДС (0.05 М) от концентрации *н*-пентанола.

Для выяснения причины исчезновения переноса энергии мы исследовали влияние добавок *н*-бутанола на дезактивацию триплетных состояний молекул донора – трипафлавина, солюбилизированного на поверхности мицелл ДДС. Зависимость константы скорости затухания замедленной флуоресценции молекул трипафлавина от концентрации *н*-бутанола в растворе ДДС представлена на рис. 4. Видно, что при увеличении содержания *н*-бутанола в растворе от 0 до 0.09 М константа скорости дезактивации триплетных состояний молекул трипафлавина в ДДС возрастает от 110 до 420 c^{-1}. Поскольку эта константа в воде оказалась равной 1050 c^{-1}, можно предположить, что молекулы *н*-бутанола встраиваются в межфазный слой мицеллы ДДС и ослабляют связь молекул трипафлавина с мицеллой [5, 7, 13].

Указанный эффект эквивалентен уменьшению константы распределения трипафлавина в системе мицелла–вода. В результате вероятность нахождения молекул трипафлавина в водной фазе, где время жизни триплетных состояний трипафлавина гораздо меньше, чем в растворе ДДС, увеличивается. Сокращение времени жизни триплетного состояния трипафлавина – донора триплетной энергии электронного возбуждения, а также фактически увеличение расстояния в системе донор–акцептор уменьшает вероятность встреч молекул трипафлавина и антрацена. Следствием этого является наблюдаемое нами уменьшение эффективности *Т–Т*-переноса энергии.

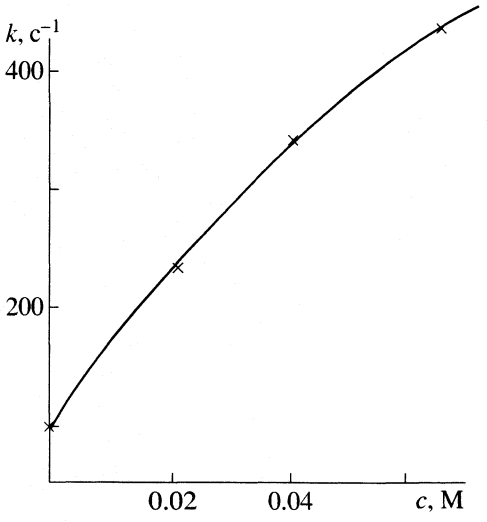


Рис.4. Зависимость константы скорости затухания замедленной флуоресценции трипафлавина (10^{-5} М) от концентрации бутанола в водно-мицеллярном растворе ДДС (0.05 М).

Интересно, что константа скорости дезактивации триплетных состояний трипафлавина в растворе *н*-бутанола (115 c^{-1}) примерно равна константе скорости дезактивации в растворе ДДС (110 c^{-1}). Это свидетельствует о том, что свойства микроокружения трипафлавина в мицелле ДДС близки к его свойствам в *н*-бутанольном растворе.

Таким образом, установлено, что в присутствии внешних тяжелых атомов добавки *н*-бутанола и *н*-пентанола в водно-мицеллярные растворы ДДС, содержащие солюбилизированные молекулы ПАУ, приводят к уменьшению константы скорости тушения синглетных и триплетных электронно-возбужденных состояний ПАУ и эффективности *T–T*-переноса энергии с молекул донора (трипафлавина) на молекулы ПАУ. Основной причиной эффектов может быть вытеснение спиртами ионов таллия и трипафлавина в водную макрофазу, а молекул ПАУ вглубь ядра мицеллы, что увеличивает расстояние между тушителем и люминофором или донором и акцептором энергии электронного возбуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-649а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Almgren M., Swarup S.* // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. № 1. P. 256.
2. *Bakshi M.S.* // Bull. Chem. Soc. Jap. 1996. V. 69. № 10. P. 2723.
3. *Thimons K.L., Brazdil L.C., Harrison D., Fisch M.R.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 51. P. 11087.
4. *Caponetti E., Chillura Martino D., Floriano M.A., Triolo R.* // Langmuir. 1997. V. 13. № 13. P. 3277.
5. *Russel J.C., Whitten D.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 22. P. 937.
6. *Luo H., Boens N., van der Auweraer M. et al.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 8. P. 3244.
7. *Neumann M.G., De Sena G.L.* // Colloid and Polym. Sci. 1997. V. 275. № 7. P. 648.
8. *Almgren M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1992. V. 41. P. 9.
9. *Karukstis K.K., D'Angelo N.D., Loftus C.T.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. № 11. P. 1968.
10. *Georges J., Chen J-W.* // Surfactants in Solution / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.; L.: Plenum Press, 1989. P.103.
11. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. 751 с.
12. *Melnikov G.V., Shtykov S.N., Goryacheva I.Yu.* // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 439. № 1. P. 81.
13. *Заев Е.Е., Лаптева Т.И.* // Коллоид. журн. 1984. Т. 46. № 3. С. 564.
14. *Attwood D., Mosquera V., Perez-Villar V.* // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 127. № 2. P. 532.
15. *Левшин Л.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Мельников Г.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1999. Т. 66. № 2. С. 201.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 349–354

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 539.196

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ *цис-транс*-ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ РЕТИНАЛЯ

© 2003 г. В. В. Еремин, Ю. Ю. Пахомова, И. И. Юрков, Н. Е. Кузьменко

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

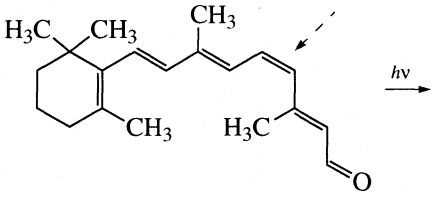
Поступила в редакцию 28.03.2002 г.

Динамика фотоизомеризации ретиналя, происходящей под действием сверхкоротких световых импульсов, изучена методом волновых пакетов в рамках двухуровневой модели с квазипересечением электронных термов. Определена зависимость заселенностей электронных состояний от времени и дана классическая интерпретация полученным результатам. Рассчитана зависимость выхода реакции от параметров потенциала неадиабатического взаимодействия. Определены значения параметров, которые приводят к экспериментально наблюдаемому выходу. Показано, что классическое приближение качественно правильно описывает динамику движения по электронным термам и вероятность электронного перехода в области квазипересечения. Изучено влияние параметров светового импульса (длительности и чирпа) на форму волнового пакета и выход реакции изомеризации.

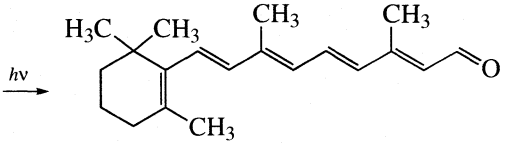
В последние годы интерес исследователей сверхбыстрых процессов в фемтосекундном диапазоне заметно сместился в сторону элементарных биохимических реакций, протекающих под действием света [1–4]. В основе многих биологических процессов лежат изменения, происходящие в структуре белков или нуклеиновых кислот за время порядка сотен фемтосекунд. К таким процессам относятся, в первую очередь, фотосинтез [5], зрение [6], фототаксис [7], индуцированная светом репарация ДНК [8].

Химические реакции в живых организмах отличаются от обычных реакций двумя особенностями: сложностью механизмов и высокой эффективностью. Белковое окружение часто приводит к более быстрому и специфичному превращению функциональных групп по сравнению с обычными молекулами. В силу большого размера биологически активных молекул расчет полных поверхностей потенциальной энергии и точное решение задач квантовой динамики ядер для этих молекул невозможны, поэтому актуальна задача разработки моделей внутримолекулярной динамики. Эти модели должны быть достаточно простыми для того, чтобы допускать разумное численное решение, но в то же время достаточно развитыми для того, чтобы отражать основные аспекты биохимических превращений.

Данная работа посвящена теоретическому моделированию важной фотобиологической реакции – *цис-транс*-изомеризации ретиналя, которая протекает под действием видимого света. Эта реакция является первой стадией в каскаде реакций, составляющих механизм зрения. Хромофор ретиналь входит в состав родопсина – белкового комплекса, являющегося компонентом мембраны фоторецепторов. Поглощение видимого света ретиналем приводит к конформационному *цис-транс*-переходу, вызванному вращением вокруг двойной связи C11=C12:



(11-*цис*-ретиналь)



(*транс*-ретиналь)

Эксперименты с фемтосекундным разрешением показали, что эта фотохимическая реакция протекает очень быстро (за 200 фс [6]) и характеризуется высоким квантовым выходом (67% [9]). Более того, реакция протекает с сохранением колебательной когерентности, о чем свидетельствует колебательная структура временных спектров поглощения продукта [10]. Анализ временных спектров флуоресценции показал, что существуют два временных масштаба флуоресценции: сверхбыстрый (менее 100 фс), который коррелирует с образованием продукта изомеризации, и медленный (от 1 до 2.5 пс в зависимости от длины волны), который связан с нереагирующей частью родопсина [11]. Из этих данных следует, что реакция происходит в безбарьерном режиме, причем продукт реакции образуется в основном электронном состоянии в результате перехода из франк-

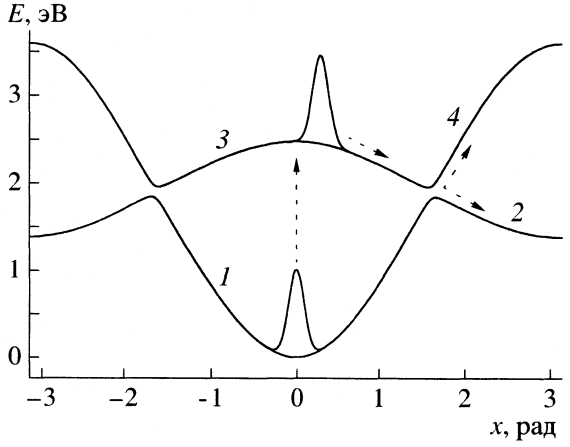


Рис. 1. Адиабатические потенциалы основного (*1*, *2*) и возбужденного (*3*, *4*) электронных состояний *цис*- (*1*, *3*) и *транс*- (*2*, *4*) ретиналя.

кондоновской области реагента через область квазипересечения электронных термов (рис. 1).

С точки зрения квантовой динамики, процесс изомеризации можно описать в терминах движения волнового пакета, образующегося под действием лазерного импульса в возбужденном состоянии *цис*-ретиналя и движущегося по адиабатическому электронному терму; в области конического пересечения термов динамика становится неадиабатической, и часть волнового пакета переходит на другой терм. В данной работе для моделирования изомеризации ретиналя мы используем простую одномерную двухуровневую модель с неадиабатическим переходом в области квазипересечения.

МОДЕЛЬ

Для описания электронных состояний ретиналя мы использовали одномерную модель пересекающихся термов (рис. 1) [12, 13]. Потенциалы основного и первого возбужденного состояния имеют вид:

$$U_0(x) = W_0(1-\cos x)/2, \quad (1)$$

$$U_1(x) = E_1 - W_1(1-\cos x)/2, \quad (2)$$

где x – обобщенная координата реакции, выраженная в радианах, которая учитывает не только поворотную моду, но и остальные, задействованные в фотоизомеризации. Параметры модели: $W_0 = 3.6$ эВ, $W_1 = 1.09$ эВ и $E_1 = 2.48$ эВ определены из спектроскопических данных [13]. Эффективная масса $m^{-1} = 6.8 \times 10^{-4}$ эВ выбрана из условия, что время изомеризации под действием импульса шириной 1 фс составляет 200 фс.

В области квазипересечения электронных термов потенциал неадиабатического взаимодействия моделировался гауссовой функцией:

$$U_{10}(x) = U_{01}(x) = W_2\exp(-(x-x_0)^2/w), \quad (3)$$

где $x_0 = 1.628$ – точка квазипересечения, $w = 0.1$ – амплитуда потенциала W_2 – варьируемый параметр.

В расчетах мы предполагали, что до реакции молекула ретиналя находится в основном колебательном состоянии. Исходная волновая функция была выбрана в виде собственной функции гармонического осциллятора:

$$\varphi_0(x) = (A/\pi)^{1/4}\exp[-Ax^2/2], \quad (4)$$

где параметр A определялся путем сведения потенциала к гармоническому осциллятору при $x \longrightarrow 0$:

$$U_0(x) \approx W_0x^2/4,$$

откуда $A = (mW_0/2)^{1/2} = 3.5 \times 10^{-2}$.

РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Взаимодействие молекулы со световым импульсом приводит к следующим внутримолекулярным процессам: 1) образование волнового пакета в возбужденном электронном состоянии; 2) движение волнового пакета в изолированном электронном состоянии в сторону квазипересечения термов; 3) реакция изомеризации в области квазипересечения. Для каждого из этих процессов были использованы свои численные методы.

1. Формирование волнового пакета при взаимодействии молекулы со световым импульсом рассмотрено в рамках временной теории возмущений первого порядка, позволяющей получить следующее выражение для волновой функции в момент времени t:

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt_1 U(t-t_1)\mu E(t_1)\exp(-i\omega_0 t_1)|\varphi_0\rangle, \quad (5)$$

где $|\varphi_0\rangle$ и ω_0 – стационарная волновая функция и частота исходного колебательного состояния, $E(t_1) = E_0\exp(-i\omega t_1)f(t_1)$, E_0 – напряженность электрического поля, $f(t)$ – временная форма импульса, ω – его несущая частота, μ – электронный момент перехода, $U(t-t_1) = \exp[-(i/\hbar)\hat{H}(t-t_1)]$ – оператор эволюции (пропагатор), $\hat{H}$ – гамильтониан изучаемой системы.

Точный момент времени, в который происходит поглощение фотона, неизвестен. Поэтому в расчетах использована следующая схема [14]: время, в течение которого импульс действует на молекулу, разбивают на N интервалов, с центрами в точках t_n, $n = 1,\ldots, N$, и определяют частичные волновые функции верхнего электронного состояния $|\Psi, t, t_n\rangle$ в предположении, что поглоще-

ние фотона произошло в момент времени t_n. Это соответствует замене светового импульса суммой бесконечно коротких (дельтаобразных) импульсов. Согласно принципу суперпозиции, результирующая волновая функция складывается из частичных волновых функций:

$$|\Psi, t\rangle = \sum_n |\Psi, t, t_n\rangle.$$

Эти рассуждения позволяют заменить интеграл в выражении (5) на конечную сумму:

$$|\Psi, t\rangle = \\ = \frac{it}{\hbar N}\sum_{n=1}^{N} U_1(t-t_n)E_0 f(t_n)\mu\exp(-it_n(\omega+\omega_0))|\varphi_0\rangle. \quad (6)$$

Электронный момент перехода мы приняли постоянным и выбрали произведение μE_0 таким, чтобы вероятность перехода для импульса длительностью 1 фс была равна 1. Предполагается, что световые импульсы имеют гауссову форму:

$$f(t) = \exp(-bt^2), \quad (7)$$

где параметр b связан с длительностью импульса (т.е. шириной на полувысоте) τ:

$$b = \ln(16)/\tau^2.$$

Наряду с длительностью импульса, амплитудой поля и несущей частотой, полезно использовать еще одну характеристику светового импульса: временной чирп, который определяет зависимость несущей частоты от времени [15]:

$$E(t) = E_0 f(t)\cos[(\omega + ct)t]. \quad (8)$$

Знаком параметра c определяется знак чирпа (положительный или отрицательный).

2. Для расчета временной эволюции сформировавшегося волнового пакета в изолированном электронном состоянии был использован метод расщепления [16, 17], основанный на приближенном представлении оператора эволюции на время Δt:

$$\exp\left(-i\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\hat{x})\right]\Delta t\right) \approx \\ \approx \exp\left(-i\frac{\hat{p}^2}{4m}\Delta t\right)\exp(-iU(\hat{x})\Delta t)\exp\left(-i\frac{\hat{p}^2}{4m}\Delta t\right). \quad (9)$$

Действие оператора кинетической энергии осуществляется в импульсном представлении, оператора потенциальной энергии – в координатном представлении, а переход между двумя представлениями – с помощью быстрого преобразования Фурье. Шаг по времени $\Delta t = 0.25$ фс.

3. Поведение волнового пакета в области квазипересечения электронных термов моделируется построением адиабатических потенциалов. Используя диабатический электронный базис, полный гамильтониан двухуровневой системы можно представить в виде [18]:

$$\hat{H} = \hat{K} + \begin{pmatrix} U_0 & U_{01} \\ U_{10} & U_1 \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где $\hat{K}$ – оператор кинетической энергии, U_0 и U_1 – потенциальная энергия в основном и возбужденном электронных состояниях, U_{01} – потенциал неадиабатического взаимодействия. Оператор кинетической энергии $\hat{K}$ диагонален в диабатическом представлении, а оператор потенциальной $\hat{U}$ – в адиабатическом. Переход из диабатического представления в адиабатическое осуществляется с помощью матрицы, составленной из собственных векторов матрицы потенциальной энергии $\begin{pmatrix} U_0 & U_{01} \\ U_{10} & U_1 \end{pmatrix}$.

Таким образом, в области квазипересечения эволюция волнового пакета рассматривается одновременно в двух электронных состояниях, причем оператор $\exp(-i\hat{p}^2\Delta t/4m)$ действует в импульсном диабатическом представлении, а оператор $\exp(-iU(\hat{x})\Delta t)$ – в координатном адиабатическом.

Для расчета выхода реакции необходимо ввести функцию заселенности областей потенциальных кривых, которая связана с вероятностью нахождения системы в данной области:

$$\Theta_j(t) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi^{\text{диаб}}(x, t)|^2 dx, \quad (11)$$

где j – номер области, в которой рассчитывается вероятность, x_1 и x_2 – границы этой области, $\Psi^{\text{диаб}}(x, t)$ – волновой пакет в координатном диабатическом представлении. Движение волнового пакета рассматривалось в четырех областях, соответствующих основному и возбужденному электронным состояниям *цис*- и *транс*-изомеров ретиналя (рис. 1). Продуктом реакции фотоизомеризации является *транс*-ретиналь в основном состоянии (область *2*), поэтому максимум функции заселенности области *2* отвечает выходу реакции, а время достижения максимума соответствует времени реакции фотоизомеризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамика внутримолекулярных процессов зависит от двух основных факторов: 1) характеристик светового импульса, которые определяют свойства волнового пакета, формирующегося в возбужденном электронном состоянии; 2) внутри-

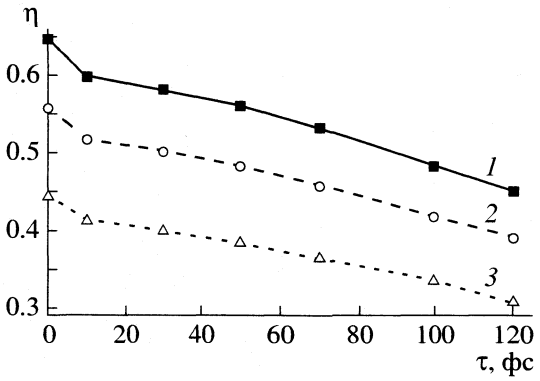


Рис. 2. Зависимости выхода реакции изомеризации (η) от длительности импульса при различных амплитудах потенциала неадиабатического взаимодействия W_2: *1* – 0.02, *2* – 0.06, *3* – 0.11 эВ.

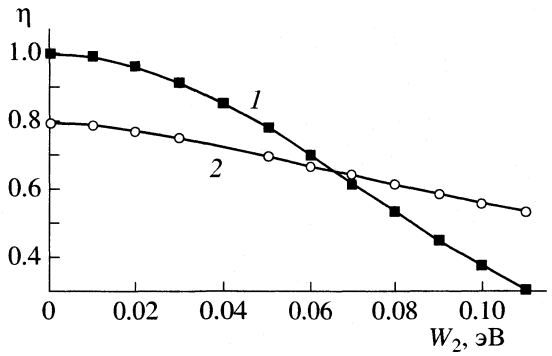


Рис. 3. Зависимости выхода изомеризации от амплитуды потенциала неадиабатического взаимодействия по Ландау–Зинеру (*1*) и по результатам квантово-механического расчета (*2*).

молекулярного силового поля, т.е. потенциалов электронных состояний, в которых движется волновой пакет. В данной работе проанализировано влияние обоих этих факторов. Для этого мы рассматривали зависимость формы волновых пакетов и выхода реакции изомеризации от параметров светового импульса (длительности и чирпа) при фиксированной амплитуде потенциала неадиабатического взаимодействия. Затем рассчитывали выход реакции и зависимость заселенностей электронных состояний от времени при различных параметрах потенциала неадиабатического взаимодействия и фиксированном (бесконечно коротком) световом импульсе.

Зависимость выхода фотоизомеризации от длительности возбуждающего лазерного импульса при различных амплитудах потенциала неадиабатического взаимодействия представлена на рис. 2. Можно выделить две особенности: 1) выход реакции – убывающая функция от длительности импульса при любом потенциале неадиабатического взаимодействия, 2) даже бесконечно короткий импульс не приводит к 100%-ному выходу реакции. Первый эффект достаточно очевиден: короткий импульс формирует в возбужденном состоянии сильно локализованный, частицеподобный волновой пакет, для которого вероятность перехода в области квазипересечения термов выше, чем для волнового пакета, размазанного в пространстве. Второй эффект объясняется тем, что в силу симметрии потенциала возбужденный волновой пакет формируется с нулевым средним импульсом и движется одновременно в областях положительных и отрицательных углов. Это соответствует тому, что внутреннее вращение в молекуле ретиналя после возбуждения может происходить как по часовой стрелке, так и против нее. Медленное расплывание волнового пакета в обе стороны приводит к тому, что часть его не успевает перейти из области *3* в область *2* даже при достижении максимума функции заселенности, и выход реакции оказывается заметно меньше 1.

Влияние чирпа на выход реакции сводится к тому, что при отстройке несущей частоты от резонансной уменьшается вероятность электронного возбуждения и, как следствие, выход изомеризации. Если несущая частота больше резонансной ($\omega > \omega_p$), то отрицательный чирп повышает выход реакции до значений, полученных с резонансной частотой и нулевым чирпом. Если $\omega < \omega_p$, то аналогичное действие оказывает положительный параметр c. При $\omega = \omega_p$ выход реакции при любом знаке чирпа только уменьшается по сравнению с нулевым чирпом.

В реальной системе – родопсине – белковое окружение ретиналя приводит к тому, что внутреннее вращение происходит только в одну сторону. Для того, чтобы учесть это явление при определении параметров потенциала взаимодействия, мы в дальнейшем использовали искусственный прием: смещали центр сформировавшегося волнового пакета на небольшой положительный угол (9 град). Такой пакет обладает положительным импульсом, который можно рассчитать по закону сохранения энергии, и движется только в одну сторону.

С этим волновым пакетом рассчитана зависимость выхода изомеризации от амплитуды потенциала неадиабатического взаимодействия W_2 (рис. 3). Точный квантово-механический расчет сравнивается с квазиклассической оценкой, полученной по формуле Ландау–Зинера [19]:

$$p = \exp[-4\pi^2 W_2^2/h v|s_0 - s_1|], \qquad (12)$$

где p – вероятность того, что система останется на том же диабатическом терме, v – скорость классического движения в точке квазипересечения, $|s_0 - s_1| = d|U_0 - U_1|/dx$ – разность углов наклона диабатических термов в точке пересечения. Кривые зависимости выхода реакции от параметра потен-

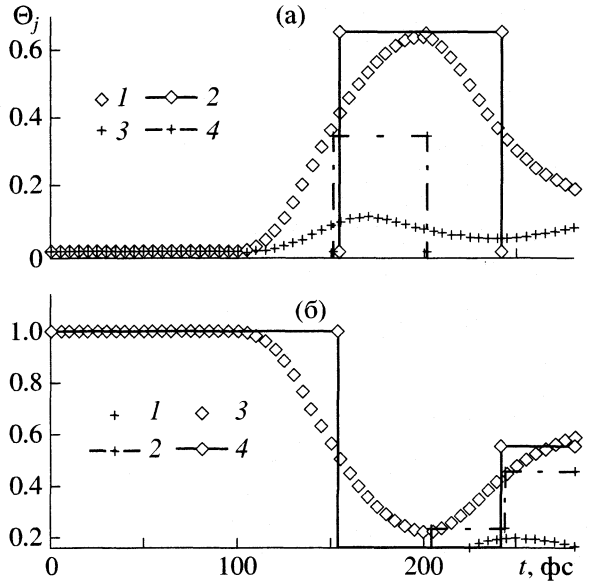


Рис. 4. Зависимости заселенностей (Θ_j) электронных состояний (*1*, *2* – основные, *3*, *4* – возбужденные; *1*, *3* – квантово-механический расчет, *2*, *4* – классическое приближение) от времени для *транс*- (а) и *цис*-ретиналя (б). Прямые линии обозначают заселенности, рассчитанные по Ландау–Зинеру. Вертикальные линии описывают изменение заселенностей в результате электронных переходов в области квазипересечения.

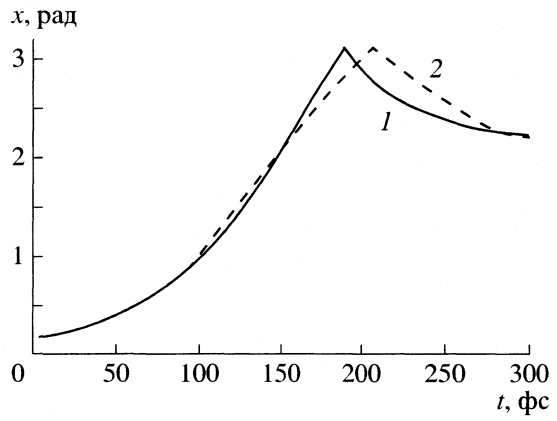


Рис. 5. Траектория движения центра волнового пакета по диабатическому терму (*1*) и соответствующая классическая траектория (*2*).

циала W_2 пересекаются при выходе 65%, что почти точно соответствует экспериментальному значению [9]; соответствующая амплитуда потенциала равна $W_2 = 0.068$ эВ.

Определенный таким образом потенциал неадиабатического взаимодействия был использован для расчета зависимости заселенностей электронных состояний *цис*- и *транс*-ретиналя от времени (рис. 4). Полученную картину можно интерпретировать следующим образом. При импульсном возбуждении молекулы, находящейся в *цис*-конфигурации, на верхнем электронном терме создается волновой пакет, который начинает движение в этом состоянии, и первые порции волнового пакета достигают области квазипересечения термов через ~120 фс. Переход в основное состояние *транс*-ретиналя (область *3* ⟶ область *2*) соответствует тому, что волновой пакет остается на том же самом диабатическом терме, но переходит на другой адиабатический терм, причем вероятность перехода регулируется амплитудой потенциала W_2. Небольшая часть волнового пакета остается на том же адиабатическом терме (переход *3* ⟶ *4*). Вследствие положительного градиента диабатического нулевого терма через некоторое время происходят процессы возврата части пакета к точке квазипересечения и обратного перехода в *цис*-состояние (области *1* и *3*). Максимум заселенности области *2* (продукт реакции в основном состоянии) равен 0.65 и достигается через 200 фс, что полностью соответствует экспериментальным данным [6, 9].

Классическое описание процесса изомеризации базируется на численном решении уравнений Гамильтона с начальными условиями, соответствующими центру исходного волнового пакета, и расчете вероятности перехода по Ландау–Зинеру. При первом проходе точки квазипересечения через 154 фс после действия светового импульса образуется *транс*-изомер в основном состоянии с вероятностью $p = 0.66$ (формула (12)) или в возбужденном состоянии с вероятностью $1 - p = 0.34$ (рис. 4а). В последнем случае молекула возвращается в область квазипересечения через 201 фс, и образуется *цис*-изомер в основном состоянии с вероятностью $(1 - p)p = 0.22$ или в возбужденном состоянии с вероятностью $(1 - p)^2 = 0.12$ (рис. 4б). Заселенность *цис*-ретиналя будет увеличиваться также за счет переходов из основного состояния *транс*-изомера при втором прохождении точки квазипересечения через 242 фс.

Сравнение результатов классического и квантового расчетов (рис. 4) показывает, что классическая теория дает качественно правильное описание процесса фотоизомеризации ретиналя в терминах заселенностей электронных состояний на ранней стадии (при первом прохождении точки квазипересечения термов). Это подтверждается сравнением классической траектории с траекторией движения центра волнового пакета по диабатическому терму (рис. 5).

Таким образом, в данной работе процесс фотоизомеризации ретиналя под действием светового импульса конечной длительности изучен в терминах движения волнового пакета в системе двух одномерных поверхностей потенциальной энергии с квазипересечением. Дальнейшее развитие модели возможно в следующих направлениях: а) учет вышележащих электронных состояний, вклад кото-

рых в динамику может быть значителен; б) использование двух и более колебательных мод для описания процесса; в) коррекция потенциальных поверхностей, исходя из неэмпирических расчетов молекулы ретиналя; г) учет белкового окружения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33283 и № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knox R.S.* // J. Photochem. Photobiol. B: Biol., 1999. V. 49. P. 81.
2. *Sundström V.* // Progr. Quant. Electron. 2000. V. 24. P. 187.
3. *Vos M.H., Martin J.-L.* // Biochim. Biophys. Acta. 1999. № 1411. P. 1.
4. *Peon J., Zewail A.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 348. P. 255.
5. *Fleming G.R., Van Grondelle R.* // Phys. Today. 1994. V. 47. № 2. P. 48.
6. *Schoenlein R.W., Peteanu L.A., Mathies R.A., Shank C.V.* // Sci. 1991. V. 254. P. 412.
7. *Perman B., Srajer V., Ren Z. et al.* // Ibid. 1998. V. 279. P. 1946.
8. *Mukhtar H., Elmets C.A.* // Photochem. Photobiol. 1996. V. 63. P. 355.
9. *Nathans J.* // Biochemistry. 1992. V. 31. P. 4923.
10. *Wang Q., Schoenlein R.W., Peteanu L.A. et al.* // Sci. 1994. V. 266. P. 422.
11. *Kandori H., Furutani Y., Nishimura S. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 334. P. 271.
12. *Hahn S., Stock G.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104, № 6. P. 1146.
13. *Hahn S., Stock G.* // Chem. Phys. 2000. V. 259. P. 297.
14. *Metiu H., Engel V.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1990. V. 7. P. 1709.
15. *Саркисов О.М., Уманский С.Я.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 6. С. 515.
16. *Feit M.D., Fleck J.A.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 1. P. 301.
17. *Feit M.D., Fleck J.A.* // Ibid. 1984. V. 80. № 6. P. 2578.
18. *Alvarellos J., Metiu H.* // Ibid. 1988. V. 88. № 8. P. 4957.
19. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. С. 364.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 355–363

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.152.1+541.118

КИНЕТИКА ИНАКТИВАЦИИ КАТАЛАЗЫ В РАСТВОРАХ НИЗКО- И ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ УЛЬТРАЗВУКОМ

© 2003 г. М. В. Потапович*, И. Э. Адзерихо**, А. Н. Еремин*, Д. И. Метелица*

*Национальная академия наук Белоруссии, Институт биоорганической химии, Минск
E-mail: metelitza@iboch.bas-net.by

**Белорусская медицинская академия последипломного образования, Минск

Поступила в редакцию 20. 03.2002 г.

Проведено сравнительное кинетическое исследование инактивации каталазы печени быка в буферных растворах (pH 4.15–7.90) при воздействии на них высокочастотного ультразвука (ВЧ УЗ 2.64 МГц) с исходной удельной мощностью 0.05–1.0 Вт/см^2 и низкочастотного ультразвука (НЧ УЗ 20.8 кГц) с исходной мощностью 48–62 Вт/см^2 при 36–55°C. Процессы охарактеризованы эффективными константами скорости первого порядка в с$^{-1}$: $k_{ин}$ – суммарная инактивация $k^*_{ин}$ – термоинактивация и $k_{ин}$(уз) – ультразвуковая инактивация. Установлено, что величины $k_{ин}$ и $k_{ин}$(уз) возрастали с увеличением исходной мощности высокочастотного- и низкочастотного ультразвука, зависели от начальной концентрации каталазы печени быка в растворе (0.4–4.0 нМ), снижаясь с ее увеличением, и от pH среды. Показано, что все три константы скорости минимальны в области pH 6.5–7.9 и сильно возрастали при pH < 6; во всех случаях $k_{ин} > k^*_{ин}$. Отмечено, что величины $k_{ин}$ и $k_{ин}$ (уз) при обработке каталазы ВЧ-ультразвуком больше, чем при озвучивании растворов каталазы НЧ-ультразвуком. Из температурного хода констант скорости инактивации каталазы определены и сравнены $E_{акт}$, ΔH^*, ΔS^*, ΔG^* для процессов термоинактивации и ультразвуковой инактивации. Выявлено, что выше 42°C при термоинактивации $E_{акт}$ равна 180.6 кДж/моль, при ультразвуковой инактивации – 118.7 кДж/моль (2.64 МГц) и 82.3 кДж/моль (20.8 кГц). Обсуждена роль свободных радикалов, образующихся в поле ультразвуковой кавитации, в процессе инактивации каталазы в растворах.

Использование ультразвука (УЗ) в физиологии, диагностике и терапии вызывает острую необходимость изучения его действия на биологически значимые объекты на молекулярном уровне [1–3]. Видное место среди биокатализаторов – объектов УЗ-воздействия в растворах – принадлежит олигомерному ферменту каталазе (КФ 1.11.1.6) в связи с ее широким распространением (эритроциты, печень человека, микроорганизмы) и ключевой ролью в антиоксидантном ферментном комплексе (каталаза, супероксиддисмутаза (СОД), глутатион-пероксидаза), выполняющем детоксицирующую функцию по отношению к пероксиду водорода [4]. Не удивительно, что одна из первых работ по действию УЗ на каталазу в составе крови человека относится к 1936 году [5].

Практический интерес к воздействию УЗ на каталазу очевиден, а фундаментальный – связан с двумя вопросами: потенциальная роль в УЗ-инактивации каталазы свободных радикалов $HO^{\bullet}$ и $HO_2^{\bullet}$, образующихся в поле УЗ-кавитации, и возможная диссоциация каталазы на четыре субъединицы в ходе озвучивания, как это происходит при термической инактивации каталазы [6]. Данные о поведении каталазы в водных растворах, обработанных низкочастотным (НЧ) ультразвуком (20–25 кГц) разной удельной мощности, весьма противоречивы: в [7–9] утверждается, что каталаза не меняет своей каталитической активности в разложении H_2O_2, а в [10], например, экспериментально показано, что при действии НЧ-ультразвука каталаза постепенно теряет свою активность. Еще больше противоречий обнаруживается при обсуждении возможной роли свободных радикалов $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$ и $O_2^{\bullet-}$ в УЗ-инактивации каталазы и других гемсодержащих ферментов – пероксидазы хрена (ПХ) и лактопероксидазы [9], несмотря на то, что сам факт образования указанных выше радикалов в поле УЗ-кавитации убедительно доказан (см. обзор [2]).

Систематическое изучение УЗ-инактивации растворов глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы (Г6ФДГ) [11], ПХ [12], тиреоид-пероксидазы человека [13] и уреазы [11] в сопоставимых условиях при воздействии НЧ-ультразвука (27 кГц) разной мощности (10–60 Вт/см^2) показало, что все перечисленные ферменты с разной скоростью инактивируются ультразвуком.

Кинетический подход к исследованию УЗ-инактивации названных ферментов [11–13] и использование в качестве количественного критерия этого процесса эффективной константы скоро-

сти первого порядка $k_{ин}$(уз), показали, что константа скорости УЗ-инактивации всех изученных ферментов зависит не только от исходной удельной мощности УЗ, но и от начальной концентрации ферментов, присутствия в растворе других белков, pH буферных сред и температуры растворов ферментов при их озвучивании [11–13]. Противоречия данных разных авторов о воздействии НЧ-ультразвука на растворенную каталазу [7–10] объясняются произвольным выбором концентрации каталазы, отсутствием сведений о влиянии pH растворов фермента и продолжительности их озвучивания на функциональные свойства каталазы, отсутствием температурных зависимостей УЗ-инактивации и их сравнения с известными характеристиками термоинактивации каталазы.

Важная функциональная роль каталазы стала первопричиной сравнительного кинетического исследования ее инактивации в буферных растворах при воздействии на них НЧ-ультразвука (20.8–23.5 кГц) с разной удельной мощностью (48–62 Вт/см^2) и ВЧ-ультразвука (2.64 МГц) с исходной удельной мощностью от 0.05 до 1.0 Вт/см^2 и влияния на УЗ-инактивацию каталазы частоты ультразвука, концентрации фермента, pH и температуры его растворов. Выбор частот определяется тем, что НЧ-ультразвук (20–27 кГц) в последнее время используется для реканализации сосудов при инфаркте миокарда, остром тромбозе периферических артерий и при глубоком тромбозе вен на фоне опосредованного действия различных активаторов плазминогена [14–16], а ВЧ-ультразвук (0.88 и 2.64 МГц) широко применяется в терапии различных заболеваний нервной системы, опорно-двигательного аппарата и при других патологиях. Главная цель данной работы состояла в сравнении кинетических параметров инактивации каталазы в растворах при воздействии на них ультразвуком с частотами 20.8 кГц и 2.64 МГц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали каталазу из печени быка с оптическим показателем чистоты *RZ*, равным 0.61 и концентрацией 21.3 мкМ фирмы "Fluka" (Швейцария). Концентрацию каталазы определяли спектрофотометрически, используя коэффициент молярного поглощения в максимуме полосы Соре, равный 324000 $M^{-1}см^{-1}$ [17]. Применяли пергидроль ("Реахим", Россия), разбавляя его и определяя концентрацию H_2O_2 спектрофотометрически с использованием коэффициента молярного поглощения ε_{230} = 72.4 $M^{-1}см^{-1}$ [18]. Все остальные реактивы были производства "Реахим" (Россия).

Ультразвуковую обработку растворов каталазы проводили в стеклянном цилиндре диаметром 2.6 см и высотой 12 см. Объем озвучиваемых растворов каталазы составлял 40 мл. Использовали УЗ-генератор марки "Virsonic-Model 16–850" (США), погружая волновод диаметром 0.3 см в термостатируемый сосуд так, что расстояние между торцом волновода и дном сосуда составляло 4 см. Частота УЗ изменялась от 20.8 до 23.5 кГц. Исходную удельную мощность УЗ меняли в диапазоне от 48 до 62 Вт/см^2, что соответствовало амплитуде торца волновода 0.5–35.2 мкм.

Для озвучивания растворов каталазы в термостатируемом сосуде ВЧ-ультразвуком использовали аппарат для ультразвуковой терапии УЗТ-3.01.Г производства завода "ЭМА" (Москва, Россия) с номинальной частотой УЗ-колебаний 2.64 МГц. Применяли излучатели УЗ с пьезокерамическим преобразователем и эффективной площадью излучения 0.78 см^2 (ИУТ 2.64–0.5.01Ф – излучатель 1). Генератор УЗТ-3.01.Г обеспечивает ступенчатое переключение исходной интенсивности УЗ – 0.05, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0 Вт/см^2.

Излучатель погружали в термостатируемый сосуд, содержащий раствор каталазы. Расстояние торца излучателя от дна сосуда составляло 4 см. Озвучивание растворов каталазы проводили непрерывно 1–2 ч; из озвучиваемого термостатируемого буферного раствора во времени отбирали аликвоты и вносили их в термостатируемую кювету, содержавшую 50 мМ H_2O_2, для определения остаточной каталитической активности озвученной каталазы (A) при температуре УЗ-обработки раствора.

Термическую стабильность каталазы определяли при тех же температурах, что и при озвучивании фермента, в буферных растворах при различных pH, используя 7.5 мМ фосфатный буфер (ФБ), 7.5 мМ фосфат-цитратный буфер (ФЦБ) или 7.5 мМ универсальный буфер (УБ), содержащий 0.12 М смесь H_3PO_4, CH_3COOH, H_3BO_3 и 0.2 М NaOH. По ходу термоинактивации отбирали аликвоты для определения остаточной активности каталазы (A): начальные концентрации каталазы в кювете всегда равнялись 0.3 или 0.5 нМ, а H_2O_2 – 50 мМ.

Определение начальной (A_0) и остаточной (A) активностей каталазы проводили при температуре инактивации фермента спектрофотометрически на приборе СФ-46 ("ЛОМО", Россия) по уменьшению поглощения расходующейся H_2O_2 при 230 нм. В качестве количественной характеристики активностей A_0 и A использовали константу скорости расходования H_2O_2 первого порядка k, $с^{-1}$, которую определяли графически из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых уменьшения поглощения H_2O_2 при 230 нм.

Количественная характеристика инактивации каталазы. Суммарную (ультразвуковую и температурную) инактивацию каталазы характеризовали эффективными константами скорости $k_{ин}$, $с^{-1}$, которые определяли из полулогарифмиче-

ских анаморфоз зависимостей констант скорости k от времени для аликвот раствора фермента, которые отбирали по ходу озвучивания в определенных условиях при заданной температуре.

Термическую инактивацию каталазы характеризовали эффективными константами скорости первого порядка $k^*_{ин}$, $с^{-1}$, которые определяли графически из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых изменения величины k для аликвот, отобранных по ходу термоинактивации каталазы. Эффективные константы скорости УЗ-инактивации каталазы $k_{ин}$(уз) вычисляли как разность между суммарной ($k_{ин}$) и температурной ($k^*_{ин}$) константами скорости инактивации: $k_{ин}$(уз) = $= k_{ин} - k^*_{ин}$. Следует подчеркнуть, что УЗ-обработку растворов каталазы проводили в растворах, насыщенных воздухом; в результате озвучивания температура термостатируемых растворов не повышалась больше, чем на 1 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис.1 в полулогарифмических координатах приведены изменения во времени каталитической активности каталазы (в терминах констант скорости разложения H_2O_2, k) при термоинактивации фермента (*1*) и обработке его раствора НЧ-ультразвуком (*2*) при 45°C (7.5 мМ ФЦБ, pH 4.4, 1.2 нМ каталазы). Из рис. 1 следует, что процессы термоинактивации (*1*) и суммарной инактивации озвученной каталазы (*2*) описываются уравнением первого порядка до больших глубин превращения фермента и поэтому могут быть адекватно охарактеризованы константами скорости $k^*_{ин}$ и $k_{ин}$ в $с^{-1}$ соответственно. Уравнение первого порядка было справедливо для суммарной и термической инактивации каталазы во всех других случаях при изменении условий процесса (частота УЗ, температура и начальная концентрация каталазы). На рис. 1 видно также, что $k_{ин}$ (3.14×10^{-4} $с^{-1}$) существенно выше, чем $k^*_{ин}$ (1.39×10^{-4} $с^{-1}$), т.е. озвучивание раствора каталазы (20.8 кГц, 62 Вт/см^2) в 2.25 раза увеличивает скорость ее инактивации, а УЗ-составляющая этого процесса $k_{ин}$(уз) равна при 45°C 1.75×10^{-4} $с^{-1}$. Факт УЗ-инактивации каталазы в приведенных условиях при воздействии НЧ-ультразвука (20.8 кГц) не вызывает никаких сомнений, а константа скорости УЗ-инактивации превышает значение $k^*_{ин}$ при термоинактивации каталазы.

На рис. 2 показаны зависимости скорости суммарной инактивации каталазы от исходной мощности ультразвука в диапазоне от 0.05 до 1.0 Вт/см^2 при его частоте 2.64 МГц (излучатель 1) (а) и в диапазоне от 48 до 62 Вт/см^2 при его частоте 20.8 кГц (б). В обоих случаях зависимости носят "пороговый"

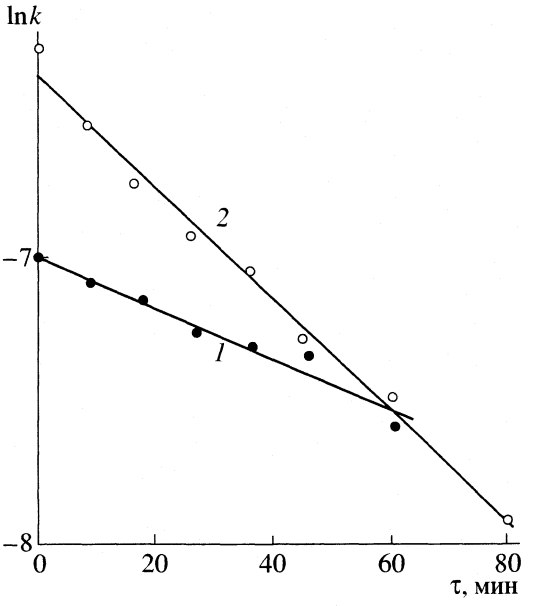


Рис. 1. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых уменьшения констант скорости разложения H_2O_2 (k) при участии термоинактивируемой (*1*) и озвучиваемой каталазы (*2*): 45°C, 1.2 нМ каталазы в 7.5 мМ фосфат-цитратном буфере, pH 4.4; *2* – частота УЗ 20.8 кГц, исходная мощность – 62 Вт/см^2.

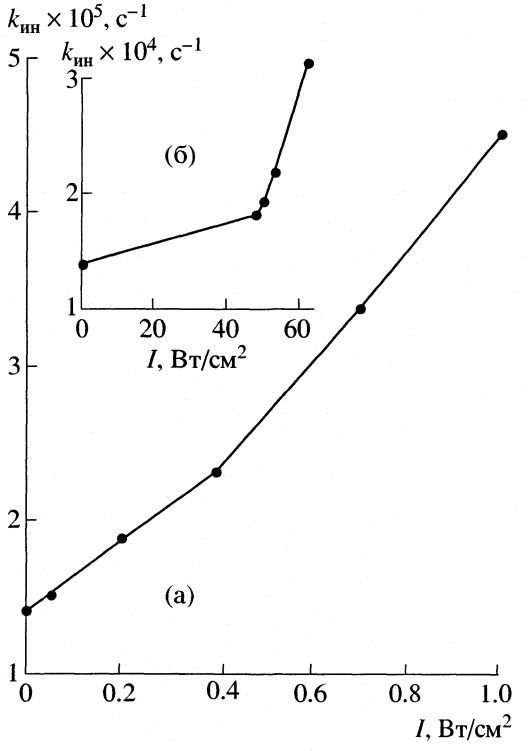


Рис. 2. Влияние исходной удельной мощности УЗ на константу скорости суммарной инактивации каталазы (1.2 нМ) при 45°C в разных условиях: а – 7.5 мМ фосфатный буфер, pH 7.4; частота УЗ 2.64 МГц; б – 7.5 мМ фосфат-цитратный буфер, pH 4.4; частота УЗ 20.8 кГц.

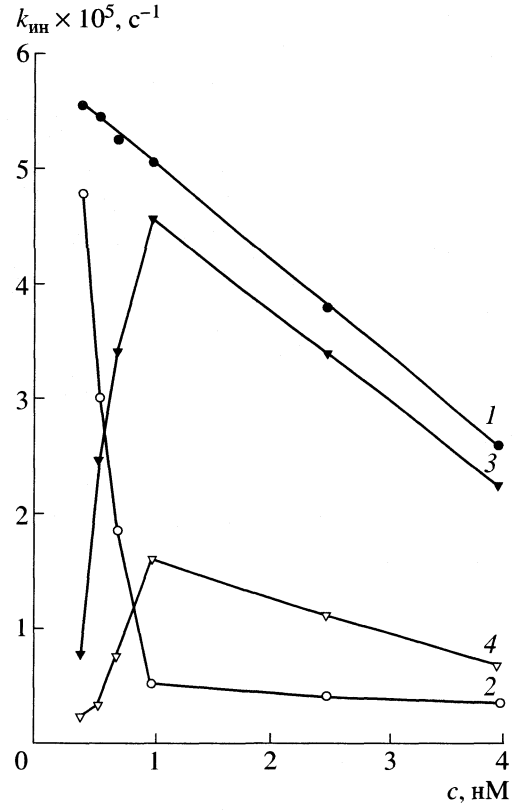


Рис. 3. Зависимость эффективных констант скорости инактивации каталазы при 45°С от ее концентрации в 7.5 мМ фосфатном буфере, pH 7.4 при УЗ-обработке растворов фермента: частота 2.64 МГц, мощность 1 Вт/см^2 (*1–3*); частота 20.8 кГц, мощность 62 Вт/см^2 (*4*); *1* – $k_{ин}$, *2* – $*k_{ин}$, *3* и *4* – $k_{ин}$(уз).

характер, т.е. сначала скорость инактивации растет медленно, а начиная с определенного значения *I* константа скорости $k_{ин}$ возрастает прямопропорционально величине исходной мощности УЗ. Аналогичная зависимость получена при сонолизе другого гемопротеина – пероксидазы хрена в 0.01 М ацетатном буфере, pH 5.2 при 36°С (частота УЗ 27 кГц) [12].

Известно, что с разбавлением ферментов возрастают константы скорости их термоинактивации [6], а также константы скорости УЗ-инактивации пероксидазы хрена [12], тиреоид-пероксидазы человека [13], Г6ФДГ [11] и других. На рис. 3 показаны зависимости констант скорости суммарной инактивации каталазы (*1*), ее термоинактивации (*2*) и УЗ-инактивации (*3*) при 45°С и обработке раствора ВЧ-ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см^2), а также зависимость УЗ-инактивации каталазы при обработке ее раствора НЧ-ультразвуком (20.8 кГц, 62 Вт/см^2) (*4*) от концентрации каталазы в диапазоне от 0.4 до 4.0 нМ. Характер зависимостей всех трех констант скорости от концентрации каталазы (c_0) аналогичен при обработке растворов НЧ- и ВЧ-ультразвуком. Как и следовало ожидать, значения $k_{ин}$ и $k^*_{ин}$ сильно возрастают с разбавлением фермента, а при $c_0 < 1$ нМ сближаются между собой (зависимости *1* и *2*). При $c_0 > 1$ нМ величина $k^*_{ин}$ имеет минимальное значение 0.5×10^{-5} $с^{-1}$ и практически не зависит от концентрации фермента. Снижение $k_{ин}$ и $k^*_{ин}$ с ростом концентрации каталазы объясняется самоассоциацией каталазы в агрегаты, предохраняющие фермент от деструктирующего действия УЗ (*1*) и температуры (*2*). Необычным являются одинаковые по форме зависимости *3* и *4*: при $c_0 > 1$ нМ значение $k_{ин}$(уз) снижается при действии НЧ- и ВЧ-ультразвука; при $c_0 = 1$ нМ имеет в обоих случаях максимальные значения и уменьшается с разбавлением c_0 до 0.4 нМ. Наличие максимума на зависимостях "$k_{ин}$(уз)–концентрация фермента" не характерно для других исследованных нами белков: например, при озвучивании ПХ НЧ-ультразвуком (27 кГц, 60 Вт/см^2) величина $k_{ин}$(уз) уменьшается с ростом концентрации ПХ, а при озвучивании ВЧ-ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см^2) – не зависит от концентрации пероксидазы [12]. Рост $k_{ин}$(уз) при увеличении концентрации каталазы до 1 нМ (*3* и *4*) трудно объяснить однозначно: можно лишь предположить, что при озвучивании растворов каталазы до ее концентрации 1 нМ ассоциаты белка разрушаются и $k_{ин}$(уз) возрастает, а при $c_0 > 1$ нМ ассоциаты этого гидрофобного белка намного прочнее и разрушаются лишь частично, что сопровождается монотонным снижением $k_{ин}$(уз) (рис. 3, *3* и *4*).

При сонолизе ПХ показано, что на скорость процесса сильно влияет величина pH раствора фермента [12]. На рис. 4а представлены зависимости констант скорости инактивации каталазы (1.2 нМ) при 45° от величины pH в 7.5 мМ фосфат-цитратном буфере в широком диапазоне 4.15–7.90. Как видно, все три константы скорости инактивации каталазы меняются сходным образом в зависимости от pH раствора и минимальны в области pH от 6.5 до 7.9; уменьшение pH ниже 6.5 приводит к росту всех трех констант скорости инактивации: в кислых средах (pH 4.15–5.50) величины $k_{ин}$ и $k_{ин}$(уз) сближаются между собой. При всех значениях pH величина $k_{ин} > k^*_{ин}$, а $k_{ин}$(уз) $> k^*_{ин}$: сравнение зависимостей 1–3 (рис. 4а) показывает, что в кислой среде главный вклад в $k_{ин}$ вносит ее УЗ-составляющая – $k_{ин}$(уз).

Особенно интересно сравнение профилей зависимости "$k_{ин}$(уз)–pH" при разных частотах УЗ (рис. 4б): константы скорости УЗ-инактивации каталазы при всех pH раствора выше при воздействии ВЧ-ультразвука (*2*), чем при обработке растворов НЧ-ультразвуком (*1*) несмотря на большую разницу исходных удельных мощностей УЗ

(1 Вт/см^2 в первом случае и 62 Вт/см^2 – во втором). С уменьшением pH разница $k_{ин}$(уз) сильно возрастает, достигая почти 5 раз при pH 4.15, т.е. частота УЗ особенно эффективно сказывается на инактивации каталазы в кислых средах.

Мы считаем, что профили зависимостей всех трех констант скорости инактивации каталазы от pH буфера прежде всего связаны с влиянием pH на структуру каталазы, что подтверждается аналогичным типом самих зависимостей от pH значений $k_{ин}$, $k^*_{ин}$ и $k_{ин}$(уз) (рис. 4а, б). УЗ-составляющая инактивации каталазы (рис. 4б) скорее всего определяется инактивирующим действием на каталазу радикалов $HO^{\bullet}$ и $HO_2^{\bullet}$ (при pH 4–6) и радикалов $HO^{\bullet}$ и $O_2^{\bullet-}$ (при pH 6–8). Образование этих радикалов в поле кавитации, создаваемом ультразвуком, многократно доказано прямыми и косвенными методами с использованием многочисленных ингибиторов свободнорадикальных частиц [2, 3, 9, 19–21]. Роль гидроксильных радикалов показана при УЗ-инактивации ПХ [12], тиреоид-пероксидазы [13], и при пероксидном окислении липидов, инициированном УЗ с частотами 20 кГц и 3.5 МГц [19]. Прямое образование супероксидных анионов $O_2^{\bullet-}$ показано с использованием их скавенджеров – феррицитохрома С и флавоноидов – в [21].

Главным вопросом является участие определенных аминокислотных остатков каталазы в реакциях со свободными радикалами, что приводит к постепенной потере каталитической функции фермента. Величина эффективной суммарной константы скорости взаимодействия каталазы с радикалами $HO^{\bullet}$ равна 1.4×10^{11} $M^{-1}c^{-1}$ [22], т.е. превышает частоту соударений двух частиц в жидкой фазе и свидетельствует о том, что молекула каталазы атакуется одновременно несколькими радикалами по многим реакционноспособным аминокислотным остаткам. На основании ренгеноструктурного анализа каталазы печени быка идентифицированы Tyr-357 в качестве проксимального лиганда гема, а также важные для каталитического акта аминокислотные остатки с дистальной стороны гема: His-74, Asn-147, Phe-152 и Phe-160 [23]. С проксимальной стороны гема функционально важными являются Val-145, His-211, Pro-235, Arg-353, и Ala-356 [23]. По расходованию акцептора радикалов $HO^{\bullet}$ в [9] показано, что при воздействии НЧ-ультразвуком (22 кГц) в 10 мМ фосфатном буфере, pH 7.0 эти радикалы генерируются с высокой скоростью 2.8×10^{-7} Мс$^{-1}$. В активном центре каталазы с $HO^{\bullet}$ должны взаимодействовать в первую очередь Tyr-357, His-74, Phe-152 и Phe-160, так как константы скорости их реакций с этим радикалом равны соответственно 1.5×10^{10}, 4.6×10^9 и 6.5×10^9 $M^{-1}c^{-1}$ [22]. С гораздо более низкой скоростью $HO^{\bullet}$ реагируют с функционально важным Asn-147 (4.9×10^7 $M^{-1}c^{-1}$ [22]).

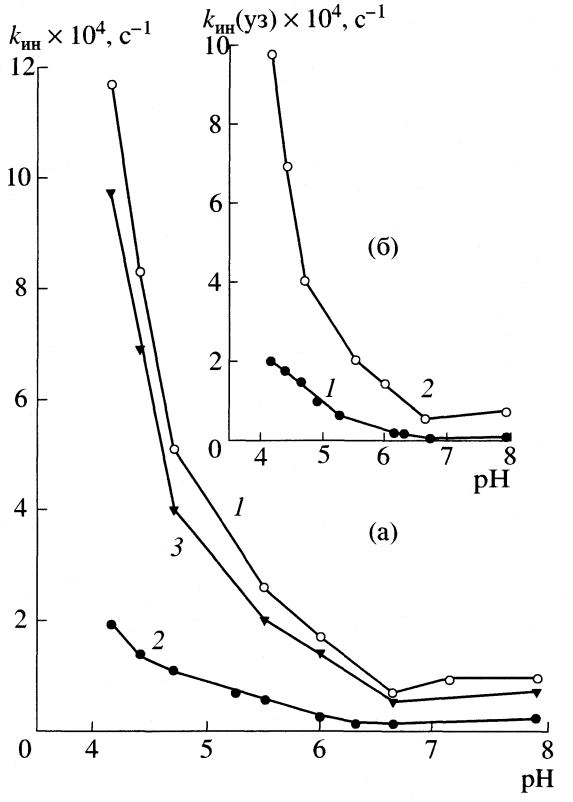


Рис. 4. Зависимости эффективных констант скорости инактивации 1.2 нМ каталазы от pH в 7.5 мМ фосфат-цитратном буфере при 45°С и обработке растворов фермента ВЧ-ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см^2) (а) и НЧ-ультразвуком (20.8 кГц, 62 Вт/см^2) (б, *1*): а – $k_{ин}$ (*1*), $^*k_{ин}$ (*2*) и $k_{ин}$(уз) (*3*); б – 1 (НЧ-ультразвук) и *2* (ВЧ-ультразвук).

Каждая из четырех субъединиц каталазы имеет доступные для химических реагентов, а значит и для радикалов остатки Cys-376, Cys-392 и Cys-459 и недоступный для реагентов Cys-231 в глубине глобулы [23]. Доступные остатки Cys реагируют с $HO^{\bullet}$ очень быстро (константа скорости $1.4 \times \times 10^{10}$ $M^{-1}c^{-1}$ [22]). Возвращаясь к зависимостям "$k_{ин}$(уз)–pH" (рис. 4б), мы видим, что константа скорости УЗ-инактивации каталазы сильно возрастает с уменьшением pH от 6 до 4: по нашему мнению, это косвенно подтверждает, что к УЗ-инактивации, инициируемой радикалами $HO^{\bullet}$, причастны функционально важные остатки Tyr-357, значения pK_a которого равны 2.20, 9.21 и 10.46 [24], His-74 и His-211 (pK_a = 1.80, 6.04 и 9.33), Asn-147 (pK_a = 2.14 и 8.72), Phe-152 и Phe-160 (pK_a = 2.20 и 9.31) [24], так как pK_a всех перечисленных остатков приходятся на кислую область и щелочную в пределах от 8.72–10.46.

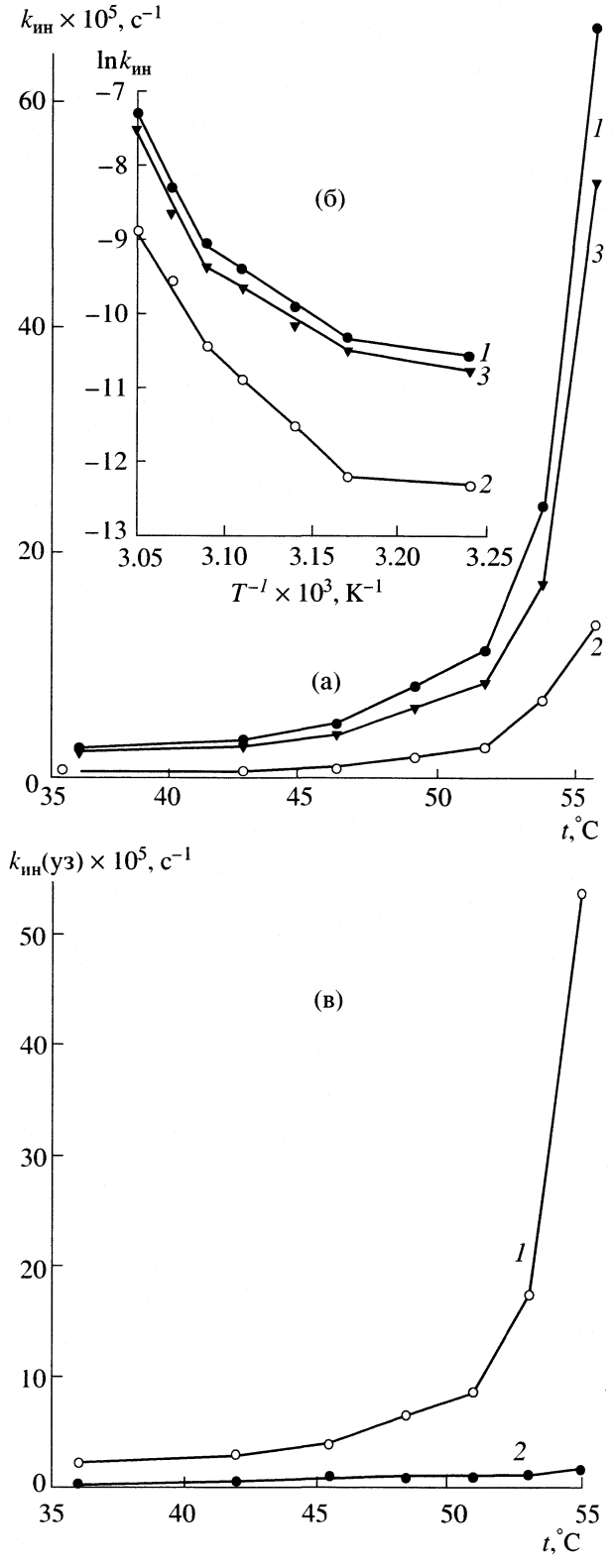


Рис. 5. Зависимости от температуры эффективных констант скорости инактивации 1.2 нМ каталазы в 7.5 мМ фосфатном буфере, pH 7.4 при обработке растворов фермента ВЧ-ультразвуком (2.64 Мгц, 1 Вт/см^2) (а, б и в –*1*) и НЧ-ультразвуком (20.8 кГц, 62 Вт/см^2 (в, *2*): а, б – $k_{ин}$ (*1*), *$k_{ин}$ (*2*) и $k_{ин}$(уз) (*3*); в – *1* (ВЧ-ультразвук), *2* – (НЧ-ультразвук).

Протонирование остатков в кислой области и диссоциация в щелочной ускоряют их деструкцию радикалами $HO^{\cdot}$ и, как следствие, частичную потерю каталитической активности каталазы. Известно, что каталазная активность характерна только для фермента с ненарушенной четвертичной структурой [25]. Так как при обработке растворов каталазы НЧ- и ВЧ-ультразвуком наблюдается УЗ-инактивация фермента, можно сделать вывод о частичном разрушении олигомера, т.е. о диссоциации каталазы на субъединицы, для которых характерна только пероксидазная функция. Если бы при сонолизе каталазы не происходила ее диссоциация на субъединицы, мы не наблюдали бы потерю ферментом каталазной функции.

На рис. 5а представлены зависимости констант скорости инактивации каталазы от температуры ее растворов в диапазоне от 36 до 55°C, а на рис. 5б те же температурные зависимости констант скорости даны в координатах Аррениуса. При всех температурах $k_{ин} \gg k^*_{ин}$ и $k_{ин}$(уз) $\gg k^*_{ин}$. Инактивация каталазы возрастает с увеличением температуры, причем основной вклад в ее рост вносит УЗ-составляющая: зависимости *1* и *3* близки друг к другу (рис. 5а). Как видно на рис. 5б, зависимости констант скорости инактивации каталазы обнаруживают две точки излома, одна из которых приходится на 42°C. Отметим, что излом при температуре ~42°C характерен для зависимостей Аррениуса при термоинактивации фермента в другой среде – 0.1 М фосфатном буфере, pH 6.6 [26].

Таким образом, термоинактивация и УЗ-инактивация каталазы происходят как минимум, в две фазы, различающиеся эффективными величинами $E_{акт}$: по данным рис. 5б выше 42°C процесс термоинактивации характеризуется значением $E_{акт}$ = 180.6 кДж/моль, УЗ-инактивации – 118.7 кДж/моль, а суммарная инактивация – 135.4 кДж/моль, т.е. самый низкий энергетический барьер наблюдается для кооперативной структурной перестройки каталазы при воздействии ВЧ-ультразвука на ее растворы. Отметим, что при обработке растворов каталазы НЧ-ультразвуком (20.8 кГц, 62 Вт/см^2) температурному ходу $k_{ин}$ соответствует $E_{акт}$ = 133,9 кДж/моль, что близко к величине при обработке каталазы ВЧ-ультразвуком (135.4 кДж/моль). Однако величины $k_{ин}$(уз) при разных температурах сильно зависят от частоты (рис. 5в): разница между константами резко возрастает с ростом температуры озвучиваемых растворов. Из таблицы следует, что при увеличении частоты УЗ от 20.8 кГц до 2.64 МГц, величина $k_{ин}$(уз) при 45.5° увеличивается почти в 4 раза и существенно возрастает $E_{акт}$, соответствующая температурному ходу $k_{ин}$(уз) выше 42°C.

Константы скорости термической и ультразвуковой инактивации каталазы и термодинамические активационные параметры процессов (45.5°C, 7.5 мМ фосфатный буфер, pH 7.4, 1.2 нМ каталаза)

$k \times 10^5$, c^{-1}	lg$A$	$E_{акт}$, кДж/моль	ΔH^*, кДж/моль	ΔS^*, Дж/(моль K)	ΔG^*, кДж/моль
Термоинактивация					
$k^*_{ин} = 1.0$	24.6	180.6	177.6	216.6	108.6
УЗ-инактивация, 2.64 МГц, 1 Вт/см^2					
$k_{ин} = 4.9$	17.9	135.4	132.5	88.5	104.3
$k_{ин}$(уз) = 3.9	15.1	118.7	115.8	35.0	104.6
УЗ-инактивация, 20.8 кГц, 62 Вт/см^2					
$k_{ин} = 2.0$	17.3	133.9	131.2	77.2	106.6
$k_{ин}$(уз) = 1.0	8.5	82.3	79.8	–90.6	108.7

Обозначения: A – предэкспоненциальный множитель констант скорости в общем виде $A\exp(-E/RT)$.

Вследствие сложности ферментативных реакций и инактивации ферментов, связанной с неэлементарностью этих процессов и их кооперативным характером, кинетические параметры, определяемые из температурных зависимостей, являются эффективными и суммарно отражающими протекание макростадий; однако целесообразно не только определять константы скорости макростадий, но и применять при их анализе уравнение Аррениуса–Эйринга [6, 27]:

$$k = A\exp\left(-\frac{E_{акт}}{RT}\right) = \left(\frac{kT}{h}\right)\exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right), \quad (1)$$

где k и h – константы Больцмана и Планка, A – предэкспоненциальный множитель, ΔH^* и ΔS^* – энтальпия и энтропия активации. Применение уравнения Аррениуса–Эйринга и вычисление термодимамических активационных параметров в ферментативных процессах, по нашему мнению, целесообразно в тех случаях, когда меняется лишь одно (или два) условия системы, а остальные остаются постоянными: в таблице сравнены величины констант скорости инактивации каталазы и термодинамические активационные характеристики этого процесса в строго идентичных условиях – 45.5°C, 1.2 нМ каталазы в 7.5 мМ фосфатном буфере, pH 7.4 при воздействии на растворы каталазы ВЧ- и НЧ-ультразвуком и термоинактивации фермента в тех же условиях. Термоинактивация и суммарная инактивация каталазы характеризуются высокими значениями $E_{акт}$, ΔH^* и положительными величинами ΔS^*. Озвучивание растворов каталазы ВЧ- и НЧ-ультразвуком приводит к снижению $E_{акт}$, ΔH^* и ΔS^*, однако предэкспоненциальные множители констант $k_{ин}$ остаются аномально высокими, что характерно для кооперативных процессов [27].

Наибольший интерес представляет сравнение величин $k_{ин}$(уз) при разных частотах УЗ: обработка каталазы НЧ-ультразвуком (20.8 кГц, 62 Вт/см^2) характеризуется самой низкой $E_{акт}$, нормальным значением множителя A и отрицательной величиной ΔS^*; при обработке каталазы ВЧ-ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см^2) $k_{ин}$(уз) возрастает почти в 4 раза, $E_{акт}$ повышается, а ΔS^* характеризуется малым положительным значением, предэкспоненциальный множитель A возрастает почти на 7 порядков. Величиной, которая прямо пропорциональна частоте УЗ (f), является только амплитуда ускорения [1]:

$$g_{ам} = 2\pi f(2I/\rho_0 c)^{1/2}, \quad (2)$$

которая зависит также от интенсивности УЗ (I). Амплитуда колебательной скорости и звукового давления не зависят от f, амплитуда смещения обратно пропорциональна величине f [1, 3]. Учитывая исходные значения f и I при ВЧ- и НЧ-озвучивании растворов каталазы и используя уравнение (2), легко показать, что ($g_{ам}$-ВЧ)/($g_{ам}$-НЧ) = $= 2640\sqrt{1}/20.8\sqrt{62} = 16.12$, в то время как $k_{ин}$(уз)-ВЧ и $k_{ин}$(уз)-НЧ различаются только в 3.9 раза, а значения A для этих констант различаются почти на 7 порядков (таблица). Таким образом, прямой связи $k_{ин}$(уз) с амплитудами смещения, колебательной скорости, ускорения и звукового давления не обнаруживается.

Экспериментальные данные, представленные в этой работе, а также кинетические закономерности инактивации пероксидазы хрена НЧ-ультразвуком [12] и ВЧ-ультразвуком [28], тиреоидпероксидазы человека НЧ-ультразвуком [13] и уреазы соевых бобов НЧ-ультразвуком и ВЧ-ультразвуком [11, 29] свидетельствует о том, что превалирующую роль в УЗ-инактивации каталазы и перечисленных ферментов играют свободные радикалы $HO^{\cdot}$ и $HO_2^{\cdot}$, образующиеся в поле ультразвуковой кавитации. Последовательно приведем экспериментальные факты, подтверждающие такую точку зрения.

Нами экспериментально показано, что при озвучивании 7.5 мМ фосфатного буфера, pH 7.4 при 45°C ВЧ-ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см^2) в течение 30 мин образуется H_2O_2 в концентрации ~ 1.7×10^{-4} М, что соответсвует начальной скорости ~ 1.0×10^{-7} Мс$^{-1}$. Буферный раствор насыщен воздухом, что обеспечивает концентрацию O_2 в нем ~10^{-4} М [30]. Прямое образование H_2O_2 при сонолизе O_2-содержащих растворов невозможно и происходит только в результате постакустических реакций с участием радикалов по известной схеме [1–3, 31]:

$$H_2O \longrightarrow H^{\cdot} + HO^{\cdot}, \quad (3)$$

$$O_2 \longrightarrow 2O, \quad (4)$$

$$H^{\cdot} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\cdot}, \quad (5)$$

$$O + H_2O \longrightarrow H_2O_2, \quad (6)$$

$$HO^{\cdot} + HO^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2, \quad (7)$$

$$HO^{\cdot} + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O, \quad (8)$$

$$HO_2^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \longrightarrow H_2O_2 + O_2. \quad (9)$$

Реакции (3)–(9) аналогичны элементарным превращениям при радиолизе водных растворов [32] и возможны также в поле ультразвуковой кавитации.

Реализация УЗ-кавитации в условиях наших экспериментов подтверждается зависимостями на рис. 2: константы скорости суммарной инактивации каталазы зависят "пороговым" образом от исходной удельной мощности УЗ как при НЧ (20.8 кГц, рис. 2б), так и при ВЧ (2.64 МГц, рис. 2а); в обоих случаях после достижения определенного уровня I значение $k_{ин}$ прямо пропорциональна его величине. Известно, что скорость образования активных радикалов обычно прямо пропорциональна величинам I [1–3].

Активные радикалы $HO^{\cdot}$ и, в меньшей степени, $HO_2^{\cdot}$ атакуют аминокислотные остатки четырех субъединиц каталазы, что было обсуждено ранее, и снижают функциональные возможности фермента. Потеря каталазных свойств непременно сопряжена с диссоциацией каталазы, которая в УЗ-поле облегчается атакой радикалами аминокислотных остатков, поддерживающих четвертичную структуру белка. Диссоциация олигомерных ферментов при озвучивании их растворов неоднократно наблюдалась: приведем в качестве примера сонолиз гексокиназы дрожжей, сопровождающийся распадом фермента на субъединицы [33].

Участие активных радикалов в УЗ-инактивации каталазы подтверждается сильным снижением $E_{акт}$ процесса потери каталазной активности в сравнении с термоинактивацией каталазы (таблица): от 180.6 кДж/моль при термообработке до 118.7 кДж/моль (2.64 МГц) и 82.3 кДж/моль (20.8 кГц). Ясно, что при термоинактивации каталазы активные радикалы не образуются, а сам процесс идет по другому механизму [6]. Общей чертой термоинактивации и УЗ-инактивации каталазы является только их кооперативный характер в обоих случаях, что подтверждается сравнением термодинамических активационных параметров обоих процессов (таблица).

Превалирующая роль радикалов $HO^{\cdot}$ при сонолизе каталазы подтверждена нами в предыдущей работе [26]: эффективный скавенджер радикалов $HO^{\cdot}$ диметилформамид (константа скорости при pH 5.5 равна 1.7×10^9 М$^{-1}$с$^{-1}$ [22]) сильно снижает $k_{ин}$(уз) при озвучивании каталазы (20.8 кГц, 62 Вт/см^2, 45°C), а при концентрации 5% сводит УЗ-инактивацию каталазы в этих условиях к нулю. Еще большей эффективностью ингибирующего действия на УЗ-инактивацию пероксидазы хрена [12], тиреоид-пероксидазы человека [13] и гексамерной уреазы [29] отличаются антиоксиданты нового поколения – полидисульфиды галловой кислоты и их комплексы с альбуминами, а также полидисульфид резорцина [29].

Совокупность представленных в этой работе и ранее [26] экспериментальных данных свидетельствует о превалирующей роли свободных радикалов, образующихся в поле УЗ-кавитации, в инактивации каталазы при обработке ее растворов НЧ- и ВЧ-ультразвуком.

Часть данной работы выполнена при поддержке "ИНТАС" (Брюссель, Бельгия) по проекту № 99-1768 и Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь по проекту № БН-00-259.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маргулис М.А.* Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высшая школа, 1984. 272 с.
2. *Riesz P.* and Kondo T. // Free Radical Biol. Med. 1992. V. 13. № 3. P. 247.
3. *Margulis, M.A.* Sonochemistry and Cavitation. Luxemburg: Gordon and Breach, 1995.
4. *Потапович М.В., Ерёмин А.Н., Арцукевич И.М. и др.* // Биохимия. 2001. Т. 66. № 6. С. 797.
5. *Sibuya H.* // Tohoku J. Exp. Med. 1936. V. 30. № 2. P. 181.
6. *Метелица Д.И., Ерёмин А.Н.* // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1921.
7. *Coakley W.T., Brown R.C., James C.J., Gould, R.K.* // Arch. Biochem. Biophys. 1973. V.159. № 4. P. 722.
8. *Kashkooli H.A., Rooney J.A., Roxby R.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1980. V. 67. № 5. P. 1798.
9. *Gebicka L., Gebicki J.L.* // J. Enzyme Inhibition. 1997. V. 12. № 2. P. 133.

10. *Sarrach D., Siefke, B.* // Isotopenpraxis. 1987. V. 23. № 2. P. 331.
11. *Пучкаев А.В., Тарун Е.И., Адзерихо И.Э. и др.* // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2000. № 4. С. 70.
12. *Гринцевич Е.Э., Адзерихо И.Э., Мрочек А.Г., Метелица Д.И.* // Биохимия. 2001. Т. 66. № 7. С. 913.
13. *Гринцевич Е.Э., Сурвило Л.И., Киселёва Е.П., Метелица Д.И.* // Биофизика. 2001. Т. 46. № 6. С. 1038.
14. *Адзерихо И.Э., Мрочек А.Г., Дмитриев В.В., Кулак А.И.* // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43. № 3. С. 14.
15. *Behrens S., Daffershofer S., Spiegel D., Hennerichi M.* // Ultrasound Med. Biol. 1999. V. 25. № 2. P. 269.
16. *Suchkova V.N., Baggs R.B., Francis, C.W.* // Circulation. 2000. V. 101. № 19. P. 2296.
17. *Miyahar T., Takeda A., Hashimori A., Samejima T.* // J. Biochemistry. 1978. V. 84. P. 1267.
18. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1967. Т. 4. С. 919.
19. *Jana A.K., Agarwal S., Chatterjee S.N.* // Radiation Res. 1990. V. 124. № 1. P. 7.
20. *McLean J.R., Mortimer A.J.* // Ultrasound Med. Biol. 1988. V. 14. № 1. P. 59.
21. *Robak J., Gryglewski R.J.* // Pol. J. Pharm. 1991. V. 43. № 2. P. 135.
22. *Пикаев А.К., Кабакчи С.А.* Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М.: Энергоиздат, 1982. С. 106.
23. *Murthy M.R.N., Reid T.J., Sicignano A., et al.* // J. Molec. Biol. 1981. № 152. P. 465.
24. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. С. 15.
25. Методы и достижения бионеорганической химии / Под. ред. К. Мак-Олиффа. М.: Мир, 1978. С. 194.
26. *Потапович М.В., Ерёмин А.Н., Метелица Д.И.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2003. Т. 39. № 3.
27. *Лихтенштейн Г.И.* Метод спиновых меток в молекулярной биологии. М.: Наука, 1974. С. 173
28. *Гринцевич Е.Э., Метелица Д.И.* // Журн. физ. химии. В печати.
29. *Тарун Е.И., Лосев Ю.П., Метелица Д.И.* // Прикл. биохимия и микробиология. 2002. Т. 38. № 6.
30. *Сычёв А.Я., Скурлатов Ю.И., Исак В.Г., Хием М.Х.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2938.
31. *Mead E.L., Sutherland R.G., Verrall R.E.* // Canad. J. Chem. V. 54. P. 1114.
32. *Шубин В.Н., Кабакчи С.А.* Теория и методы радиационной химии воды. М.: Наука, 1969. 215 с.
33. *Braginskaya F.I., Zaitzeva E.A., Zorina O.M. et al.* // Radiat. Environ. Biophys. 1990. V. 29. № 1. P. 47.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 364–370

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49:546.47:546.21+577.112.6

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ γ-L-ГЛУТАМИЛГИСТАМИНА С ИОНАМИ Zn(II) И МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ $NaClO_4$ И $Zn(NO_3)_2$

© 2003 г. А. А. Ревина*, П. М. Зайцев**, Д. М. Федулов***, Г. А. Желтухина***, В. Е. Небольсин***, Н. К. Зайцев***

*Российская академия наук, Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

**Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я.В. Самойлова, Москва

***Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 05.04.2002 г.

Исследованы антиоксидантные свойства природного аминоацильного производного гистамина – γ–L-глутамилгистамина (γ-Glu-HA) и механизм его действия в различных модельных окислительно-восстановительных системах. Показано, что γ-Glu-HA в присутствии солей цинка обладает супероксиддисмутазной активностью и рядом фармакологических действий, эффективность которых превышает действие самого пептида. Методом переменно-токовой вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом в виде висящей капли в растворе 0.1 M $NaClO_4$ при pH 6 в присутствии γ-Glu-HA (L), Zn(II) и кислорода установлено образование лабильных комплексов с частичным переносом заряда различного состава $nZn \cdot O_2 \cdot mL$. В 1 мМ растворе $Zn(NO_3)_2$ и 1 мМ γ-Glu-HA в присутствии кислорода воздуха спектрофотометрически выделена полоса поглощения с λ_{max} = 232 нм, которая приписана лабильному оксокомплексу.

В последние годы уделяется большое внимание изучению влияния неорганических соединений, в особенности ионов металлов, на протекание важнейших биологических процессов на молекулярном и клеточном уровне. Металлы играют важную роль в процессах жизнедеятельности живых организмов. Препараты, содержащие ионы металлов, широко используются в медицинской практике для профилактики и лечения различных заболеваний. Однако ионы многих неорганических солей токсичны, и их фармацевтическое применение ограничено. Вследствие этого большое внимание уделяется исследованию образования комплексов ионов металлов с низкомолекулярными природными соединениями и их влияния на биологические и физико-химические свойства.

Известно, что пептиды способны эффективно защищать клетки от неблагоприятных факторов. Для биомедицинских целей значительный интерес представляют поиск и изучение новых водорастворимых антиоксидантов (АО) дипептидной природы и управление их активностью. С применением различных экспериментальных методов установлено комплексообразование карнозина, карцинина и родственных им соединений с ионами цинка(II) [1] и других металлов [2]. Показано, что карнозин в составе комплексов с цинком обладает супероксиддисмутазной активностью [3, 4] и рядом фармакологических действий, эффективность которых превышает действие самого карнозина, в частности, Н-1-рецепторной [5], гастропротекторной [6] и противовоспалительной активностью [7]. Однако литературные данные по антиоксидантным свойствам карнозина и родственных ему соединений имеют крайне противоречивый характер, особенно это относится к механизму взаимодействия карнозина с анион-радикалом $O_2^{\cdot-}$. Так, в работах [8, 9], было показано, что карнозин при концентрациях ≥10 мМ и только в присутствии ионов меди и цинка проявляет супероксиддисмутазную активность, а сам не влияет на уровень содержания $O_2^{\cdot-}$ в среде.

С другой стороны, при генерации анион-радикала $O_2^{\cdot-}$ и изучении кинетики его гибели с помощью метода импульсного радиолиза [4] зарегистрирован промежуточный комплекс с переносом заряда между молекулой карнозина и $O_2^{\cdot-}$, который существенно стабильнее $O_2^{\cdot-}$. Несмотря на установленные антиоксидантные свойства карнозина, обнаружено, что в определенных условиях он способен провоцировать образование активных форм кислорода [10]. Анализ антиоксидантной активности производных карнозина показал самый широкий спектр зависимостей биологической активности дипептидов от структуры этих соединений [3, 11]. Поэтому поиск новых водорастворимых антиоксидантов дипептидной природы, управление их полифункциональной активностью, выяснение роли ионов металлов представляет

значительный интерес для физико-химических и биомедицинских исследований.

Нами исследованы АО-свойства природного аминоацильного производного гистамина – γ-L-глутамилгистамина (γ-Glu-HA) и механизм его действия в различных химических и радиационно-химических модельных системах. Показано, что в присутствии ионов цинка, меди и железа изменяется характер радиолитических превращений γ-Gly-HA, увеличивается константа скорости реакции взаимодействия с $O_2^{\cdot-}$ [12]. Одно из возможных объяснений влияния ионов металлов основано на предположении об участии в этих реакциях обратимых оксокомплексов, которые стабилизируются в жидкой фазе за счет частичного переноса заряда между молекулами дипептида, кислорода и ионами металлов. Цель настоящей работы – экспериментально подтвердить комплексообразование γ-Glu-HA с ионами цинка в аэробных и анаэробных условиях с помощью методов переменно-токовой вольтамперометрии [13, 14] и спектрофотометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Природное соединение γ-L-глутамилгистамин, обнаруженный в нервных тканях различных животных (моллюски, крысы, быки) [15], является имидазолсодержащим псевдодипептидом. Применяемый в настоящей работе γ-Glu-HA синтезирован на кафедре ХТТОС МИТХТ им. М.В. Ломоносова по методике [16]. Водные растворы 0.1 М $NaClO_4$ при различных концентрациях γ-Glu-HA $(0.1–4.0) \times 10^{-4}$ М и $Zn(NO_3)_2$ $(0.5–2.0) \times 10^{-4}$ М готовили на основе тридистиллята и соответствующих солей: $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки "Merck" и $NaClO_4$ марки "х. ч.".

Метод переменно-токовой вольтамперометрии [13, 14] позволяет проследить за электрохимическим поведением деполяризатора как по потенциалу, так и по высоте пика тока восстановления, значения которых зависят от обратимости электродного процесса и концентрации реагентов. Вольтамперограммы измеряли с помощью автоматизированного вольтамперометрического анализатора "Экотест-ВА" фирмы "Эконикс–Эксперт" при частоте модуляции 25 Гц и амплитуде прямоугольной модуляции 30 мВ. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при 20°С. Использовали герметичную полярографическую ячейку. Содержание кислорода определяли по методу Винклера [17]. Кислород из раствора удаляли барботированием аргона в течение 10–15 мин. Методика исследования взаимодействия цинка и γ-Glu-HA сводилась к следующему: к 20 мл раствора $Zn(NO_3)_2$ в полярографической ячейке добавляли определенный объем раствора псевдодипептида. Вольтамперограммы регистрировали в интервале потенциалов от +250 до –1500 мВ, определяли значение потенциалов в максимуме переменно-токовых пиков ($E_п$) и соответствующее значение тока ($i_п$). Для измерения спектров оптического поглощения растворов использовали спектрофотометр Specord M-40, для определения pH раствора – pH-метр фирмы "Эконикс".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемую тройную систему Zn^{2+}–O_2–γ-Glu-HA (L) входят ионы Zn^{2+} и молекулы кислорода, механизм электрохимических окислительно-восстановительных реакций которых детально исследован [18]. Молекулярный кислород на ртутной капле восстанавливается в две двухэлектронные стадии. Первая происходит при $E \sim 0$, вторая – при $E \sim -(0.9–1.0)$ В, согласно схеме реакций [18]:

$$O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2, \qquad (1)$$

$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O. \qquad (2)$$

Первой стадии восстановления молекулы кислорода в растворе 0.1 М $NaClO_4$ при pH 6.0, представленной вольтамперограммами на рис. 1, соответствует пик *A* при $E_{max} = -46$ мВ. Ширина пика на его полувысоте равна 113 мВ. Зная эту величину, можно определить величину α (степень обратимости электродного процесса), которая для этой стадии равна 0.4, в соответствии с уравнением [19]:

$$\alpha = 45/113 = 0.4, \qquad (3)$$

где 45 мВ – полуширина пика восстановления для полностью обратимого двухэлектродного процесса, для которого α = 19. Второй стадии восстановления O_2 на вольтамперограмме (рис. 1) соответствует широкий пик *B* при $E_{max} \sim -1040$ мВ, что характеризует малую обратимость этой стадии электродного процесса.

Для изучения комплексообразования псевдодипептида γ-Glu-HA с ионами Zn^{2+} в присутствии молекулярного кислорода предварительно исследовали изменение характера восстановления кислорода в 0.1 М водном растворе $NaClO_4$ при pH 6 в зависимости от концентрации введенной соли цинка. Изменение вольтамперограммы с ростом концентрации соли $Zn(NO_3)_2$ представлено на рис. 1. Как было указано, пик *A* ($E_{max} = -46$ мВ) и пик *B* ($E_{max} = -1040$ мВ) соответствуют вольтамперограммам восстановления молекулярного кислорода до дианиона пероксида (O_2^{2-}) и дианиона пероксида до воды. При введении $Zn(NO_3)_2$ в водный аэрированный раствор 0.1 М $NaClO_4$ уменьшается ток пика *A* и появляется новый пик A_1 в

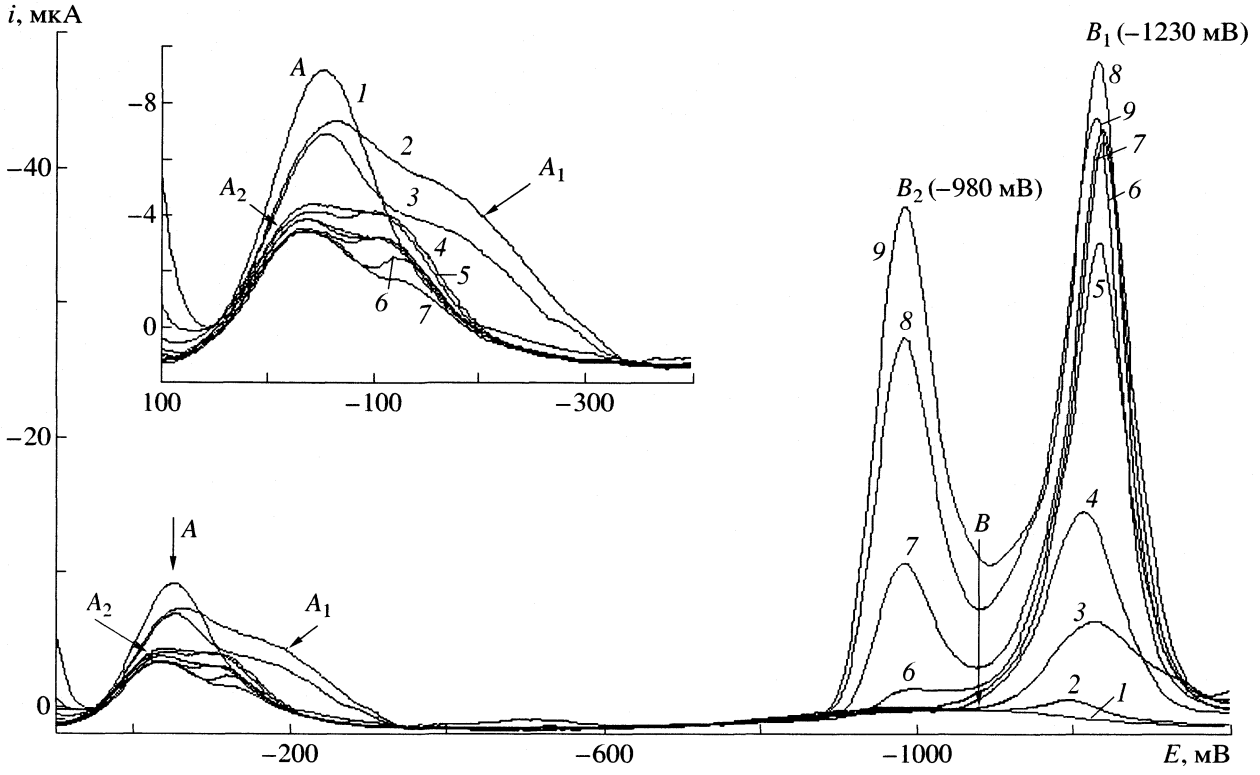


Рис. 1. Переменнотоковые вольтамперограммы восстановления цинка(II) в 0.1 M растворе $NaClO_4$ при постоянной концентрации кислорода, равной 3.6×10^{-4} M и различных концентрациях $Zn(NO_3)_2$ ($\times 10^4$, M): *1* – 0, *2* – 1.0, *3* – 2.0, *4* – 3.9, *5* – 5.8, *6* – 7.7, *7* – 9.5, *8* – 14.0, *9* – 18.2.

интервале потенциалов – (100–300) мВ. С увеличением концентрации ионов цинка еще больше снижается интенсивность пика *A*, интенсивность пика A_1 также начинает падать с одновременным смещением потенциала E_{max} в анодную сторону до ~–120 мВ, как показано на вставке рис. 1.

Отметим, что в этом же диапазоне возрастающих концентраций ионов Zn^{2+} появляется плечо A_2 и новый пик B_1 в области–(1100–1350) мВ. Начиная со значения концентрации $[Zn^{2+}] > 5.8 \times 10^{-4}$ M, высота пика A_1 ($E_{max} = -120$ мВ) падает, и проявляется пик A_2 со смещением потенциала в анодную область на 14 мВ относительно E_{max} пика восстановления кислорода. Полученные результаты, указывающие на изменения электрохимических характеристик реакции восстановления молекулярного кислорода в зависимости от концентрации ионов цинка, позволили связать указанные изменения с проявлением некоторого взаимодействия молекул кислорода с ионами Zn^{2+} в исходном растворе. На основании [20–22] можно предположить, что в результате такого взаимодействия в зависимости от концентрации Zn^{2+} проявляются или донорные, или акцепторные свойства молекулы кислорода [20, 21]. Благодаря этому за счет частичного переноса заряда могут формироваться разные комплексы, а именно $Zn^{(2+\delta)+} \cdot O_2^{\delta-}$ и $2Zn^{(2-\delta)+} \cdot O_2^{\delta+}$, которые относительно O_2 восстанавливаются при более отрицательных (пик A_1) и при более положительных (A_2) потенциалах соответственно. В дальнейшем мы их будем обозначать $Zn \cdot O_2$ и $nZn \cdot mO_2$.

Следует ожидать, что и соответствующие пероксокомплексы цинка будут иметь отличные от дианиона пероксида пики на вольтамперограмме. Так, на рис. 1 показано, что с увеличением концентрации Zn^{2+} (>~9×10^{-4} M) интенсивность пика B_1 ($E = -1230$ мВ) продолжает расти, одновременно появляется новый пик B_2 при $E_{max} = -980$ мВ. Отметим, что дальнейшее увеличение содержания Zn^{2+} приводит только к росту тока пика B_2 с максимумом при $E = -980$ мВ. При этом токи обоих пиков значительно выше пика тока восстановления дианиона пероксида в отсутствие ионов цинка в растворе.

В соответствии с [18], восстановление ионов цинка происходит в области потенциалов от –956 до –1560 мВ. Такой разброс в значениях потенциалов восстановления ионов Zn^{2+} и отсутствие данных о влиянии кислорода на эту реакцию определили необходимость исследования реакции восстановления цинка в анаэробных условиях. Для того, чтобы определить положение пика на вольтампе-

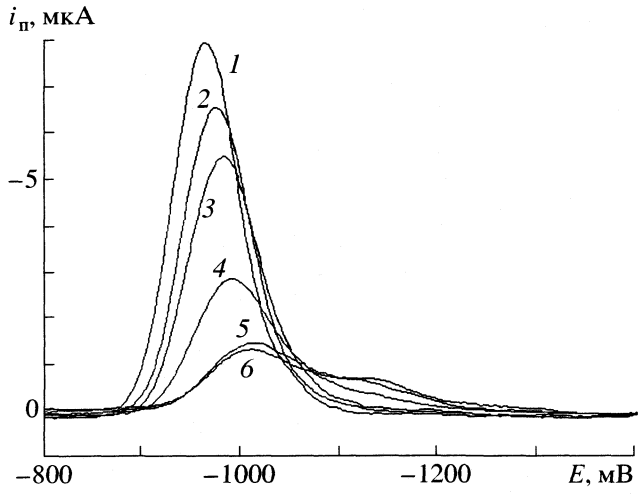


Рис. 2. Восстановление цинка(II) в 0.1 М растворе $NaClO_4$ при pH 6 и различных концентрациях кислорода ($\times 10^5$, М): *1* – 0, *2* – 1.4, *3* – 2.7, *4* – 3.3, *5* – 3.9, *6* – 4.4.

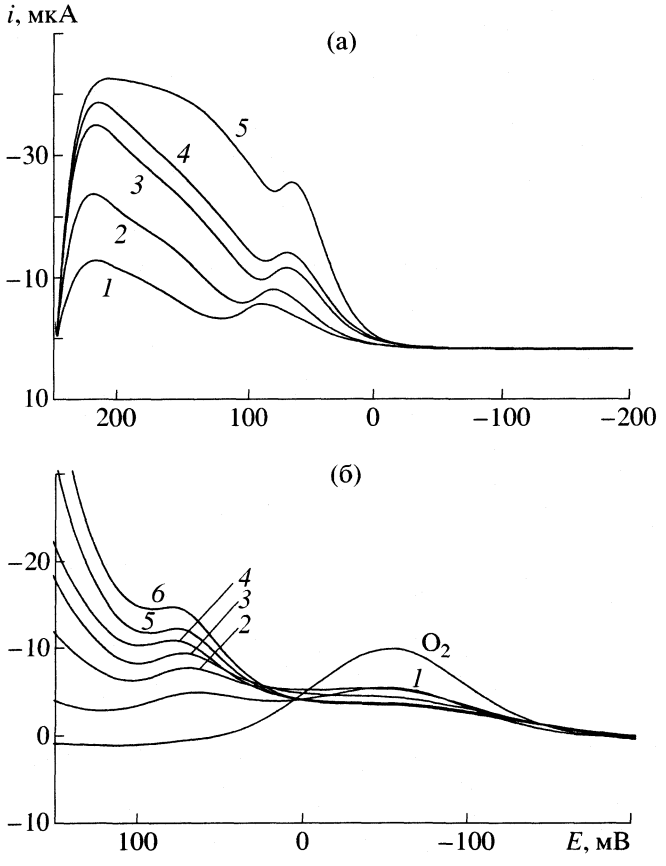


Рис. 3. Вольтамперограммы восстановления псевдодипептида (γ-Glu-HA) в растворе при pH 6 и 20°C в отсутствие (а) и в присутствии (б) молекулярного кислорода при различных концентрациях ($\times 10^5$ М) псевдодипептида (а: *1* – 6.0, *2* – 9.9, *3* – 15, *4* – 20, *5* – 65; б: *1* – 0.2, *2* – 9.1, *3* – 23, *4* – 29, *5* – 33, *6* – 38).

рограмме восстановления ионов цинка в анаэробных условиях, раствор соли $Zn(NO_3)_2$ с концентрацией 1×10^{-4} М насыщали в течение 10–15 мин аргоном. Как и следовало ожидать, на вольтамперограмме пик второй стадии (2) восстановления кислорода отсутствует (рис. 2), а пик 1 с $E = -965$ мВ на вольтамперограмме отвечает за реакцию восстановления цинка. По мере увеличения концентрации O_2 в растворе от 1.4×10^{-5} до 4.4×10^{-5} М интенсивность пиков (2–6) уменьшается, а соответствующие им потенциалы смещаются в катодную область. В этих опытах кислород вводили в раствор цинка в виде определенного количества фонового электролита – 0.1 М раствора $NaClO_4$, насыщенного кислородом воздуха. Удаление кислорода при повторном насыщении раствора аргоном приводило к возвращению вольтамперограммы восстановления цинка и по интенсивности пика, и по потенциалу.

С учетом диапазона зафиксированных концентраций цинка, где проявляется отличие в характеристиках пиков на вольтамперограммах в области восстановления дианиона пероксида в присутствии ионов цинка, пики с $E = -1230$ мВ следует отнести к восстановлению пероксокомплекса $nZn \cdot mO_2$ – продукта восстановления стабилизированного в растворе оксокомплекса. Потенциал восстановления пероксокомплекса $nZn \cdot mO_2$ за счет проявления у кислорода донорных свойств на ~10 мВ смещен в анодную сторону относительно пика восстановления дианиона пероксида (O_2^{2-}) и, наблюдается небольшое смещение в катодную сторону относительно пика восстановления ионов цинка в анаэробных условиях (рис. 1 и 2). Более полно результаты, полученные методом переменно-токовой вольтамперометрии, позволяющие сделать вывод о возможной стабилизации в водных растворах оксокомплексов цинка различного состава, представлены в [23].

Приведенные данные можно интерпретировать как стабилизацию лабильных комплексов между ионами цинка и молекулярным кислородом в исходных водных растворах электролитов и их восстановление при потенциалах, отличных от потенциалов восстановления и молекулярного кислорода, и пероксида водорода, и ионов цинка (в отсутствие кислорода). Следующим этапом является исследование электрохимических характеристик реакции восстановления кислорода в присутствии дипептида и ионов цинка.

В молекуле псевдодипептида γ-Glu-HA отсутствуют электрохимически активные группы и сопряженные двойные связи, способные к восстановлению [18, 19]. Однако наличие четырех атомов азота (аминного, амидного и двух атомов азота имидазольного кольца) может приводить к адсорбции молекулы на поверхности металличе-

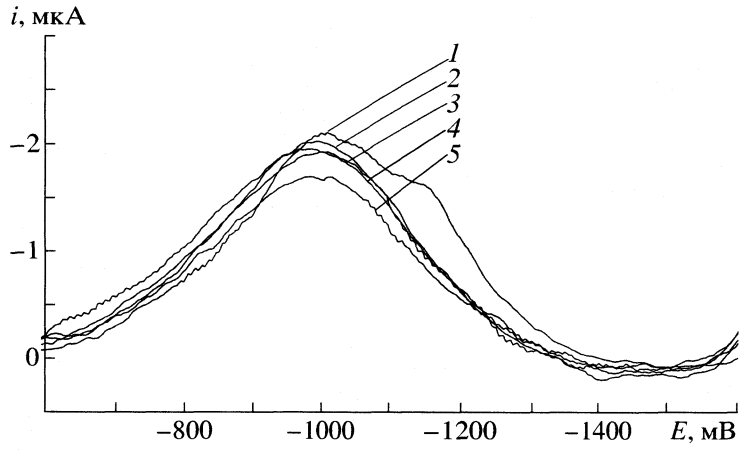


Рис. 4. Вольтамперограммы восстановления γ-Glu-HA в растворе 0.1 M $NaClO_4$ при различных концентрациях псевдодипептида ($\times 10^5$, M): *1* – 0, *2* – 1.96, *3* – 3.85, *4* – 7.41, *5* – 10.7.

ской ртути и за счет этого к электрохимическому активированию. Действительно, для деаэрированного образца, как можно видеть из рис. 3, в области положительных потенциалов (0 – +250 мВ) регистрируются пики, на интенсивность и структуру которых влияет концентрация псевдодипептида и наличие кислорода. Высоты пиков с E^1_{max} = = 215 и 85 мВ линейно увеличиваются с ростом содержания γ-Glu-HA до 2×10^{-4} M. При дальнейшем увеличении концентрации γ-Glu-HA высота второго пика, значение E_{max} которого смещается от +85 мВ в сторону более отрицательных потенциалов, почти не изменяется.

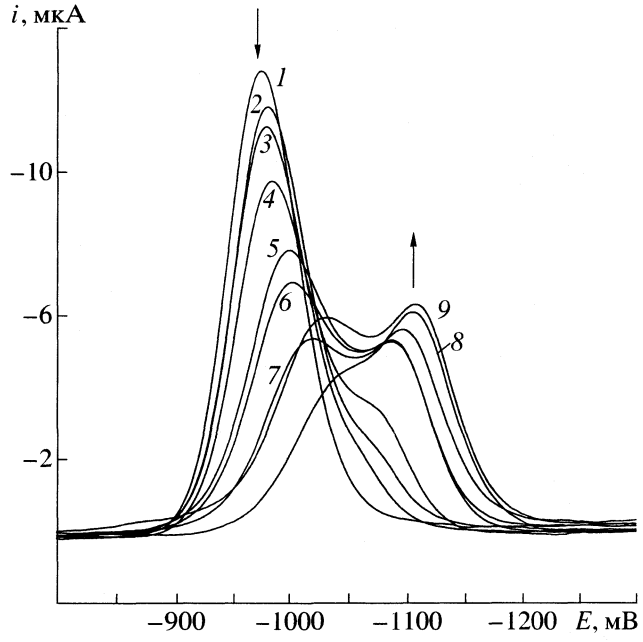


Рис. 5. Вольтамперограммы восстановления 2×10^{-4} M раствора цинка(II) в 0.1 M $NaClO_4$ с pH 6 в анаэробных условиях при 20°C и различных концентрациях псевдодипептида ($\times 10^5$, M): *1* – 0, *2* – 0.8, *3* – 1.6, *4* – 3.1, *5* – 5.1, *6* – 7.0, *7* – 8.8, *8* – 12.4, *9* – 28.5. Высоты переменнотоковых пиков приведены без учета разбавления раствора при добавлении псевдодипептида.

В присутствии кислорода (рис. 3б) отчетливо проявляется пик восстановления кислорода при E_{max} = –46 мВ, его интенсивность резко уменьшается при введении 6×10^{-5} M γ-Glu-HA. При дальнейшем увеличении концентрации псевдодипептида и $Z = [\gamma\text{-Glu-HA}]/[O_2] \geq 1$ интенсивность тока остается неизменной. При увеличении концентрации γ-Glu-HA в водном растворе 0.1 M $NaClO_4$ в присутствии кислорода потенциал максимума пика с E_{max} = +75 мВ практически не смещается, в то время как интенсивности тока увеличиваются пропорционально концентрации введенной добавки. При удалении кислорода из раствора характер изменения пиков восстановления с увеличением концентрации псевдодипептида меняется в соответствии с изменениями на вольтамперограммах, представленными на рис. 3а. Обнаруженные обратимые изменения электрохимических характеристик реакций восстановления в исследуемой системе (γ-Glu-HA(L) в водном растворе 0.1 M $NaClO_4$) позволяют предположить существование некоторого взаимодействия между молекулами псевдодипептида и кислорода, в результате которого формируется лабильный комплекс с частичным переносом заряда:

$$L + O_2 \longleftrightarrow L\cdots O_2. \qquad (4)$$

Образование комплекса можно объяснить взаимодействием двух неспаренных π_g-электронов молекулы кислорода с ароматической системой имидазольного кольца псевдодипептида [24]. При этом на имидазольном кольце должна изменяться электронная плотность, что приводит к изменению адсорбированных свойств этой молекулы на заряженной поверхности капли ртути и соответственно отражается на положении и интенсивности

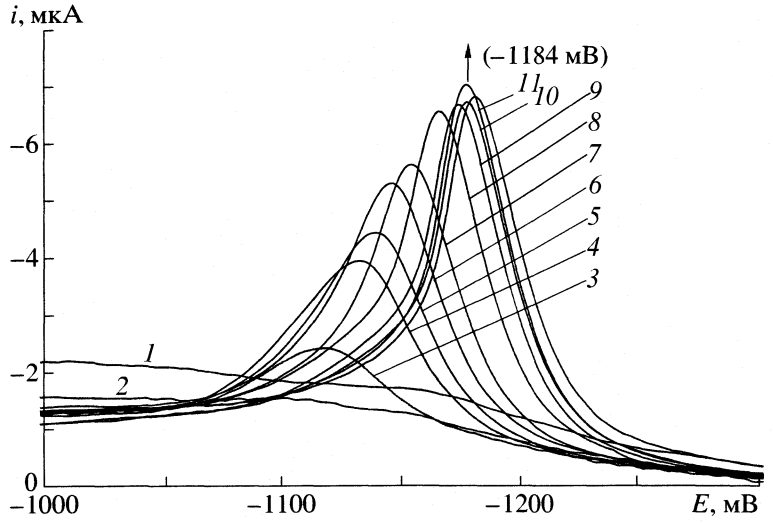


Рис. 6. Вольтамперограммы 5×10^{-5} М раствора цинка(II) в 0.1 М $NaClO_4$ с pH 6 при 20°C, 3.4×10^{-4} М кислорода и различных концентрациях псевдодипептида ($\times 10^5$, М): *1* – 0, *2* – 2.0, *3* – 2.9, *4* – 3.8, *5* – 4.8, *6* – 6.5, *7* – 9.1, *8* – 16.7, *9* – 20.0, *10* – 28.6, *11* – 33.3. Высоты переменнотоковых пиков приведены без учета разбавления раствора при добавлении псевдодипептида.

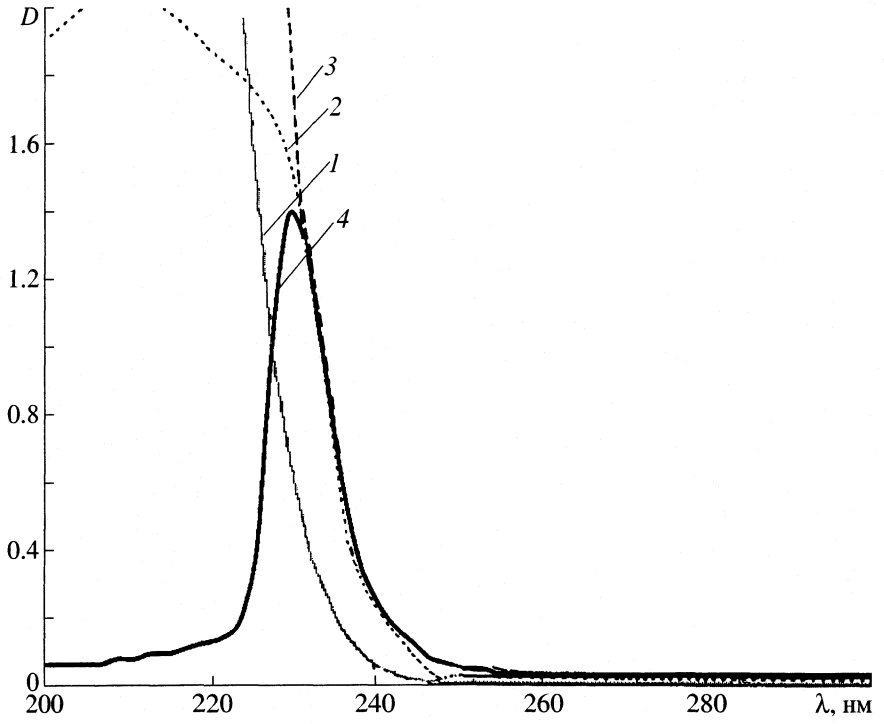


Рис. 7. Спектры оптического поглощения аэрированных водных растворов: *1* – 1 мМ Zn(II), *2* – 1 мМ γ-Glu-HA, *3* – 1 мМ γ-Glu-HA + 1 мМ Zn(II), *4* – разность спектров *3* и *2*.

пика вольтамперограммы восстановления кислорода в составе лабильного комплекса $L\cdots O_2$ до пероксокомплекса. Как можно видеть из сравнения вольтамперограмм, представленных на рис. 4, не наблюдается заметных различий в восстановлении дианиона пероксида и предполагаемого пероксокомплекса в отсутствие ионов цинка.

Взаимодействие γ-Glu-HA с ионами цинка в анаэробных условиях можно проследить по изменению характера вольтамперограммы восстановления ионов цинка при увеличении концентрации псевдодипептида, введенного в 0.1 М раствор $NaClO_4$ (рис. 5). При увеличении концентрации γ-Glu-HA пик восстановления цинка в анаэробных условиях (E = = –965 мВ) уменьшается по высоте, смещается в сторону более отрицательных потенциалов и при $Z = 1$ становится равным E = –1110 мВ. Такие изменения электрохимических характеристик пи-

ков восстановления были отнесены за счет образования комплексов с переносом заряда между молекулой псевдодипептида и ионом цинка: $Zn^{2+}\cdots\gamma$-Glu-HA.

На рис. 6 представлены результаты анализа изменений вольтамперограммы восстановления Zn^{2+} при концентрации 5.0×10^{-5} М в присутствии кислорода (3.4×10^{-4} М) и при последовательном увеличении концентрации γ-Glu-HA до 3.2×10^{-4} М. Можно видеть, что интенсивности пика восстановления цинка ($E = -965$ мВ) и пика восстановления пероксокомплекса $2Zn \cdot O_2$ при $E \sim -1200$ мВ изменяются. При увеличении концентрации γ-Glu-HA до 3.2×10^{-4} М в присутствии ионов цинка и молекулярного кислорода обнаруживается новый пик на вольтамперограмме – пик тройного комплекса $Zn \cdot L \cdot O_2$ ($E_п = -1180$ мВ), который по своим характеристикам отличается от дианиона пероксида (O_2^{2-}), а также от комплексов $2Zn \cdot O_2$ и $Zn \cdot L$, значения E_{max} которых равны соответственно –1230 и –1100 мВ.

Для доказательства возможности стабилизации тройного комплекса $Zn \cdot L \cdot O_2$ в водном растворе γ-Glu-HA в присутствии ионов цинка и кислорода был измерен дифференциальный спектр оптического поглощения этого комплекса. На рис. 7 представлен спектр, полученный вычитанием из спектра оптического поглощения тройной системы при эквимолекулярных соотношениях концентраций (1 мМ) псевдодипептида, ионов цинка и молекул кислорода в растворе 0.1 М $NaClO_4$ спектра поглощения γ-Glu-HA в присутствии кислорода воздуха. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что зарегистрированная полоса оптического поглощения с $\lambda_{max} = 232$ нм принадлежит обратимому тройному комплексу $Zn \cdot L \cdot O_2$.

Таким образом, использование высокочувствительного метода переменно-токовой вольтамперометрии при исследовании редокс-превращений ионов цинка, молекулярного кислорода в водном растворе 0.1 М $NaClO_4$ в присутствии и отсутствие γ-Glu-HA, позволило связать обнаруженные изменения электрохимических характеристик реакций восстановления с образованием обратимых комплексов, структура которых зависит от концентраций компонентов этой тройной системы, и показать, что эти обратимые комплексы стабилизируются в водных растворах за счет донорно-акцепторных взаимодействий. Эти данные могут быть использованы для объяснения аномальных антиоксидантных и радиопротекторных свойств псевдодипептидов в присутствии различных концентраций ионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gajda T., Henry B.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1994. V. 2. № 1. P. 157.
2. *Gajda T., Henry B., Delpuech J.J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992. V. 15. P. 2313.
3. *Болдырев А.А.* Карнозин. Биологическое значение и возможности применения в медицине / Под ред. акад. Т.М. Турпаева. М.: Изд-во МГУ, 1998. 320 с.
4. *Pavlov A.R., Revina A.A., Dupin A.M. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. 1993. V. 1157. P. 304.
5. *O'Doud A., Miller D.J.* // British J. Pharmacology. 1998. V. 125. № 6. P. 1272.
6. *Suzuki H., Mori M., Seto K. et al.* // J. Gastroenterol. 1999. V. 34. № 11. P. 43.
7. *Shimada T., Watanabe N., Ohtsuka Y. et al.* // J. Pharmacol. Exo. Theor. 1999. V. 291. № 1. P. 345.
8. *Гуляева Н.В.* // Биохимия. 1987. Т. 52. № 7. С. 1216.
9. *Yoshikawa T., Naito Y., Tanigawa T. et al.* // Free Radical Res. Commun. 1991. V. 14. P. 289.
10. *Hartmann P.E., Hartman Z.* // Basic Life Sci. 1993. V. 61. P. 351.
11. *Евстигнеева Р.П., Желтухина Г.А., Рожкова Е.А. и др.* // Докл. РАН. 1996. Т. 349. С. 694.
12. *Желтухина Г.А., Федулов Д.М., Небольсин В.Е., Ревина А.А.* // Тез. докл. II Всеросс. конф. молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". Саратов, 1999. С. 213.
13. *Каплан Б.Я., Пац Р.Г., Салихиджанова Р.М.Ф.* Вольтамперометрия переменного тока. Сер. "Методы аналитической химии". М.: Химия, 1985. 264 с.
14. *Дорофеева Г.И., Энгер-Айрес В.В., Венсковский Н.У. и др.* // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 8. С. 1260.
15. *Weinreich D.* // J. Neurochem. 1979. V. 32. P. 363.
16. *Небольсин В.Е.* Синтез и изучение свойств низкомолекулярных биологически активных пептидов и их производных: Авторефер. дис. ... хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1999.
17. *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяме Дж.* Объемный анализ. Т. III. Практическая часть. Методы окисления–восстановления / Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1961. 840 с.
18. *Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В.* Полярографический анализ. М.: Мир, 1959. 772 с.
19. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа / Пер. с польск. М.: Мир, 1974. 552 с.
20. *Картмелл Э., Фоулс Г.В.А.* Валентность и строение молекул / Пер. с англ. М.: Химия, 1978. 352 с.
21. *Братушко Ю.И.* Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987. 168 с.
22. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т. 2. 469 с.
23. *Зайцев П.М., Ревина А.А., Федулов Д.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2.
24. *Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д.* Полярография в органической химии. М.: Химия, 1975. 352 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 371–375

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 536.422.1

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СУБЛИМАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЕВОГО АЛЮМОСИЛИКАТА, СОДЕРЖАЩЕГО SrO ИЛИ $SrCl_2$

© 2003 г. А. Д. Червонный, Н. А. Червонная

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка

E-mail: chad@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.02.2002 г.

Сочетанием эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральной регистрацией насыщенного пара изучены процессы сублимации синтетического кальциевого алюмосиликата (СКАС) и его смесей с карбонатом стронция, хлоридом стронция, а также хлоридом стронция и гидрооксидом натрия. В паре над СКАС и его смесью с карбонатом стронция зарегистрированы продукты диссоциативной сублимации оксидов натрия и калия. Установлено, что смесь СКАС–$SrCl_2$ при высокотемпературном нагреве эмиттирует в газовую фазу наряду с хлоридом стронция продукты частичной деградации СКАС (атомарные натрий и калий, хлориды натрия, калия, железа(II) и кальция). Рассчитаны полулогарифмические анаморфозы зависимости давления пара указанных выше компонентов. Показано, что эмиссия ряда компонентов может быть существенным образом подавлена при вводе в смесь СКАС–$SrCl_2$, например, гидрооксида натрия: в этих условиях приблизительно на два порядка падает активность хлорида стронция, ниже пределов регистрации лежат значения давлений пара хлоридов железа(II) и кальция. Описываемое исследование проведено в целях изучения применимости СКАС для иммобилизации радиоактивных отходов, имитатором которых является катион стронция в оксидной и хлоридной формах.

Разработка эффективного способа утилизации золы уноса теплоэлектростанций – одна из важнейших экологических проблем, над решением которой работают многие научные коллективы в мире. Обусловлено это масштабами производства золы уноса, достигающими величин гигатонн в год. Количество недогоревшего топлива в золе уноса, производимой в России, может превышать 40 мас. %. Сложность проблемы утилизации такой золы – отсутствие эффективных способов ее повторного сжигания в энергетических целях. Используя режим сверхадиабатического горения, нам удалось [1] за счет остаточного топлива золы уноса осуществить в ее композиции с карбонатсодержащим компонентом ряд эндотермических реакций, приводящих к формированию синтетического кальциевого алюмосиликата (СКАС), способного отверждаться в монолит (прочность на сжатие достигает 180 МПа) путем холодного изостатического прессования. Это может быть привлекательным для целей иммобилизации радиоактивных отходов при организации их долговременного хранения.

Предполагается [2], что СКАС после холодного изостатического прессования можно подвергнуть высокотемпературной обработке (до 1450 K) с целью его спекания (или плавления). При этом будут завершены процессы внедрения в структурный каркас СКАС радиоактивных катионов. В настоящей работе предполагалось решить три взаимосвязанные задачи. Во-первых, изучить состав газовой фазы и измерить давление насыщенного пара в процессе сублимации как самого СКАС, так и его смеси с иммобилизируемыми катионами в различных химических формах (оксидная или хлоридная). Во-вторых, установить появление эмиссионного потока иммобилизируемых катионов. В-третьих, экспериментально показать, что активность иммобилизируемого соединения в конденсированной фазе может быть снижена путем подбора соответствующей добавки, которая в процессе нагрева элиминирует переход в газовую фазу иммобилизируемого катиона. Присутствие последнего имитировалось стронцием, который вводили в СКАС в оксидной и хлоридной формах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Измерения выполняли на масс-спектрометре МИ-1201В (г. Сумы, Украина), который был перестроен Опытным производством ИПХФ РАН для высокотемпературных термодинамических исследований. В приборе была воспроизведена геометрия пучков масс-спектрометра МС-1301 [3]. Для этой цели была изготовлена несущая плита, на которой выполнен монтаж трубы масс-анализатора с двумя приемниками ионов, обеспечивающими измерение ионных токов либо напрямую электрометрическим усилителем

постоянного тока, либо с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ). К противоположной от регистрирующей системы стороне трубы масс-анализатора был присоединен блок ионного источника–испарителя через вакуумный шлюз, отсекающий область ионизации от области сепарации и регистрации ионного пучка. Сам ионный источник был взят от масс-спектрометра МС-1301 и дополнен на выходе отклоняющими пластинами.

Для обеспечения высоковакуумной откачки системы использовали три высоковакуумных агрегата (охлаждаемая жидким азотом ловушка и парортутный диффузионный насос), которые откачивали, соответственно, области регистрации, ионообразования и испарения. Испарение исследуемых образцов проводили из эффузионной камеры Кнудсена, нагреваемой печью сопротивления в молекулярном источнике, охлаждаемом водой. Доступ пара (или газа) в ионный источник перекрывали заслонкой. Эффундируемый из камеры Кнудсена исследуемый пучок после прохождения зоны ионизации конденсировался на охлаждаемой жидким азотом ловушке емкостью 0.5 л.

Для блока источник–испаритель был изготовлен испаритель, сходный по конструкции с молекулярным источником масс-спектрометра МС-1301 [3], в котором используются эффузионные камеры или контейнеры диаметром 18 мм и высотой (с крышкой) 27 мм. Использование камер такого размера дает возможность не только загружать в них большие навески вещества (его объем может быть до 1.5 $см^3$), но и при необходимости применять вкладыши, изготовленные из других материалов (кварцевые, алундовые и т.д.). В частности, в настоящих исследованиях применяли кварцевые вкладыши. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия составляет ~1000. В существующем испарителе имеется возможность корректировки положения эффузионного отверстия относительно входного отверстия в ионный источник.

Камера снабжена платино-платинородиевой термопарой для измерения температуры, корректировка которой осуществлялась по точке плавления серебра чистоты 99.99 и проверялась по тангенсу угла наклона полулогарифмической анаморфозы, описывающей процесс его сублимации.

Порог чувствительности по серебру при регистрации с помощью ВЭУ его насыщенного пара на изотопе с массой 107 составляет $\approx 10^{-9}$ мм рт. ст. при энергии ионизирующих электронов 30 эВ.

Подготовка образцов. После синтеза СКАС перемалывали в планетарной мельнице до достижения среднего размера частиц 10–12 мкм. Затем порошок прессовали при комнатной температуре под давлением 150–500 МПа в течение 3 мин. Полученную таблетку диаметром 5 мм и высотой 6–8 мм (плотность 2.4–2.7 $г/см^3$) помещали в термостатированную при 60°C камеру, где ее выдерживали 2 сут в насыщенной водяным паром атмосфере. При этом завершающееся к исходу вторых суток водопоглощение составляло ~1–2 мас. %. Набор этих процедур был необходим для образования монолита под воздействием холодного изостатического прессования с последующей гидратацией.

В необходимых случаях к порции СКАС добавляли $SrCO_3$ в количестве, обеспечивающем содержание катиона стронция 10 мас.%. Были также приготовлены образцы СКАС, содержащие такое же количество стронция в виде $SrCl_2$ или $SrCl_2$ с добавкой NaOH, обеспечивающей стехиометрическое (по отношению к катионам стронция) содержание катионов натрия. Перед прессованием эти смеси тщательно перетирали в агатовой ступке.

Непосредственно перед масс-спектральными измерениям таблетки обезгаживали в течение 2 ч в вакуумной установке ВУП-5 при 500°C. В ряде случаев вследствие неоднородной гомогенизации образцов их сублимация приводила к завышенным давлениям компонентов пара, особенно для монолитов, содержащих хлорид стронция. Для исключения этого явления по завершении стадии отверждения таблетку промывали несколько раз в дистиллированной воде, затем – в этиловом спирте.

Сублимация СКАС и СКАС–SrO. По своему химическому составу СКАС – это сложное соединение, образованное из индивидуальных оксидов, главные из которых Al_2O_3, SiO_2, CaO, FeO, MgO, Na_2O и K_2O [1]. Последние три оксида представлены в составе СКАС в меньшей степени. Как правило, для соединений, сформированных на базе оксидов с различной летучестью, характерно отсутствие в газовой фазе при высоких температурах смешанных оксидных форм. Более того, если в конденсированной фазе отмечается наличие оксидов натрия и калия, то процесс сублимации такого соединения сопровождается их диссоциативным переходом в газовую фазу в виде атомов металла и кислорода (преимущественно в молекулярной форме при умеренно высоких температурах). Примером могут служить полиалюминаты натрия различного состава, изученные нами ранее [4].

При нагреве образцов СКАС (или СКАС с добавкой карбоната стронция) в интервале температур 1188–1329 K в масс-спектре пара были зарегистрированы только интенсивности ионных токов Na^+ и K^+. Интенсивности ионных токов O^{2+} и O^+ не измерялись, так как они маскировались фоновыми линиями прибора. Расчет давления пара атомарных натрия и калия проводили по классической методике, разработанной школой Ингрема [5]: отношение давлений двух различных

Таблица 1. Коэффициенты зависимости (1), активности компонентов пара и общее давление пара при 1450 K над СКАС и смесью СКАС–SrO

M	A	B	$a_{M_2O} \times 10^3$	Σp_i	A	B	$a_{M_2O} \times 10^3$	Σp_i
	СКАС (1118–1285 K)				СКАС–SrO (1219–1329 K)			
Na	8.33	13807	20	0.24	8.11	14122	7	0.081
K	8.50	13606	6		8.21	13913	2	

компонентов (индекс 1 и 2) в камере Кнудсена выражается через отношения ионных токов I, температур T и сечений ионизации σ:

$$P_1/P_2 = I_1T_1\sigma_2/I_2T_2\sigma_1.$$

В качестве второго компонента с известным давлением насыщенного пара использовали серебро, помещаемое в камеру Кнудсена вместе с исследуемым образцом. Так как ионные токи измеряли с помощью ВЭУ, то их корректировали с учетом различия коэффициента его усиления для ионов с отличающимися массами (коэффициент усиления каждого иона пропорционален $M^{-1/2}$, где M – масса иона). Значения сечений ионизации взяты из работы [6].

В табл. 1 представлены коэффициенты зависимости парциальных давлений насыщенного пара атомарного натрия и калия от температуры, рассчитанные методом наименьших квадратов:

$$\lg p[\text{мм рт. ст.}] = A - B/T \qquad (1)$$

Там же приведены активности и общее давление пара над системой. Активность i-го компонента (a_i) в соответствующей конденсированной фазе обычно вычисляется как отношение его парциального давления p_i к давлению насыщенного пара p_i^0 над индивидуальным соединением того же состава. В случае диссоциативной сублимации щелочных оксидов M_2O этот параметр a_{M_2O} находили при 1450 K по соотношению:

$$a_{M_2O} = p_M/p_M^0$$

где p_M – парциальное давление Na или K в газовой фазе над СКАС или его смесью, p_M^0 – парциальное давление Na или K в газовой фазе над Na_2O или K_2O, рассчитанное из данных [7].

Для вычисления общего давления пара над системами, которое характеризует их летучесть, парциальное давление кислорода рассчитывали из парциальных давлений щелочных металлов p_{Na}, p_K, пользуясь соотношением:

$$p_{O_2} = 0.25(M_{O_2})^{1/2}[p_{Na}(M_{Na})^{-1/2} + p_K(M_K)^{-1/2}],$$

где M_{O_2}, M_{Na}, M_K – молекулярная масса кислорода и атомные массы натрия и калия соответственно.

Сублимация СКАС–$SrCl_2$ и СКАС–$SrCl_2$–NaOH. Измерение масс-спектра насыщенного пара смеси СКАС–$SrCl_2$ показало, что состав пара усложнился за счет появления в нем хлоридов стронция, железа, кальция, натрия и калия. Кроме того, из анализа соотношений ионных токов $I(M^+)/I(MCl^+)$, регистрируемых в наших измерениях с аналогичными литературными данными [8], вытекает, что в паре имеются также продукты диссоциативной сублимации оксидов натрия и калия. А это означает, что ионы Na^+ или K^+ формируются из двух молекулярных предшественников. Следовательно, при последующих расчетах парциальных давлений необходимо суммарный ионный ток $I(M^+)$ разложить на две составляющие. Это в том случае, если не учитывать возможную ассоциацию (в первую очередь, димеризацию), присущую для газовых форм практически всех галогенидов.

Действительно, расчет из справочных данных [7], например, для NaCl при 1000 K приводит к отношению $p_д/p_м = 0.4$ (где $p_д$ – парциальное давление димерных молекул, $p_м$ – мономерных). Для хлорида железа(II), по данным [9], доля димерных молекул в паре составляет ~0.12 при 760 K; в [10] хлорид стронция характеризуется как слабо ассоциированное соединение.

Однако задача расшифровки состава насыщенного пара смеси СКАС–$SrCl_2$ может быть до определенной степени упрощена при условии, что активность всех испаряющихся компонентов значительно меньше единицы. Это, в свою очередь, приведет к более низким парциальным давлениям над смесью мономерных молекул по сравнению с испарением тех же самых индивидуальных соединений. В таких условиях сублимации ассоциаты (в первую очередь, димеры) могут быть в определенном температурном интервале выведены из рассмотрения ввиду их низкого парциального давления, значения которого лежат за пределами чувствительности регистрирующей аппаратуры. Справедливость этого вывода подтверждается отсутствием в масс-спектре ионов, образование которых может быть связано с ионизацией димерных молекул, в первую очередь, Na_2Cl^+ и K_2Cl^+.

Следовательно, главным вопросом расшифровки масс-спектра насыщенного пара СКАС–$SrCl_2$

Таблица 2. Масс-спектры хлоридов натрия, калия, железа(II) и стронция (энергия ионизации 30 эВ)

Соединение	T, K	$I(M^+)$	$I(MCl^+)$	$I(MCl_2^+)$	$I(M_2Cl^+)$	$I(M_3Cl_2^+)$	$I(M_2Cl_3^+)$
NaCl	1000	100	30.9	–	73.5	0.4	–
KCl	1000	100	9.5	–	32.9	0.17	–
$FeCl_2$	750	5.5	42.0	100	–	–	5
$SrCl_2$	1400	4.4	100	8.9	–	–	0.19

Таблица 3. Коэффициенты зависимости (1), активности компонентов пара и общее давление пара при 1450 K над смесями СКАС–$SrCl_2$ и СКАС–$SrCl_2$–NaOH

Компонент	A	B	a_i	A	B	a_i
	СКАС–$SrCl_2$, $\Sigma p_i = 0.016$			СКАС–$SrCl_2$–NaOH, $\Sigma p_i = 0.14$		
Na	8.69	15997	1×10^{-3}	8.54	13690	4×10^{-2}
K	8.13	15065	3×10^{-4}	7.82	14170	5×10^{-4}
NaCl	4.36	11100	9×10^{-6}	4.44	9830	9×10^{-5}
KCl	4.25	10797	8×10^{-6}	3.37	9250	1×10^{-5}
$SrCl_2$	8.21	15310	2×10^{-2}	8.19	18115	2×10^{-4}
$FeCl_2$	5.26	13440	4×10^{-8}	–	–	–
$CaCl_2$	8.79	18080	3×10^{-4}	–	–	–

становится только разделение ионного тока $I(M^+)$ (M = Na, K) на две составляющие, одна из которых образована при ионизации атомов, а вторая – мономерных молекул MCl.

Аналогичная ситуация нами уже рассматривалась при изучении обменных реакций хлоридов бария и европия с лантаноидами [11]. В таких случаях предварительно измеряются масс-спектры индивидуальных соединений. Затем атомная составляющая рассчитывается как разность $[I(M^+) - I(M^+_{MCl})]$, где $I(M^+)$ – зарегистрированный ионный ток, $I(M^+_{MCl})$ – ионный ток, образующийся при ионизации молекулы MCl. Этот ток находится по интенсивности пика $I(MCl^+)$ с учетом соотношения интенсивностей линий $I(M^+)$ и $I(MCl^+)$ из масс-спектров MCl, приведенных в табл. 2. Описанная процедура будет корректной, во-первых, при отсутствии температурной зависимости масс-спектра индивидуального соединения, и, во-вторых, при незначительном вкладе димерных молекул в ионные токи $I(M^+)$ и $I(MCl^+)$. Среди галогенидов щелочных металлов, согласно данным [8], такая зависимость масс-спектра наблюдается только для соединений цезия, а вышеупомянутые вклады действительно невелики. Для применения описанного выше принципа расшифровки масс-спектров насыщенного пара над изучаемыми смесями предварительно были определены масс-спектры индивидуальных соединений. Эти данные сведены в табл. 2.

В связи с отсутствием заметных процессов ассоциации в насыщенном паре изучаемых смесей масс-спектры записывали при энергии ионизирующих электронов, равной 30 эВ, которая обеспечивала достаточную чувствительность масс-спектрометра. Парциальные давления компонентов насыщенного пара для смеси СКАС–$SrCl_2$ измеряли в интервале 1005–1229 K, а для смеси СКАС–$SrCl_2$–NaOH при температурах 1015–1215 K. В качестве эталона использовали серебро. Все параметры рассчитывали по соотношениям, приведенным выше. Сечения ионизации молекулярных форм определяли по аддитивной схеме из атомных сечений. Все данные, описывающие процесс сублимации этих систем сведены в табл. 3. Для расчета активности всех компонентов использовали давления пара над индивидуальными соединениями, полученные из банка данных "ИВТАНТЕРМО" [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 1 следует, что СКАС – относительно устойчивое к воздействию высоких температур соединение. Ввод карбоната стронция в СКАС не изменяет состава насыщенного пара. Фактически стронцию трудно сохранить карбонатную форму в системе, в которой имеется достаточное количество воды, и которая претерпевает последовательно стадии гомогенизации, пропаривания и, наконец, предварительного обезгаживания. Поэтому более правильно считать, что

давление насыщенного пара измерялось над системой, содержащей стронций в оксидной форме. Это подтверждается снижением более чем в 3 раза значений активности оксидов натрия и калия в конденсированной фазе (соответственно и таким же падением общего давления пара над системой). Появления оксида стронция в газовой фазе не отмечается.

Следует отметить еще одну особенность полученных результатов. По мере снижения летучести каждого из компонентов, обусловленного размещением его в среде труднолетучего компонента, закономерно растет тангенс угла наклона соответствующей полулогарифмической анаморфозы.

Ввод в СКАС стронция в хлоридной форме вызывает в нем ряд реакций анионного обмена практически со всеми его составляющими оксидами (исключая оксид алюминия). По сравнению с чисто оксидными системами, описанными выше, закономерно падают активности оксидов натрия и калия. Связано это с уменьшением их содержания в смеси. И хотя летучесть системы СКАС–$SrCl_2$ на порядок ниже, чем СКАС (или СКАС–SrO), тем не менее, в насыщенном паре регистрируется хлорид стронция. Активность его в СКАС значительно меньше единицы. Однако, с точки зрения технологического применения СКАС в качестве иммобилизирующей матрицы, появление эмиссионного потока хлорида стронция крайне нежелательно.

Пути его элиминирования очевидны уже из сопоставления процессов сублимации СКАС, СКАС–SrO и СКАС–$SrCl_2$. Дальнейшее падение активности хлорида стронция может быть достигнуто за счет увеличения содержания в смеси оксидов натрия или калия. Учитывая, что процесс формирования монолита включает стадию взаимодействия с водой, разумно использовать не оксиды, а гидроксиды щелочных металлов. Именно по этим соображениям в систему СКАС–$SrCl_2$ вводили еще и NaOH.

Как видно из данных табл. 3, для такой системы удалось еще на два порядка снизить активность хлорида стронция. И хотя летучесть смеси СКАС–$SrCl_2$–NaOH вновь возросла на порядок (до величины, характерной для систем СКАС и СКАС–SrO), но это уже за счет сублимации компонентов, не содержащих иммобилизируемого катиона.

Таким образом, нами показано, что спекание (плавление) СКАС с отходами, содержащими стронций в оксидной (или карбонатной) форме, не будет приводить к выделению через газовую фазу соединений стронция. Попытки внедрения в структуру СКАС хлорида стронция с последующей его высокотемпературной обработкой могут привести к нежелательному эмиссионному потоку $SrCl_2$. Однако, используя полученные в настоящей работе характеристики процесса сублимации смесей СКАС–$SrCl_2$ и СКАС–$SrCl_2$–NaOH, можно выбрать такие технологические условия изготовления матрицы-иммобилизатора (концентрация иммобилизируемого катиона, скорость нагрева образцов), при которых хлорид стронция будет иметь допустимую скорость сублимации.

Авторы благодарят Г.Б. Манелиса и М.В. Коробова за полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Червонный А.Д., Червонная Н.А.* // Тез. докл. XIV Росс. совещ. по экспериментальной минералогии. 2–4 октября 2001 г. Черноголовка, 2001. С. 311.
2. *Червонный А.Д., Червонная Н.А., Манелис Г.Б.* // Радиохимия. В печати.
3. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. С. 152.
4. *Червонный А.Д., Балуев А.В., Букун Н.Г.* // Теплофизика высоких температур. 1973. Т. 3. № 3. С. 644.
5. *Инграм М., Драуарт Дж.* Применение масс-спектрометрии в высокотемпературной химии // Исследования при высоких температурах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
6. *Mann J.B.* // Recent Developments in the Mass Spectroscopy / Proc. Intern. Conf. on Mass Spectroscopy, Kyoto, Tokyo, 1970. P. 814.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Банк данных "ИВТАНТЕРМО", 1996.
8. *Горохов Л.Н.* Развитие методов высокотемпературной масс-спектрометрии и термодинамические исследования соединений щелочных металлов: Автореферат дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1972.
9. *Ратьковский И.А., Новикова Л.Н., Орехова С.Е. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. С. 407.
10. *Hildenbrand D.L.* // Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1970. V. 4. P. 75.
11. *Червонный А.Д.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 5. С. 1144.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 376–378

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.49:536.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) И ЖЕЛЕЗА(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

© 2003 г. Ш. К. Амерханова, Д. С. Серикпаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан

Поступила в редакцию 27.12.2001 г

Показана возможность определения констант устойчивости для глутаминовой кислоты, норлейцина и триптофана по результатам исследования потенциометрическим методом комплексообразования ионов меди(II) и железа(II) с некоторыми аминокислотами при использовании халькогенидных электродов. Изучено влияние температуры и водно-органического растворителя на константы устойчивости аминокислотных комплексов с ионами меди(II) и железа(II).

Систематические работы по определению состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах проводились многими исследователями [1–2]. Для аналитической химии, прежде всего, важны электролитические равновесия в водных растворах при температуре ~ 20°С, но также необходимо знать, насколько сдвигаются такие равновесия при изменении температуры [3].

В [4] исследованы комплексы ионов La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Cd^{3+} с триполином, при этом отмечено, что термодинамические параметры ΔG, ΔH и ΔS реакции комплексообразования изменяются при повышении температуры. Данная работа является продолжением исследования термодинамики комплексообразования аминокислот с ионами *d*-металлов и влияния водно-органического растворителя на устойчивость комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реагенты: глицин, β-аланин, глутаминовую кислоту, триптофан и норлейцин марки "ч." без дополнительной очистки. Раствор соли железа ($FeCl_2$) готовили путем растворения точной навески порошка железа марки "о. с. ч." в небольшом количестве концентрированной HCl "х. ч.", с последующим разбавлением до нужного объема водой. Концентрацию полученного раствора дополнительно контролировали комплексонометрическим методом. При приготовлении растворов использовали бидистиллированную воду. Для создания нужной ионной силы использовали KCl марки "ч. д. а.", перекристаллизованный из воды. Для работы применяли диметилсульфоксид (ДМСО) марки "х. ч." дополнительно очищенный по методике [5].

При определении потенциометрическим методом констант устойчивости сложных реакций комплексообразования в электролитах высоких концентраций требуется очень большая селективность и стабильность рабочих электродов, лучше всего удовлетворяют этим требованиям халькогенидные электроды [6]. Константы устойчивости определяли потенциометрическим методом с помощью халькогенидных электродов (на основе искусственно-синтезированных поликристаллических мембран FeS_2 и Cu_2S). Ионную силу растворов аминокислот создавали фоновым электролитом (μ = const) 0.1 M KNO_3 перекристаллизованным по методике [7]. ЭДС измеряли на pH-метре – милливольтметре 121, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.

Константу равновесия ($\lg K$) определяли методом сдвига химического равновесия, путем измерения концентрации свободного иона металла [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведение стандартизации состояния компонентов в растворе по Льюису основывается на выражении

$$\lim_{m \to 0} \frac{a}{m} = 1, \qquad (1)$$

где a и m – активность и моляльная концентрация растворенного вещества соответственно. При этом условии за стандартное состояние компонентов в растворе принято гипотетическое идеальное состояние их при $m = 1$, в котором парциальные молярные энтальпия и теплоемкость раствора те же, что и в бесконечно разбавленном растворе [9]. В качестве стандартного состояния раствори-

телей принято состояние соответствующих чистых веществ при нормальных условиях.

Согласно уравнению

$$\Delta_r H_T = \Delta_r H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p dT, \quad (2)$$

с учетом условия

$$\Delta_r C_p^\circ = \text{const}, \quad (3)$$

проиллюстрированного в [10], при интегрировании в заданных пределах температур и условии (3) получаем

$$\ln K_T = \ln K_{298} - \frac{\Delta_r H_{298}}{R}\left(\frac{298 - T}{298T}\right) + \frac{\Delta_r C_p}{R}\left[\ln\frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1\right]. \quad (4)$$

С использованием (4) нами составлено по три системы уравнений для T, K: 303–313, 303–318, 313–318 для каждого процесса комплексообразования аминокислот с ионами металлов. Полученные из каждой системы значения ΔH_{298} усреднены.

С учетом того, что константа равновесия ($\ln K$) связана с величиной ΔG_T° известным соотношением:

$$\lg K = -\Delta G_T^\circ / 2.303RT \quad (5)$$

нами рассчитаны значения $\Delta_r H_T$, $\Delta_r G_T$, $\Delta_r S_T$ (табл. 1, 2).

Из данных, приведенных в табл. 1, 2 видно, что с увеличением температуры константы устойчивости аминокислотных комплексов с ионами меди(II) и железа(II) меняются различно, относительно полученных констант рассчитанные термодинамические характеристики меняются не одинаково. При этом значения ΔG_T° комплексов железа(II) с глицином и норлейцином с ростом температуры сдвигаются в положительную сторону, а изменения ΔH_T° и ΔS_T° сопровождаются экзоэффектами.

Влияние состава смешанного растворителя на устойчивость комплекса и изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования в основном определяется изменением сольватного состояния лиганда [11]. В зависимости от природы растворителя устанавливается новое химическое равновесие или в результате добавления растворителя, по крайней мере, снижается активность ионов, так как изменение диэлектрической проницаемости среды приводит к изменению коэффициентов активности ионов [12]. В смесях воды с сильнокоординирующими растворителями, такими как ДМСО, в изменении устойчивости аминных комплексов отражается действие двух

Таблица 1. Термодинамические характеристики комплексообразования аминокислот с ионами Fe(II) (FeS_2, твердая фаза)

T, K	$K_{уст}$	$\Delta_r H_T^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G_T^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_T^\circ$, Дж/(моль K)
		Глицин		
298	8.91×10^7	−263	45.35	−730.40
303	1.55×10^7	−257.19	41.71	−711.20
313	6.46×10^5	−245.57	34.82	−673.33
318	1.51×10^5	−239.76	31.53	−654.82
		Триптофан		
298	1.99×10^8	87.28	47.35	451.78
298	3.56×10^8	88.22	49.60	454.87
303	10.48×10^8	90.11	54.05	460.56
313	17.45×10^8	91.05	56.26	463.23
		Норлейцин		
298	29.72×10^7	−215.02	48.34	−559.35
303	7.11×10^7	−211.87	45.55	−548.92
313	5.02×10^6	−205.56	40.15	−528.45
318	1.51×10^6	−202.40	37.62	−518.18

Таблица 2. Термодинамические характеристики комплексообразования аминокислот с ионами Cu(II) (Cu_2S, твердая фаза)

T, K	$K_{уст} \times 10^{-8}$	$\Delta_r H_T^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_r G_T^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_T^\circ$, Дж/(моль K)
		Глицин		
298	1.74	50.97	47.01	328.80
303	2.45	50.34	48.66	326.70
313	4.57	49.08	51.89	322.60
318	6.17	48.45	53.51	320.60
		β-Аланин		
298	4.68	−24.91	49.46	82.40
303	3.98	−23.31	49.88	87.69
313	3.02	−20.11	50.81	98.10
318	2.69	−18.51	51.32	103.20

Таблица 3. Влияние состава водно-органического растворителя на константы устойчивости аминокислотных комплексов с ионами Fe^{2+} (FeS_2, твердая фаза)

ДМСО, %	$K_{уст}$	$-\Delta_r G_T^\circ$, кДж/моль
D,L-Аланин		
0	7.94×10^7	45.08
10	1.10×10^8	45.88
30	1.35×10^8	46.39
50	3.31×10^8	48.61
70	6.76×10^8	50.38
Глутаминовая кислота		
0	1.41×10^7	40.80
10	8.51×10^7	45.25
30	2.9×10^{10}	59.74
50	1.9×10^{11}	64.36
70	2.6×10^{12}	70.81

сольватационных вкладов противоположной направленности. Результаты влияния органического растворителя на изменение констант устойчивости аминокислотных комплексов и энергии Гиббса представлены в табл. 3.

Полученные данные позволяют судить о том, что, с одной стороны, ослабление сольватации лигандов способствует упрочнению их комплексов с ионами металлов, с другой, увеличение устойчивости сольватокомплексов центрального иона с ДМСО дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования, который частично компенсируется изменением сольватации комплексного иона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Россотти Ф., Россотти Х.* Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 522 с.
2. *Fournaise R., Petitfaux C.* // Talanta. 1987. V. 34. № 4. С. 385.
3. *Захаров А.В., Штырлин В.Г.* Быстрые реакции обмена лигандов. Исследование лабильных комплексов переходных металлов. Казань: Изд-во КГУ, 1985. 345 с.
4. *Zhong Shan, Li Ronghua* // East China Norm. Sci. 1999. № 4. С. 63.
5. *Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э.* Органикум. Т. 2. М.: Мир, 1992. 474 с.
6. *Власов Ю.Г., Щербакова В.И., Михайлова И.В.* // Журн. прикладн. химии. 1982. Т. LV. № 2. С. 303.
7. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
8. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 368 с.
9. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 265 с.
10. *Васильев В.П.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1146.
11. *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 9. С. 1421.
12. Химия и термодинамика растворов / Под. ред. А.Г. Морачевского Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. Вып. 2. 212 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 379–381

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2003 г. И. А. Ренский, А. А. Рудницкая, Ю. Я. Фиалков

Национальный технический университет Украины (Киевский политехнический институт)

E-mail: yufi@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2002 г.

По модифицированному уравнению Эйринга рассчитаны энергия активации Гиббса вязкого течения водных растворов иодидов щелочных металлов, а из ее температурной зависимости – энтальпия и энтропия этого процесса. Установлены кинетические компенсационные эффекты, относящиеся к вязкому течению несвязанной воды и к ион-гидратным комплексам. Проанализирован относительный вклад энтальпийной и энтропийной составляющих для этих компонентов раствора.

Влияние катионов щелочных металлов на различные характеристики вязкого течения водных растворов исследовалось в работах [1–3]. При этом основное внимание уделялось влиянию катионов на структуру воды и растворов, а также на коэффициенты уравнения Джонса–Дола. В данной работе термодинамические характеристики активации вязкого течения водных растворов иодидов щелочных металлов анализируются с позиций влияния на механизм вязкого течения катиона щелочного металла и его сольватного состояния.

Энергия Гиббса $\Delta G_\eta^{\neq}$ вязкого течения рассчитывалась по уравнению теории переходного состояния [4], преобразованному к виду

$$\Delta G_\eta^{\neq} = RT(\ln\eta + \ln V_M + 0.9186), \qquad (1)$$

где η – динамическая вязкость, мПа с; V_M – молярный объем, см^3/моль. Энтропия активации вязкого течения $\Delta S_\eta^{\neq}$ находилась дифференцированием по температуре аппроксимационных полиномов второй степени $\Delta G_\eta^{\neq} = f(T)$ (в интервале 283.15–363.15 K). Энтальпия активации вязкого течения рассчитывалась из соотношения $\Delta H_\eta^{\neq} = \Delta G_\eta^{\neq} + T\Delta S_\eta^{\neq}$. Исходные политермические данные по плотности и вязкости растворов брались из работ [5–8]. Точность расчета величин $\Delta H_\eta^{\neq}$ составляла 0.5%, $\Delta S_\eta^{\neq}$ – 2%.

При выводе уравнения (1) трансмиссионный коэффициент χ принят равным 1, однако, согласно [9, 10], он может иметь другие значения. Поэтому расчеты по уравнению (1), как и расчеты, в основе которых лежат значения $\chi \neq 1$, не позволяют обсуждать абсолютные значения $\Delta G_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\eta^{\neq}$, а также знак при $\Delta S_\eta^{\neq}$. Однако последовательность изменения указанных термодинамических характеристик и разности между значениями $\Delta G_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\eta^{\neq}$ для различных объектов не зависят от величины трансмиссионного коэффициента, вводимого в уравнение Эйринга. Это обстоятельство делает правомерным сопоставительный анализ термодинамических параметров, находимых из уравнения (1). Очевидно также, что знак и абсолютная величина энтальпии активации вязкого течения $\Delta H_\eta^{\neq}$ не зависят от величины трансмиссионного коэффициента.

Полученные зависимости величин $\Delta H_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\eta^{\neq}$ от состава (x – концентрация соли, мол. доли) в интервале 0.01–0.05 (для CsI в интервале 0.01–0.04) и температур в интервале 298.15–353.15 K представлены в таблице. Верхние пределы концентрации изменяются от 5.8 моль/л для LiI до 2.2 моль/л для CsI, т.е. растворы достаточно концентрированы. Количество молей воды m_{aq}, приходящееся на 1 моль соли, связано с x соотношением $m_{aq} = (1 - x)/x$, т.е. в рассматриваемом интервале концентраций количество молей воды, приходящееся на 1 моль соли, колеблется от 99 при x = = 0.01 до 19 при x = 0.05. Таким образом, в соответствии с числами гидратации ионов [11] ни в одном случае не достигается граница полной сольватации [2]. Отсюда следует, что в вязком течении принимают участие как гидратные комплексы Me^+ и I^-, так и несвязанная вода.

Повышение концентрации во всех случаях ведет к уменьшению величин $\Delta H_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\eta^{\neq}$. Влияние

Термодинамические характеристики активации вязкого течения водных растворов иодидов щелочных металлов

x, мол. доли	$\Delta H_\eta^{\neq}$, кДж/моль				$\Delta S_\eta^{\neq}$, Дж/(моль K)			
	LiI	NaI	KI	CsI	LiI	NaI	KI	CsI
	T = 298.15 K							
0	16.8				25.8			
0.01	16.3	16.0	15.3	15.0	23.5	22.9	20.9	20.1
0.02	16.0	15.2	14.5	13.6	22.4	20.1	18.3	15.5
0.03	15.8	14.6	13.9	12.2	21.3	17.9	16.2	11.1
0.04	15.5	14.2	13.3	11.4	20.0	16.1	14.4	8.2
0.05	15.3	14.0	12.9		18.8	15.1	12.8	
	T = 313.15 K							
0	15.1				20.0			
0.01	15.2	14.9	14.1	13.7	19.9	19.0	16.9	15.8
0.02	14.9	14.2	13.2	12.3	18.8	16.7	14.2	11.3
0.03	14.7	13.6	12.5	11.0	17.6	14.7	11.9	7.0
0.04	14.4	13.2	12.0	10.1	16.3	13.0	10.0	3.7
0.05	14.1	13.1	11.5		14.9	12.0	8.2	
	T = 333.15 K							
0	13.3				14.4			
0.01	13.6	13.3	12.4	11.9	15.1	14.0	11.6	10.1
0.02	13.4	12.7	11.5	10.5	13.9	12.0	8.7	5.6
0.03	13.1	12.3	10.7	9.2	12.6	10.4	6.2	1.6
0.04	12.8	12.0	10.1	8.1	11.2	9.0	4.0	–2.2
0.05	12.5	11.8	9.5		9.8	7.9	2.1	
	T = 353.15 K							
0	12.2				11.2			
0.01	12.0	11.5	10.6	9.9	10.3	8.9	6.3	4.4
0.02	11.7	11.1	9.6	8.5	9.0	7.4	3.2	–0.03
0.03	11.4	10.8	8.7	7.4	7.7	6.1	0.5	–3.8
0.04	11.1	10.6	8.0	6.1	6.2	4.9	–1.9	–8.2
0.05	10.8	10.4	7.4		4.7	3.8	–4.1	

концентрации на эти термодинамические характеристики активации вязкого течения усиливается в ряду LiI–CsI, что иллюстрируется закономерным изменением величин $d\Delta H_\eta^{\neq}/dx$ и $d\Delta S_\eta^{\neq}/dx$ при 298 K:

MeI	LiI	NaI	KI	CsI
$-d\Delta H_\eta^{\neq}/dx$	25	50	60	122
$-d\Delta S_\eta^{\neq}/dx$	118	196	201	401

Температура практически не влияет на величины $d\Delta H_\eta^{\neq}/dx$ и $d\Delta S_\eta^{\neq}/dx$. Монотонное и закономерное изменение указанных величин в ряду LiI–CsI показывает, что стабилизирующее (Li^+ и Na^+) либо дестабилизирующее (K^+ и Cs^+) влияние катионов щелочных металлов на структуру воды и растворов [1, 2] не обнаруживает сколько-нибудь непосредственной связи с термодинамическими характеристиками активации вязкого течения. Отсюда следует вывод, что в рассматриваемой области концентраций термодинамические характеристики активации вязкого течения определяются размером гидратных комплексов, участвующих в элементарном скачке. Как известно, числа гидратации и эффективные объемы гидратированных ионов уменьшаются от Li^+ к Cs^+ [11]. Именно с этим связано уменьшение величин $\Delta H_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\eta^{\neq}$ при переходе от LiI к CsI, а также с повышением температуры. Уменьшение $\Delta S_\eta^{\neq}$ при переходе от LiI к CsI естественно объясняется тем, что процесс активации вязкого течения сопровождается частичной или даже полной дегидратацией иона в стационарном вязком течении – факт, отмечавшийся при анализе термодинамических характеристик активации ионной миграции [12].

Уменьшение $\Delta H_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\eta^{\neq}$ с увеличением концентрации связано с уменьшением среднего числа гидратации вследствие десольватирующего влияния ион-ионного взаимодействия, усиливающегося с ростом концентрации.

Между величинами $\Delta H_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\eta^{\neq}$ обнаружено два четких кинетических компенсационных эффекта. Первый – в ряду LiI–CsI:

$$\Delta H_\eta^{\neq} = \text{const}_{\text{MeI}} + T_{\text{MeI}}^{\neq}\Delta S_\eta^{\neq} \qquad (2\text{а})$$

и второй – в концентрационных рядах (при постоянной температуре):

$$\Delta H_\eta^{\neq} = \text{const}_x + T_x^{\neq}\Delta S_\eta^{\neq} \qquad (2\text{б})$$

Изокинетическая температура $T_{\text{MeI}}^{\neq}$ для растворов всех концентраций и при всех температу-

рах практически одинакова и составляет ~350 K. Это позволяет отнести компенсационный эффект (2а) к несвязанной воде, он обусловлен преобладающим вкладом энтальпийного фактора в энергетику активации вязкого течения несвязанной воды.

Закономерности температурного изменения энтропии активации вязкого течения при $x = 0.01$:

Компонент	H_2O	LiI	NaI	KI	CsI
$-d\Delta S_\eta^{\neq}/dT$	0.282	0.240	0.254	0.265	0.285

также отражают увеличение относительного содержания свободной воды в данном ряду вследствие уменьшения средних чисел гидратации катионов и усиления гидрофобной гидратации в этом ряду.

Изокинетическая температура $T_x^{\neq}$ в (2б) не зависит от температуры, при которой исследуется вязкость раствора, и закономерно изменяется в ряду:

MeI	LiI	NaI	KI	CsI
$T_x^{\neq}$, K	215	250	300	310

Отсюда следует, что эффект (2б) связан с вязким течением ион-гидратных комплексов.

Понятие "изокинетическая температура" в литературе [9, 10, 12, 13] трактуется различно в зависимости от природы процесса, к которому оно относится. Но во всех случаях наличие компенсационного эффекта свидетельствует об общности механизма активации данного процесса в одной серии.

Рост изокинетической температуры $T_x^{\neq}$ в концентрационных рядах солей при переходе от LiI к CsI дает основание связать эту величину с состоянием воды в гидратных оболочках, которые уменьшаются в указанном ряду [11]. Действительно, чем ниже $T_x^{\neq}$, тем менее подвижны молекулы воды в сольватном окружении иона. Этот вывод подтверждается линейными зависимостями изокинетической температуры от предельной молярной электропроводности: $T_x^{\neq} = 2.382\lambda_{0.298} - 56.63$ ($r = 0.997$) и от величины коэффициента B уравнения Джонса–Дола: $T_x^{\neq} = -500B_{298} + 257.5$ ($r = 0.996$), а также закономерным увеличением скорости релаксации протонов в ряду LiI–CsI [2].

То обстоятельство, что в случае LiI и NaI значения $T_x^{\neq}$ ниже, чем температура эксперимента, указывает на преобладание энтропийного фактора в процессе активации вязкого течения. Близость значений $T_x^{\neq}$ и температуры эксперимента для KI и CsI указывает на соизмеримость вкладов энтропийного и энтальпийного факторов в термодинамику активации вязкого течения этих солей.

Более высокие значения $T_{MeI}^{\neq}$ по сравнению с $T_x^{\neq}$ согласуются с большей подвижностью несвязанной воды по сравнению с водой в ион-гидратных комплексах. Закономерное изменение $\Delta S_\eta^{\neq}$ с температурой, рассмотренное ранее, также отражает увеличение относительного вклада несвязанной воды в термодинамику активации вязкого течения этого ряда солей вследствие повышения вклада гидрофобной сольватации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 592 с.
2. *Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.* Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 327 с.
3. *Tamamushi R., Toshiaki I.* // J. Chem. Soc. Trans. 1984. V. 80. P. 2751.
4. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 594 с.
5. *Зайцев И.Д., Асеев Г.Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М.: Химия, 1988. 416 с.
6. Расширение и внедрение автоматизированной индификационно-поисковой системы расчета теплофизических свойств веществ. Т. 2. Деп. ВИНИТИ, Рег. № 81059147, 1984. 394 с.
7. *Максимова И.Н., Пак Ч.С. и др.* Физико-химические свойства растворов электролитов в широком диапазоне температур и концентраций. М., 1984. – Деп. в ВИНИТИ № 4113–84.
8. *Toshiaki I.* // Rept. Inas. Phys. and Chem. Res. 1980. V. 56. № 5–6. P. 103.
9. *Шахпаронов М.И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
10. *Шахпаронов М.И., Павленко А.Л.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2469.
11. *Marcus Y.* Ion Solvation. N. Y.: Wiley Milited. Chichester, 1985. 306 p.
12. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессов. Л.: Химия, 1990. 237 с.
13. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 2. 1148 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2003, том 77, № 2, с. 382–384

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.13

МЕХАНИЗМ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ПАССИВНОМ МЕТАЛЛЕ

© 2003 г. Ю. А. Попов*, С. А. Степных, М. А. Саломасова****

**Государственный научный центр Российской Федерации "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

***Российский университет дружбы народов, Москва*

Поступила в редакцию 09.04.2002 г.

Изложены модельные представления о процессе выделения кислорода на поверхности запассивированного металла. Рассмотрены области пассивности и транспассивного перехода. Установлена роль ионного переноса в решетке оксидного пассивирующего слоя и его полупроводниковых свойств в механизме выделения кислорода.

Количественная теория механизма выделения кислорода на запассивированном электроде во многом еще не разработана, несмотря на длительное время его изучения. Общее значение этой задачи очевидно уже из исследований [1–4], согласно которым, выделение кислорода даже в активной области происходит через промежуточную стадию образования поверхностного монослоя оксида с последующим разрывом в нем межчастичных связей.

Выделение кислорода в пассивной области обусловлено динамикой всех самосогласованных процессов в пассивирующем оксидном слое (ПС). Его рассмотрение служит также источником ценной информации о механизме транспассивного перехода, ибо в зависимости от природы металла и состава раствора выделение происходит либо ниже значения потенциала $\Phi_п$ транспассивности, либо выше его, т.е. в пассивной области $\varphi_a < \varphi < \Phi_п$ (рисунок).

Вначале учтем, что стабильное функционирование ПС обусловлено равновесным обменом ионами кислорода между решеткой слоя оксида адсорбированным гидроксилом [4]

$$OH^-(адс.) \rightleftharpoons O^{2-}(окс.) + H^+ \qquad (1)$$

или с адсорбированными молекулами воды [4]

$$H_2O(адс.) \rightleftharpoons O^{2-}(окс.) + 2H.^+ \qquad (2)$$

Потенциал $\varphi_р$ этого равновесия

$$\varphi_р = \frac{RT}{2F}\ln\left\{Q\frac{n_к}{n_м}\frac{H^+}{[H_2O]}\right\} = \frac{RT}{2F}\ln\left\{\bar{Q}\frac{n_к}{n_м}\frac{H^+}{[OH^-]}\right\}, \qquad (3)$$

$$n_к = [O^{2-}(окс.)], \quad n_м = [M^{z+}(окс.)]_s,$$

$n_к$ и $n_м$ – концентрации ионов кислорода O^{2-} и металла M^{z+}. Константы Q и $\bar{Q}$ равны отношениям предэкспонент в выражениях для скоростей обратной и прямой реакций (1) и (2). Индекс "s" означает принадлежность величины к поверхности ПС. Плотность $J_г$ стационарного тока ионов M^{z+} через границу металла с ПС равна [4, 5]

$$J_г = J_{го}\exp(\gamma E), \qquad (4)$$

где γ – постоянная Гюнтершульца $\gamma = \alpha_г(zlF/RT)$, предэкспонента $J_{го}$ зависит от температуры и других параметров. Одновременно плотность тока $J_г$ в стационарном режиме равна плотности тока J перехода ионов M^{z+} в электролит

$$J = K\exp(\alpha z F\varphi_р/RT). \qquad (5)$$

Равенство токов (4) и (5), т.е.

$$J_г = J$$

определяет толщину $\Delta(\varphi)$ стационарного ПС

$$\Delta(\varphi) = \gamma\frac{\varphi - \varphi_р}{\ln(J/J_{го})}. \qquad (6)$$

Потенциал $\Phi_п$ транспассивного перехода

$$\Phi_п = \varphi_р + (\Delta_п/\gamma)\ln(J/J_{го}),$$
$$\Delta_п = \frac{1}{\alpha}\kappa^2, \qquad (7)$$

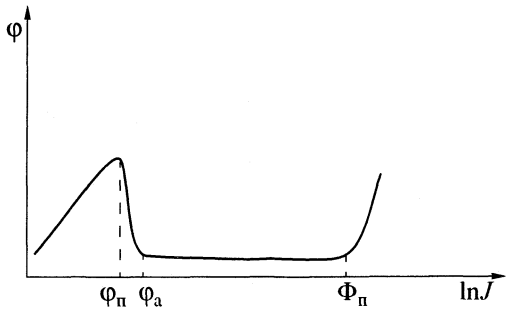


Рисунок.

где $\Delta_п$ и $\kappa = (n_{МВ}/n_{МО})_{max}$ – максимальная толщина и дефектность ПС (т.е. максимально допустимая концентрация $n_{МВ}$ вакансий на внешней границе металлической подрешетки ПС, $n_{МО}$ – полное число узлов в ней. Согласно [6], $\kappa \sim 0.2$. С помощью приведенных результатов можно показать [7], что с увеличением анодного потенциала φ в области $\varphi > \Phi_п$ толщина $\Delta(\varphi)$ пассивирующего слоя и межфазный потенциал $\varphi_м(\varphi)$ изменяются противоположно. Физическая картина при этом определяется тем, что величина $\Delta(\varphi)$ экспоненциально уменьшается, потенциал $\varphi_м(\varphi)$ возрастает, дефектность решетки ПС достигает при потенциале $\varphi = \Phi_п$ максимально допустимой величины κ и ток J анодного растворения стремительно увеличивается. Значение толщины $\Delta(\varphi)$ пассивирующего слоя уже не может согласовываться с межфазным потенциалом $\varphi_м(\varphi)$. Поэтому кислородные равновесия Феттера (1), (2) и, следовательно, (5) нарушаются в направлении образования излишка ионов кислорода в реакции (1). В итоге происходят транспассивный переход и выделение кислорода.

Таково следствие достижения потенциалом φ значения $\Phi_п$. Если бы при $\varphi > \Phi_п$ толщина $\Delta(\varphi)$ пассивирующего слоя по-прежнему возрастала, то в своей новой наружной части он оказался сверхдефектным, поскольку при этом должно быть $(n_{МВ}/n_{МО}) > \kappa_п$. Поэтому увеличение $\delta(\varphi)$ прекращается, и избыточный кислород выделяется по реакциям

$$OH^-(адс.) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H^+ + e^-,$$

$$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-.$$

Рассмотрим далее механизм выделения кислорода в пределах пассивной области, т.е. при анодном потенциале $\varphi < \Phi_п$. Здесь по-прежнему происходят процессы (1), (2) кислородного обмена между электролитом и ПС. Однако при этом вследствие выделения кислорода межфазный потенциал $\varphi_м$ на границе с электролитом уже отличен от своего равновесного значения $\varphi_р$ (см. (3)) и зависит от φ, т.е. $\varphi_м = \varphi_м(\varphi)$. Соответственно изменяется (по сравнению с (5)) и плотность тока растворения запассивированного металла, равная теперь величине $J_м(\varphi)$:

$$J_м(\varphi) = K_м \exp(\alpha_м z F \varphi_м(\varphi)/RT),$$

$$\varphi_м \neq \varphi_р.$$

Но неравновесная теперь реакция (1) по-прежнему начинается с адсорбции гидроксила

$$OH^-(р\text{-}р) \longrightarrow OH^-(адс.). \qquad (8)$$

На ее следующей стадии сильное электрическое поле $E \sim 10^7$ в/см разрывает межчастичные связи и выталкивает протон из плоскости адсорбции, в которой остается лишь адсорбированный ион кислорода O^{2-}(адс.).

Его дальнейшее поведение определяется расположением на поверхности ПС, а также полупроводниковыми свойствами самого ПС. Ион O^{2-} (адс.) может встроиться в соседний вакантный узел кислородной подрешетки ПС при его наличии, и в согласии с (1) превратиться в обычный структурный ион O^{2-} (окс.) по схеме O^{2-}(адс.) $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ O^{2-}(окс.). Но далее существенны полупроводниковые свойства оксида. В случае пассивирующего оксида с дырочной проводимостью (Cr_2O_3, CoO, NiO, Cu_2O и др.) ион O^{2-}(адс.) оказавшись ближайшим соседом катиона M^{z+1}(окс.) большей зарядности, т.е. эффективной "дыркой" $\oplus$, может участвовать в другой реакции. "Дырка" $\oplus$ имеет вакантное место для электрона и обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с основным ионом M^{z+}(окс.). Соответственно с определенной скоростью выделяется кислород по суммарной реакции

$$\begin{gathered} OH^-(адс.) + 2\oplus \longrightarrow O(адс.) + H^+ + 2M^{z+}(окс.), \\ 2O(адс.) \longrightarrow O_2(адс.). \end{gathered} \qquad (9)$$

Если же в равновесном состоянии оксид является n-полупроводником (Al_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Fe_2O_3, и др.), то в верхней части пассивной области полупроводниковых "дырок" нет, и выделения кислорода не должно происходить. Однако согласно предыдущему, с ростом потенциала в наружной части ПС накапливаются неравновесные катионные вакансии. Поэтому при некотором значении $\varphi = \varphi_к$ начинается эффективная генерация "дырок", и соответственно выделяется кислород.

Потенциал $\varphi_к$ определяется условием $zn^0_{МВ} - zn^0_{КВ} = zn_{МВ}(\varphi_к)$, где $n^0_{МВ}$ и $n^0_{КВ}$ – равновесные концентрации металлических и кислородных вакансий; $n_{МВ}(\varphi_к)$ – концентрация неравновесных вакансий, зависящая от потенциала.

Таким образом, стационарная адсорбция (8) гидроксила в пассивной области затрачивается на стабилизацию пассивирующего слоя, ионный обмен (1) и выделение кислорода (9). При достаточно малой скорости выделения (по сравнению с током растворения $J_м(\varphi)$) основная часть адсорбированных ионов OH^- участвует в реакции (1), и межфазный потенциал $\varphi_м(\varphi)$ незначительно отличается от своего равновесного значения $\varphi_р$. Можно показать, что $\varphi_м(\varphi) = \varphi_р + \beta q^2(\varphi)\exp(2\alpha_к F\varphi_р/RT)$, где константа β равна отношению предэкспонент в выражениях для скорости прямой и обратной реакций (1); $\alpha_к$ – коэффициент переноса ионов кислорода в (1). Концентрация $q(\varphi)$ полупроводниковых дырок $\oplus$

$$q(\varphi) \sim n_{МО} d\Delta(\varphi) J_м(\varphi),$$

причем константа d зависит от коэффициентов переноса вакансий, зарядности ионов z и других параметров.

Таким образом, рассмотрены принципиальные вопросы выделения кислорода на металле в области пассивности и транспассивного перехода. Скорость выделения определяется степенью нестехиометричности пассивирующего оксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розенталь К.И., Веселовский В.И.* // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111. С. 637.
2. *Stackelberg M.* Polarographishe Arbeitsmethodlu. B., 1950. S. 172.
3. *Фрумкин А.Н.* Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 402.
4. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
5. *Güntherschulze A., Betz H.* // Z. Phys. 1934. B. 91. S. 70; B. 92. S. 367.
6. *Llano M. de, Ramirezs* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 42142.
7. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.

Сдано в набор 23.08.2002 г. Подписано к печати 17.12.2002 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.9 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 365 экз. Зак. 6948

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

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6