ISSN 0044-4537

Том 78, Номер 1

Январь 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru

“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 1 2004 Январь

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, 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, 2004 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 1, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамика комплексообразования цинк(II)тетрафенилпорфирина с аминами
Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева 5

Термодинамическая стабильность оксидов сурьмы
Н. А. Асрян, А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан 9

Термодинамические свойства тетрааллилсилана в области от $T \longrightarrow 0$ до 335 K
Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, О. В. Степанова, А. М. Музафаров, Е. А. Татаринова 16

Термодинамические функции Cr_2B в интервале 5–300 K
Н. Н. Сирота, В. А. Винокуров, Д. В. Зинаков, А. В. Матовников, В. В. Новиков, Ю. Е. Синий 23

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сорбция H_2SeO_3 из водных растворов твердыми адсорбентами
Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева 27

Фазовые равновесия в системах ацетилацетон–вода–спирт (метанол, этанол, изопропанол) при комнатной температуре
В. Б. Делчев 34

Избыточные мольные объемы смесей эпихлоргидрин–толуол(ксилол) при 298.15–338.15 K
У. С. Вурал, В. Мурадоглу, Х. Юрук 38

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Расчет моментов плотности распределения межъядерных расстояний многоатомных молекул
Б. К. Новосадов, И. В. Кочиков, Ю. И. Тарасов 44

Наноструктурированные углеродные пленки, полученные плазмохимическим осаждением из газовой фазы
А. М. Абызов, Д. А. Антоненков, Е. П. Смирнов 49

Структурная релаксация в механизме σ,π-сопряжения. Аллильные соединения элементов IV группы
А. Н. Исаев 56

Комплексообразование молекулярного кислорода со стабильными нитроксильными радикалами при низких температурах
А. Х. Воробьев, Д. А. Чернова, В. С. Гурман 63

Природа бифуркаций во вращательной динамике трехатомных молекул H_2X
С. В. Петров, А. П. Пыщев 69

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Хемосорбция ионов *d*-элементов желатин-иммобилизованным $Zn_2[Fe(CN)_6]$
О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева 75

Диаграммы состояний систем сшитый органический ионогенный полимер–вода
Е. А. Крылов, И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, А. В. Макаров, Л. А. Фаминская 79

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние мицеллообразующего реагента "Бридж-35" на удерживание сорбатов в высокоэффективной жидкостной хроматографии
М. Д. Рухадзе, М. Г. Кутхашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Т. Г. Сараджишвили 87

Хроматографическое поведение некоторых производных азотистых гетероциклов
Н. В. Соловова, С. В. Курбатова, З. П. Белоусова 91

Влияние строения амидов и гидразидов цинхониновых кислот на их удерживание в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ
А. В. Воронков, Е. Н. Семенистая, С. В. Курбатова, О. Г. Ларионов, М. Н. Земцова 96

Метод оценки эффективности хроматографических колонок в ВЭЖХ
В. И. Дейнека 101

Идеализированная модель неравновесной хроматографии
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов, В. Н. Бойцов 105

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние УФ-облучения и термообработки на деструкцию пленок Ленгмюра–Блоджетт стеаратов металлов
И. А. Чернова-Хараева, Т. В. Букреева, В. В. Арсланов 108

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Особенности взаимодействия лейцина с жидким сульфокатионитом
В. С. Солдатов, В. Н. Гринько, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова 114

Адсорбция гематина на твердых носителях
О. М. Полторак, М. Н. Веселова, Е. С. Чухрай 119

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Принципы приема и переработки информации молекулярными системами
Л. А. Грибов 123

Физико-химические свойства многослойных N-содержащих углеродных нанотрубок
С. Я. Бричка, Г. П. Приходько, А. В. Бричка, М. И. Терец, В. А. Покровский, Г. И. Довбешко, О. П. Репницкая 133

Дегидрополимеризация монолигнолов и самоорганизованная критичность
А. П. Карманов, К. Г. Боголицын, Ю. Б. Монаков, В. В. Лунин 139

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпии сольватации циклических эфиров в тетрахлорметане
В. П. Баранников, С. С. Гусейнов, А. И. Вьюгин 144

Метод определения равновесного содержания гидратационной воды в органических катионитах и их обменной емкости по отдельным ионогенным группам
Е. А. Крылов, Н. В. Карякин, А. В. Макаров 147

Особенности процессов агрегации и дезагрегации фталоцианина $AlPcS_4$
В. С. Цыганков, Л. К. Охотникова, А. О. Кучеренко, С. А. Сементин 150

Авторский указатель тома 77, 2003 г. 152

Содержание к тому 77 за 2003 г. 162

Contents

Vol. 78, No. 1, 2004

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Thermodynamic Parameters of Complex Formation between Zinc(II)tetraphenylporphyrin and Amines
N. Sh. Lebedeva, A. I. V'yugin, and N. A. Pavlycheva 5

Thermodynamic Stability of Antimony Oxides
N. A. Asryan, A. S. Alikhanyan, and G. D. Nipan 9

The Thermodynamic Properties of Tetraallylsilane from $T \longrightarrow 0$ to 335 K
N. N. Smirnova, B. V. Lebedev, O. V. Stepanova, A. M. Muzafarov, and E. A. Tatarinova 16

The Thermodynamic Functions of Cr_2B in the Temperature Range 5–300 K
N. N. Sirota, V. A. Vinokurov, D. V. Zinakov, A. V. Matovnikov, V. V. Novikov, and Yu. E. Sinii 23

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Sorption of H_2SeO_3 from Aqueous Solutions on Solid Adsorbents
L. T. Vlaev and S. D. Genieva 27

Phase Equilibria in the Three-Component Systems Acetylacetone–Water–Methanol/Ethanol/*i*-Propanol at Room Temperature
V. B. Delchev 34

Excess Volumetric Properties of Mixtures (Epichlorohydrine + Toluene and Epichlorohydrine + Xylene) at 298.15, 308.15, 323.15, and 338.15 K
U. S. Vural, V. Muradoglu, and H. Yuruk 38

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Calculation of Distribution Density Moments for Internuclear Distances in Polyatomic Molecules
B. K. Novosadov, I. V. Kochikov, and Yu. I. Tarasov 44

Nanostructured Carbon Films Obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
A. M. Abyzov, D. A. Antonenkov, and E. P. Smirnov 49

Structural Relaxation in the σ,π Conjugation Mechanism: Allyl Compounds of Group IV Elements
A. N. Isaev 56

Complex Formation between Molecular Oxygen and Stable Nitroxyl Radicals at Low Temperatures
A. Kh. Vorob'ev, D. A. Chernova, and V. S. Gurman 63

The Nature of Bifurcations in the Rotational Dynamics of H_2X Triatomic Molecules
S. V. Petrov and A. P. Pyshchev 69

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Chemisorption of *d*-Element Ions by Gelatin-Immobilized $Zn_2[Fe(CN)_6]$
O. V. Mikhailov and T. B. Tatarintseva 75

State Diagrams of the Water–Crosslinked Organic Ionogenic Polymer System
E. A. Krylov, I. B. Rabinovich, N. V. Karyakin, A. V. Makarov, and L. A. Faminskaya 79

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of Brij 35 Micelle-Forming Reagent on the Retention of Sorbates in High-Performance Liquid Chromatography
M. D. Rukhadze, M. G. Kutkhashvili, Sh. I. Sidamonidze, and T. G. Saradzhishvili 87

Chromatographic Behavior of Some Derivatives of Nitrogen-Containing Heterocycles
N. V. Solovova, S. V. Kurbatova, and Z. P. Belousova 91

Effect of the Structure of Amides and Hydrazides of Cinchoninic Acids on Their Retention under Conditions of Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography
A. V. Voronkov, E. N. Semenistaya, S. V. Kurbatova, O. G. Larionov, and M. N. Zemtsova 96

A Method for Evaluating the Efficiency of Chromatographic Columns in HPLC
V. I. Deineka 101

An Idealized Model of Nonequilibrium Chromatography
V. P. Chizhkov, N. V. Sterkhov, and V. N. Boitsov 105

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Effects of UV Irradiation and Thermal Treatment on the Destruction of Langmuir–Blodgett Films Prepared from Metal Stearates
I. A. Chernova-Kharaeva, T. V. Bukreeva, and V. V. Arslanov 108

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Specific Features of Interaction of Leucine with Liquid Sulfocationite
V. S. Soldatov, V. N. Grin'ko, Z. I. Kuvaeva, V. A. Bychkova, and L. A. Vodop'yanova 114

Adsorption of Hematin on Solid Carriers
O. M. Poltorak, M. N. Veselova, and E. S. Chukhtai 119

OTHER PROBLEMS OF PHYSISCAL CHEMISTRY

Principles and Methods of Processing of Information by Molecular Systems
L. A. Gribov 123

Physicochemical Properties of Multilayer N-Containing Carbon Nanotubes
S. Ya. Brichka, G. P. Prikhod'ko, A. V. Brichka, M. I. Terets, V. A. Pokrovskii, G. I. Dovbeshenko, and O. P. Repnitskaya 133

Dehydropolymerization of Monolignols and Self-Organized Criticality
A. P. Karmanov, K. G. Bogolitsyn, Yu. B. Monakov, and V. V. Lunin 139

SHORT COMMUNICATIONS

Enthalpies of Solvation of Cyclic Ethers in Tetrachloromethane
V. P. Barannikov, S. S. Guseinov, and A. I. V'yugin 144

A Method for Determining the Equilibrium Content of Hydration Water in Organic Cationites and the Partial Exchange Capacities of Their Different Ionogenic Groups
E. A. Krylov, N. V. Karyakin, and A. V. Makarov 147

Aggregation and Deaggregation of the Phthalocyanine $AlPcS_4$
V. S. Tsygankov, L. K. Okhotnikova, A. O. Kucherenko, and S. A. Sementin 150

Author Index to Volume 77, 2003 152

Contents to Volume 77, 2003 162

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 5–8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.572.5:547.979.733

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЦИНК(II)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА С АМИНАМИ

© 2004 г. Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, Н. А. Павлычева

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail:nsl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.

Методом калориметрического титрования получены термодинамические характеристики (K_c, $\Delta H°$, $\Delta S°$) процессов взаимодействия цинк(II)тетра-фенилпорфирина с алифатическими и ароматическими аминами. Проанализировано влияние сольватационных взаимодействий и природы электронодонорного лиганда на термодинамическую устойчивость образующихся комплексов.

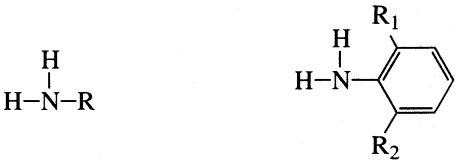
Донорно-акцепторные взаимодействия металлопорфиринов с азотсодержащими лигандами лежат в основе большинства жизненно важных биологических процессов. Поэтому всестороннее изучение модельных систем металлопорфирин (MP) – электронодонорный лиганд (L) – растворитель представляется актуальным. Исследование процессов молекулярного комплексообразования с участием металлопорфиринов сопряжено с рядом трудностей. Большинство экспериментальных методов недостаточно чувствительны к сольватным структурам при достижимых концентрациях порфиринов в растворе (10^{-8}–10^{-4} моль/л). Работы, посвященные изучению процессов молекулярного комплексообразования с участием порфиринов и металлопорфиринов, выполненные с помощью методов ЯМР и ПМР, единичны, а имеющиеся результаты зачастую не согласуются между собой [1].

В данной работе предложено исследовать термодинамику образования донорно-акцепторных комплексов цинк(II)тетрафенилпорфирина (ZnTPhP) с алифатическими линейными, циклическими и ароматическими аминами методом калориметрии титрования, что позволило получить полный набор термодинамических характеристик изучаемых процессов (K_c, $\Delta H°$, $\Delta S°$) и определить состав образующихся комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ZnTPhP синтезировали по известным методикам [2] и подвергали хроматографической очистке на оксиде алюминия IV степени активности по Брокману (элюент – C_6H_6), выкристаллизовывали гексаном и сушили в вакууме при 343–353 K до постоянной массы с целью удаления молекул растворителя. Чистоту ZnTPhP контролировали по электронным спектрам поглощения, показавшим хорошее соответствие с данными [2].

Молекулярные лиганды: бутиламин (1), гексаметилендиамин (2), бензиламин (3), анилин (4), диэтиланилин (5), *о*-анизидин (6), диэтиламин (7), дипропиламин (8), пиперидин (9), морфолин (10), 3-диметиламинопропионитрил (11), трибутиламин (12), трибензиламин (13)



1: R = CH_2–CH_2–CH_2–CH_3

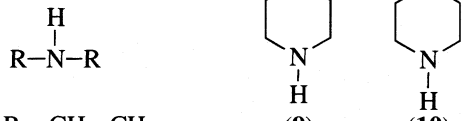
2: R = $(CH_2)_6$–NH_2

3: R = CH_2–C_6H_5

4: R_1 = R_2 = H

5: R_1 = R_2 = CH_2–CH_3

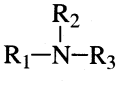
6: R_1 = H; R_2 = OCH_3



7: R = CH_2–CH_3

8: R = CH_2–CH_2–CH_3

(**9**) (**10**)



11: R_1 = R_2 = CH_3; R_3 = $(CH_2)_2$–CN

12: R_1 = R_2 = R_3 = CH_2–CH_2–CH_2–CH_3

13: R_1 = R_2 = R_3 = C_6H_5

Амины очищали непосредственно перед приготовлением исследуемых растворов по традиционным методикам [3]. Гексаметилендиамин очищали двойной перекристаллизацией (гексан : метанол-3 : : 2 (об. %)), перекристаллизованное вещество сублимировали в вакууме. Навеску сублимата анализировали термогравиметрически (дериватограф 1000 D, MOM Венгрия), содержание основного вещества не менее 99.98%.

Растворители: C_6H_6, CCl_4 марки "ос.ч." осушали молекулярными ситами 4 Å с последующей пе-

Термодинамические характеристики процессов координации аминов цинк(II)тетрафенилпорфирином

№	Лиганд	C_6H_6			CCl_4		
		$-\Delta H°$	K_c	$\Delta S°$	$-\Delta H°$	K_c	$\Delta S°$
1	Бутиламин	57.21 ± 0.40	1804 ± 101	−130 ± 3	48.37 ± 0.30	4568 ± 200	−92 ± 8
		29.42 ± 0.60	536 ± 16	−46 ± 2	15.16 ± 0.10	1037 ± 111	7 ± 1
2	Гексаметилендиамин	25.64 ± 0.40	13320 ± 133	−7 ± 1	19.01 ± 0.60	12945000 ± 1260	72 ± 15
3	Бензиламин	0.21 ± 0.02	496 ± 14	51 ± 4	0.10 ± 0.01	1827 ± 120	62 ± 12
4	Анилин	7.90 ± 0.06	473 ± 9	25 ± 4	27.25 ± 0.02	762 ± 22	−36 ± 5
		1.57 ± 0.03	240 ± 10	40 ± 6	25.05 ± 0.02	145 ± 13	−43 ± 8
5	Диэтиланилин	0.23 ± 0.03	667 ± 18	53 ± 15	0.08 ± 0.03	682 ± 20	54 ± 12
6	*o*-Анизидин	8.16 ± 0.01	605 ± 17	26 ± 5	21.32 ± 0.28	631 ± 33	−18 ± 13
		2.67 ± 0.01	156 ± 9	33 ± 6	13.23 ± 0.25	207 ± 11	0
7	Диэтиламин	44.52 ± 0.30	570 ± 25	−97 ± 8	16.97 ± 0.40	3148 ± 218	10 ± 1
		10.84 ± 0.26	411 ± 15	14 ± 3	15.08 ± 0.20	187 ± 10	−7 ± 2
8	Дипропиламин	36.89 ± 0.63	1111 ± 114	−65 ± 6	11.13 ± 0.31	3977 ± 152	32 ± 2
		7.09 ± 0.52	875 ± 69	33 ± 4	1.25 ± 0.05	325 ± 64	44 ± 6
9	Пиперидин	23.27 ± 0.62	1332 ± 28	−18 ± 4	21.17 ± 0.84	4060 ± 350	−2 ± 5
		12.27 ± 0.31	1283 ± 14	18 ± 3	3.46 ± 0.45	800 ± 142	44 ± 7
10	Морфолин	30.63 ± 0.81	45070 ± 602	−14 ± 6	23.79 ± 0.54	65034 ± 489	12 ± 11
11	3-Диметиламинонитрил	21.07 ± 0.60	584 ± 25	−18 ± 4	44.30 ± 0.63	1332 ± 114	−89 ± 7
		6.77 ± 0.74	439 ± 16	28 ± 15	3.59 ± 0.23	283 ± 12	35 ± 5
12	Трибутиламин	3.93 ± 0.62	139 ± 12	28 ± 9	2.71 ± 0.85	199 ± 41	35 ± 14
13	Трибензиламин	5.61 ± 0.09	27 ± 13	22 ± 10	2.39 ± 0.87	69 ± 5	27 ± 12

Примечание. В CCl_4 состав комплекса для гексаметилендиамина 2ZnTPhP · L; $\Delta H°$ в кДж/моль, $\Delta S°$ – Дж/(мольK).

регонкой. Чистоту растворителей определяли хроматографически (99.98%).

Исследования проводили на автоматическом дифференциальном калориметре титрования [4] при 298.15 K. В ячейку помещали раствор титранда ZnTPhP в C_6H_6 или CCl_4, который готовили весовым методом, концентрацию ZnTPhP в различных опытах варьировали от 10^{-6} до 10^{-3} моль/кг. В дозатор помещали раствор титранта: L в C_6H_6 или CCl_4 (0.2–0.5 моль/кг). Для пересчета моляльных концентраций в молярные пикнометрически измеряли плотности соответствующих растворов при 298.15 K. Подробное описание процедуры обработки экспериментальных данных и расчета термодинамических характеристик приведено в [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие первичных аминов с ZnTPhP в случае L1, L4 и L6 приводит к образованию комплекса состава 1 : 2 (таблица). Наличие в составе молекулярного лиганда бензольного кольца приводит к менее экзотермичному протеканию процесса координации лиганда на ZnTPhP и уменьшению термодинамической устойчивости соответствующих комплексов. Очевидно, данный факт объясняется понижением основности ароматических аминов по сравнению с алкиламинами, так как введение бензольного кольца в лиганд ведет к резонансной стабилизации, обусловленной взаимодействием неподеленной пары атомов азота с π-орбиталями ароматического кольца.

Однако снижение основности по этой причине не может быть достаточным для объяснения наблюдаемого уменьшения K_c. Особенно это заметно при сравнении результатов для систем, содержащих ароматический амин, с аналогичными характеристиками, полученными нами ранее для процесса координации ZnTPhP пиридином ($\Delta H°$ = = −33.38 кДж/моль, K_c = 3763) [6]. Включение атома азота в цикл в случае пиридина приводит к более сильному сопряжению его неподеленной электронной пары с π-электронами бензольного ядра по сравнению с L3, L4 и, как следствие, к понижению электронодонорной способности. Вероятно, причина менее экзотермичного протекания процесса и столь значительного уменьшения K_c комплексов ZnTPhP с L3, L4, L5 и L6 обусловлена стерическими факторами и/или специфической сольватацией данных молекулярных лигандов бензолом.

Для уточнения данного предположения было проведено дополнительное калориметрическое исследование, показавшее, что из всех указанных выше лигандов достаточно устойчивые комплексы с бензолом образуют L4 (K_c = 311) и L6 (K_c = = 489). Действительно, замена растворителя C_6H_6 на CCl_4 приводит к образованию комплексов ZnTPhP состава 1 : 2 с L4 и с L6, в то время как замена C_6H_6 на CCl_4 для систем, содержащих L3 и L5, не привела к существенным изменениям термодинамики изучаемого процесса (таблица). Очевидно, что для данных систем большее значение имеют стерические препятствия, оказываемые объемными заместителями молекулярного лиганда.

Результаты исследований систем в CCl_4, содержащих L4 и L5, позволяют оценить влияние электронных эффектов OCH_3-группы, находящейся в *орто*-положении бензольного кольца, на электронное состояние второго заместителя (NH_2). Традиционно влияние заместителей на реакционную способность соединений оценивают на основании соотношения линейности энергий Гиббса, частным случаем которого является уравнение Гаммета [7]. Это уравнение достаточно хорошо работает для *пара*- и *мета*-заместителей.

В случае *орто*-замещенных соединений подобные корреляции не соблюдаются [7, 8] и теоретически предсказать суммарный эффект OCH_3-группы и ее влияние на электронное состояние второго заместителя практически не представляется возможным. Например, CH_3O-группа является проводникам + C- и –I-эффектов и вызываемая ею поляризация альтернирована по знаку, т.е. углеродный атом в положении 2 будет иметь отрицательный заряд, что в свою очередь уменьшает донорную способность азота в составе L6.

Однако при учете влияния эффектов заместителей в ароматических соединениях необходимо учитывать и эффект поля, создаваемого заместителем, содержащим гетероатом, а также возможность образования внутримолекулярной водородной связи O ... H, чему способствует близкое расположение OCH_3- и NH_2-групп. Понижение устойчивости комплекса ZnTPhP · *n*L и энергетической составляющей взаимодействия ZnTPhP–L при замене L4 на L6 свидетельствует об *F*-эффекте CH_3O-заместителя, приводящем к понижению донорной способности атома азота.

Весьма интересны результаты, полученные для процесса взаимодействия ZnTPhP с L2. Гексаметилендиамин – типичный представитель аликилдиаминов, имеющих два центра льюисовской основности, что предполагает возможность образования комплексов с ZnTPhP различного состава (2 : 1, 1 : 1, 1 : 2). Было установлено, что в бензоле термодинамически выгодно образование комплекса 1 : 1. Это подтверждается проведенными расчетами и точкой перегиба на кривой титрования, приходящейся на состав 1 : 1. Причем из всех изученных комплексов ZnTPhP с первичными аминами ZnTPhP · L2 характеризуется наибольшей термодинамической устойчивостью.

Данный факт свидетельствует о наличии дополнительных аттрактивных взаимодействий, которые, как было показано авторами [9] при исследовании аналогичных порфиринсодержащих систем, незначительно влияют на $\Delta H°$ процесса комплексообразования, но приводят к существенному увеличению K_c. ZnTPhP специфически взаимодействует с алифатическими и циклическими вторичными аминами, причем во всех случаях за исключением L10 образуются комплексы состава 1 : 2 (таблица).

Увеличение длины углеводородной цепи при переходе от L7 к L8 способствует образованию более термодинамически устойчивых комплексов. Известно, что L7 и L8 специфически не сольватируются бензолом, поэтому основным определяющим наблюдаемое увеличение K_c (в ~2 раза) при замене L7 на L8 является изменение донорной способности координируемого лиганда. Таким образом, основность дипропиламина больше, чем диэтиламина. Данный вывод согласуется с результатами оценки основности аминов в газовой фазе по величине сродства основания к протону [10].

Координационная способность ZnTPhP по отношению к третичным аминам ниже, чем к первичным и вторичным аминам. Значение K_c комплексов ZnTPhP · *n*L уменьшается в следующем ряду лигандов: L11 > L12 > L13. В том же ряду увеличивается размер (объем) заместителей у атома азота. При координации указанных лигандов возрастает напряжение вследствие сжатия заместителей [8], которое должно быть наибольшим при переходе от вторичных к третичным аминам. Возникающее напряжение дестабилизирует основание, и, следовательно, основность амина понижается. Таким образом, увеличение основности лиганда за счет индуктивных эффектов алкильных и арильных групп компенсируется стерическими препятствиями, что и приводит к наблюдаемым значениям K_c.

Отметим, что в случае систем, содержащих анилин и *о*-анизидин, характерный для донорно-акцепторных комплексов компенсационный эффект, т.е. уменьшение экзотермичности процесса, сопровождающееся увеличением константы равновесия, появляющийся при замене растворителя, не реализуется. Очевидно, это обусловлено специфическими сольватационными взаимодействиями анилина и *о*-анизидина с C_6H_6. В целом, процесс координации аминов протекает более экзотермично в C_6H_6 по сравнению с CCl_4. Аналогичные закономерности влияния растворителя были установлены ранее при исследовании коор-

динации пиридина цинк(II)порфиринами протогруппы [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-40131-И) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Izaat R.M., Bradshaw S.S., Pawlak K.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 6. P. 1261.
2. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
3. *Вайсбергер А.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 447 с.
4. *Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1140.
5. *Лебедева Н.Ш., Михайловский К.В., Вьюгин А.И.* // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 795.
6. *Zilenkiewicz W., Lebedeva N.Sh., Antina E.V. et al.* // J. Sol. Chem. 1998. V. 27. № 10. P. 879.
7. *Джонсон К.* Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977. 240 с.
8. *Днепровский А.С., Темникова Т.И.* Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. 520 с.
9. *Nakamura M.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1995. V. 68. P. 197.
10. *Кабачник М.И.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 9. С. 1523.
11. *Zilenkiewicz W., Lebedeva N.Sh., Kaminski M. et al.* // J. Therm. Anal. Cal. 1999. V. 58. P. 741.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 9–15

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ОКСИДОВ СУРЬМЫ

© 2004 г. Н. А. Асрян, А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан

Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Москва

Поступила в редакцию 27.02.2003 г.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы процессы парообразования оксидов сурьмы. Показано, что полуторный оксид Sb_2O_3 сублимируется инконгруэнтно, диоксид Sb_2O_4 конгруэнтно. На основании экспериментальных данных построены *p–T*, *T–x*-проекции и *p–x*-сечение полной *p–T–x*-фазовой диаграммы системы сурьма-кислород. Рассчитаны энтальпии реакций парообразования оксидов сурьмы и стандартные энтальпии образования Sb_4O_6(г), Sb_2O_4(тв) и Sb_6O_{13}.

ВВЕДЕНИЕ

Сурьма с кислородом образует четыре устойчивых конденсированных оксида Sb_2O_3 (две кристаллические модификации: валентинит и сенармонтит), Sb_2O_4 ($Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$) (α и β-модификации), Sb_6O_{13} ($Sb_2O_3 \cdot 2Sb_2O_5$) и Sb_2O_5, химические свойства и структурные характеристики которых достаточно хорошо изучены [1–18]. Что касается термодинамических свойств этих соединений, то относительно полно исследован только полуторный оксид сурьмы. Для него определены стандартные энтальпии образования двух его кристаллических модификаций [19–23], энергия Гиббса образования валентинита [24, 25] и показано, что газовая фаза над Sb_2O_3 состоит в основном из молекул Sb_4O_6 [26–30]. В литературе приводятся данные по стандартным энтальпиям образования Sb_2O_4, Sb_6O_{13}, Sb_2O_5 [19, 31, 32], однако они носят, скорее всего, оценочный характер. По данным [33, 34] процесс парообразования Sb_6O_{13} и Sb_2O_5 сопровождается разложением с образованием твердых Sb_2O_4 и Sb_6O_{13} соответственно. Термодинамика сублимации диоксида сурьмы Sb_2O_4 до настоящего времени не исследовалась. Не смотря на большое количество работ по исследованию полуторного оксида сурьмы Sb_2O_3, остается окончательно не выясненным вопрос о характере его парообразования: протекает этот процесс конгруэнтно или инконгруэнтно. Вопросы о характере парообразования достаточно важны, так как свойства многофункциональных керамик на основе оксидов сурьмы, синтез которых ведется при высоких температурах, сильно зависят от состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данная работа посвящена исследованию термодинамических свойств системы сурьма–кислород и выполнена эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы на приборе МС-1301. Использовали обычные платиновые и сдвоенные ячейки Кнудсена с отношением площади сублимации к площади эффузии ~300. Температуру измеряли Pt/Pt–Rh-термопарой и поддерживали постоянной с точностью ±1°C.

В работе исследованы процессы парообразования чистых оксидов Sb_2O_3, Sb_2O_4 и систем [Sb + + Sb_2O_3] (9 мол. % Sb), [Sb_2O_3 + Sb_2O_4] (46 мол. % Sb_2O_3) в интервале температур от 600 до 1200 K. Оксиды сурьмы по данным рентгенофазового и лазерного элементного масс-спектрального анализов представляют собой однофазные образцы чистотой 99.9 мас. %, содержащие в качестве основных примесей Si, Fe, Cl. В табл. 1 приведены масс-спектры насыщенного пара над исследуемыми образцами. Из потенциалов появления основ-

Таблица 1. Масс-спектр газовой фазы системы сурьма-кислород ($U_{\text{иониз.}}$ = 60 В)

Состав	$Sb_4O_6^+$	$Sb_3O_4^+$	$Sb_3O_3^+$	$Sb_2O_3^+$	$Sb_2O_2^+$	Sb_4^+	Sb^+	*T*, K
	Относительная интенсивность							
[Sb + Sb_2O_3]	100 (10)	45 (14)	0.6	15 (14.5)	1 (15)	0.4 (8)	1.7	700
[Sb_2O_3 + Sb_2O_4]	100 (10)	42 (14)	0.8	18 (14.5)	2 (15)	–	2	680
[Sb_2O_4]	100 (10)	50 (14)	–	14 (14.5)	1 (15)	–	1.9	1090

Примечание. В скобках указаны потенциалы появления ионов, В.

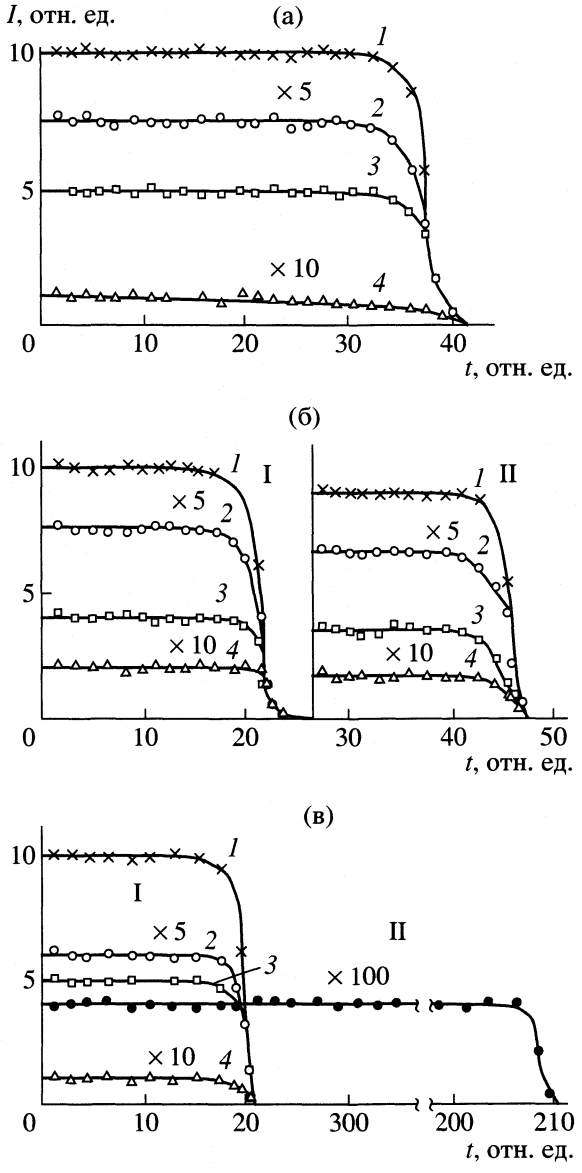


Рис. 1. Изотермы полной сублимации навесок системы сурьма–кислород: а – Sb_2O_3, T = 700 K; б – [Sb_2O_3 + + Sb_2O_4], T = 650 K (I); [Sb_2O_4], T = 1050 K (II); в – [Sb + + Sb_2O_3] (I), [Sb] (II), T = 650 K: *1* – $Sb_4O_6^+$, *2* – $Sb_2O_3^+$, *3* – $Sb_3O_4^+$, *4* – $Sb_2O_2^+$.

ных ионов масс-спектров и их относительного содержания следует, что все ионы за исключением Sb_4^+ образованы при диссоциативной ионизации молекул Sb_4O_6. Этот результат согласуется с литературными данными [28–30]. Таким образом, масс-спектр газовой фазы приведенный в табл. 1 является практически индивидуальным масс-спектром молекулы Sb_4O_6.

Для определения абсолютных величин парциальных давлений и характера парообразования оксидов сурьмы нами были сняты изотермы полной сублимации известных навесок Sb_2O_3, Sb_2O_4, [Sb + Sb_2O_3], [Sb_2O_3 + Sb_2O_4]. На рис. 1а приведена изотерма полной сублимации навески Sb_2O_3. Постоянство интенсивностей всех ионных токов (величины парциального давления молекул Sb_4O_6) вплоть до полного выгорания навески и отсутствие заметных количеств нелетучего остатка в эффузионной камере свидетельствуют о возможной конгруэнтной или близкой к конгруэнтной сублимации полуторного оксида сурьмы

$$2Sb_2O_3(тв.) = Sb_4O_6(г). \quad (1)$$

Временные (концентрационные) изменения ионных токов при парообразовании системы [Sb_2O_3 + + Sb_2O_4] представлены на рис. 1б. Первоначальные постоянные интенсивности ионных токов при 650 K соответствуют насыщенному пару над гетерогенной областью [Sb_2O_3 + Sb_2O_4], последующее резкое падение всех ионных токов отвечает "выгоранию" фазы Sb_2O_3 и вновь установившиеся постоянные значения при 1050 K отражают сублимацию фазы Sb_2O_4. После окончания эксперимента эффузионная ячейка и в этом случае не содержала каких-либо нелетучих остатков. Таким образом, парообразование этой навески описывается движением фигуративной точки системы в сторону состава Sb_2O_4. Вид изотермы полной сублимации фазы Sb_2O_4 аналогичен изотерме полуторного оксида сурьмы. Учитывая это и принимая во внимание масс-спектр газовой фазы (табл. 1), процесс парообразования диоксида сурьмы может быть описан уравнением

$$Sb_2O_4(тв.) = (1/2)Sb_4O_6(г.) + (1/2)O_2(г) \quad (2)$$

Согласно диаграмме состояния системы сурьма–кислород [35], диоксид сурьмы с "кислородной" стороны находится в равновесии с фазой Sb_6O_{13}, термическая диссоциация которой сопровождается образованием кислорода и твердого Sb_2O_4 [33, 35]

$$Sb_6O_{13}(тв.) = 3Sb_2O_4(тв.) + (1/2)O_2(г) \quad (3)$$

Таким образом, процесс парообразования как гетерогенной фазы [Sb_2O_3 + Sb_2O_4] так и фазы Sb_6O_{13}, приводит к образованию одного и того же соединения – диоксида сурьмы. Это возможно только в том случае, если в области Sb_2O_3–Sb_6O_{13} существует минимум общего давления, т. е. диоксид сурьмы сублимируется конгруэнтно, с переходом в газовую фазу главным образом молекул Sb_4O_6 и O_2 (2).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспериментальные данные по полной изотермической сублимации навески [Sb + Sb_2O_3] состава 9 мол. % Sb (рис. 1в) показали, что процесс парообразования сопровождается разгонкой системы в сторону чистой сурьмы. Следует также отметить, что в течение всего периода сублима-

ции интенсивности ионных токов (величины парциальных давлений молекул Sb_4, Sb_4O_6), вплоть до полного выгорания фазы Sb_2O_3, оставались постоянными. Из этих данных следует, что в гетерогенной области [Sb + Sb_2O_3] отсутствует заметная (шириной 2–5 мол. %) область гомогенности вблизи металлической сурьмы и парциальные давления молекул Sb_4, Sb_2, Sb здесь должны быть равны парциальным давлениям этих же молекул над чистой сурьмой.

Расчет абсолютных величин парциальных давлений молекул Sb_4O_6 над всеми областями исследуемой системы и кислорода над конгруэнтно сублимирующейся фазой Sb_2O_4 выполнялся по уравнению Герца–Кнудсена при условии, что сублимация оксидов протекает по реакциям (1) и (2)

$$q_{Sb_2O_3} = s_{эф}\left(\frac{M_{Sb_4O_6}}{2\pi RT}\right)^{1/2} p_{Sb_4O_6} t, \quad (4)$$

$$q_{Sb_2O_4} = s_{эф}\left(\frac{1}{2\pi RT}\right)^{1/2} (M_{Sb_4O_6}^{1/2} p_{Sb_4O_6} + M_{O_2}^{1/2} p_{O_2}) t, \quad (5)$$

где $S_{эф}$ – эффективная площадь эффузии, M_j – молярная масса j-го компонента газовой фазы, p_j – парциальное давление j-го компонента, t – время сублимации.

Абсолютные величины парциальных давлений Sb_n(n = 1, 2, 4) над областью [Sb + Sb_2O_3] не рассчитывали, а взяли из [36, 37] для чистой металлической сурьмы. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов масс-спектров по уравнениям Клаузиуса–Клапейрона и изотермы химической реакции Вант-Гоффа методом наименьших квадратов рассчитаны стандартные энтальпии реакций (1) и (2): $\Delta H_T^\circ(1)$ = = 195.9 ± 4.0 кДж/моль (590 K < T < 720 K), $\Delta H_T^\circ(2)$ = 372.5 ± 15.0 кДж/моль (1030 K < T < < 1135 K). Учитывая конгруэнтный характер парообразования диоксида сурьмы при расчете энтальпии, принято, что константа равновесия реакции (2) $K_p(2) = p_{Sb_4O_6}^{1/2} p_{O_2}^{1/2}$ может быть представлена в виде $K_p(2) = p_{O_2} = p_{Sb_4O_6}$. На основании полученных данных по абсолютным величинам парциальных давлений и энтальпиям реакций найдены уравнения температурных зависимостей парциальных давлений (Па) молекул Sb_4O_6 (O_2) над оксидами сурьмы Sb_2O_3, Sb_2O_4

$$\lg p_{Sb_4O_6} = -10248.7/T + 14.895, \quad 590K < T < 720K(Sb_2O_3), \quad (6)$$

$$\lg p_{Sb_4O_6(O_2)} = -18868.5/T + 16.325, \quad 1030K < T < 1135K(Sb_2O_4). \quad (7)$$

Пересчет энтальпий реакций (1) и (2) к температуре 298.15 K (табл. 3) осуществлялся по известным термодинамическим функциям твердых и газообразных оксидов сурьмы [21, 27, 29, 32] и кислорода [38].

Масс-спектральные термодинамические исследования многокомпонентных систем неизбежно приводят к необходимости привидения в соответствие получаемых данных по давлению с диаграммой состояния системы или, если она отсутствует, к ее построению. Такой подход часто позволяет идентифицировать в конденсированной фазе новые химические соединения, дать строгое доказательство их конгруэнтной или инконгруэнтной сублимации. Для построения T–x-, p–x-, p–T-проекций, сечений полной p–T–x-фазовой диаграммы системы сурьма-кислород необходимо знание общего, а следовательно, и всех парциальных давлений и зависимостей их от температуры и состава. В данной работе экспериментально удалось найти величины парциальных давлений молекул Sb_4O_6 во всем диапазоне составов и кислорода над фазой Sb_2O_4, известны также величины парциальных давлений молекул Sb_n в области [Sb + + Sb_2O_3] [36, 37]. Таким образом, задача расчета общего давления сводится к определению парциальных давлений молекул сурьмы в областях [Sb_2O_3 + Sb_2O_4], [Sb_2O_4] и кислорода в [Sb + Sb_2O_3] и [Sb_2O_3 + Sb_2O_4].

Для гетерогенной области [Sb + Sb_2O_3] давление кислорода легко рассчитать по известному значению энергии Гиббса образования полуторного оксида сурьмы [13, 24] ΔG_T°(обр. Sb_2O_3, тв.) = = $RT\ln p_{O_2}^{3/2} a_{Sb}^2$. С учетом того, что для этой области a_{Sb} = 1, расчет выполнялся по формуле ΔG_T°(обр. Sb_2O_3, тв) = $RT\ln p_{O_2}^{3/2}$. Полученные данные для 850 K представлены в табл. 4, здесь же приведены величины парциальных давлений молекул сурьмы Sb_n, взятые из [36]. В области

Таблица 2. Абсолютные величины парциальных давлений (Па) над системой сурьма-кислород

Состав	p_{Sb_4} [36]	$p_{Sb_4O_6}$	p_{O_2}	T, K
[Sb + Sb_2O_3]	1.2×10^{-3}	0.13	–	650
[Sb_2O_3 + Sb_2O_4]	–	0.13	–	650
[Sb_2O_4]	–	0.33	0.076	1100
[Sb_2O_4]*	–	0.16	0.16	1100

* Величины парциальных давлений, соответствующие минимуму общего давления.

Таблица 3. Энтальпии реакций оксидов сурьмы (кДж/моль), рассчитанные различным методом по нашим и литературным данным

II-ой закон	III-й закон	Рекомендованные значения
$2Sb_2O_3$(тв.) = Sb_4O_6(г.)		
205.4 ± 4.0	202.9 ± 4.0	204.2 ± 4.0, 199.7 ± 3.9 [26], 201.6 ± 3.9 [27], 198.5 ± 1.6 [37]
$2Sb_2O_4$(тв.) = Sb_4O_6(г.) + O_2(г)		
377.1 ± 15.0	339.4 ± 10.5	339.4 ± 10,5
2Sb(тв.) + 1.5O_2(г.) = Sb_4O_6(г.)		
–	–	–1213 ± 7.0, –1225 ± 12.0 [29], –1215.5 [32]
2Sb(тв.) + 2O_2(г.) = Sb_2O_4(тв.)		
–	–	–943.8 ± 15.4, –907.5 ± 4.6 [19]
6Sb(тв.) + 6.5O_2(г.) = Sb_6O_{13}(тв.)		
–	–	–2912.6 ± 28.5, –2805 [31]

Таблица 4. Состав газовой фазы над системой сурьма – кислород; парциальные и общее давления (Па), активности компонентов (T = 850 K)

Система	p_{Sb}	p_{Sb_2}	p_{Sb_4}	p_{O_2}	$p_{Sb_4O_6}$	$p_{общ}$	a_{Sb}	$a_{Sb_2O_3}$	Sb, ат. %
$Sb + Sb_2O_3$	$5.65 \times \times 10^{-5}$	$5.08 \times \times 10^{-2}$	5.33	$4.7 \times \times 10^{-17}$	$6.88 \times \times 10^{2}$	$6.93 \times \times 10^{2}$	1	1	40.2
$Sb_2O_3 + Sb_2O_4$	$2.77 \times \times 10^{-6}$	$1.21 \times \times 10^{-4}$	$3.06 \times \times 10^{-5}$	$2.6 \times \times 10^{-15}$	$6.88 \times \times 10^{2}$	$6.88 \times \times 10^{2}$	0.049	1	≳40.0*
Sb_2O_4	$5.39 \times \times 10^{-15}$	$4.62 \times \times 10^{-22}$	$4.41 \times \times 10^{-40}$	$1.34 \times \times 10^{-6}$	$1.34 \times \times 10^{-6}$	$2.68 \times \times 10^{-6}$	$9.54 \times \times 10^{-11}$	$4.41 \times \times 10^{-5}$	33.33
$Sb_2O_4 + Sb_6O_{13}$	$1.1 \times \times 10^{-23}$	$1.94 \times \times 10^{-39}$	$7.7 \times \times 10^{-75}$	$6.57 \times \times 10^{2}$	$2.73 \times \times 10^{-15}$	$6.57 \times \times 10^{2}$	$1.94 \times \times 10^{-19}$	$1.99 \times \times 10^{-9}$	0

Примечание. Величина, обозначенная звездочкой, больше указанной на 5×10^{-7}.

$[Sb_2O_3 + Sb_2O_4]$ парциальные давления кислорода (табл. 4) рассчитывали по экспериментально найденной константе равновесия (2). Величины парциальных давлений молекул сурьмы (T = 850 K) в этой области и над конгруэнтно сублимирующим диоксидом сурьмы находили по константе равновесия газовой реакции

$$Sb_4(г) + 3O_2(г) = Sb_4O_6(г). \quad (8)$$

Анализ полученных данных (табл. 4) однозначно показывает, что соединение Sb_2O_3 должно сублимироваться инконгруэнтно. Это следует из соотношений парциальных давлений компонентов газовой фазы в областях $[Sb + Sb_2O_3]$ и $[Sb_2O_3 + Sb_2O_4]$, где из-за очень низкого давления кислорода по сравнению с суммарным давлением молекул сурьмы возникает ситуация, при которой над полуторным оксидом сурьмы, как бы не менялись давления сурьмы и кислорода, принципиально не может установиться общее давление, меньшее, чем над областью $[Sb_2O_3 + Sb_2O_4]$. Иными словами, в области составов $Sb–Sb_2O_4$ отсутствует минимум общего давления. Поэтому процесс парообразования полуторного оксида сурьмы необходимо описывать уравнениями (1) и

$$4Sb_2O_3(тв.) = (2/n)Sb_n(г) + 3Sb_2O_4(тв.). \quad (9)$$

Учитывая состав газовой фазы, его зависимость от температуры, абсолютные величины парциальных давлений и некоторые литературные данные [33, 36], построены T–x, p–T-проекции и p–x-сечение системы сурьма–кислород в диапазоне составов 100–31.5 мол. % Sb (рис. 2, 3).

Знание абсолютных величин парциальных давлений Sb_4O_6 и кислорода позволило рассчитать по III закону термодинамики стандартные энтальпии реакций (1) и (2). При расчете энтальпий использованы экспериментально найденные величины парциальных давлений молекул Sb_4O_6 и O_2, приведенные в табл. 2, и значения энтропий твердых Sb_2O_3 (валентинит) [21, 27, 32] , Sb_2O_4 [19, 32] и свободной молекулы Sb_4O_6 [27, 29].

Найденные таким образом значения энтальпий оказались равными $\Delta H_T^\circ(1)$ = 193.35 ± 4.0 кДж/моль (700 K), $\Delta H_T^\circ(2)$ = 333.34 ± 10.5 кДж/моль (1000 K). Пересчет этих величин к 298.15 K осуществлялся

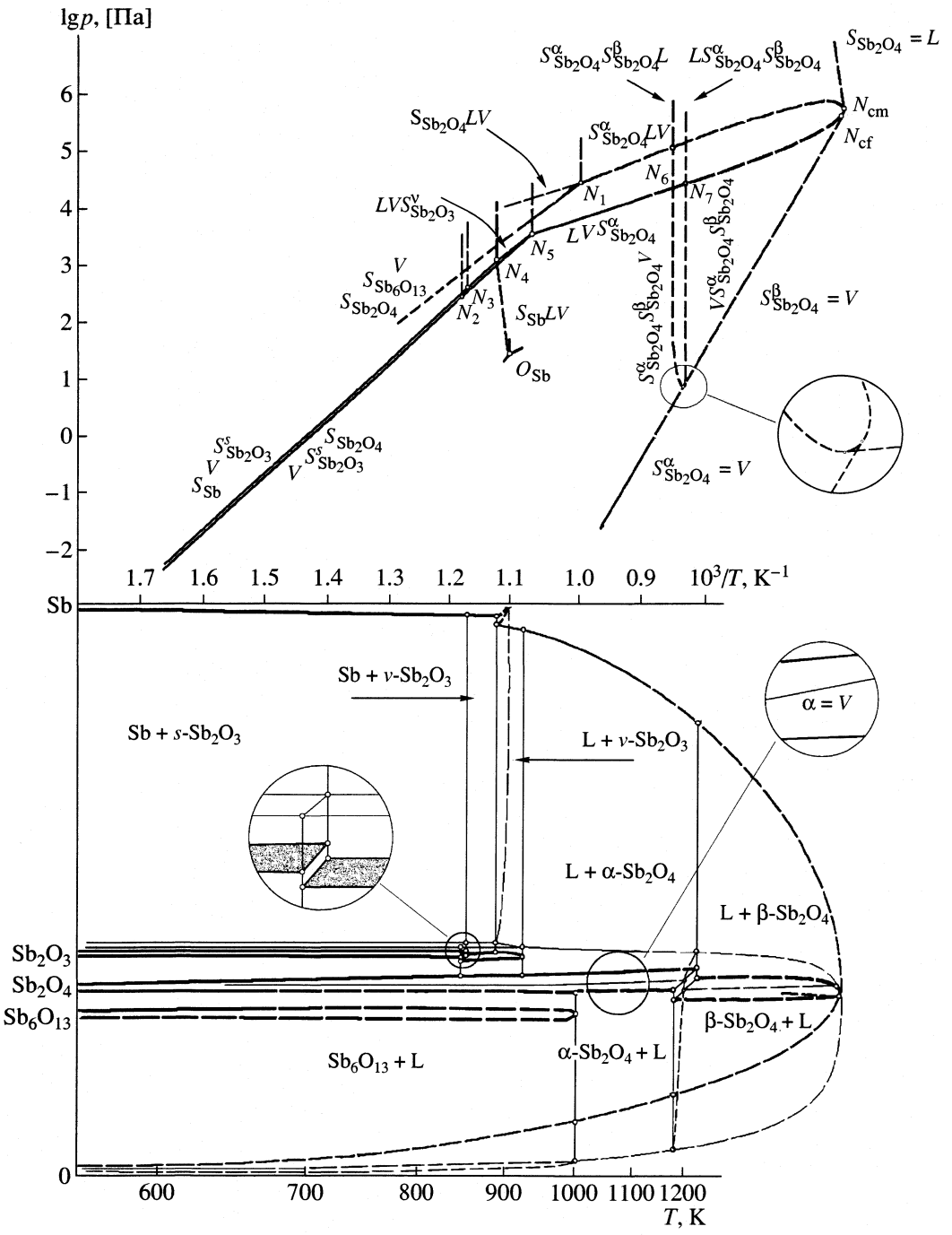


Рис. 2. p–T- и T–x-проекции полной p–T–x-фазовой диаграммы системы сурьма–кислород.

по известным термодинамическим функциям [19, 21, 27, 29, 32, 38] (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные в работе значения стандартной энтальпии сублимации полуторного оксида сурьмы по II и III законам термодинамики хорошо согласуются с известными литературными данными [27, 28, 30]. Поэтому рекомендованное значение, приведенное в табл. 3, взято как среднее арифметическое этих двух величин.

В то же время наблюдается расхождение в значениях стандартной энтальпии реакции (2), которые, как это следует из выше сказанного, не могут быть объяснены только наличием в нашем исследовании каких-либо систематических ошибок. Причина столь существенных расхождений

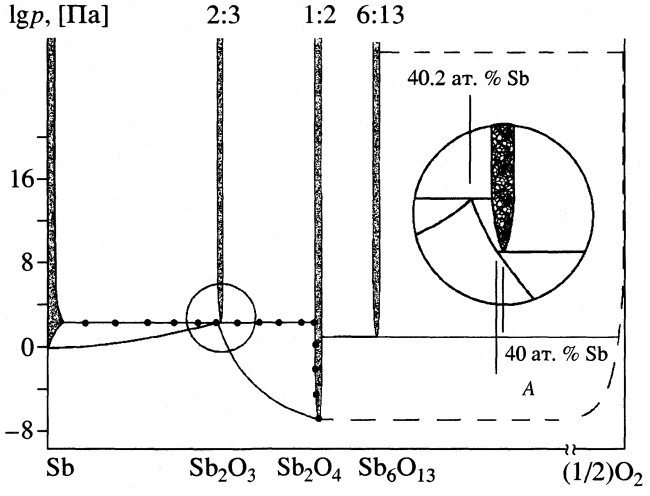


Рис. 3. p–x-сечение полной p–T–x-фазовой диаграммы системы сурьма–кислород при T = 850 K. Точками показаны величины общего давления, рассчитанные по экспериментальным данным, сплошная линия соответствует принципиальному положению линии пара; $A = 40 + 5 \times 10^{-7}$ ат. % Sb.

связана, по всей видимости, с наклоном линии конгруэнтной сублимации (рис. 2) диоксида сурьмы в сторону металла на T–x-проекции фазовой диаграммы. Поэтому при съемке температурной зависимости константы равновесия реакции (2), т.е. величины $K_p = P_{Sb_4O_6}$, каждой новой более высокой температуре отвечает свой строго определенный конгруэнтно сублимирующийся состав с более высокой активностью полуторного оксида сурьмы. В результате подобного эксперимента рассчитывается завышенная величина энтальпии реакции. Расчет по III закону термодинамики в значительной мере лишен подобного недостатка. Незначительная неопределенность в составе фазы $Sb_2O_{4-\delta}$ практически не отразится на значении энтропии (2) и, следовательно, на величине ее стандартной энтальпии. В связи с этим в качестве рекомендованной величины принято значение, рассчитанное по III закону термодинамики.

По найденным стандартным энтальпиям (1), (2), известным энтальпиям реакции (3) [33] и образования Sb_2O_3 (тв) [19] рассчитали стандартные энтальпии образования Sb_4O_6(г), Sb_2O_4(тв.) и Sb_6O_{13}(тв.) (табл. 4).

Наиболее интересный и неожиданный результат данной работы – это заключение об инконгруэнтном характере сублимации полуторного оксида сурьмы. Установить истинный характер парообразования удалось только благодаря построению p–x-сечения части полной p–T–x-фазовой диаграммы. Стандартный подход – исследование временных зависимостей парциальных давлений, анализ нелетучего остатка – оказался в данном случае абсолютно неэффективным. Это связано с исчезающее малой разницей в составе газовой и конденсированной фаз (табл. 3) и, следовательно, практически полным отсутствием нелетучего остатка (Sb_2O_4) при сублимации полуторного оксида сурьмы. Выражаясь образно, инконгруэнтный характер парообразования полуторного оксида сурьмы – это скорее принципиальная позиция термодинамики, чем реальная картина. При синтезе керамических изделий, не имеющих отношения к электронике, можно считать сублимацию Sb_2O_3 конгруэнтной. Однако, когда речь идет о полупроводниковых материалах, где содержание примесей исчисляется "штуками" посторонних атомов, инконгруэнтный характер парообразования необходимо учитывать, так как он приводит не только к изменению состава, но и сопровождается изменением степени окисления сурьмы от +3 до +5, что может существенно отразиться на электрофизических свойствах керамик.

В заключение необходимо отметить, что, как показал анализ доступных нам литературных данных, пятиоксид сурьмы в индивидуальной форме не существует, то есть метастабилен при нормальных условиях. Как сообщается в [3, 6, 7, 10, 15], исследования, посвященные этому соединению, относятся к кристаллогидрату $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$ с различным содержанием воды, термический нагрев которых приводит к одновременному отщеплению воды и кислорода и образованию фазы Sb_6O_{13}. Большинство авторов, к которым относимся и мы, считают, что безводный пентоксид сурьмы – термодинамически неустойчивое соединение и в индивидуальном виде не существует. Поэтому в данной работе он не был отображен на p–T-, T–x-, p–x-проекциях и сечении полной p–T–x-фазовой диаграммы системы сурьма–кислород.

Полученные результаты наглядно показывают преимущество системного подхода при термодинамических исследованиях. Анализируя отдельно взятые гомогенные оксиды, можно ошибиться в интерпретации полученных результатов, как это произошло с полуторным оксидом сурьмы. Вопреки сложившемуся мнению, конгруэнтно сублимирующимся и наиболее термодинамически устойчивым в системе Sb–O оказался Sb_2O_4, а не Sb_2O_3. Ошибочное представление о конгруэнтной сублимации Sb_2O_3 сложилось из-за обнаружения в паре молекул Sb_4O_6. между тем условием конгруэнтной сублимации является тождество химических составов кристаллической фазы и пара, даже если эти составы изменяются с температурой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rogers D., Skapski A.C.* // J. Chem. Soc. 1964. V. 12. P. 400.
2. *Skapski A.C., Rogers D.* // Chem. Comm. 1965. № 23. P. 611.

3. *Stewart D.J., Knop O., Ayasse C.* // Can. J. Chem. 1972. V. 50. № 5. P. 690.
4. *Gopalakrishnan P.S., Manohar H.* // Cryst. Struct. Comm. 1975. № 4. P. 203.
5. *Варфоломеев М.Б., Шостак И.С., Сотников М.Н. и др.* // Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 5 С. 962.
6. *Cody C.A., DiCarlo L., Darlington R.K.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 6. P. 1572.
7. *Белинская Ф.А., Милицина Э.А.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 10. С. 1904.
8. *Демина Л.А., Бужак С.Л., Долгих В.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 4. С. 778.
9. *Бурмистров В.А., Клещев Д.Г., Конев В.Н. и др.* // Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1 С. 91.
10. *Клещев Д.Г., Поляков А.А., Толчев А.В. и др.* // Там же. 1983. Т. 19. № 9. С. 1505.
11. *Зенковец Г.А., Тарасова В.Д., Оленькова И.П.* // Изв. СО АН СССР сер. хим. наук. 1984. № 11. Вып. 4. С. 45.
12. *Teller R.G., Antonio M.R., Brardil J.F. et al.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 21. P. 3370.
13. *Izquierdo R., Sacher E., Yelon A.* // Applied Surface Science. 1989 V. 40. P. 175.
14. *Amador J., Puebla E.G., Monge M.A. et al.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 9. P. 1367.
15. *Зенковец Г.А., Оленькова И.П., Тарасова Д.В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. № 11. Вып. 4 С. 53.
16. *Пополитов В.И.* // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 1. С. 100.
17. *Kinne M., Bernhardt T.M., Kaiser B. et al.* // Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes. 1997. V. 167/168. P. 161.
18. *Lin Gua, Zhonghua Wu, Tao Liu et al.* // Chem. Phys. Letters. 2000/V. 318. P. 49.
19. *Mah A.D.* // Rept. Investig. Bur. Mines U. S. 1962. № 5972. 5 p.
20. *Brewer L.* // Chem. Rev. 1953. V. 52. P. 1.
21. *Горгораки Е.А., Тарасов В.В.* // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева 1965. Вып. 49. С. 11.
22. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al.* // Nat. Bur. Stand. (US) Tech. Note 1968. P. 270.
23. *Brewer L., Rosenblatt G.M.* // Advances in High Temperature Chemistry ed. by Eyring L. N.Y.: Academic Press, 1969. V. 2. P. 1.
24. *Chatterji D., Smith J.V.* // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 7. P. 889.
25. *Azad A.M., Pankajavalli R., SreedHaran O.H.* // J. Chem. Thermodynamics. 1986. V. 18. № 3. P. 255.
26. *Jungermann E., Plieth K.* // Z. Phys. Chem. 1967. B. 53. № 1. S. 215.
27. *Behrens R.G., Rosenblatt J.M.* // J. Chem. Thermodynamics. 1973. V. 5. № 2. P. 173.
28. *Drowart J., Smoes S.J.* // Ibid. 1978. V. 10. № 3. P. 453.
29. *Семенов Г.А., Францева К.Е., Аурова О.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. № 1. С. 66.
30. *Казенас Е.К., Петров А.А.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. М., 1989. 21 с. – Деп. в ВИНИТИ 16.08.89, № 5527-D89.
31. Термодинамические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1968. Вып. 3.
32. *Knacke O., Kubaschevski O., Hasselman K.* Thermochemical Properties of Inorganic Subsunces. Springer-Verlag. Berlin, Verlag Stahleisen m.b. Dusseldorf. V. I, II. 1991.
33. *Simon A., Thaler E.* // Z. anorgan. und allgem. Chem. 1927. B. 162. S. 253.
34. *Оленькова И.П., Плясова Л.М.* // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 6. С. 1040.
35. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник / Под. ред. Н.А. Торопова. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Л. : Изв-во Наука. 1970. С. 202.
36. *Несмеянов Ан.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изв-во АН СССР, 1961. 396 с.
37. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов М.: Из-во Наука, 1997. 543 с.
38. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 520 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 16–22

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРААЛЛИЛСИЛАНА В ОБЛАСТИ ОТ $T \longrightarrow 0$ ДО 335 K

© 2004 г. Н. Н. Смирнова*, Б. В. Лебедев*, О. В. Степанова*, А. М. Музафаров**, Е. А. Татаринова**

*Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского

** Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва

E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 11.03.2003 г.

В адиабатическом вакуумном калориметре изучена температурная зависимость теплоемкости тетрааллилсилана в кристаллическом, переохлажденном жидком и жидком состояниях в области 7–335 K. Определены температура и энтальпия его плавления, первая и вторая криоскопические константы. По полученным экспериментальным данным рассчитаны его термодинамические функции C_p°, $H^\circ(T)–H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T)–H^\circ(0)$ для интервала от $T \longrightarrow 0$ до 335 K и стандартная энтропия образования при 298.15 K. Оценены изохорная теплоемкость, ее решеточное и атомное слагаемые.

Тетрааллилсилан $Si(CH_2–CH=CH_2)_4$ (ТАС) является мономером, который используется для получения кремнийорганических полимеров линейного и разветвленного строения [1]. В частности, на базе тетрааллилсилана с использованием последовательности двух химических реакций – гидросилилирования и магнийорганического синтеза [2, 3] получают карбосилановые дендримеры различных генераций. В литературе отсутствуют какие-либо сведения о термодинамических свойствах ТАС, хотя они необходимы для расчета термодинамических характеристик реакций с его участием.

Цель работы – калориметрическое изучение термодинамических свойств ТАС: температурной зависимости теплоемкости в области 7–335 K, выявление возможных физических превращений при его нагревании и охлаждении и определение их термодинамических характеристик; расчет термодинамических функций C_p°, $H^\circ(T)–H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T)–H^\circ(0)$ для интервала температур от 0 до 335 K, оценка изохорной теплоемкости, ее решеточного и атомного слагаемых.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец. Образец ТАС синтезировали в Институте синтетических полимерных материалов РАН (Москва) по методике [4]. По нашим калориметрическим данным суммарное содержание примесей в нем составило 0.97 ± 0.02 мол.%; примеси не идентифицированы.

Аппаратура и методики измерений. Для изучения теплоемкости ТАС в области 7–335 K использовали теплофизическую установку БКТ-3 – полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр. Конструкция калориметра и методика работы подробно описаны в [5, 6]. Надежность работы калориметра проверяли измерением теплоемкости меди марки "ОС.Ч. 11–4", эталонных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта РФ. В результате калибровок и поверок установлено, что погрешность измерения C_p° веществ в твердом и жидком состояниях при гелиевых температурах лежит в пределах 2%. При повышении температуры до 40 K она уменьшается до 0.5% и при $T >$ > 40 K составляет ~0.2%. Погрешность измерения температур физических превращений ±0.05 K, энтальпий физических превращений ±0.5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость. Теплоемкость ТАС измерена в интервале от 7 до 335 K. Масса вещества, помещенного в калориметрическую ампулу – 0.6346 г. В четырех сериях, отражающих последовательность измерений, получено 203 экспериментальных значения C_p° (табл. 1). Теплоемкость ТАС, помещенного в калориметрическую ампулу, в изученной области температуры составляла от 20 до 45% от суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экс-

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) тетрааллилсилана $Si(All)_4$, (M = 192.4 г/моль)

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		63.81	101.7	181.72	229.5
7.14	1.23	66.33	104.9	183.71	231.9
7.48	1.42	68.86	107.9	185.78	234.0
7.84	1.63	71.37	111.0	187.84	236.4
8.18	1.85	73.88	114.8	189.89	239.6
8.50	2.07	76.39	118.0	191.92	242.5
8.88	2.35	78.91	121.2	193.96	245.3
9.33	2.65	81.42	124.1	195.98	247.8
9.74	3.05	83.94	127.0	198.01	250.2
10.14	3.45	86.46	129.7	200.01	253.1
10.57	3.89	Серия 2		202.02	256.0
10.97	4.36	86.80	129.1	204.00	259.6
11.35	4.83	90.28	132.7	205.97	262.8
11.74	5.30	93.94	136.6	207.93	265.5
12.11	5.69	97.59	140.4	209.88	269.2
12.63	6.40	101.24	144.1	211.81	272.4
13.28	7.27	104.91	147.7	213.74	275.5
13.99	8.25	108.52	151.3	215.61	279.7
14.65	9.27	112.22	154.9	217.50	283.6
15.31	10.31	115.81	158.2	219.40	287.8
15.96	11.32	119.52	161.8	221.27	292.1
16.61	12.41	123.09	165.3	223.14	297.0
17.25	13.50	126.65	168.7	224.99	302.6
17.90	14.71	130.41	172.1	226.81	309.7
18.55	15.82	134.02	175.7	228.63	317.6
19.20	17.01	137.59	179.7	230.41	328.6
19.85	17.73	141.23	184.8	232.17	342.9
21.40	21.41	144.82	189.4	233.88	363.9
23.76	26.33	148.38	193.2	235.52	394.5
26.21	31.49	150.52	195.6	237.09	445.7
28.68	36.57	152.14	196.6	238.53	530.4
31.16	42.22	154.28	200.1	239.80	677.0
33.64	47.75	156.42	201.9	240.85	935.9
36.15	53.04	158.53	203.8	241.63	1341
38.66	57.75	160.71	206.2	242.22	2027
41.18	62.61	162.82	208.0	242.64	2991
43.70	67.61	164.87	210.5	242.94	4152
46.21	72.51	167.02	212.5	243.16	5499
48.72	77.10	169.13	215.6	243.33	7093
51.24	81.37	171.22	218.0	243.47	8622
53.76	85.61	173.31	219.9	243.58	10130
56.27	89.89	175.36	222.0	243.67	11280
58.78	94.46	177.51	224.5	243.74	11910
61.29	98.69	179.62	227.4	243.81	13720

Таблица 1. Окончание

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
243.86	16240	267.99	358.5	307.52	379.0
243.90	18950	269.66	359.3	309.01	380.4
243.94	19010	271.31	360.4	310.48	381.8
243.98	20630	272.97	361.3	311.97	382.8
244.01	23570	274.51	361.9	313.45	384.0
244.03	25760	276.15	363.2	314.90	384.9
244.06	28800	277.79	364.1	316.37	386.1
244.08	36400	279.41	364.9	317.79	386.7
244.10	37170	281.04	365.2	319.31	387.3
244.15	11800	282.66	366.4	320.69	388.0
244.87	489.0	284.28	367.4	322.21	388.7
246.43	348.4	285.88	368.3	323.42	389.2
247.78	348.5	287.49	369.0	324.80	390.3
249.43	349.1	289.08	370.0	326.21	390.9
251.14	349.7	290.67	371.2	327.71	392.4
252.84	350.7	292.25	372.0	329.13	393.4
254.55	351.5	293.83	372.9	330.50	393.4
Серия 3		295.40	373.3	331.87	394.9
256.24	352.5	296.96	374.9	333.31	395.3
257.94	354.0	298.49	375.4	Серия 4	
259.62	354.1	299.90	376.0	222.5	336.5
261.31	355.6	301.41	377.2	230.5	339.9
262.99	356.4	302.95	378.3	235.5	340.5
264.65	357.2	304.48	379.1	242.2	346.0
266.32	358.2	306.00	379.7	249.2	349.4

периментальных точек C_p° проводили на ЭВМ с помощью степенных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей усредняющей кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало 0.10% в интервале от 7 до 90 K и 0.04% в области от 90 до 350 K. Все экспериментальные точки и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$ для 7–335 K приведены на рис. 1.

В процессе изучения теплоемкости ТАС выявлено, что в изученной области температуры он существует в кристаллическом, переохлажденном жидком и жидком состояниях (рис. 1).

Теплоемкость ТАС в кристаллическом (рис. 1, *АБ*) и жидком (рис. 1, *ВГ*) состоянии не имеет каких-либо особенностей, она плавно увеличивается с ростом температуры. Резкое увеличение C_p° (рис. 1, *ДЕ*) и последующий разрыв графика $C_p^\circ = f(T)$ обусловлены плавлением кристаллов. При ступенчатом медленном охлаждении жидкого ТАС удавалось измерить его C_p° в переохлажденном жидком состоянии на 20 K ниже $T_{пл}^\circ$ (отрезок *ВС*, рис. 1), после чего наступала самопроизвольная кристаллизация. Наличие такого интервала температуры характерно для большинства изученных переохлаждающихся жидкостей [7].

По экспериментальным данным C_p° рассчитаны изохорная теплоемкость (C_V) и ее слагаемые: решеточный ($C_{V,реш}$) и атомный ($C_{V,ат}$) вклады (рис. 2). Для оценки C_V использовали формулу Нернста–Линдемана [8]

$$C_p^\circ - C_V = A_0(C_V)^2 T/T_{пл}^\circ, \qquad (1)$$

где $A_0 = 0.0052$ моль/(K Дж) – универсальная константа, $T_{пл}^\circ$ – температура плавления. Для расчета $C_{V,реш}$ и $C_{V,ат}$ использовали метод Лорда, Альберга, Эндрюса [9]. Согласно [9]

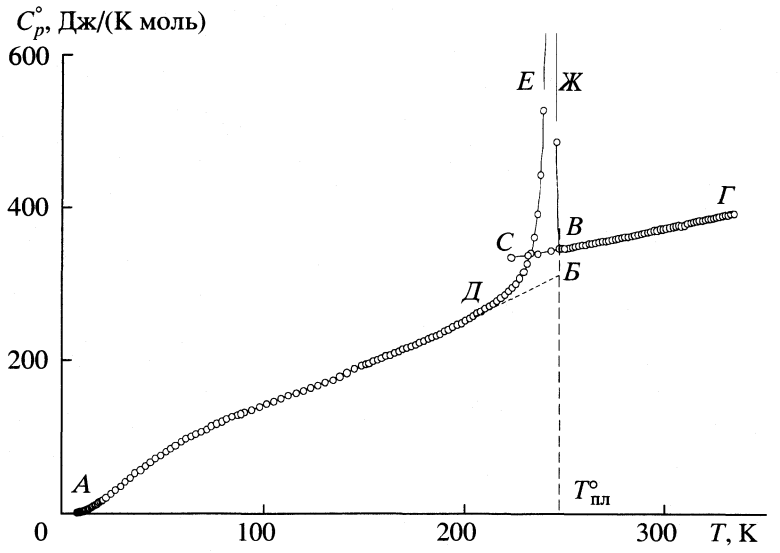


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости тетрааллилсилана: *АБ* – кристаллического, *ВГ* – жидкого, *СВ* – переохлажденного жидкого, *ДЕЖВ* – кажущаяся теплоемкость в интервале плавления, *БВ* – увеличение теплоемкости при плавлении.

$$C_V = C_{V,\text{реш}} + C_{V,\text{ат}} = 6RD(\Theta_D/T) + R\sum E(\Theta_{E,i}), \quad (2)$$

где D и E – символы функции теплоемкости Дебая и Эйнштейна соответственно, Θ_D и $\Theta_{E,i}$ – характеристические температуры Дебая и Эйнштейна, R – универсальная газовая постоянная, i – соответствующее атомное колебание в молекуле рассматриваемого соединения. Функция теплоемкости Дебая описывает решеточный вклад $C_{V,\text{реш}}$, а Эйнштейна – атомный вклад $C_{V,\text{ат}}$.

При расчетах принимают, что при $T < 30$ K теплоемкость молекулярных кристаллов обусловлена только решеточным вкладом, а атомные колебания еще не возбуждены. При этом условии для вычисления значений $C_{V,\text{реш}}$ по экспериментальным данным C_p° и функции теплоемкости Дебая (2) с шестью степенями свободы ($n = 6$) при 30 K, нашли параметр $\Theta_D = 68.5$ K. С указанными значениями параметров n и Θ_D по функции теплоемкости Дебая

$$C_V = 6D(68.5/T) \quad (3)$$

вычислили решеточный вклад теплоемкости ТАС для области от 0 до $T^\circ_{пл}$. Поскольку соответствующие наборы частот атомных колебаний неизвестны, то атомный вклад в C_V рассчитали по уравнению

$$C_{V,\text{ат}} = C_V - C_{V,\text{реш}},$$

полученному из выражения (2). Таким образом, зависимость $C_{V,\text{реш}}$, от T для ТАС – кривая с насыщением (кривая 2, рис. 2), величина $C_{V,\text{реш}}$ становится постоянной уже при $T = 70$ K, в то время как атомное слагаемое плавно увеличивается с ростом температуры (кривая 3, рис. 2). Видно, что вклад атомных колебаний в C_V у ТАС появляется только при 30 K. Вклады в C_V атомного и решеточного слагаемых одинаковы при 130 K. В заключение отметим, что соотношение $C_p^\circ/C_V = \gamma$ для ТАС изменяется от 1.1 до 1.8 с ростом температуры от 0 до $T^\circ_{пл} = 244.22$ K. Значение γ, в общем, обычное для органических кристаллов [10].

Термодинамика плавления и определение суммарного содержания примесей. В табл. 2 приведены результаты измерений термодинамически равновесных температур тройных точек T_F^S вместе с соответствующими долями расплава F тетраал-

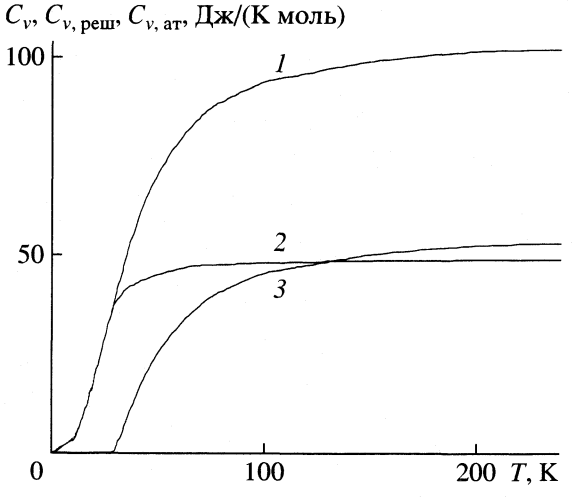


Рис. 2. Изохорная (*1*), решеточная (*2*) и атомная теплоемкости (*3*) тетрааллилсилана.

Таблица 2. Зависимость термодинамически равновесных температур тройных точек T_F^S тетрааллилсилана от доли расплава F, p = 101.325 кПа

F	F^{-1}	T_F^S, K	
		Опыт	Расчет
0.155	6.46	242.67	242.67
0.192	5.22	242.94	242.97
0.235	4.25	243.21	243.20
0.269	3.72	243.27	243.33
0.314	3.18	243.42	243.46
0.355	2.82	243.51	243.54
0.400	2.50	243.59	243.62
0.422	2.37	243.67	243.65
0.526	1.90	243.74	243.77
1.000	1.00	–	243.98
–	0.00	–	244.22

лилсилана. Методика экспериментов аналогична описанной в [11]. График зависимости T_F^S от F^{-1} – прямая линия. Она хорошо описывается уравнением Россини

$$T_F^S = T_0^S - F^{-1}(T_0^S - T_1^S), \qquad (4)$$

где T_0^S и T_1^S – температуры тройных точек абсолютно чистого ТАС и исследованного образца соответственно. Отклонения экспериментальных точек T_F^S от соответствующей прямой $T_F^S - F^{-1}$ не превышает 0.2%. Значение T_0^S соответствует термодинамически равновесному значению тройной точки ТАС 100%-ной чистоты, а T_1^S – исследуемого образца. Полученные значения T_0^S и T_1^S (табл. 2) приняли равными температурам плавления ТАС 100%-ной чистоты и исследуемого образца соответственно. Обоснование этого допущения приведено, например, в [11].

Энтальпию плавления тетрааллилсилана $\Delta H^\circ_{пл}$ = = 25.5 ± 0.5 (кДж/моль) измерили калориметрически методом непрерывного ввода энергии по методике [12]. Результаты опытов приведены в табл. 3, где ΔH_1° – количество введенной энергии при нагревании калориметра с веществом от начальной $T^\circ_н$ до конечной $T^\circ_к$ температуры опыта; $\int_{T^\circ_н}^{T^\circ_{пл}} C_p^\circ(к)dT$, $\int_{T^\circ_{пл}}^{T^\circ_к} C_p^\circ(ж)dT$, $\int_{T^\circ_н}^{T^\circ_к} C_к\,dT$ – энергии, необходимые для нагревания исследуемого образца ТАС в кристаллическом (к) и жидком (ж) состояниях, а также пустого калориметра; $C_p^\circ(к)$, $C_p^\circ(ж)$, $C_к$ – температурные зависимости мольных теплоемкостей образца ТАС в кристаллическом, жидком состояниях и пустого калориметра соответственно. Используя приведенные в табл. 3 данные, мольную энтальпию плавления вычислили по уравнению

$$\Delta H^\circ_{пл} = \left[\Delta H_1^\circ - \int_{T^\circ_н}^{T^\circ_{пл}} C_p^\circ(к)dT - \int_{T^\circ_{пл}}^{T^\circ_к} C_p^\circ(ж)dT - \int_{T^\circ_н}^{T^\circ_к} C_к dT\right] M/m, \qquad (5)$$

где M – мольная масса ТАС, m – масса исследуемого образца.

Понижение температуры плавления образца ТАС, по сравнению с образцом 100%-ной чистоты, $\Delta T^\circ_{пл} = T_0^\circ - T_1^\circ$ = 0.24 K, указывает на наличие в нем примесей. Суммарное содержание примесей x_2 = 0.97 ± 0.02 мол. % вычислили по уравнению Россини [11]

$$-\ln(1 - x_2) = A\Delta T^\circ_{пл}(1 + B\Delta T^\circ_{пл}), \qquad (6)$$

где $A = \Delta H^\circ_{пл}/R(T^\circ_{пл})^2$ и $B = (T^\circ_{пл})^{-1} - (1/2)\Delta C_p^\circ \times \times (T^\circ_{пл})/\Delta H^\circ_{пл}$ – первая и вторая криоскопические константы (K^{-1}) соответственно. Они рассчитаны по нашим (табл. 2 и 3) калориметрическим данным: $A = (51.49 \pm 1.03) \times 10^{-3}$, $B = (31.98 \pm 0.98) \times$

Таблица 3. Результаты опытов по определению энтальпии плавления тетрааллилсилана $Si(All)_4$

$T^\circ_н$, K	$T^\circ_к$, K	ΔH_1°, Дж	$\int_{T^\circ_н}^{T^\circ_{пл}} C_p^\circ(к)dT$, Дж	$\int_{T^\circ_{пл}}^{T^\circ_к} C_p^\circ(ж)dT$, Дж	$\int_{T^\circ_н}^{T^\circ_к} C_к dT$, Дж	$\Delta H^\circ_{пл}$, кДж/моль
222.11	265.59	179.46	21.26	24.56	52.26	24.67
220.00	249.65	151.35	23.06	6.08	35.23	26.37
217.56	246.60	149.36	28.57	2.56	34.37	25.42
223.12	255.05	155.37	20.24	12.32	38.15	25.66

Таблица 4. Термодинамические функции тетрааллилсилана $Si(All)_4$ (M = 192.4 г/моль); p = 101.325 кПа

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$H^\circ(T)$–$H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(K моль)	–[$G^\circ(T)$–$H^\circ(0)$], кДж/моль
Кристаллическое состояние				
5	0.425	0.00052	0.142	0.00017
10	3.34	0.00813	1.08	0.00267
15	9.805	0.03991	3.572	0.01371
20	18.30	0.1111	7.607	0.04103
30	39.8	0.401	19.05	0.1708
50	79.26	1.605	48.95	0.8429
100	143.0	7.330	125.8	5.251
150	194.8	15.71	193.1	13.25
200	251.1	26.85	256.8	24.50
244.22	301.0	39.10	311.9	37.12
Жидкое состояние				
244.22	346.8	64.63	416.5	37.12
250	349.5	66.59	424.4	39.51
298.15	375.1	84.03	488.1	61.50
300	376.1	84.72	490.4	62.41
335	396.4	98.24	532.9	80.30

$\times 10^{-4}$, $\Delta C_p^\circ(T_{пл}^\circ)$ – разность мольных теплоемкостей ТАС в жидком и кристаллическом состояниях при $T_{пл}^\circ$ (отрезок *БВ*, рис. 1).

Ниже приводим термодинамические параметры плавления ТАС 100%-ной кристалличности при p = = 101.325 кПа: $T_{пл}^\circ$ = 244.22 ± 0.05 K, $\Delta H_{пл}^\circ$ = 25.5 ± ± 0.5 кДж/моль, $\Delta S_{пл}^\circ$ = 104.6 ± 2.0 Дж/(K моль), $\Delta C_p^\circ(T_{пл}^\circ)$ = 45.8 ± 1.0 Дж/(K моль). Мольная энтальпия плавления $\Delta H_{пл}^\circ$ – среднее значение четырех измерений – приведена вместе со среднеарифметическим отклонением. Энтропию плавления $\Delta S_{пл}^\circ$ вычислили с использованием значений $\Delta H_{пл}^\circ$ и $T_{пл}^\circ$ по формуле

$$\Delta S_{пл}^\circ = \Delta H_{пл}^\circ / T_{пл}^\circ. \quad (7)$$

Термодинамические функции. Для расчета термодинамических функций значения C_p° кристаллического ТАС экстраполировали от температуры начала измерений до 0 K по функции теплоемкости Дебая

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T) \quad (8)$$

где D – символ функции Дебая, n и Θ_D – специально подобранные параметры. Для кристаллического ТАС: n = 6, Θ_D = 104.6 K. Уравнение (8) с указанными параметрами описывает экспериментальные значения C_p° ТАС в интервале от 7 до 12 K с погрешностью ~1.5%. При расчете функций принимали, что уравнение (8) воспроизводит значения C_p° ТАС при T < 9 K с погрешностью ~ 1%. Вычисленные значения функций приведены в табл. 4. Функции вычислены по данным $C_p^\circ = f(T)$, температурам и энтальпиям физических превращений по известным методикам [12]. Полагаем, что погрешность вычисленных значений функций составляет ~1% при T < 30 K, 0.5% – в интервале от 30 до 80 K и 0.2% – в интервале от 80 до 350 K.

Стандартная энтропия образования. Стандартную энтропию образования жидкого тетрааллилсилана $\Delta_f S^\circ$ = –904.8 ± 5.0 Дж/(K моль) при 298.15 K и p = 101.325 кПа рассчитали по значению его абсолютной энтропии (табл. 4), а также по литературным данным [13] об энтропиях газообразного водорода, кристаллического углерода в форме графита и кремния. Значения приведенной величины относится к процессу

$$12C(к, гр) + 10H_2(г) + Si(к) \longrightarrow C_{12}H_{20}Si(ж).$$

В круглых скобках приведены физические состояния реагентов: к – кристаллический, г – газообразный, ж – жидкий, гр – графит. Большое отрицательное значение $\Delta_f S^\circ$ связано, по-видимому, с тем, что в результате реакции связывается десять молей H_2(г).

Работа выполнена при финансовой поддержке КЦФЕ Минобразования Российской федерации (код проекта № E00-5.0-260), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-40132) и Министерства науки и технологий Российской Федерации (решение от 15.01.1996 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
2. *Lin-Lin Zhou, Roovers J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
3. *Музафаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
4. *Горбацевич О.Б.* Сверхразветвленные поликарбосиланы. Синтез и свойства: Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 1996. 110 с.
5. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
6. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 6. С. 195.
7. *Лебедев Б.В.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 345 с.
8. Физика и химия твердого состояния органических соединений / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 738 с.
9. *Lord R.C., Ahlberg J.E., Andrews D.H.* // J. Chem. Phys. 1937. V. 5. P. 649.
10. *Рабинович И.Б.* Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. М.: Наука., 1968. 305 с.
11. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 70.
12. *Lebedev B.V.* // Thermochimica Acta. 1997. V. 297. P. 143.
13. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965–1972. Вып. 1. Ч. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 23–26

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ Cr_2B В ИНТЕРВАЛЕ 5–300 K

© 2004 г. Н. Н. Сирота, В. А. Винокуров, Д. В. Зинаков, А. В. Матовников, В. В. Новиков, Ю. Е. Синий

Брянский государственный университет

E-mail: vvnovikov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2003 г.

Экспериментально определены величины изобарной теплоемкости Cr_2B в области 5–300 K. Выделены электронный, решеточный и магнитный вклады в теплоемкость. Определена дебаевская характеристическая температура борида дихрома. Рассчитаны величины изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в изученной области температур, их стандартные значения.

Среди известных боридных фаз хрома, представляющих собой стехиометрические соединения с металлической проводимостью, свойства борида дихрома (Cr_2B), в особенности при низких температурах исследованы наименее полно.

Борид дихрома кристаллизуется в орторомбическую структуру типа *o*-Mn_2B $D_{2h}^{24} - Fddd$, на элементарную ячейку приходится 16 формульных единиц [1]. Температура плавления Cr_2B составляет 2128 K [2]. Удельное сопротивление горячепрессованного образца при комнатной температуре – 102.5×10^{-8} Ом м, температурный коэффициент сопротивления в интервале от 300 до 1200 K составляет 0.6×10^{-3} K^{-1} [3]. Данных о термодинамических свойствах Cr_2B при 5–300 K в периодической литературе не обнаружено.

Цель работы – экспериментальное исследование теплоемкости борида дихрома в широком интервале низких температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец соединения Cr_2B получен высокотемпературным отжигом в среде аргона стехиометрической смеси порошков хрома и бора по методике, аналогичной описанной ранее [4]. Рентгеновский анализ полученного образца в CuK_α-излучении не показал присутствия других фаз. Величины параметров кристаллической решетки a = 14.708 Å, b = 7.412 Å, c = 4.26 Å, рассчитанные по положению рентгеновских рефлексов, близки к литературным данным [1, 2]. Пикнометрическая плотность спеченного образца оказалась равной 6.38×10^3 кг/м^3, что составляет ~ 96% рентгеновской плотности.

Измерения теплоемкости выполнены на низкотемпературной калориметрической установке, реализующей адиабатический метод с периодическим нагревом [5, 6]. В области от 5 до 20 K погрешность измерений ~1%, к 60 K она снижается до 0.6% и при более высоких температурах остается в этих пределах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные величины изобарной удельной теплоемкости Cr_2B в области от 5 до 300 K приведены в табл. 1. На рис. 1 представлена температурная зависимость молярной теплоемкости

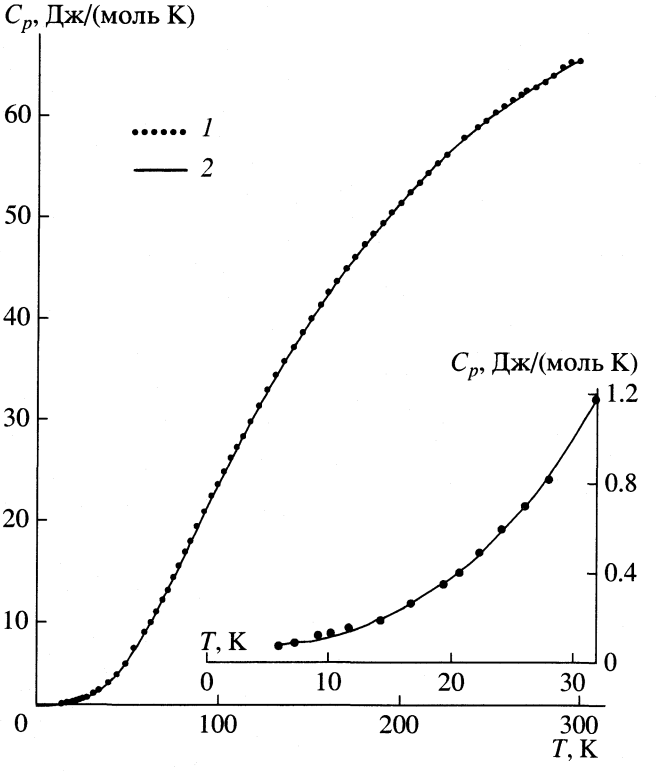


Рис. 1. Молярная теплоемкость борида дихрома при температурах от 5 до 300 K: *1* – экспериментальные точки, *2* – сглаженная зависимость $C_p(T)$.

Таблица 1. Экспериментальные величины удельной теплоемкости (C_p, Дж/(г К)) борида дихрома

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
5.97	0.00068	59.76	0.06134	132.38	0.2743	236.30	0.4708
7.30	0.00078	63.00	0.0698	137.15	0.2865	241.30	0.4780
9.21	0.00106	66.40	0.0779	142.11	0.2976	243.90	0.4795
10.22	0.00114	69.72	0.0883	147.10	0.3097	248.736	0.4844
11.67	0.00136	72.37	0.0959	152.02	0.3213	253.51	0.4912
14.22	0.00166	75.32	0.1068	156.79	0.3321	258.23	0.4969
16.76	0.00231	78.56	0.1159	161.44	0.3428	262.91	0.5025
19.37	0.00299	82.07	0.1272	161.11	0.3522	267.53	0.5068
20.64	0.00349	84.89	0.1363	170.82	0.3624	271.01	0.5079
22.26	0.00434	88.75	0.1484	175.74	0.3724	272.65	0.5096
24.12	0.00519	92.73	0.1606	180.89	0.3822	276.14	0.5119
25.99	0.00622	96.70	0.1738	185.94	0.3917	277.73	0.5140
27.93	0.00722	100.45	0.1842	190.84	0.4004	281.20	0.5174
31.86	0.01025	103.99	0.1943	195.65	0.4086	286.22	0.5222
34.79	0.01311	107.38	0.2054	200.75	0.4171	291.18	0.5293
37.02	0.01703	110.64	0.2147	206.05	0.4255	296.09	0.5336
40.13	0.01975	114.00	0.2232	211.29	0.4339	300.98	0.5345
44.30	0.02625	118.16	0.2356	216.44	0.4412		
48.97	0.03452	122.97	0.2493	221.51	0.4493		
54.15	0.04796	127.77	0.2622	226.51	0.4565		

$C_p(T)$ борида дихрома. В отличие от боридов хрома с меньшей концентрацией атомов хрома [7, 8] какие-либо аномалии на зависимости $C_p(T)$ для Cr_2B не выявлены.

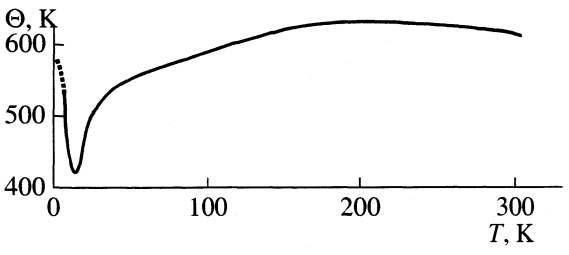


Рис. 2. Температурные изменения характеристической температуры $\Theta(T)$ борида дихрома.

Для аппроксимации низкотемпературной ($T <$ < 30 K) части зависимости $C_p(T)$ борида дихрома выбран многочлен, учитывающий вклад свободных электронов (линейно зависящий от температуры), пропорциональный кубу температуры дебаевский решеточный вклад, а также составляющую теплоемкости, пропорциональную T^{-2} (которая может быть обусловлена сверхтонким расщеплением ядерных уровней атомов хрома, а также возможным магнитным вкладом).

$$C_p = aT + bT^3 + cT^{-2}.$$

Получены следующие значения коэффициентов указанных вкладов: $a = 7.67 \times 10^{-3}$ Дж/(моль K^2), $b = 2.88 \times 10^{-5}$ Дж/(моль K^4), $c = 1.12$ Дж/(моль K). Отметим, что в [8] приводится величина коэффициента a электронного вклада в теплоемкость,

определенная из величин теплоемкости при 0.5–4 K, равная 19×10^{-3} Дж/(моль K^2).

Величина дебаевской характеристической температуры Θ_D борида дихрома, рассчитанная по коэффициенту a решеточного вклада, составила 587 K. Значительная величина Θ_D свидетельствует о высокой жесткости кристаллической решетки Cr_2B, что подтверждается литературными данными о механических свойствах этого соединения [3].

На рис. 2 приведена температурная зависимость характеристической температуры $\Theta(T)$ для Cr_2B, определенная по решеточному вкладу в теплоемкость и табулированным функциям Дебая в предположении, что $C_p \approx C_v$ в изученном интервале температур. Как видно из рис. 2, в большей части исследованной температурной области величина $\Theta(T)$ изменяется незначительно и мало отличается от значения Θ_D. Заметные аномалии кривой $\Theta(T)$ наблюдаются лишь при самых низких, гелиевых температурах (<50 K). Спад кривой $\Theta(T)$ в области гелиевых температур может быть обусловлен преобладающим влиянием на величину характеристической температуры Cr_2B низкочастотных колебаний более тяжелых и относительно слабо связанных между собой атомов хрома.

Для компьютерного расчета температурных изменений характеристических термодинамических функций температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ для Cr_2B аппроксимирована многочленами шестой степени на участках 0–32, 32–78, 78–300 K. Коэффициенты многочленов подобраны, исходя из условия равенства (на краях температурных интервалов) рассчитанных величин теплоемкости до четвертой значащей цифры, и равенства производных аппроксимирующих функций до третьей значащей цифры. Вклад в теплоемкость Cr_2B, пропорциональный T^{-2}, как относительно малый в большей части температурного интервала, не учитывался.

Рис. 3 иллюстрирует разброс экспериментальных величин теплоемкости Cr_2B относительно кривой $C_p(T)$, полученной компьютерной аппроксимацией.

Величины изменений энтальпии $\Delta H_T^\circ = H_T^\circ - H_0^\circ = \int_0^T C_p(T)dT$, энтропии $\Delta S_T^\circ = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T}dT$, энергии Гиббса $\Delta G_T^\circ = G_T^\circ - H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$ в исследуемом интервале температур рассчитаны интегрированием соответствующих аппроксимирующих функций (табл. 2). Погрешности расчетных величин указанных термодинамических функций определены интегрированием аппроксимирующих

Таблица 2. Изменения энтальпии (ΔH_T^0, Дж/моль), энтропии (ΔS_T^0, Дж/(моль K)) и энергии Гиббса (ΔG_T^0, Дж/моль) борида дихрома в интервале температур от 0 до 300 K

T, K	ΔH_T^0	ΔS_T^0	$-\Delta G_T^0$
0	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.1004	0.0396	0.0974
10	0.4557	0.0863	0.4076
15	1.228	0.1475	0.9847
20	2.687	0.2303	1.9188
25	5.212	0.3419	3.335
30	9.290	0.4896	5.398
35	15.54	0.6814	8.305
40	24.91	0.9306	12.30
45	38.49	1.249	17.72
50	57.30	1.644	24.93
55	82.17	2.117	34.30
60	113.8	2.668	46.23
65	152.9	3.292	61.10
70	199.9	3.989	79.28
75	255.6	4.756	101.1
80	320.2	5.590	126.9
85	394.0	6.484	157.1
90	476.9	7.431	191.8
95	568.7	8.424	231.5
100	669.4	9.456	276.2
110	896.6	11.61	381.4
120	1157	13.88	508.9
130	1449	16.21	659.3
140	1771	18.60	833.4
150	2121	21.02	1031
160	2498	23.45	1253
170	2900	25.88	1500
180	3325	28.31	1771
190	3772	30.73	2066
200	4240	33.13	2386
210	4727	35.50	2729
220	5232	37.85	3096
230	5753	40.17	3486
240	6291	42.46	3899
250	6843	44.71	4335
260	7408	46.93	4793
270	7986	49.11	5274
280	8576	51.25	5776
290	9176	53.36	6299
298.15	9672	55.05	6741
300	9785	55.43	6843

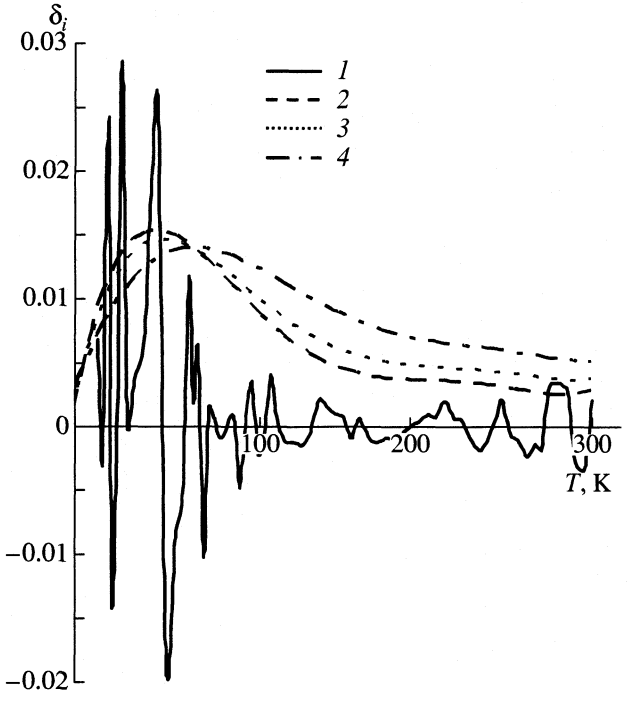


Рис. 3. Отклонения экспериментальных величин теплоемкости $C_{p,\text{эксп}}(T)$ для Cr_2B относительно сглаженной кривой $C_p(T)$ – $\delta_1 = (C_p(T) - C_{p,\text{эксп}}(T))/C_p(T)$ (*1*), относительные погрешности изменений энтальпии $\delta_2 = (\Delta H^\circ_{T\max} - \Delta H^\circ_{T\min})/2\Delta H^\circ_T$ (*2*), энтропии $\delta_3 = (\Delta S^\circ_{T\max} - \Delta S^\circ_{T\min})/2\Delta S^\circ_T$ (*3*), энергии Гиббса $\delta_4 = (\Delta G^\circ_{T\max} - \Delta G^\circ_{T\min})/2\Delta G^\circ_T$ (*4*) борида дихрома в зависимости от температуры.

многочленов $C_{p\,\max}(T)$ и $C_{p\,\min}(T)$. Функциональные зависимости $C_{p\,\max}(T)$ и $C_{p\,\min}(T)$ аналогичны усредняющему многочлену $C_p(T)$, а их графики проходят по разные стороны от усредняющей кривой $C_p(T)$ через экспериментальные точки, наиболее удаленные от сглаженной зависимости $C_p(T)$ в сторону больших и меньших значений соответственно. Зависимости относительных погрешностей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса Cr_2B от температуры также представлены на рис. 3.

В результате проведенного исследования определены температурные изменения теплоемкости и характеристических термодинамических функций борида дихрома в широкой области низких температур, включая гелиевые; установлена удовлетворительная применимость дебаевского подхода для описания температурной зависимости теплоемкости Cr_2B в большей части изученного температурного диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guy C.N., Uraz A.A.* // J. of the Less-Common Metals. 1976. V. 48. № 2. P. 199.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник. / Под ред. Т.Я. Косолапова. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
3. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.К., Неронов В.А.* Бориды. М.: Атомиздат. 1975. 376 с.
4. *Сирота Н.Н., Винокуров В.А., Новиков В.В.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 785.
5. *Сирота Н.Н., Новиков В.В., Антюхов А.М.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 47. № 3. С. 542.
6. *Sirota N.N., Antjukhov A.M., Novikov V.V., Fjodorov V.A.* // Crystal Research and Technology. 1982. V. 13. № 3. P. 279.
7. *Leyarovska L., Leyarovski E., Popov Chr.* Midlarz T. // J. of the Less-Common Metals. 1979. V. 67. № 5. P. 389.
8. *Kuentzler R.* // Physica Status Solidi. B. 1970. V. 41. P. 291.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 27–33

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.183

СОРБЦИЯ H_2SeO_3 ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТВЕРДЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

© 2004 г. Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева

Университет им. А. Златарова, Бургас, Болгария

E-mail:vlaev@btu.bg

Поступила в редакцию 03.03.2003 г.

Исследована кинетика и термодинамика сорбции селенистой кислоты из водных растворов на микропористый активный уголь, мезопористый оксид алюминия и макропористый кизельгур в температурном интервале от 288 до 318 K. Установлено, что кинетика сорбции хорошо описывается уравнением внутридиффузионной кинетики Бойда, а сорбционные изотермы – уравнением Ленгмюра. Показано, что среди трех исследованных сорбентов оксид алюминия можно предпочесть не только из-за его высокой сорбционной емкости, но и из-за его доступной внутренней поверхности.

В настоящее время при растущем дефиците питьевой воды ищется возможность использования природной подземной воды. К сожалению, подземные воды часто содержат в растворенном состоянии токсичные примеси, делающие их непригодными для использования в пищевых целях. В результате промышленной деятельности человека, при переработках сульфидных и полиметаллических руд, электролитического рафинирования меди и сжигания лигнитных углей в теплоцентралях выбрасываются значительные количества сточных вод, содержащих 20 ppm и более токсичных ионов SeO_3^{2-}, а их содержание в питьевых водах регламентируется менее 0.01 ppm [1–3]. В этой связи появляется необходимость очистки сточных вод, выпускаемых в водные бассейны, от токсичных селенитных ионов. Для этой цели используются: ионный обмен [4–7], соосаждение [8, 9] или адсорбция [10, 11]. В качестве сорбентов широкое применение нашли: активный уголь [12–16], гидроксиды и оксиды алюминия [10, 17–19] и различные природные сорбенты [20, 21].

Подыскивание дешевых, эффективных специфических сорбентов затрудняется прежде всего универсальностью сил межмолекулярного взаимодействия, характеризующих адсорбцию молекул на твердой поверхности раздела. Поэтому большое значение приобретают термодинамика и кинетика адсорбции из растворов, зависящие от энергетического состояния данной поверхности, ее геометрического характера, микрорельефа, наличия или отсутствия полярных функциональных групп и т.д. [18, 19, 22].

Цель работы – изучение особенности кинетики и термодинамики адсорбции селенистой кислоты из водных растворов такими товарными сорбентами, как активный уголь, оксид алюминия и кизельгур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методика исследования

Исследования проводили на трех различных адсорбентах – микропористый березовый уголь (Россия), мезопористый оксид алюминия (“Leuna”, Германия) и макропористый кизельгур (“Геомин”, Болгария). Предварительно березовый уголь и кизельгур активировали обработкой 4 н. HCl при комнатной температуре. После тщательной промывки дистиллированной водой образцы сушили 6 ч при 383 K. Для исследования адсорбции использовали фракцию гранулометрического состава 0.12–0.28 мм.

Для опытов приготовили растворы селенистой кислоты концентрации от 0.0020 до 0.0500 моль/л, полученные путем растворения SeO_2 (“Merck”) в дистиллированной воде. Точную концентрацию растворов определяли классическим иодометрическим титрованием [23].

Исследования кинетики адсорбции селенистой кислоты проводили в стеклянной термостатированной ячейке объемом 120 $см^3$ при 288, 298, 308 и 318 K. Температуру поддерживали с точностью ±0.1 K с помощью ультратермостата (*U*-1, Германия). Перемешивание осуществляли электромагнитной мешалкой (200 об./мин). При выбранной скорости перемешивания концентрация во всех точках объема, в том числе и непосредственно у поверхности сорбента, одинакова, т.е. перенос вещества из раствора к поверхности частиц происходит с высокой скоростью, и можно пренебречь влиянием диффузионного пограничного слоя. В со-

суд помещали 100 см^3 селенистой кислоты соответствующей концентрации и 0.5 ± 0.0001 г исследуемого сорбента. Об изменении концентрации раствора с течением времени судили по изменению его электропроводности [24]. Для этой цели использовали кондуктометр (ОК-102/1, Венгрия). Для предотвращения растворения CO_2 или других газов, содержащихся в воздухе, изменяющих электропроводность раствора, сосуд закрывали резиновой пробкой.

Математический аппарат

Для количественного описания кинетики адсорбции селенистой кислоты из водных растворов применяли теорию Бойда [25], согласно которой эффективные коэффициенты диффузии процесса, лимитированного диффузией в зернах, описываются уравнением

$$F = Q_t/Q_\infty = 1 - (6/\pi^2)\sum_{n=1}^{\infty}(1/n^2)\exp(-n^2Bt), \quad (1)$$

где F – степень протекания процесса или степень достижения равновесия, Q_t и Q_∞ – степень насыщения сорбента за время t и при установившемся равновесии соответственно (ммоль/г); t – время достижения величины F (мин), n – ряд целых чисел 1, 2, 3, ..., Bt – безразмерный параметр или критерий гомохронности Фурье. Используя формулу

$$Bt = \pi^2 Dt/r^2, \quad (2)$$

где D – эффективный коэффициент внутренней диффузии (см^2/с), r – средний радиус частиц сорбента (см), можно рассчитать значения D. Представив экспериментальные данные графически в координатах $Bt - t$ и аппроксимируя их прямыми линиями, выходящими из начала координатной системы, из тангенса угла наклона можно рассчитать значения параметра D по формуле

$$D = Br^2/\pi^2. \quad (3)$$

Значения Bt для различных F рассчитаны и табулированы в [26], но мы применяли аппроксимационное уравнение Знаменского [27]

$$Bt = -2F\lg(1 - F). \quad (4)$$

Энергию активации суммарного диффузионного процесса можно рассчитать с использованием методов наименьших квадратов путем графического решения уравнения [28, 29]

$$D = D_0\exp(-E/RT), \quad (5)$$

которое после логарифмирования приобретает вид

$$\ln D = \ln D_0 - E/RT, \quad (6)$$

где E – энергия активации процесса (кДж/моль); D_0 – предэкспоненциальный множитель (см^2/с), R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль К)) и T – абсолютная температура (К).

Используя теорию абсолютных скоростей реакции Эйринга, согласно которой коэффициент диффузии представляется выражением [28, 30]

$$D = (ed^2k_BT/h)\exp(\Delta S^{\neq}/R)\exp(-E/RT), \quad (7)$$

где d – расстояние минимального скачка при диффузии, т.е. среднее расстояние между точками минимума соседних потенциальных ям (обычно 5×10^{-8} см); k_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка и e – число Непера, можно рассчитать значение изменения энтропии при активации $\Delta S^{\neq}$, имея в виду, что

$$D_0 = (ed^2k_BT/h)\exp(\Delta S^{\neq}/R). \quad (8)$$

Из этого уравнения следует, что

$$\Delta S^{\neq} = R\ln D_0h/ed^2k_BT. \quad (9)$$

Для термодинамической характеристики адсорбции селенистой кислоты из растворов различных сорбентов мы использовали уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра [15, 20, 31–33]

$$\Gamma = \Gamma_\infty bc_p/(1 + bc_p), \quad (10)$$

где Γ – равновесное количество сорбированной кислоты (ммоль/г), Γ_∞ – максимальное количество кислоты, которое способен поглотить сорбент (ммоль/г), c_p – равновесная концентрация кислоты в растворе (ммоль/л), b – параметр, описывающий сорбционное сродство (л/ммоль). Преобразуя (10), получаем уравнение прямой

$$1/\Gamma = 1/\Gamma_\infty + 1/\Gamma_\infty bc_p, \quad (11)$$

откуда рассчитали значения параметров b и Γ_∞ для данного адсорбента при соответствующей температуре. По найденным значениям коэффициентов b вычислили константу сорбционного равновесия K в соответствии с уравнением [33]

$$K = b\beta(S_p/S_a), \quad (12)$$

где β – число молей растворителя в 1 кг его массы (для водных растворов β = 55.5 моль/кг); S_a и S_p – площади, занимаемые на поверхности адсорбента молекулами селенистой кислоты, адсорбированной из раствора, и молекулами растворителя соответственно (в нашем случае S_a = 23.92 Å^2 и S_p = 9.59 Å^2).

Изменение термодинамического потенциала Гиббса системы в стандартном состоянии рассчитали с помощью уравнения [3, 15, 33]

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K. \quad (13)$$

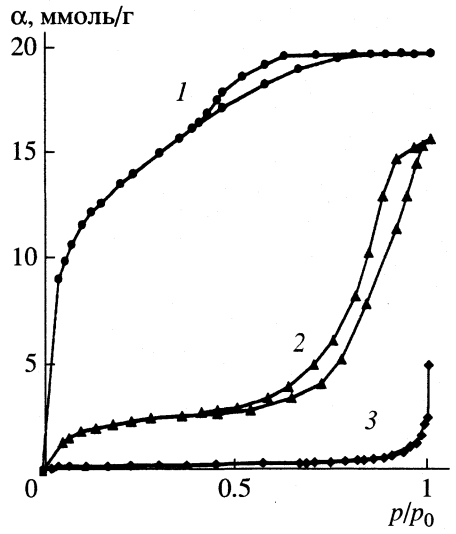


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 K для активного угля (1), оксида алюминия (2), кизельгура (3).

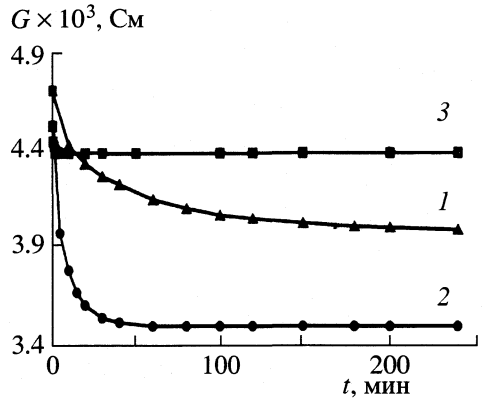


Рис. 2. Зависимости электропроводности растворов H_2SeO_3 (c_0 = 0.0495 моль/л) от времени адсорбции при 298 K. Обозначения см. рис. 1.

Имея в виду фундаментальное термодинамическое соотношение

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \qquad (14)$$

вычислили значения изменения стандартной энтальпии ΔH° и энтропии ΔS° диффузионно лимитированного процесса сорбции, используя уравнение Вант-Гоффа [3, 15, 33]

$$\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT, \qquad (15)$$

которое в координатах $\ln K - 1/T$ представляет собой прямую линию. Из отрезка ординатной оси и тангенса угла наклона определили значения ΔS° и ΔH° соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота при 77 K для активного угля, оксида алюминия и кизельгура.

Изотерма адсорбции азота на активном угле относится к типу I по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера [34], которая характерна для микропористых сорбентов. Изотерма оксида алюминия относится к типу IV, кизельгура – к типу III (такие изотермы характерны для мезо- и макропористых структур). На основании этих изотерм рассчитаны основные характеристики пористой структуры сорбентов: удельная поверхность $S_{БЭТ}$, суммарный объем пор V_Σ и эффективный радиус пор $r_п$ [34], которые представлены в табл. 1.

Представленные в табл. 1 данные указывают на наличие существенных различий в пористой структуре образцов, которые дают основание ожидать значительную разницу в кинетике адсорбции H_2SeO_3 из водных растворов. Для исследования этой проблемы мы учитывали факт, что в химической кинетике можно использовать любой параметр, который является однозначной функцией концентрации раствора. При T = const и отсутствии протекания химической реакции между сорбатом и сорбентом можно использовать изменение электропроводности раствора с течением времени. Существенным преимуществом является быстрота и точность измерения электропроводности с помощью контактного кондуктометра [24]. На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения электропроводности растворов (0.0495 моль/л) при 298 K для исследованных сорбентов.

Из рис. 2 видно, что кривые имеют не только различную кривизну, но и при устанавливании равновесия характеризуются различной электропроводностью раствора. Таким образом, можно сделать вывод, что различные по природе сорбенты имеют и различную сорбционную емкость. Вероятно, оксид алюминия будет иметь максимальную сорбционную емкость, а кизельгур – минимальную. Для проведения кинетических расчетов вычислим степень протекания сорбционного процесса F, используя соотношение

$$F = (G_0 - G_t)/(G_0 - G_\infty), \qquad (16)$$

где G_0 – электропроводность исходного раствора, G_∞ и G_t – электропроводности раствора в конце

Таблица 1. Характеристики пористой структуры сорбентов

Сорбенты	$S_{БЭТ}$, м^2/г	V_Σ, см^3/г	$r_п$, Å
Активный уголь	650	0.68	18
Оксид алюминия	162	0.58	72
Кизельгур	16	1.15	1440

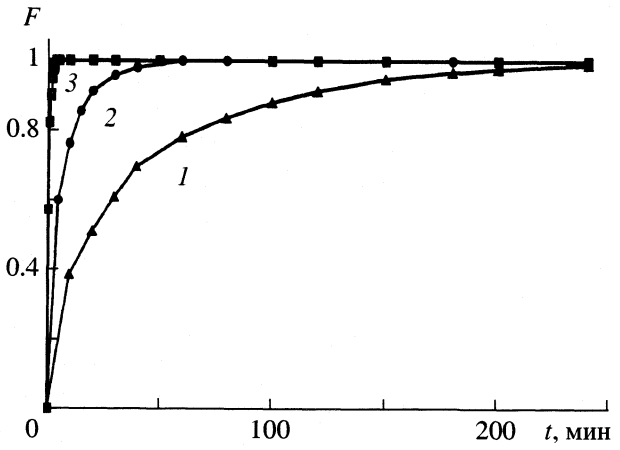


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции H_2SeO_3 при 298 K. Обозначения см. рис. 1.

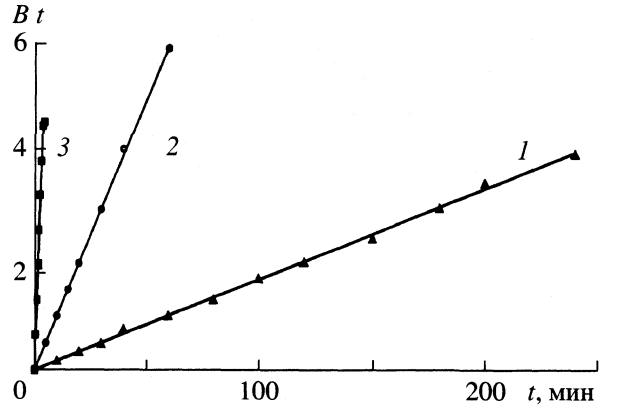


Рис. 4. Зависимости Bt от времени сорбции. Обозначения см. рис. 1.

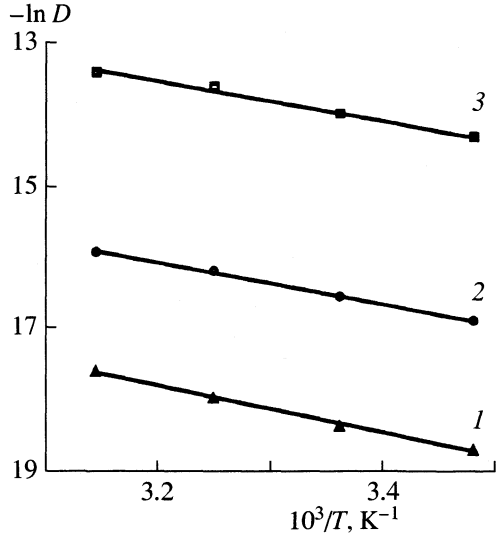


Рис. 5. Зависимости $\ln D$ от $1/T$. Обозначения см. рис. 1.

процесса и к моменту t соответственно. На рис. 3 представлены кинетические кривые $F = f(t)$ для исследуемых сорбентов, с использованием кривых рис. 2.

Кривая, характеризующая кинетику сорбции H_2SeO_3 на кизельгуре очень круто поднимается и быстро достигает значения насыщения из-за макропористости образца и минимального торможения внутренней диффузии. Для активного угля, наоборот, кинетическая кривая имеет пологий ход и медленно достигает степени насыщения, так как сорбент является микропористым. Предварительные исследования показали, что ход кривых при T = const и одинаковых размерах частиц сорбента (среднее 0.02 см) не зависит от концентрации раствора и скорости вращения электромагнитной мешалки. Это дает основание использовать уравнение гелевой кинетики сорбции (1). На рис. 4 представлена графическая зависимость $Bt = f(t)$ для исследуемых сорбентов при 298 K.

Видно, что экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые и, следовательно, сорбция H_2SeO_3 из растворов протекает лимитированной внутренней диффузией в зернах сорбента. Используя (3), можно вычислить значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии (D) [28, 29]. Аналогичные исследования и расчеты проведены для 288, 308 и 318 K. При повышении температуры на 10 K увеличение значений коэффициентов внутренней диффузии составило от 25 до 35%. Такой относительно небольшой температурный градиент характерен для диффузионной кинетики. На рис. 5 представлены зависимости $\ln D = f(1/T)$ для исследуемых сорбентов, полученные на основе наших данных и уравнения (6).

Из отрезков ординатной оси и тангенса угла наклона прямых рассчитали значения D_0 и энергию активации гелевой диффузии (E) для всех образцов. Учитывая (9), вычислили значения изменений энтропии при диффузии в зернах сорбента ($\Delta S^{\neq}$); используя соотношение

$$P = \exp(\Delta S^{\neq}/R), \qquad (17)$$

рассчитали значение параметра P, которое дает информацию о степени затруднения протекающего процесса [35]. Все эти кинетические характеристики систематизированы в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что самое высокое значение E характеризует активный уголь, а самое низкое – кизельгур. Имея ввиду, что для сорбции, лимитированной внутренней диффузией, значения E находятся в интервале от 8 до 42 кДж/моль [29, 30], отметим, что в нашем случае имеется такой механизм сорбции. Самое низкое значение E для кизельгура указывает на то, что из-за макропористости структуры сорбента внутренняя диффузия менее затруднена. Во всех случаях наблюдаются

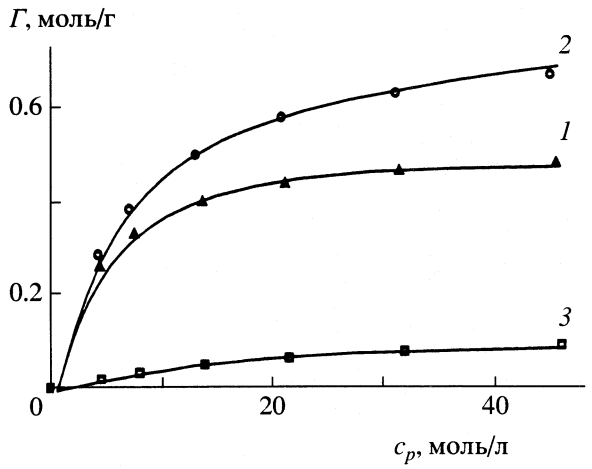


Рис. 6. Изотермы сорбции H_2SeO_3 из растворов при 298 K. Обозначения см. рис. 1.

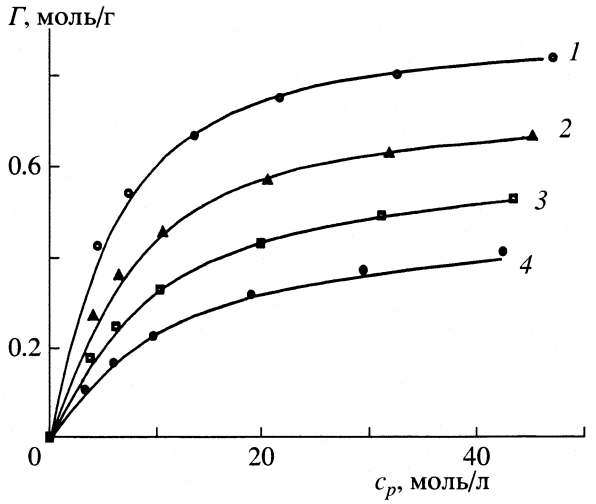


Рис. 7. Изотермы сорбции H_2SeO_3 на оксиде алюминия при 288 (*1*), 298 (*2*), 308 (*3*), 318 K (*4*).

отрицательные значения энтропии активации диффузионного процесса. Это связано с фактом, что в адсорбированном состоянии молекулы теряют степень свободы движения. Это более сильно выражено для активного угля, так как потенциальные силы притягивания в микропорах имеют высокие значения. В то же время для кизельгура эти силы значительно слабее и поэтому молекулы сорбата оказываются относительно свободными. Высказанное предположение подтверждается величинами параметра P, которые при значениях меньше единицы дают основание рассматривать процесс как затрудненный [35]. При этом, чем меньше единицы параметр P, тем более затрудненным или "медленным" является данный процесс. Таким образом, диффузия в микропорах является значительно более затрудненной и "медленной" по сравнению с диффузией в макропорах.

Несмотря на это, обсуждаемые кинетические параметры оказываются недостаточными для оптимального выбора сорбента для данного процесса. Необходимо еще иметь информацию о специфике термодинамики процесса сорбции на различных по природе сорбентах. В этой связи после достижения равновесия при данной температуре и начальной концентрации раствора для каждого сорбента мы анализировали аликвотные части раствора для определения его равновесной концентрации. На рис. 6 представлены изотермы сорбции H_2SeO_3 при 298 K для активного угля, оксида алюминия и кизельгура.

Как видно из рис. 6, независимо от того, что кизельгур имеет хорошие кинетические характеристики, его сорбционная емкость значительно меньше активного угля и оксида алюминия. Сорбционная емкость активного угля меньше по сравнению с оксидом алюминия, несмотря на то, что он имеет значительно более высокую удельную поверхность. Очевидно, не все узкие и маленькие по размеру поры являются доступными для молекул сорбата. Внутренняя поверхность оксида алюминия является более "открытой" и доступной для молекул сорбата.

Формально для обработки результатов исследований с целью получения количественных характеристик сорбционной системы могут быть использованы уравнения химической термодинамики равновесных процессов. В этой связи нами сняты сорбционные изотермы различных сорбентов и при 288, 308 и 318 K. На рис. 7 представлены изотермы сорбции H_2SeO_3 на оксиде алюминия, так как он показал самую высокую сорбционную емкость, что является особенно важным для практики.

Из рис. 7 видно, что ход изотерм сохраняется, но с повышением температуры они располагаются ближе к абсциссе. Эта антибатная зависимость между равновесным количеством сорбированной H_2SeO_3 и температурой показывает, что процесс является экзотермическим и, вероятно, имеет место только физическая адсорбция. Поскольку полученные сорбционные изотермы по своему графическому виду отвечают изотермам мономолекуляр-

Таблица 2. Параметры кинетики внутренней диффузии в зернах

Сорбенты	$D_0 \times 10^3$, $см^2/с$	E, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)	$P \times 10^2$
Активный уголь	0.55	26.8	36	1.32
Оксид алюминия	1.45	24.8	28	3.45
Кизельгур	7.83	22.6	14	13.6

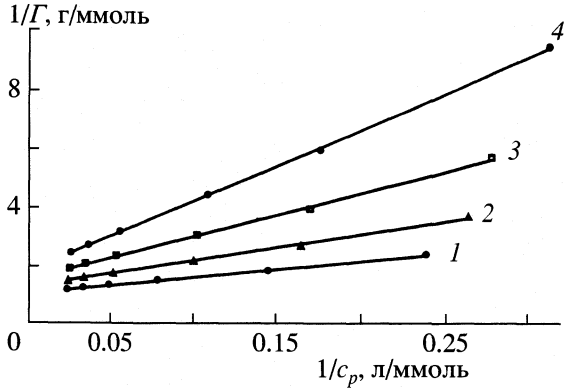


Рис. 8. Зависимости 1/Г от $1/c_p$ для оксида алюминия. Обозначения см. рис. 7.

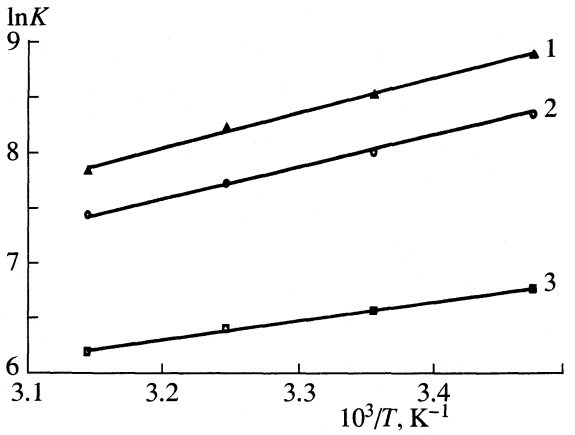


Рис. 9. Зависимости ln K от $1/T$. Обозначения см. рис. 1.

ной сорбции, для описания сорбционного процесса использовано уравнение изотермы Ленгмюра (10). Чтобы определить значения константы уравнения Ленгмюра, на рис. 8 представлена графическая зависимость $1/\Gamma = f(1/c_p)$ для оксида алюминия.

Из рис. 8 видно, что с повышением температуры отрезки ординатной оси и тангенсов угла наклона прямых увеличиваются. Это показывает, что с повышением температуры значения Γ_∞ и b уменьшаются, а это подтверждает, что сорбция H_2SeO_3 из водных растворов является экзотермическим процессом. На основании этих изотерм и изотерм для активного угля и кизельгура при различных температурах вычислены значения констант Γ_∞ и b, а на основании (12) рассчитаны значения констант сорбционного равновесия K. Используя эти данные и имея ввиду реакционные изотермы Вант-Гоффа, уравнение (13), можно вычислить значения изменения энергии Гиббса $\Delta G°$ при адсорбции. На рис. 9 представлены зависимости $\ln K = f(1/T)$ для различных сорбентов (по (15)).

Из отрезка ординатной оси и тангенса угла наклона прямых вычислили значения изменения энтальпии $\Delta H°$ и энтропии $\Delta S°$ сорбционного процесса. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, значения $\Delta G°$ отрицательные, т.е. сорбционный процесс является спонтанным. При этом минимальное значение $\Delta G°$ наблюдается для активного угля, что подтверждает его более высокую сорбционную способность. Причиной этого является высокий адсорбционный потенциал в микропорах. Значения $\Delta H°$ тоже отрицательные, это показывает, что процесс сорбции экзотермический и стимулируется более низкими температурами. Значения $\Delta S°$ для активного угля и оксида алюминия отрицательные, что свидетельствует о возникновении новых связей сорбата с поверхностью сорбента и упорядочении сорбционного комплекса сорбат–сорбент [3]. Для кизельгура найдено положительное значение $\Delta S°$, которое можно объяснить наличием слабых взаимодействий и относительной мобильностью сорбированных молекул или наличием каких-нибудь структурных или химических изменений поверхности сорбента.

Таблица 3. Изменения энергии Гиббса (кДж/моль), энтальпии кДж/моль) и энтропии (Дж/(моль/К) при адсорбции H_2SeO_3 на различных сорбентах

Сорбенты	$-\Delta G^0$	$-\Delta H^0$	$-\Delta S^0$
Активный уголь	21.1	26.5	18
Оксид алюминия	19.9	23.8	13
Кизельгур	16.3	14.2	–7

Имея в виду результаты кинетических и термодинамических расчетов сорбции H_2SeO_3 из водных растворов можно заключить, что среди трех исследованных образцов, оксид алюминия можно предпочесть не только из-за его высокой сорбционной емкости, но и из-за его "открытой" и доступной внутренней поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lakin H.W.* // Adv. Chem. Ser. 1973. V. 123. P. 96.
2. *Neal R.H., Spolito G., Holtzeland K.M., Traina J.S.* // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1987. V. 51. P. 1161.
3. *Das J., Das D., Dash G.P., Parida K.M.* // J. Coll. Interface Sci. 2002. V. 251. P. 26.
4. *Дрейпа Е.Ф., Пахолков В.С., Лукьянов С.А.* // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 1. С. 54.
5. *Галкина Н.К., Сенявин М.М., Ипполитова О.Д., Колотилина Н.К.* // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 9. С. 2316, 2319.
6. *Петкова Е., Василев Х., Декова Е.* // Металлургия. 1984. Т. 39. № 1. С. 21.
7. *Власова Н.Н., Станичев Л.Н., Большакова С.А., Воронков Г.М.* // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 7. С. 1479.

8. *Плотников В.И.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 3. С. 731.
9. *Плотников В.И., Кочетков В.Л.* // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-математ. 1967. № 2. С. 66, 71.
10. *Зеленцов В.И., Дацко Т.Я.* // Электронная обработка материалов. 1993. № 2. С. 33.
11. *Никитина Г.П., Егорова В.П.* // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 6. С. 492.
12. *Иванов Л.С., Свинцова Л.Г.* // Укр. хим. журн. 1960. Т. 26. № 1. С. 58.
13. *Ковыршин В.Г., Пономарев В.Д., Неверова Г.А.* // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. № 12. С. 2629.
14. *Таукшанов В.П., Кузин И.А., Леонов Б.М., Похитонов Ю.А.* // Там же. 1973. Т. 46. № 10. С. 2134.
15. *Рубон В.Ф., Балашов Д.В., Тавлинова Т.И.* // Там же. 1983. Т. 56. № 3. С. 537.
16. *Бонг Х.К., Ныркова А.Н., Чобану М.М.* // Там же. 1997. Т. 70. № 12. С. 1960.
17. *Родионов А.В., Дуплякин В.К., Родионова Е.В., Левинтер М.Е.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 6. С. 1520.
18. *Strumm W., Kummert R., Sigg L.* // Croatia Chem. Acta. 1980. V. 53. № 2. P. 291.
19. *Grauer R., Strumm W.* // Coll. Polym. Sci. 1982. V. 260. P. 959.
20. *Больчинская Л.И., Лейкин Ю.А., Тарасевич Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1273.
21. *Зонхоева Э.Л., Беломестнова Н.М.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 2. С. 232.
22. *Zettlemoyer A.C., Micale F.J.* // Croatia Chem. Acta. 1970. V. 42. № 1. P. 247.
23. *Kotarski A.* // Chemia Analityczna. 1965. V. 10. P. 161.
24. *Грилихес М.С., Филановский Б.К.* Контактная кондуктометрия. Л.: Химия, 1980.
25. *Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 10. P. 2836.
26. *Reichenberg D.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 5. P. 589.
27. *Знаменский Ю.П.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1924.
28. *Rawat J.P., Khan M.A.* // J. inorg. nucl. Chem. 1980. V. 42. P. 905.
29. *Пахолков В.С., Рычков В.Н.* // Радиохимия. 1982. № 1. С. 14.
30. *Калинина М.Д., Николаев Н.И.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 9. С. 2284.
31. *Шаманаев Ш.Ш., Пушкарев В.В., Пустовалов Н.Н.* // Там же. 1973. Т. 47. № 9. С. 2340.
32. *Григорьев Ю.О., Тюрин М.Г., Пушкарев В.В.* // Там же. 1976. Т. 50. № 4. С. 1004.
33. *Скрылев Л.Д., Стрельцова Е.А.* // Там же. 1977. Т. 51. № 5. С. 1170.
34. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
35. *Сокольский Д.В., Друзь В.А.* Введение в теорию гетерогенного катализа. М.: Высш. школа, 1981.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 34–37

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ АЦЕТИЛАЦЕТОН–ВОДА–СПИРТ (МЕТАНОЛ, ЭТАНОЛ, ИЗОПРОПАНОЛ) ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2004 г. В. Б. Делчев

Пловдивский университет, Болгария

E-mail: vdelchev@pu.acad.bg

Поступила в редакцию 14.03.2003 г.

Изучены три жидких системы с целью получить фазовые кривые, разделяющие их гомогенные и гетерогенные области, определяемые взаимной растворимостью трех жидких компонентов: ацетилацетона, воды и одного из спиртов – метанола, этанола или изопропанола. Показано, что гетерогенная область больше в системе, содержащей метанол. Это объяснено его способностью образовывать с другими молекулами в растворе более прочные (по сравнению с этанолом и изопропанолом) межмолекулярные водородные связи. Выявлены корреляции между объемными концентрациями компонентов в критических (фазовых) точках с высокими коэффициентами корреляции.

Ацетилацетон – соединение, способное существовать в двух стабильных формах – енольной и дикето-форме. По этой причине при приготовлении комплекса с ацетилацетоном немаловажен вопрос, какая именно форма выступает в роли лиганда [1].

В предыдущих работах [2, 3] была теоретически исследована сила водородной связи для енольной формы и кето-енольное равновесие между двумя стабильными формами. Работу проводили на разных теоретических уровнях. Наши первые исследования ацетилацетона были посвящены теоретическому изучению кето-енольного равновесия, особенно оценке точного переходного таутомерного состояния и энергетических барьеров [4]. Другая важная задача, которую мы решали методами функционала плотности и Хартри–Фока, – найти и изучить все возможные плоские енольные формы ацетилацетона [5]. Результаты показали (в соответствии с экспериментальными данными), что енольная форма с внутримолекулярной водородной связью наиболее стабильна.

Наш интерес к изучению ацетилацетона, как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения, обусловил появление данной работы, цель которой – понять, как кето-енольное равновесие будет влиять на фазовый переход между практически нерастворимым в воде ацетилацетоном, водой и спиртом (метанолом, этанолом или изопропанолом). Компоненты обладают различной полярностью, и их содержание в трехкомпонентной смеси влияет на кето-енольное равновесие. Известно, что в разных растворителях равновесие между кето- и енольной формами ацетилацетона смещено в сторону одной из двух форм [6–9]. Например, в среде полярного протонного растворителя концентрация дикето-формы увеличивается, а в неполярном растворителе – становится меньше [10, 11]. Также известно, что в воде, диэтиловом эфире и других полярных растворителях енольная форма существует в виде *транс*-изомера [12–16]. Таким образом, при изменении полярности растворителя устанавливается и другое равновесие: между *цис*- и *транс*-формами енола.

По экспериментальным данным мы построили три тройных диаграммы, описывающие фазовые равновесия при комнатной температуре (20–25°C). Данная работа продолжает наши исследования ацетилацетона – одного из наиболее важных β-дикетонов. Динамическое равновесие, устанавливающееся между дикето- и енольной формами, позволяет ожидать, что фазовые кривые (для трех случаев с различными спиртами) будут существенно отличаться от идеальной кривой, а экспериментальные точки будут располагаться под и над кривой со значительными отклонениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в микробюретках объемом от 5 $см^3$ при комнатной температуре (20–25°C) и стандартном давлении (1 атм). Сначала для каждой трехкомпонентной смеси готовили по ~15 образцов объемом 5 $см^3$, содержащих два компонента в различных соотношениях (таблица). Гомогенные смеси получали при смешивании воды и спиртов или ацетилацетона и спиртов, поскольку оба компонента хорошо смешиваются. Гетерогенные системы получали при смешивании ацетилацетона и воды, поскольку эти два компонента практически не смешиваемы.

Малыми порциями из микробюреток в двухкомпонентные смеси добавляли третий компо-

Концентрации компонентов (об. %) при фазовом переходе в системах ацетилацетон (A)–спирт (B)–вода (C)

A	B	C	C	B	A	A	C	B
				метанол				
81.8	9.1	9.1	85.2	9.5	5.3	81.5	9.1	9.4
66.2	16.6	17.2	75.5	18.9	5.7	65.8	16.5	17.8
52.4	22.5	25.1	52.1	22.3	25.6	53.9	23.1	23.1
40.8	27.2	32.0	28.6	19.1	52.4	44.6	29.8	25.6
28.6	28.6	42.8				35.1	35.1	29.7
				этанол				
85.3	8.5	6.2	76.5	8.5	15.0	85.2	9.5	5.3
53.1	13.3	33.7	59.7	14.9	25.4	69.2	17.3	13.5
35.0	15.0	50.0	33.0	14.2	52.8	59.1	25.3	15.5
22.7	15.2	62.1	–	–	–	48.9	32.6	18.6
–	–	–				40.1	40.1	19.0
				изопропанол				
80.8	9.0	10.2	75.5	8.4	16.1	84.1	9.4	6.5
62.2	15.5	22.5	62.9	15.7	21.4	67.1	16.8	16.1
42.1	18.0	40.0	45.8	19.6	34.6	56.8	24.4	18.8
25.4	17.0	57.6	32.0	21.3	46.6	47.2	31.5	21.4
			17.2	17.2	65.5	38.3	38.3	23.3

нент до наступления фазового перехода от гомогенной к гетерогенной системе или наоборот. По известному объему третьего компонента на момент фазового перехода для каждой пробы пересчитывали объемные концентрации всех компонентов. Они определяют одну точку (так называемую точку расслаивания, лежащую на фазовой кривой. Это – критическая точка, в которой состав двух фаз в равновесии становится идентичным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Число степеней свободы трехкомпонентной системы составляет $f = 5–p$ и может достигать 4 при наличии только одной фазы. Постоянство давления и температуры обусловливает наличие двух степеней свободы (объемные доли двух компонентов) [17]. Предварительные исследования растворимости ацетилацетона в воде показали, что в указанных выше условиях эксперимента в 5 см^3 ацетилацетона растворяется 0.47 см^3 воды (91.4 об. % ацетилацетона, 8.6 об. % воды), а в 5 см^3 воды растворяется 0.42 см^3 ацетилацетона (92.3 об. % воды, 7.7 об. % ацетилацетона). По достижении этих концентраций вода и ацетилацетон образуют гетерогенную систему.

Фазовое равновесие в системе ацетилацетон–метанол–вода. Объемные концентрации компонентов в точках расслаивания приведены в таблице. Используя эти данные, мы построили тройную фазовую диаграмму системы ацетилацетон–метанол–вода, которая представлена на рисунке а. Экспериментально полученные точки располагаются вдоль фазовой кривой с большим разбросом. Этот факт можно объяснить ошибкой эксперимента и различной степенью смещения кето-енольного равновесия ацетилацетона, что приводит к изменению концентрации трех компонентов.

Такие, на первый взгляд, "не очень хорошие" экспериментальные результаты (точки) заставили нас исследовать корреляции между концентрациями компонентов данной системы. К нашему удивлению, экспериментальные результаты выявили наличие четких корреляций (экспоненциальной и логарифмической) с высоким коэффициентом корреляции r (см. далее). В трехкомпонентной системе концентрация ацетилацетона (c, об. %) зависит от концентрации воды (c_w, об. %) по экспоненциальному закону:

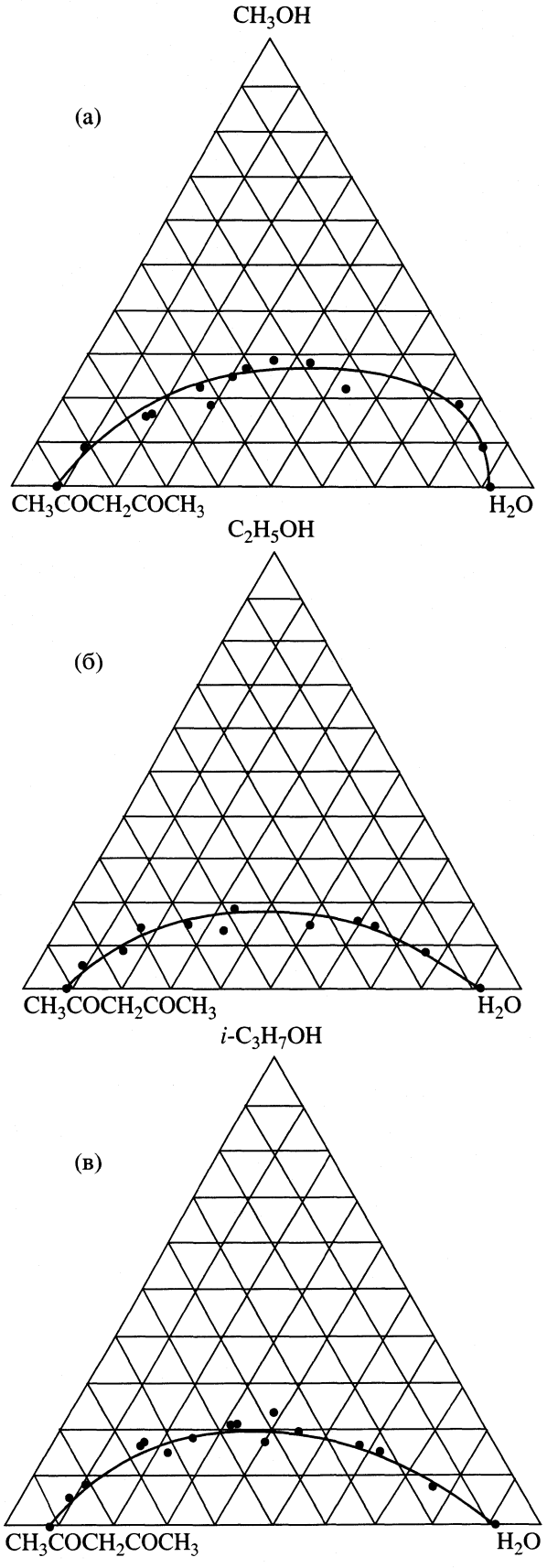
$$c_w = 99.275\exp(-0.0277c) \quad (r = 0.9806). \qquad (1)$$

Уравнение (1) справедливо только для среднего интервала концентраций ацетилацетона (35–75%). Для концентраций, выходящих за его пределы, оно дает неверные результаты. Используя (1) и соотношение между концентрациями компонентов:

$$c_w + c + c_{CH_3OH} = 100\%, \qquad (2)$$

мы получили уравнение с таким же коэффициентом корреляции:

$$c = 202.55–44.05\ln c_w. \qquad (3)$$



Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем ацетилацетон–спирт–вода; спирт–метанол (а), этанол (б), изопропанол (в).

Фазовое равновесие в системе ацетилацетон–этанол–вода. Найденные объемные концентрации трех компонентов в системе ацетилацетон–этанол–вода в критических точках приведены в таблице. Используя их, мы построили фазовую диаграмму, представленную на рисунке б.

Сравнение диаграмм а и б (рисунок) показывает, что гетерогенная область больше в системе, содержащей метанол. Можно сделать вывод, что в противоположность ожиданиям, растворимость компонентов тройных смесей с метанолом хуже, чем с этанолом. Одно из возможных объяснений этого – бóльшая склонность метанола к образованию межмолекулярных водородных связей с ацетилацетоном и, как следствие, сдвиг кето-енольного равновесия в сторону дикето-формы, растворимость которой в полярных растворителях меньше, чем енольной. Возможно, этим же объясняется и лучшая корреляция между экспериментально полученными точками и построенной по ним фазовой кривой (см. рисунок а и б).

Для трехкомпонентной системы ацетилацетон–этанол–вода также была выявлена корреляция между концентрациями ацетилацетона и воды:

$$c_w = 120.9\exp(-0.0268c), \quad (r = 0.9647) \qquad (4)$$

справедливая для среднего интервала концентраций (35–75%). Преобразуя уравнение (4), получаем уравнение с тем же самым коэффициентом корреляции:

$$c = 178.92 - 37.31\ln c_w. \qquad (5)$$

Фазовое равновесие в системе ацетилацетон–изопропанол–вода. Мы исследовали также другой спирт–изопропанол, который, как известно, не так хорошо растворим в воде как метанол и этанол, однако образует гомогенные смеси отдельно с водой и ацетилацетоном. По экспериментальным точкам (таблица) построена фазовая диаграмма при постоянных давлении и температуре (рисунок в).

Полученная фазовая кривая хорошо коррелирует с экспериментальными точками – отклонения в пределах допустимой ошибки эксперимента. Гетерогенная область больше, чем в системе ацетилацетон–этанол–вода, но меньше, чем в системе ацетилацетон–метанол–вода, т.е. гетерогенное равновесие наступает при более высоких (по сравнению с системой, содержащей этанол) концентрациях спирта. Следовательно, экспериментальные данные подтверждают, что ацетилацетон наилучшим образом растворяется в воде и этаноле, а наихудшим – в воде и метаноле. Образующиеся прочные межмолекулярные водородные связи между ацетилацетоном и метанолом сдвигают кето-енольное равновесие ацетилацетона таким образом, что взаимная растворимость трех компонентов системы ацетилацетон–

спирт–вода становится наихудшей по сравнению с двумя другими случаями.

Объемные концентрации ацетилацетона и воды связаны уравнениями (коэффициенты корреляции $r \sim 1$):

$$c_w = 128.17\exp(-0.0302c) \quad (r = 0.9891), \qquad (6)$$

$$c = 160.71 - 33.11\ln c_w \quad (r = 0.9891). \qquad (7)$$

К сожалению, как и в случаях с этанолом и метанолом, уравнение (6) выполняется только при концентрациях ацетилацетона от 35 до 75%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены три фазовые диаграммы трехкомпонентных смесей ацетон – спирт (метанол, этанол, изопропанол) – вода. Проведено сравнение поверхностей гомогенной и гетерогенной областей. Показано, что вследствие способности метанола образовывать сильные межмолекулярные водородные связи с другими молекулами система ацетилацетон–метанол–вода характеризуется наибольшей областью гетерогенности. По-видимому, это обусловлено сдвигом кето-енольного равновесия в молекуле ацетилацетона в сторону дикето-формы, характеризующейся меньшей (по сравнению с енольной формой) растворимостью в воде, что приводит к снижению взаимной растворимости компонентов и увеличению области гетерогенности на фазовой диаграмме.

Выявлены корреляции между объемными концентрациями компонентов исследованных систем. Все они характеризуются высокими коэффициентами корреляции и справедливы только в середине концентрационного интервала. Полученные данные могут быть использованы при дальнейших исследованиях фазовых равновесий для более точного прогнозирования фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Emsley J., Ma L.Y.Y.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 178. P. 297.
2. *Buemi G., Zuccarello F., Gandolfo C.* // Gazzetta Chimica Italiana. 1993. V. 123. P.215.
3. *Dannenberg J.J., Rios R.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 6714.
4. *Delchev V.B., Mikosch H., Nikolov G.St.* // Monatshefte für Chemie. 2001. B. 132. № 3. S. 339.
5. *Delchev V.B., Mikosch H., Nikolov G.St.* // Ibid. 2001. B. 132. № 2. S. 223.
6. *Lowrey A.H., George C., D'Antonio P., Karle J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 24. P.6399.
7. *Реутов О.А.* Теоретические основы органической химии. М. Наука, 1964. С. 642.
8. *Cunningham C., Lunder K., Stone D., McConville T.* // Phys. Chem. 1999. V. 301. (http://inst.angie.edu/~tm-mcconv / e4.html).
9. *Geraldes C.F.G.C., Barros M.T., Maycock C.D., Silva M.I.* // J. Mol. Struct. 1990. V. 238. P. 335.
10. *Burdett J.L., Rogers M.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P.2105.
11. *Rogers M.T., Burdett J.L.* // Can. J. Chem. 1965. V. 43. P. 1516.
12. *Bertz S.H., Dabbagh G.* // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 17. P. 5161.
13. *Firth D.W., Barbara R.F., Trommsdorf H.P.* // Chem. Phys. 1989. V. 136. N 2. P. 349.
14. *George W.O., Mensell V.G.* // J. Chem. Soc. B. 1968. P. 132.
15. *Brown R.S., Tse A., Nakashima T., Haddon R.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 3157.
16. *Ной Р.С., Ершов Б.А., Кольцов А.И.* // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. С. 1778.
17. *Atkins P.W.* Physical Chemistry. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 38–43

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК532.78

ИЗБЫТОЧНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ СМЕСЕЙ ЭПИХЛОРГИДРИН–ТОЛУОЛ(КСИЛОЛ) ПРИ 298.15–338.15 K

© 2004 г. У. С. Вурал*, В. Мурадоглу**, Х. Юрук**

*Университет Селчук, Конья, Турция

**Университет Нигде, Турция

E-mail: usvural@selcuk.edu.tr

Поступила в редакцию 28.04.2003 г.

При различных температурах определены избыточные мольные объемы и плотности смесей эпихлоргидрин – толуол(ксилол). Показано, что наклон зависимости избыточных мольных объемов от мольной доли эпихлоргидрина при 298.15–338.15 K определяется видом взаимодействия: отрицательный – в случае взаимодействия с переносом заряда, положительный – при действии физических сил.

Широкое использование эпихлоргидрина в промышленности обусловило интерес к исследованию его смесей в толуоле и ксилоле [1, 2]. Наиболее важное свойство эпихлоргидрина – различная активность в реакциях с соединениями, содержащими эпоксид. Эпоксидирование ненасыщенных соединений – часто встречающийся в промышленности процесс, например, эпоксидирование растительных масел водной перуксусной кислотой при производстве эпоксидного стабилизатора для ПВХ [1, 2].

В работе [3] мы измерили избыточные мольные объемы смесей эпихлоргидрин – ацетон (хлороформ). В продолжение этих исследований в настоящей работе представлены результаты определения избыточных мольных объемов смесей эпихлоргидрина с толуолом и ксилолом при 298.15, 308.15, 323.15 и 338.15 K. Зависимости, построенные по экспериментально полученным точкам для смесей эпихлоргидрин – толуол(ксилол) при различных температурах, показывают, что наклон определяется видом взаимодействия (отрицательный – в случае взаимодействия с переносом заряда, положительный – при действии физических сил).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали эпихлоргидрин, толуол и ксилол (реактивы фирмы "Merck", степень очистки 99.8%) без дополнительной очистки. Чистоту реактивов проверяли, измеряя их плотности и сравнивая с литературными данными. Плотности эпихлоргидрина, толуола и ксилола при 298.15 K составляли 1.1796, 0.8698 и 0.8596 г/см^3 соответственно.

Плотности растворителей определяли на денситометре Anton Paar DMA 46, термостатируемом циркулирующей водяной оболочкой с точностью до 0.01 K, точность определения 1×10^{-4} г/см^3. Все смеси и композиции смесей готовили по массе. Составы смесей определяли весовым методом. Мольные доли обычно достоверны до 1×10^{-4}. Исследования смесей эпихлоргидрин – толуол(ксилол) проводили при температурах 298.15, 308.15, 323.15 и 338.15 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Избыточный молярный объем рассчитывали по уравнению:

$$V^E = V - \sum_{i=1}^{z} x_i V_i^*, \qquad (1)$$

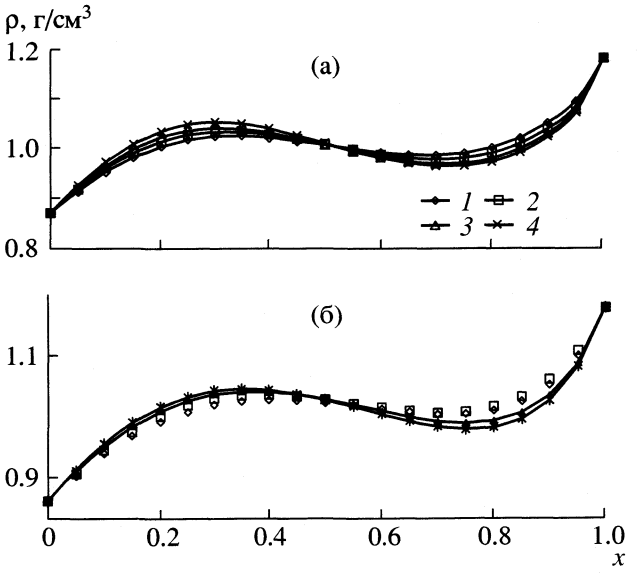


Рис. 1. Зависимости плотности от мольной доли эпихлоргидрина (x) в системах C_3H_5ClO–C_7H_8 (а) и C_3H_5ClO–C_8H_{10} (б) при 298.15 (*1*), 308.15 (*2*), 323.15 (*3*) и 338.15 K (*4*).

где V^E – избыточный мольный объем, V – объем смеси эпихлоргидрин – толуол(ксилол), x_i и V_i – соответственно мольная доля и молярный объем чистых компонентов [4, 5]. Уравнение (1) также можно представить в виде:

$$V^E = \sum_{i=1}^{2} \frac{x_i M_i}{\rho} - \sum_{i=1}^{2} \frac{x_i M_i}{\rho_i}, \qquad (2)$$

где ρ и ρ_i – соответственно плотности смесей эпихлоргидрин – толуол(ксилол) и чистых компонентов, M_i – молекулярная масса чистых компонентов. Плотности смесей эпихлоргидрин – толуол(ксилол) определяли экспериментально при каждой температуре. Результаты приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1.

Таблица 1. Плотности (ρ, г/см^3) смесей $\{xC_3H_5ClO + (1-x)C_7H_8\}$ при различных температурах

x	298.15 K	308.15 K	323.15 K	338.15 K
0.0000	0.8602	0.8695	0.8699	0.8710
0.0508	0.9138	0.9174	0.9206	0.9246
0.1023	0.9510	0.9576	0.9633	0.9709
0.1521	0.9804	0.9893	0.9969	1.0071
0.2019	1.0020	1.0121	1.0205	1.0324
0.2532	1.0158	1.0262	1.0344	1.0469
0.3015	1.0226	1.0323	1.0396	1.0515
0.3506	1.0235	1.0318	1.0374	1.0479
0.4001	1.0200	1.0262	1.0297	1.0382
0.4510	1.0134	1.0173	1.0184	1.0245
0.5008	1.0053	1.0067	1.0054	1.0090
0.5501	0.9972	0.9961	0.9924	0.9935
0.6012	0.9902	0.9867	0.9810	0.9798
0.6501	0.9857	0.9801	0.9726	0.9694
0.7033	0.9850	0.9774	0.9686	0.9637
0.7506	0.9892	0.9801	0.9703	0.9642
0.8041	1.0000	0.9897	0.9794	0.9725
0.8539	1.0191	1.0081	0.9980	0.9907
0.9004	1.0489	1.0379	1.0287	1.0219
0.9549	1.0930	1.0828	1.0757	1.0705
1.0000	1.0997	1.0921	1.0876	1.0782

Значения V^E и плотностей смесей эпихлоргидрин–толуол(ксилол), рассчитанные из мольных долей, молекулярных масс и плотностей по уравнению Редлиха–Кистера [4, 5]

$$V^E = x_i(1-x_i)\sum_{i=0}^{p} A_i(1-2x_i)^i, \qquad (3)$$

приведены в табл. 3, 4 и на рис. 2. Коэффициенты A_i для рассматриваемых смесей получены методом наименьших квадратов и представлены в табл. 5.

Из табл. 3 и 4 видно. что избыточные мольные объемы (V^E) для смесей C_3H_5ClO–C_7H_8 (или C_8H_{10}) положительны при x от 0.5 до 1 и отрицательны при x от 0.5 до 0. Величины избыточных мольных

Таблица 2. Плотности (ρ, г/см^3) смесей $\{xC_3H_5ClO + (1-x)C_8H_{10}\}$ при различных температурах

x	298.15 K	308.15 K	323.15 K	338.15 K
0.0000	0.8764	0.8792	0.8811	0.8836
0.0508	0.9311	0.9376	0.9442	0.9510
0.1023	0.9737	0.9841	0.9947	1.0054
0.1521	0.9934	1.0048	1.0165	1.0284
0.2019	0.9986	1.0092	1.0200	1.0310
0.2532	0.9969	1.0058	1.0148	1.0241
0.3015	0.9940	1.0011	1.0082	1.0155
0.3506	0.9932	0.9986	1.0042	1.0098
0.4001	0.9956	0.9999	1.0041	1.0084
0.4510	1.0013	1.0046	1.0080	1.0113
0.5008	1.0091	1.0116	1.0142	1.0167
0.5501	1.0170	1.0188	1.0205	1.0223
0.6012	1.0231	1.0238	1.0245	1.0252
0.6501	1.0256	1.0249	1.0241	1.0234
0.7033	1.0237	1.0211	1.0184	1.0158
0.7506	1.0183	1.0134	1.0086	1.0038
0.8041	1.0122	1.0050	0.9980	0.9911
0.8539	1.0110	1.0020	0.9932	0.9845
0.9004	1.0235	1.0137	1.0041	0.9948
0.9549	1.0647	1.0564	1.0482	1.0402
1.0000	1.0997	1.0921	1.0876	1.0782

объемов для смесей C_3H_5ClO–C_7H_8 (или C_8H_{10}) определяют в основном два типа взаимодействия между компонентами: физические взаимодействия (например, ван-дер-ваальсово или диполь-дипольное взаимодействие), приводящие к увеличению объема, и специфические химические взаимодействия (например, взаимодействие с переносом заряда), вызывающие уменьшение объема при смешивании. Смена знака величины V^E для смесей C_3H_5ClO–C_7H_8 (или C_8H_{10}) с положительного на отрицательный может означать, что при больших значениях x ($x > 0.5$) физические взаимодействия начинают превалировать над специфическими. Специфические взаимодействия эпихлоргидрина с толуолом(ксилолом) могут быть обусловлены образованием водородных связей атомами водорода метильной группы толуола(ксилола) и неспаренными электронами атома кислорода эпи-

Таблица 3. Избыточные мольные объемы (V^E, см^3/моль) смесей $\{xC_3H_5ClO + (1-x)C_7H_8\}$ при различных температурах

x	298.15 K	308.15 K	323.15 K	338.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0508	–3.6848	–4.0787	–4.4217	–4.8547
0.1023	–6.2254	–6.8962	–7.4700	–8.2128
0.1521	–7.7464	–8.5893	–9.2942	–10.2364
0.2019	–8.3726	–9.2947	–10.0434	–11.0876
0.2532	–8.2284	–9.1493	–9.8670	–10.9285
0.3015	–7.4387	–8.2897	–8.9142	–9.9211
0.3506	–6.1281	–6.8527	–7.3342	–8.2275
0.4001	–4.4213	–4.9752	–5.2764	–6.0097
0.4510	–2.4428	–2.7937	–2.8899	–3.4299
0.5008	–0.3175	–0.4452	–0.3240	–0.6500
0.5501	1.8301	1.9336	2.2720	2.1678
0.6012	3.8753	4.2060	4.7488	4.8616
0.6501	5.6934	6.2353	6.9573	7.2692
0.7033	7.1597	7.8846	8.7481	9.2285
0.7506	8.1497	9.0171	9.9720	10.5775
0.8041	8.5386	9.4963	10.4797	11.1542
0.8539	8.2017	9.1851	10.1221	10.7965
0.9004	7.0144	7.9470	8.7497	9.3422
0.9549	4.8521	5.6452	6.2135	6.6294
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

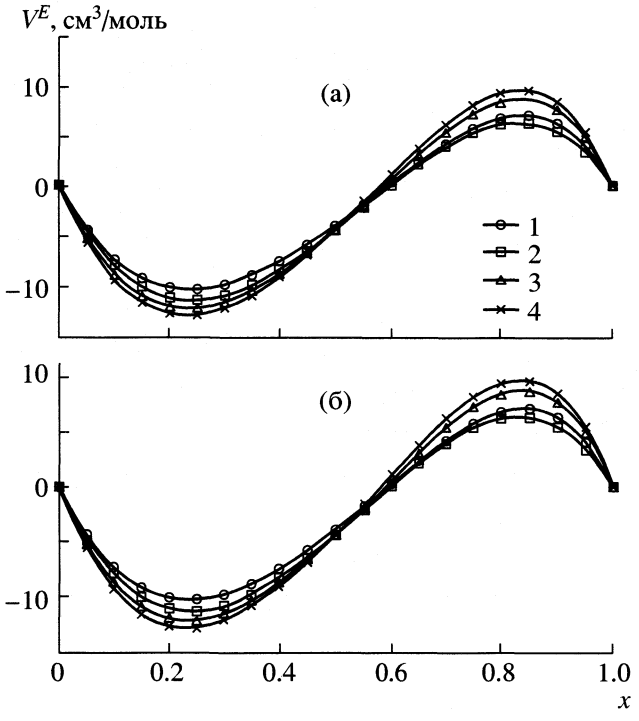


Рис. 2. Зависимости V^E от x для систем C_3H_5ClO–C_7H_8 (а) и C_3H_5ClO–C_8H_{10} (б); *1–4* – см. рис. 1.

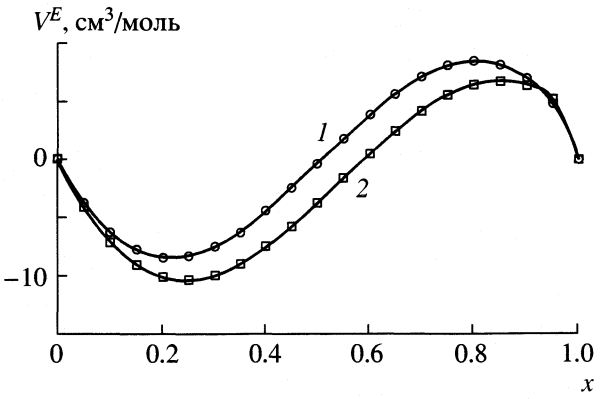


Рис. 3. Зависимости V^E для x для смесей эпихлоргидрина с толуолом (*1*) и ксилолом (*2*) при 298.15 K.

хлоргидрина. При этом за счет взаимодействия π-электронов ароматического кольца толуола(ксилола) с неспаренными электронами атомов кислорода молекулы эпихлоргидрина могут образовываться комплексы. Кроме того, атомы хлора в молекуле эпихлоргидрина также выступают как σ-акцептор по отношению к π-электронам ароматического кольца толуола (ксилола).

Таблица 4. Избыточные мольные объемы (V^E, см^3/моль) смесей $\{xC_3H_5ClO + (1-x)C_8H_{10}\}$ при различных температурах

x	298.15 K	308.15 K	323.15 K	338.15 K
0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0508	−7.9017	−8.6919	−9.4821	−10.2722
0.1023	−11.3160	−12.4476	−13.5791	−14.7107
0.1521	−11.8864	−13.0751	−14.2637	−15.4523
0.2019	−10.8555	−11.9411	−13.0266	−14.1122
0.2532	−9.1137	−10.0251	−10.9364	−11.8478
0.3015	−7.2487	−7.9736	−8.6985	−9.4233
0.3506	−5.5948	−6.1543	−6.7138	−7.2733
0.4001	−4.2822	−4.7104	−5.1386	−5.5669
0.4510	−3.2860	−3.6146	−3.9432	−4.2717
0.5008	−2.4756	−2.7232	−2.9707	−3.2183
0.5501	−1.6643	−1.8308	−1.9972	−2.1636
0.6012	−0.6580	−0.7238	−0.7896	−0.8554
0.6501	0.6951	0.7646	0.8341	0.9037
0.7033	2.4556	2.7012	2.9467	3.1923
0.7506	4.5433	4.9976	5.4520	5.9063
0.8041	6.6881	7.3569	8.0257	8.6945
0.8539	8.3806	9.2187	10.0568	10.8948
0.9004	8.8233	9.7056	10.5879	11.4702
0.9549	6.8805	7.5686	8.2566	8.9447
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Таблица 5. Коэффициенты A_i в уравнении (3) и стандартные отклонения ($\delta(V^E)$, $см^3$/моль) для смесей эпихлоргидрина с толуолом и ксилолом при различных температурах

T, K	$-A_0$	A_1	A_2	A_3	$\delta(V^E)$	$-A_0$	A_1	A_2	A_3	$\delta(V^E)$
	толуол					ксилол				
298.15	1.63407	84.58954	8.045537	12.05629	0.0022	15.5178	79.60366	15.94911	23.89877	0.0012
308.15	2.27159	93.16741	10.84249	16.24813	0.0029	17.2028	86.74073	6.462394	9.684482	0.0025
323.15	1.83743	101.7041	11.96216	17.92454	0.0020	17.3226	96.26839	19.07821	28.59051	0.0019
338.15	3.17154	110.3655	12.62977	18.92651	0.0034	17.0676	103.906	20.76673	31.12019	0.0030

Из рис. 2 видно, что избыточные мольные объемы смесей $C_3H_5ClO - C_7H_8$ (или C_8H_{10}) немного уменьшаются с повышением температуры при $x < 0.5$, а при $x > 0.5$ – увеличиваются. Это может приводить к нарушению баланса между физическими и специфическими взаимодействиями в зависимости от структуры каждого из компонентов. Как следует из рис. 3, изменение избыточных мольных объемов в смеси $C_3H_5ClO–C_8H_{10}$ меньше, чем в смеси $C_3H_5ClO–C_7H_8$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dusi M., Mallat T., Baiker A.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2000. V. 42. № 1–2. P. 213.
2. *Batog A.E., Pet'ko I.P., Penczek P.* // Adv. in Polym. Sci. 1999. V. 144. P. 49.
3. *Вурал У.С., Юрук Х., Мурадоглу В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7.
4. *Pal A., Kumar H.* // J. Sol. Chem. 2001. V. 30. № 5. P. 411.
5. *Jain D.V.S., Dhar N.S.* // Fluid Phase Equilibrium. 1994. V. 102. P. 293.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 44–48

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 536.75,539.1,27,194

РАСЧЕТ МОМЕНТОВ ПЛОТНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖЪЯДЕРНЫХ РАССТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2004 г. Б. К. Новосадов, И. В. Кочиков, Ю. И. Тарасов

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

Поступила в редакцию 10.09.2002 г.

Развита теория и даны новые методы расчета ангармонических поправок усредненной по колебательным состояниям плотности распределения межъядерных расстояний многоатомных молекул, ее моментов и характеристической функции на основе новых подходов к решению уравнения Блоха для термически средней колебательной плотности. Получены явные выражения для моментов колебательной плотности, удобные для использования при анализе электронографических структурных данных.

В рамках приближения Борна–Оппенгеймера основой для описания внутримолекулярной динамики служит функция потенциальной энергии, обычно записываемая как сумма гармонической (квадратичной) части и ангармонической поправки, которая во многих случаях может рассматриваться как возмущение, характеризуемое параметром малости λ:

$$V = V_{\text{г}} + \lambda V_{\text{анг}}. \qquad (1)$$

На основе параметров функции потенциальной энергии методы квантовой механики и статистической физики позволяют описать зависимости, наблюдаемые с помощью экспериментальных структурных методов. В частности, интенсивности рассеяния электронов на струе пара исследуемого вещества могут быть выражены через равновесные геометрические параметры и моменты усредненной по колебательным состояниям плотности распределения (термически средней плотности (ТСП)) межъядерных расстояний молекул (см., например, [1, 2]).

Для вычисления характеристик равновесного ансамбля молекул обычно используются методы, основанные на решении уравнения Шредингера с последующим усреднением по состояниям либо методы классической и квазиклассической матрицы плотности. Основной недостаток первых методов – громоздкость вычислений и сложность корректного учета многочисленных в многоатомной молекуле случайных вырождений уровней. Вторые методы применимы при наличии в молекуле лишь низких частот ω_i, в области значений параметра $\theta = \beta\hbar\omega_i < 1$ ($\beta = 1/kT$, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). В работах [3–5] был намечен иной путь вычисления термически средних величин для системы связанных осцилляторов, основанный на итерационном решении уравнения Блоха. Однако авторам [3–5] не удалось получить компактных выражений, удобных для прикладных вычислений. Предложенная процедура с некоторыми дополнениями была использована в практических исследованиях лишь в молекулах с числом атомов не более трех [6, 7].

Предлагаемый в данной работе подход, основанный на решении уравнения Блоха, свободен от ряда недостатков упомянутых выше методов и в первом порядке позволил получить простые и удобные для практических приложений формулы. Очевиден способ распространения предлагаемого подхода на более высокие порядки вычислений.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ВЫЧИСЛЕНИЮ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ МНОГОМЕРНОГО АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Представим колебательный гамильтониан $\hat{H}$ в виде суммы невозмущенного оператора многомерного гармонического осциллятора

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}_{\text{г}}, \qquad (2)$$

где $\hat{T}$ – оператор кинетической энергии, $\lambda\hat{V}_{\text{анг}}$ – возмущения, тогда

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}_{\text{анг}}. \qquad (3)$$

Собственные функции $\varphi_v(x)$, зависящие от совокупности колебательных координат N-мерного осциллятора и отвечающие им собственные значения E_v уравнения Шредингера

$$(\hat{H} - E_v)\varphi_v(x) = 0, \qquad (4)$$

представим в виде разложения по степеням параметра λ:

$$\varphi_v(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \varphi_{iv}(x), \quad (5)$$

$$E_v = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_{iv}. \quad (6)$$

В координатном представлении ТСП многоатомной молекулы (функция распределения) определяется как сумма по спектру состояний

$$P(x, x'; \beta) = Z^{-1} \sum_v \varphi_v(x) \varphi_v^*(x') e^{-\beta E_v}, \quad (7)$$

где $Z = \sum_v e^{-\beta E_v}$ – нормировочный коэффициент, который задает статистическую сумму состояний, знак "$*$" отмечает комплексно-сопряженную величину. Введем также ненормированную функцию распределения (статистическую матрицу плотности)

$$\rho(x, x'; \beta) = \sum_v \varphi_v(x) \varphi_v^*(x') e^{-\beta E_v}. \quad (8)$$

С учетом разложений (5) и (6) эту величину можно представить как функцию λ:

$$\rho(x, x'; \beta) = \sum_v \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \varphi_{iv}(x) \right) \times \left(\sum_{j=0}^{\infty} \lambda^i \varphi_{jv}^*(x') \right) \exp\left[-\beta \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_{kv} \right], \quad (9)$$

которая может быть преобразована к степенному по λ ряду Релея–Шредингера, суммирующему поправки ТСП последовательных порядков (см. ниже). Таким образом, один из способов нахождения ТСП состоит в нахождении плотностей распределения для каждого квантового состояния и их последующем усреднении. Однако в том случае, если нас интересуют лишь термически средние величины, такой путь представляется излишне детальным и трудоемким.

Альтернативный подход состоит в решении термодинамического уравнения Блоха [8], которое может быть получено из (8) дифференцированием по параметру β:

$$\partial \rho(x, x'; \beta)/\partial \beta + \hat{H}(x) \rho(x, x'; \beta) = 0. \quad (10)$$

Искомая функция $\rho(x, x'; \beta)$, удовлетворяющая граничному условию

$$\rho(x, x'; 0) = \delta(x - x'), \quad (11)$$

где $\delta(x - x')$ – сингулярная δ-функция Дирака, является функцией Грина этого уравнения. Свойство (11) непосредственно следует из формулы (8).

Представим статистическую матрицу плотности в виде следующего разложения теории возмущений:

$$\rho(x, x'; \beta) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\lambda^i}{i!} \rho_i(x, x'; \beta), \quad (12)$$

где функции ρ_i определяются согласно (9) как $\partial^i \rho(x, x'; \beta)/\partial \lambda^i|_{\lambda=0}$. Подставляя этот ряд в уравнение (10) и учитывая (3), получим следующую цепочку уравнений термодинамической теории возмущений:

$$\partial \rho_0(x, x'; \beta)/\partial \beta + \hat{H}_0(x) \rho_0(x, x'; \beta) = 0; \quad (13)$$

$$\partial \rho_i(x, x'; \beta)/\partial \beta + \hat{H}_0(x) \rho_i(x, x'; \beta) = -\hat{V}_{\text{анг}} \rho_{i-1}(x, x'; \beta), \quad (i \geq 1). \quad (14)$$

Уравнение (13) имеет точное решение в виде статистической матрицы плотности гармонического осциллятора. Последующие неоднородные уравнения (14) могут быть решены с помощью функции Грина однородной части уравнений.

Швингер [3] представил формальное решение уравнения Блоха в операторном виде:

$$\rho(x, x'; \beta) = e^{-\beta \hat{H}} \delta(x - x'). \quad (15)$$

Очевидно, δ-функция может быть представлена разложением по произвольной системе ортонормированных функций. В частности, решение этого уравнения можно записать в виде интеграла Фурье в пространстве R^n:

$$\rho(x, x'; \beta) = (2\pi)^{-n} \int e^{-\beta \hat{H}(x)} e^{ik(x - x')} d^n k. \quad (16)$$

Дальнейшее использование представления (15) проводится с учетом некоммутативности операторов $\hat{H}_0$ и $\hat{V}_{\text{анг}}$ и связано с существенными техническими затруднениями. Дело в том, что оператор матрицы плотности нельзя представить в виде произведения операторов $e^{-\beta \hat{V}(x)} e^{-\beta \hat{T}(x)}$, которое составляет только часть оператора $e^{-\beta \hat{H}(x)}$.

В противоположность этому приведение исходного уравнения Блоха и цепочки уравнений теории возмущений (13), (14) к интегральным уравнениям позволяет провести прямые вычисления поправок ТСП.

Запишем гамильтониан молекулы в нормальных колебательных координатах Q_i:

$$\hat{H}(Q) = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i} + \hat{V}(Q_1, Q_2, \ldots, Q_n), \quad (17)$$

где $Q = \{Q_1, Q_2, \ldots, Q_n\}$, m_i – приведенные массы осцилляторов (нормальные координаты Q_i имеют размерность расстояния). Оператор потенциальной энергии можно представить в виде суммы потенциалов линейных осцилляторов и потенциалов взаимодействия последних. Уравнение Блоха запишем в виде

$$\frac{\partial \rho(Q, Q'; \beta)}{\partial \beta} - \left(\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} - \hat{V}(Q)\right) \rho(Q, Q'; \beta) = 0. \quad (18)$$

Заметим, что дифференциальный оператор данного уравнения соответствует оператору уравнения теплопроводности, поэтому с помощью функции Грина последнее уравнение Блоха может быть переписано в виде интегрального уравнения

$$\rho(Q, Q'; \beta) + \int_0^\beta dt \int_{(P)} dP G(Q, P; \beta, t) \hat{V}(P) \rho(P, Q'; t) = 0, \quad (19)$$

где

$$G(Q, P; \beta, t) = (\pi|\beta - t|)^{-n/2} \exp\left[-\frac{(Q-P)^2}{|\beta - t|}\right]. \quad (20)$$

Развивая метод Бубнова–Галёркина применительно к уравнению (19), можно построить численное решение ТСП. Гауссовский вид ядра (20) позволяет в базисе эрмитовых функций вычислить в замкнутом виде матричные элементы для полиномиальных и экспоненциальных представлений функции колебательной потенциальной энергии молекулы.

Однако здесь мы отдадим предпочтение методу вычисления ТСП, основанному на полиномиальном представлении оператора $\hat{V}(Q)$, выделяя в качестве основной части квадратичную функцию и в качестве возмущения – кубическую и квартичную части потенциальной функции.

Функцией Грина оператора

$$\frac{\partial}{\partial \beta} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \hat{V}_\text{г}(Q) \quad (21)$$

является ТСП n-мерного гармонического осциллятора

$$\rho_\text{г}(Q, Q') = \prod_{i=1}^{n} \rho_{\text{г},i}(Q_i, Q_i'), \quad (22)$$

где

$$\rho_{\text{г},i}(Q_i, Q_i') = \left(\frac{m_i \omega_i}{2\pi\hbar \operatorname{sh} \beta\hbar\omega_i}\right)^{1/2} \times \exp\left\{-\frac{(Q_i^2 + Q_i'^2)\operatorname{ch}\beta\hbar\omega_i - 2Q_iQ_i'}{2\operatorname{sh}\beta\hbar\omega_i}\right\}. \quad (23)$$

Соответствующее интегральное уравнение Блоха имеет вид

$$\rho(Q, Q'; \beta) = \rho_\text{г}(Q, Q'; \beta) + \int_0^\beta dt \int_{(P)} dP \rho_\text{г}(Q, P; \beta - t) \lambda \hat{V}_\text{анг}(P) \rho(P, Q'; t). \quad (24)$$

Разлагая решение уравнения (24) в ряд по степеням параметра λ, получим связь последовательных функций $\rho_i(Q, Q'; \beta)$:

$$\rho_0(Q, Q'; \beta) = \rho_\text{г}(Q, Q'; \beta),$$
$$\rho_{i+1}(Q, Q'; \beta) = \int_0^\beta dt \int_{(P)} dP \rho_\text{г}(Q, P; \beta - t) \hat{V}_\text{анг}(P) \rho_i(P, Q'; t), \quad (25)$$
$$i = 0, 1, \ldots.$$

Запишем ангармоническую часть колебательного потенциала в виде

$$\hat{V}_\text{анг} = \sum_{m=3}^{m_0} \frac{1}{m!} \sum_{\lambda_1=0}^{m} \sum_{\lambda_2=0}^{m} \ldots \sum_{\lambda_n=0}^{m} k^{(m)}_{\lambda_2\lambda_2\ldots\lambda_n} Q_1^{\lambda_1} Q_2^{\lambda_2} \ldots Q_n^{\lambda_n}, \quad (26)$$

где индексы суммирования λ_i удовлетворяют условию: $\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n = m$, m_0 – степень ангармонического потенциала, $k^{(m)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_n}$ – силовые коэффициенты (не следует путать λ_i и параметр малости λ). Вычисление последовательных приближений (25) может быть проведено в явном виде, поскольку начальное приближение $\rho_\text{г}(Q, Q'; \beta)$ задано гауссовскими функциями (23).

РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ

Важную роль в исследовании термически средних величин в теории колебаний молекул играет так называемая характеристическая функция, которая определяется интегралом Фурье

$$\chi(\mathbf{z}) = \int e^{izx} \rho(x, x; \beta) dx, \quad (27)$$

где $\mathbf{z}$ – вектор в C^n, $x \in R^n$.

Данная функция в случае ангармонического потенциала (1) может быть разложена в ряд по степеням параметра малости λ:

$$\chi(\mathbf{z}) = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \chi_i(\mathbf{z}), \qquad (28)$$

где

$$\chi_i(\mathbf{z}) = \int_{(Q)} e^{izQ} \rho_i(Q, Q; \beta) dQ, \quad Q \in R^n. \qquad (29)$$

Интегралы (29) представляют собой фурье-преобразования функций Эрмита, которые вычисляются в элементарных функциях. Для $i = 0$ функция $\chi_0(\mathbf{z})$ совпадает с характеристической функцией гармонического осциллятора. При $i = 1$ функция $\chi_1(\mathbf{z})$ определяется суммой интегралов вида

$$A = \prod_{k=1}^{n} \int_{-\infty}^{\infty} dQ_k e^{iz_k Q_k} \times$$
$$\times \int_0^{\beta} dt \int_{-\infty}^{\infty} dP_k \rho_{\text{г},i}(Q_k, P_k; \beta - t) P_k^{\lambda_k} \rho_{\text{г},i}(P_k, Q_k; t), \qquad (30)$$

где подынтегральная функция $\rho_{\text{г},i}(\ldots)$ определена в (23).

Интегрирование по совокупностям переменных Q и P приводит к следующему выражению для поправки χ_1:

$$\chi_1(\mathbf{z}) = \sum_{m=3}^{m_0} \frac{1}{m!} \sum_{\lambda_1=0}^{m} \sum_{\lambda_2=0}^{m} \cdots \sum_{\lambda_n=0}^{m} k^{(m)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_n} \times$$
$$\times \int_0^{\beta} dt \prod_{k=1}^{n} \left(\frac{m_k\omega_k}{\hbar}\right)^{1-\lambda_k/2} (-2)^{-\lambda_k} i^{\lambda_k} (\lambda_k)! \times$$
$$\times \sum_{j_k=0}^{[\lambda_k/2]} \frac{(-1)^{j_k} 2^{j_k-1}}{(j_k)!(\lambda_k - 2j_k)!} \left(2\,\mathrm{th}\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right)^{-\lambda_k/2 + j_k - 1/2} \times$$
$$\times (\mathrm{sh}\beta\hbar\omega_k)^{-\lambda_k + j_k - 1/2} \times$$
$$\times \{\mathrm{sh}[(\beta - t)\hbar\omega_k] + \mathrm{sh}\beta\hbar\omega_k\}^{\lambda_k - 2j_k} \times$$
$$\times \{\mathrm{sh}[(\beta - t)\hbar\omega_k]\,\mathrm{sh}t\hbar\omega_k\}^{j_k} H_{\lambda_k - 2j_k} \times$$
$$\times \left[\frac{z_k}{2\sqrt{2}} \left(\mathrm{cth}\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right)^{1/2}\right] \exp\left(-\frac{z_k^2}{8}\mathrm{cth}\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right), \qquad (31)$$

где $\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n = m$.

Интегралы по t также элементарны, хотя для их вычисления требуется сначала преобразовать произведение гиперболических функций к суммам таковых. При этом получаются функции, зависящие от линейных комбинаций частот ω_k, часть из которых может быть близкой к нулю или обратиться в нуль. Однако все слагаемые имеют вид дробей с числителем $\mathrm{sh}\beta\hbar\Delta\omega$ или $\mathrm{ch}\beta\hbar\Delta\omega - 1$ и знаменателем $\Delta\omega$, поэтому функция $\chi_1(\mathbf{z})$ не содержит нерегулярных членов при любых линейных комбинациях частот.

ВЫЧИСЛЕНИЕ МОМЕНТОВ НОРМАЛЬНЫХ КООРДИНАТ

С помощью характеристических функций моменты ТСП колебательных координат молекул определяются следующим интегралом:

$$\langle Q_1^{\mu_1} Q_2^{\mu_2} \ldots Q_n^{\mu_n} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dQ_1 \int_{-\infty}^{\infty} dQ_2 \ldots \int_{-\infty}^{\infty} dQ_n \times$$
$$\times Q_1^{\mu_1} Q_2^{\mu_2} \ldots Q_n^{\mu_n} \rho(Q, Q; \beta), \qquad (32)$$

который может быть вычислен дифференцированием этих функций:

$$\langle Q_1^{\mu_1} Q_2^{\mu_2} \ldots Q_n^{\mu_n} \rangle = \left. \frac{\partial^{\mu} \chi(\mathbf{z})}{\partial(iz_1)^{\mu_1} \partial(iz_2)^{\mu_2} \ldots \partial(iz_n)^{\mu_n}} \right|_{z=0}. \qquad (33)$$

Дифференцирование выражения (31) сводится к производным функций Эрмита, которые легко вычисляются благодаря соотношению

$$(d/dx)^m H_n(x) e^{-x^2} = (-1)^m H_{n+m}(x) e^{-x^2}. \qquad (34)$$

В результате для моментов ТСП получаем формулу

$$\langle Q_1^{\mu_1} Q_2^{\mu_2} \ldots Q_n^{\mu_n} \rangle = \langle Q_1^{\mu_1} Q_2^{\mu_2} \ldots Q_n^{\mu_n} \rangle_{\text{г}} +$$
$$+ \sum_{m=3}^{m_0} \frac{1}{m!} \sum_{\lambda_1=0}^{m} \sum_{\lambda_2=0}^{m} \cdots \sum_{\lambda_n=0}^{m} k^{(m)}_{\lambda_1\lambda_2\ldots\lambda_n} \times$$
$$\times \int_0^{\beta} dt \prod_{k=1}^{n} \left(\frac{m_k\omega_k}{\hbar}\right)^{1-\lambda_k/2} (-2)^{-\lambda_k} i^{\lambda_k - \mu_k} (\lambda_k)! \times$$
$$\times \sum_{j_k=0}^{[\lambda_k/2]} \frac{(-1)^{j_k} 2^{j_k-1}}{(j_k)!(\lambda_k - 2j_k)!} \left(2\,\mathrm{th}\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right)^{-\lambda_k/2 + j_k - 1/2} \times$$
$$\times (\mathrm{sh}\beta\hbar\omega_k)^{-\lambda_k + j_k - 1/2} \times$$
$$\times \{\mathrm{sh}[(\beta - t)\hbar\omega_k] + \mathrm{sh}\beta\hbar\omega_k\}^{\lambda_k - 2j_k} \times$$
$$\times \{\mathrm{sh}[(\beta - t)\hbar\omega_k]\,\mathrm{sh}t\hbar\omega_k\}^{j_k} \times$$
$$\times \left[-\left(\frac{1}{8}\mathrm{cth}\frac{\beta\hbar\omega_k}{2}\right)^{1/2}\right]^{\mu_k} H_{\lambda_k - \mu_k - 2j_k}(0), \qquad (35)$$

причем $\lambda_k + \mu_k = M$, где M – четное число.

К примеру, для системы трех осцилляторов с гармоническими частотами ω_1, ω_2, ω_3 вычисление моментов ТСП $\langle Q_1, Q_2, Q_3 \rangle$ приводит в первом приближении к выражению

$$\langle Q_1 Q_2 Q_3 \rangle = \frac{k_{111}\hbar^3}{32kT\omega_1\omega_2\omega_3 \operatorname{sh} w_1 \operatorname{sh} w_2 \operatorname{sh} w_3} \times$$
$$\times \left[\frac{\operatorname{sh}(w_1 + w_2 + w_3)}{w_1 + w_2 + w_3} + \frac{\operatorname{sh}(w_1 - w_2 + w_3)}{w_1 - w_2 + w_3} + \right. \quad (36)$$
$$\left. + \frac{\operatorname{sh}(w_1 + w_2 - w_3)}{w_1 + w_2 - w_3} + \frac{\operatorname{sh}(w_1 - w_2 - w_3)}{w_1 - w_2 - w_3} \right],$$

где $w_i = \hbar\omega_i/2kT$. Данная формула имеет правильные асимптотические пределы при $T \longrightarrow 0$ и $T \longrightarrow \infty$. К этому же виду удается свести выражение из [9], полученное способом формального усреднения рассчитанных с помощью теории возмущений первого порядка значений на отдельных колебательных уровнях, расходящихся при наличии в молекуле резонансов Ферми.

Преимущество подхода, связанного с решением интегрального уравнения Блоха, заключается также в возможности получения общей аналитической формулы (35) для расчета и анализа произвольных термически средних моментов колебательных координат, минуя процедуру суммирования по колебательным состояниям молекулы.

На основании формул стандартной теории возмущений Релея–Шредингера мы получили формулу (36) при достаточно громоздких преобразованиях, в то время как из формулы (35) данный результат получается с помощью вычисления простых одномерных интегралов.

Авторы выражают благодарность Л.И. Ермолаевой за помощь в подготовке рукописи. Работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ischenko A.A., Spiridonov V.P., Tarasov Yu.I., Stuchebryukhov A.A.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 172. P. 255.
2. *Stuchebryukhov A.A.* // Ibid. 1988. V. 178. P. 261.
3. *Schwinger J.* // Phys. Rev. 1951. V. 82. P. 664.
4. *Bohmann J., Witchel W.* // J. Mol. Struct. Theochem. 1981. V. 85. P. 53.
5. *Bohmann J., Witchel W.* // Z. Naturforsch. 1983. B. 38a. S. 167.
6. *Ermakov K.V., Butayev B.S., Spiridonov V.P.* // J. Mol. Struct. 1989. V. 197. P. 307.
7. *Ermakov K.V., Butayev B.S., Spiridonov V.P.* // Ibid. 1991. V. 248. P. 143.
8. *Фейнман Р.* // Статистическая механика. М.: Мир, 1978. 407 с.
9. *Kuchitsu K.* // Bul. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. P. 505.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 49–55

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.26:539.216.2

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2004 г. А. М. Абызов, Д. А. Антоненков, Е. П. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

E-mail: abyzov@svs.ru

Поступила в редакцию 01.10.2002 г.

Исследовано образование наночастиц и пленок аморфного гидрированного углерода *a*-C : H на начальных стадиях плазмохимического осаждения из газовой фазы, проводимого в ВЧ-разряде метана и ацетилена на подложки из полистирола, кварцевого стекла и кремния. Выполнены количественный газохроматографический анализ путем сжигания углерода, сняты спектры пропускания в УФ- и видимой областях, объекты изучены методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что при предельно малых временах реакции образуются отдельные наночастицы *a*-C : H на полистирольной подложке; увеличение времени процесса приводит к росту сплошной пленки, нанорельеф поверхности которой постепенно сглаживается.

Пленки аморфного гидрированного углерода *a*-C : H благодаря таким свойствам, как химическая инертность, ИК-прозрачность, твердость, износостойкость, низкий коэффициент трения, биосовместимость находят применение в оптике и электронике, машиностроении, медицине (например, в качестве антиотражающих покрытий на ИК-окнах из германия; ориентирующих жидкие кристаллы слоев, а также светоблокирующих слоев в жидкокристаллических модуляторах света; защитных пленок на магнитных носителях информации, на оптических волокнах; антикоррозионных и износостойких покрытий на металле; газонепроницаемых покрытий на полимерах; для нанесения на поверхность полимерных изделий медицинского назначения [1–5]). Для одних приложений требуются пленки *a*-C : H с гладкой поверхностью (например, покрытия для рентгеновской оптики со среднеквадратичной шероховатостью менее 1 нм [6]), для других – напротив, с максимально шероховатой поверхностью (для усиления автоэлектронной эмиссии [7]).

Среди различных методов получения пленок и покрытий *a*-C : H [3, 8] плазмохимическое осаждение из газовой фазы является одним из наиболее распространенных. Обычно процесс проводят при пониженном давлении ~10 Па. Осаждение в разряде сильно разбавленного водородом метана при высокой температуре подложки (600–1200°C) позволяет получать алмазные поликристаллические пленки [9]. При низких температурах подложки (20–300°C) из газовых разрядов различного типа (постоянного тока, ВЧ-, СВЧ-, электронного циклотронного резонанса, с дополнительной фокусировкой магнитным полем) выращивают пленки аморфного гидрированного углерода. В последнем случае продукты плазмохимического превращения углеводородов обычно классифицируют на "мягкий" (полимероподобный) и "твердый" (алмазоподобный) углерод.

Полимероподобный *a*-C : H образуется при низкой интенсивности ионной бомбардировки растущей пленки, характеризуется малой твердостью и плотностью (≈1.2 г/см^3), низким показателем преломления ($n \approx 1.6$), высоким содержанием водорода (~50 ат. %) и sp^3-гибридизацией углеродных атомов (до 80%), большой шириной запрещенной зоны (до 4 эВ). Он примыкает к группе материалов, получаемых полимеризацией в плазме [10]. Алмазоподобный *a*-C : H более твердый и плотный (1.6–2.2 г/см^3), содержит меньше водорода и больше sp^2-атомов C, имеет более высокий показатель преломления ($n \approx 2.0$–2.4), типичные значения ширины запрещенной зоны 0.8–1.7 эВ [11–13]. "Мягкий" *a*-C : H превосходит "твердый" по люминесценции, по газонепроницаемости покрытий на полимерах [4]. sp^2-Гибридизованные атомы C входят в олефиновые цепи (характерно для полимероподобного *a*-C : H) и ароматические кластеры, начиная с элементарного шестичленного цикла (характерно для алмазоподобного *a*-C : H).

Несмотря на обширные исследования в области плазмохимического осаждения углерода, проводимые с 1970-х годов (см., например, [14]), возможность непосредственного изучения начальных стадий роста пленок и образования наночастиц углерода появилась в последнее десятилетие в связи с внедрением в практику методов сканирующей зондовой микроскопии (туннельная, атомно-си-

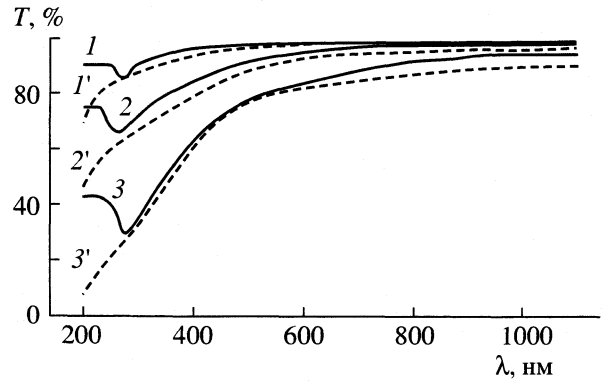


Рис. 1. Оптические спектры пропускания пленок a-C: : H, полученных из метана на поверхности полистирола (1–3) и кварцевого стекла (*1'–3'*) после 15 с (*1*, *1'*), 1 мин (*2*, *2'*) и 4 мин (*3*, *3'*) осаждения. Эквивалентная толщина пленки *h*: *1'* – 4, *2'* – 20, *3'* – 70 нм.

ловая) [15]. Цель настоящей работы – изучение начальных стадий плазмохимического осаждения *a*-C : H, экспериментальная проверка возможности получения островковых пленок, кластеров углерода на подложках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазмохимическое осаждение углерода из газовой фазы проводили на базе установки "Плазма 600 Т" в кварцевом реакторе с наружными электродами, разряд емкостного типа частотой 13.56 МГц. Через реактор пропускали метан или ацетилен при давлении 40 Па, подложки из кварцевого стекла, кремния, полистирола располагали на ВЧ-электроде. Мощность разряда поддерживали постоянной (250 Вт в случае осаждения из метана, 200 Вт в случае осаждения из ацетилена). Количество осажденного углерода регулировали, изменяя время осаждения от 15 с до 15 мин. Разогрев реактора за время осаждения при включенном разряде – от комнатной температуры до <80°C.

Для пленок на подложках из полистирола (толщина 0.4 и 4 мм) и кварцевого стекла (толщина 1 мм) получены оптические спектры пропускания в области длин волн 200–1100 нм; съемка на спектрофотометре СФ-26 относительно подложек без пленок.

Для определения поверхностной концентрации осажденного углерода использовали кремниевые подложки, которые перед плазмохимическим осаждением *a*-C : H отжигали на воздухе при 800°C для очистки от загрязнений и создания на поверхности подложек слоя оксида кремния (SiO_2), чтобы сблизить условия начальной стадии осаждения на кварцевых и кремниевых подложках. Подложки с пленкой *a*-C : H помещали в микрореактор в проток инертного газа-носителя (гелий). Затем в микрореактор, нагретый до 800°C, вводили несколько доз (импульсов) кислорода для сжигания пленки аморфного гидрированного углерода: *a*-C : H(тв.) + O_2(г) ⟶ CO_2(г), CO(г). Количество образовавшегося монооксида CO и диоксида углерода CO_2 определяли на газовом хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. По найденному количеству углерода на подложке (сумма молей CO и CO_2) рассчитывали поверхностную концентрацию углерода c_s, мкг/см^2.

Толщину пленок (выше 100 нм) измеряли интерференционным методом на микроскопе МИИ-4. Рельеф поверхности подложек с пленками сканировали на атомно-силовом микроскопе NT-MDT. В качестве полистирольных подложек использовали пластины толщиной 4 мм.

Для идентификации полученных пленок проводили съемку спектров комбинационного рассеяния света на приборе U1000 (Jobin Yvon) при возбуждении лазером 488 нм, в геометрии "рассеяния назад". Краевой угол смачивания водой измеряли, наблюдая каплю на подложке через окуляр с градусной шкалой. Электрическое сопротивление *R* пленок измеряли, прижимая через слой резины два плоскопараллельных электрода из алюминиевой фольги к пленке на диэлектрической подложке (межэлектродное расстояние 1 см). Адгезионную устойчивость в водной среде контролировали по оптическому спектру пропускания после заданной выдержки подложки с пленкой в воде, термостатированной при 50°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Цвет пленок на прозрачных подложках (полистирол, кварц) – коричневатый, усиливающийся с ростом толщины пленок. При очень больших временах осаждения (15 мин) в реакторе образовывался рыхлый коричневый порошок, оседавший на верхнем (преимущественно) и нижнем ВЧ-электродах.

Оптические спектры пропускания полученных углеродных пленок представлены на рис. 1, 2. Видно, что в длинноволновой области спектры пленок на полистирольной и на кварцевой подложках близки. В коротковолновой УФ-части спектра (λ < 400 нм) спектры пленок на кварцевых подложках имеют обычный вид (коэффициент пропускания монотонно снижается при уменьшении длины волны λ), тогда как спектры пленок на полистироле характеризуются полосой поглощения (максимум поглощения при λ = 280 нм в случае осаждения из метана и при λ = 300 нм для пленок из ацетилена). Для наиболее толстой (*h* = 90 нм, кривая *3'* на рис. 2) пленки *a*-C : H, осажденной из ацетилена, наблюдается сильная интерференция, обусловливающая локальный интерференционный максимум при 700 нм.

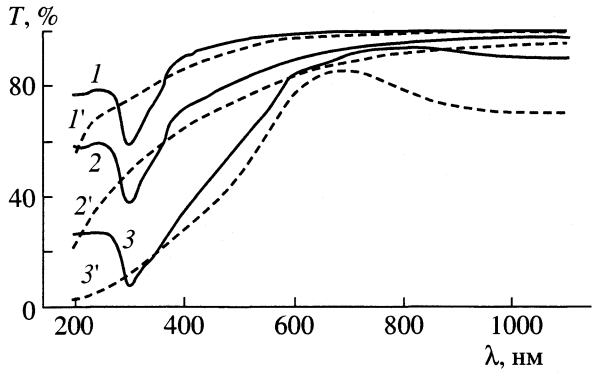


Рис. 2. Оптические спектры пропускания пленок *a*-C: : H, полученных из ацетилена на поверхности полистирола (*1*–*3*) и кварцевого стекла (*1'*–*3'*) после 15 с (*1* и *1'*), 1 мин (*2* и *2'*) и 4 мин (*3* и *3'*) осаждения. Эквивалентная толщина пленки *h*: *1'* – 9, *2'* – 30, *3'* – 90 нм.

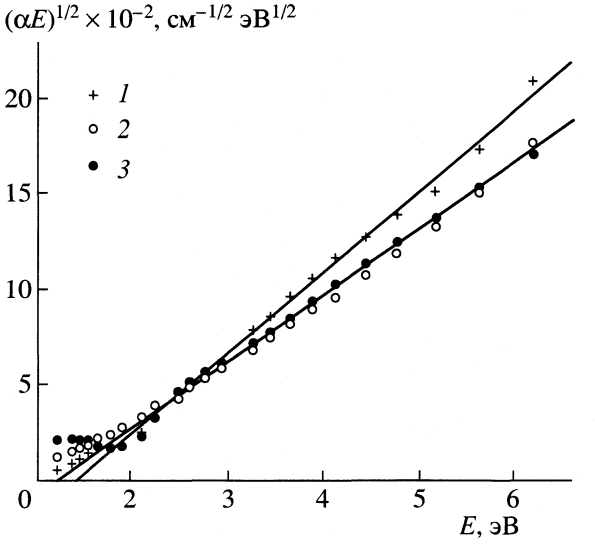


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения α от энергии излучения *E* для пленок *a*-C : H, полученных из плазмы ацетилена на кварцевых подложках после 15 с (*1*), 1 мин (*2*) и 4 мин (*3*) осаждения.

При одинаковых временах осаждения и меньшей мощности разряда (200 Вт для C_2H_2, 250 Вт для CH_4) из плазмы ацетилена образуются более толстые пленки, чем из метана (см. рис. 1, 2). Количество осажденного углерода c_s, а также пропорциональная толщине оптическая плотность пленок ($-\lg T$, например, для длины волны 400 нм) возрастают линейно со временем осаждения, при этом скорость осаждения из ацетилена превышает скорость осаждения из метана в 1.5 раза.

По значениям поверхностной концентрации углерода c_s и непосредственно измеренной толщине пленок была найдена плотность пленок ρ, которая составила 1.7 г/см^3. Для всего диапазона толщин, начиная с самых тонких пленок, опытные значения c_s были пересчитаны в эквивалентную (среднемассовую) толщину пленки $h = c_s/\rho$. При одном и том же времени осаждения толщина пленок на толстых подложках (4 мм пластины полистирола) была примерно вдвое ниже, чем на остальных тонких подложках, так как поверхность роста пленки находилась дальше от ВЧ-электрода.

Исходя из оптических спектров пропускания были найдены значения коэффициента поглощения α пленок *a*-C : H и затем ширины запрещенной зоны E_g. Расчет значений α проводили в приближении отсутствия потерь на отражение: $T = \exp(-\alpha h)$, где T – коэффициент пропускания, h – толщина пленки. Для определения E_g строили графики в характерных координатах (рис. 3) согласно зависимости $(\alpha E)^{1/2} \sim (E - E_g)$ для аморфных полупроводников [16]. Значения ширины запрещенной зоны, найденные по пересечению линейной экстраполяции опытных точек с осью абсцисс, составили: E_g = 1.2–1.4 эВ для *a*-C : H из ацетилена (рис. 3), E_g = 1.3–1.9 эВ для *a*-C : H из метана. В обоих случаях значение E_g было выше для самых тонких пленок.

Съемка КР-спектров представляла методические трудности вследствие деструкции пленки *a*-C : H под лазерным лучом, поэтому пришлось снижать мощность возбуждения на образце до ≈1 мВт. Тем не менее от наиболее толстых из осажденных пленок удалось зарегистрировать сигнал при ~1500 см$^{-1}$, т.е. в области, характерной для колебаний углерод-углеродных связей *a*-C : H [3, 17].

Осажденные на полистирол из метана и ацетилена пленки *a*-C : H характеризуются высоким электрическим сопротивлением – для полученных пленок толщиной до 200 нм значение $R > 10^{12}$ Ом. Оценка удельного электросопротивления $\rho_e = Rh$ дает $\rho_e \times 10^7$ Ом см.

Установлено, что угол смачивания водой полистирола, на который нанесен аморфный гидрированный углерод, зависит от природы используемого в плазмохимическом осаждении реагента. Для пленок *a*-C : H из метана угол смачивания θ = = 75 ± 2 град независимо от толщины пленки (4–200 нм) и незначительно отличается от угла смачивания исходного немодифицированного полистирола (θ = 80 град). В случае пленок *a*-C : H из ацетилена наблюдается аномальная зависимость угла смачивания θ от толщины пленки h: для самой тонкой пленки (h = 9 нм) угол смачивания падает до 56 град по сравнению с 80 град для исходного полистирола, для более толстых пленок (h = 30, 90, 300 нм) угол смачивания повышается до 66 ± 1 град и перестает зависеть от толщины пленки h.

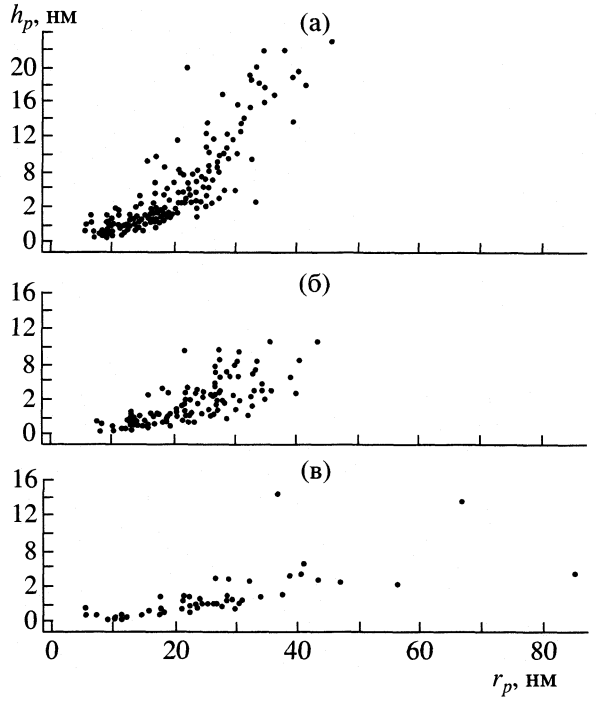


Рис. 4. Распределение по радиусу r_p и высоте h_p частиц *a*-C : H на полистирольной подложке, полученных после 15 с (а), 1 мин (б) и 4 мин (в) осаждения из плазмы CH_4.

Пленки на полистирольной подложке обладали хорошей адгезией. "Мокрый" тест показал, что полученные тонкие пленки *a*-C : H на полистироле достаточно устойчивы в водной среде. Например, для образца 3 (рис. 1) значение T в максимуме поглощения при λ = 280 нм увеличилось от 30 до 40% за первые 3 ч выдержки в воде, при дальнейшем тестировании (H_2O, 50°C) в течение 70 ч спектр пропускания образца больше не изменялся.

Результаты АСМ в виде функций распределения наночастиц *a*-C : H по высоте и радиусу представлены на рис. 4. С ростом времени осаждения ($\tau \geq 1$ мин) практически исчезают наночастицы высотой $h_p > 10$ нм и появляются отдельные частицы большого радиуса $r_p > 40$ нм. При этом на поверхности сохраняются наиболее мелкие частицы, для которых $r_p \approx 10$ нм и $h_p \approx 1$ нм, но их количество заметно снижается. Трехмерные АСМ-изображения поверхности полистирола, модифицированного аморфным гидрированным углеродом из плазмы метана, даны на рис. 5.

Сопоставление данных количественного анализа осажденного углерода и атомно-силовой микроскопии (см. таблицу) позволяет сделать выводы о структуре полученных пленок *a*-C : H. Для образца № 1 средняя высота наночастиц h_p = = 4.8 нм больше среднемассовой толщины пленки h = 2.0 нм, откуда следует, что в данном случае пленка состоит из отдельных наночастиц *a*-C : H, расположенных непосредственно на полистирольной подложке. Для образцов № 2, 3 средняя высота наночастиц h_p = 3.6 и 2.7 нм меньше эквивалентной толщины пленки h = 7.8 и 31 нм, следовательно, пленка представляет собой сплошной слой *a*-C : H с нанорельефной поверхностью. Процесс осаждения можно представить как непрерывное образование наночастиц, срастающихся в сплошной слой, на поверхности которого вновь формируются наночастицы и т. д. При предельно малых временах осаждения (15 с для образца № 1) сплошная пленка не успевает образоваться. Данные АСМ указывают на постепенное сглаживание рельефа пленки по мере увеличения ее толщины: средняя высота частиц h_p уменьшается (с 4.8 до 2.7 нм от образца 1 к образцу 3), а средний радиус частиц r_p увеличивается, параллельно снижается поверхностная концентрация частиц N_p. Наночастицы *a*-C : H имеют сплюснутую форму, их высота значительно меньше, чем радиус.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из представленных данных следует, что пленки, полученные из плазмы метана и ацетилена, качественно однотипны. Известно, что свойства пленок аморфного углерода, полученных плазмохимическим осаждением из метана и ацетилена близки (в отличие, например, от пленок из бензола) [8]. Увеличение скорости роста пленок коррелирует с уменьшением потенциала ионизации молекул исходных реагентов (12.5 эВ для CH_4, 9.3 эВ для C_2H_2). Основными химически активными частицами в плазме метана являются радикалы $CH_3^{\bullet}$,

Осаждение *a*-C : H из плазмы CH_4 на полистирол

№	τ, мин	h, нм	h_p, нм	r_p, нм	N_p, мкм$^{-2}$
1	1/4	2.0	4.8 ± 4.4	17.9 ± 7.7	450
2	1	7.8	3.6 ± 2.3	22.9 ± 7.3	320
3	4	31	2.7 ± 2.6	26.7 ± 14.6	180

Обозначения: τ – время осаждения, h – эквивалентная толщина пленки, данные АСМ: h_p и r_p – среднеарифметические высота и радиус частиц соответственно (со знаком ± дано среднеквадратичное отклонение), N_p – концентрация частиц на поверхности.

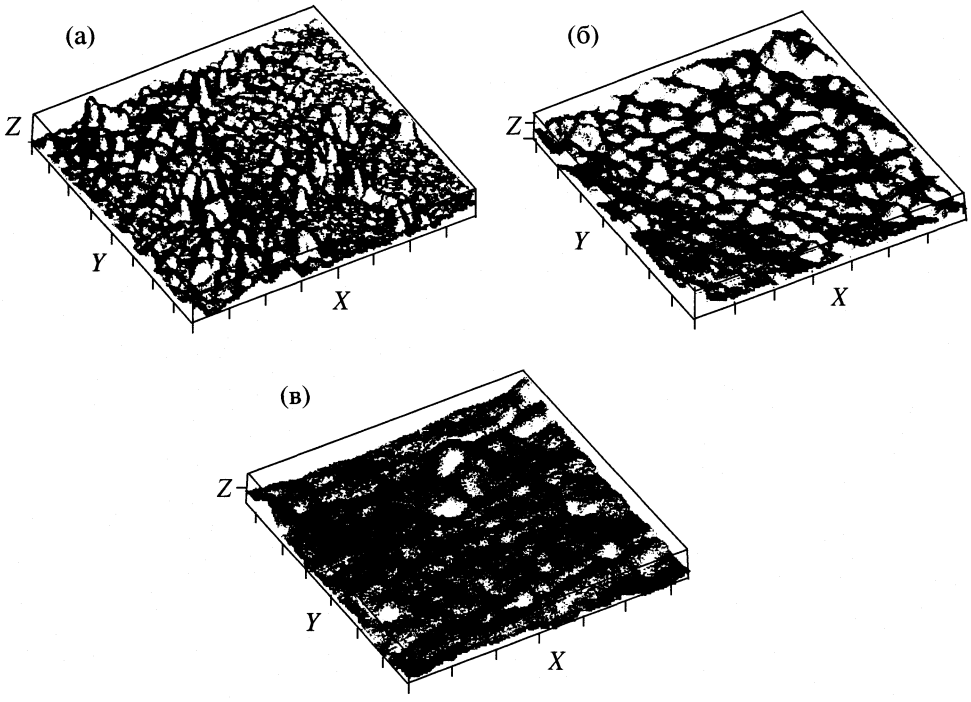


Рис. 5. Трехмерная картина АСМ пленок *a*-C : H, полученных из плазмы CH_4 на пластинах полистирола а–в – см. рис. 4; шкала по оси X – 100 нм, Y – 100 нм, Z – 50 (а) и 10 нм (б, в).

ионы CH_3^+, а также молекулы ацетилена C_2H_2; в плазме ацетилена сами молекулы C_2H_2 считаются основными частицами, из которых идет рост пленки.

Более высокая гидрофобность пленок, полученных нами из CH_4 (θ = 75 град) по сравнению с пленками из C_2H_2 (θ = 66 град) обусловлена, вероятно, большей гидрированностью пленок из метана, в соответствии с более высоким содержанием водорода в исходной молекуле. О большей гидрированности и большей доли sp^3-гибридных связей свидетельствует также несколько более высокое значение E_g для пленок из метана по сравнению с пленками из ацетилена. Найденные абсолютные значения оптической ширины запрещенной зоны (1.2–1.6 эВ), а также плотности (1.7 г/см^3) типичны для алмазоподобного аморфного гидрированного углерода [11].

Различия в УФ-спектрах пропускания пленок на полистирольной и кварцевой подложках (рис. 1, 2) указывают, что природа подложки влияет на структуру осаждаемого *a*-C : H. В этом отношении имеется различие с результатами [18]. В указанной работе плазмохимическим осаждением при близких к нашим условиях (емкостной разряд 13 МГц в метане, давление 8 Па, разогрев подложки не более чем на 50°C) были получены пленки *a*-C : H толщиной 0.3–2 мкм. При этом по данным КР-спектроскопии и резерфордовского обратного рассеяния структуры пленок на полимерных подложках (политетрафторэтилен, полиэтилен и др.) и на кремниевой подложке были весьма сходны.

Известно, что фуллерен C_{60} дает полосы поглощения в оптическом спектре в области 200–400 нм [19]. Появление полос поглощения в УФ-спектрах осажденных на полистирол пленок *a*-C : H (рис. 1, 2) позволяет предположить наличие в этих пленках фуллереноподобных частиц, т.е. кластеров с замкнутой сеткой sp^2-атомов углерода. Образование фуллеренов и нанотрубок нехарактерно для обычного плазмохимического осаждения из газовой фазы. Фуллерены получают распылением графита (испарением, в дуге) [19]; газофазное термическое или плазмохимическое осаждение используется для синтеза углеродных нанотрубок, но только на частицах катализаторов (Fe, Co) [20].

Об образовании фуллереноподобных наночастиц и нанотрубок в условиях, близких к тем, в которых проведены наши эксперименты, сообщается в [21]. В емкостном ВЧ-разряде (13 МГц) метана при давлении 30 Па наблюдалось оседание коричневого порошка на дно реактора и на растущую пленку *a*-C : H на ВЧ-электроде, предположительно по механизму гомогенной нуклеации твердых частиц в объеме реактора. Из продуктов осаждения после УЗ-растворения в толуоле были выделены и проанализированы методом просве-

чивающей электронной микроскопии наночастицы и нанотрубки, состоящие из гладких искривленных графеновых слоев. Имеется также работа [22], авторы которой выделили фуллерен C_{60} из пленки *a*-C : H, полученной плазмохимическим осаждением (смесь CH_4 + H_2 + Ar 7 : 3 : 1 при давлении 37 Па, кремниевая подложка, разряд 13 МГц 25 Вт). Фуллерен C_{60}, экстрагировавнный из пленки в раствор путем кипячения в циклогексане, был определен качественно и количественно по УФ-спектрам поглощения и спектрам фотолюминесценции. Содержание в пленке C_{60}, перешедшего в раствор, составило 10 ppm (мас. доля).

Возникает ряд вопросов, требующих дальнейших исследований. В частности, если нуклеация наночастиц, объединяющихся в пленку, идет в объеме плазмы, а не на твердой поверхности, то каков механизм специфического влияния подложки на структуру растущего слоя? Характерно, что интенсивность УФ-пика поглощения пленки на полистироле увеличивается с ростом толщины пленки (рис. 1, 2), следовательно, фуллереноподобные кластеры образуются по всей толщине пленки, а не только на границе раздела с подложкой.

Наши АСМ-данные можно непосредственно сопоставить с результатами исследований, в которых использовалась сканирующая зондовая микроскопия. Авторы [23] методом сканирующей туннельной микроскопии изучали начальные стадии плазмохимического осаждения в емкостном разряде метана (9 Па) частотой 13 МГц. При времени осаждения от 5 до 25 с на графитовой подложке образовывались отдельные хаотически расположенные кластеры аморфного гидрированного углерода диаметром ~5 нм, тогда как на кремниевой подложке росла сплошная пленка a-C : H (рельеф которой с точностью 0.3 нм повторял поверхность подложки), что объяснялось высокой реакционной способностью поверхности Si с терминальными атомами водорода по сравнению с инертной поверхностью графита. Очевидно, в нашем случае рост *a*-C : H, начинающийся с образования отдельных наночастиц на полистирольной подложке, протекает по тому же механизму, что и описанное образование кластеров на графите.

Методом АСМ в работе [24] проведен сравнительный анализ морфологии поверхности относительно толстых (0.2–5 мкм) алмазоподобных пленок, полученных по различным технологиям (импульсное катодное распыление, ионно-лучевое осаждение и др.). Сглаженная морфология поверхности, представленная округлыми элементами размером в плоскости пленки ~100 нм и значительно меньшей высоты, характерна для пленок *a*-C : H, осажденных в ВЧ-разряде углеводородов. В качестве причин, обусловливающих такую структуру, предполагаются, помимо наличия больших плоских sp^2-кластеров, также миграция адатомов и релаксация остаточных напряжений в пленке. Переход к такой же морфологии наблюдается для наиболее толстых из полученных нами пленок.

Наблюдаемая в нашем случае стационарность роста пленок связана с постоянством структуры осаждающегося аморфного углерода, начиная с самых ранних стадий образования изолированных наночастиц. В качестве подтверждения можно сослаться на результаты [25]. В этой работе изучали плазмохимическое осаждение полимероподобного *a*-C : H (ρ = 1.2 г/см^3, содержание водорода – ~50%) на подложки кремния, очищенные от поверхностного оксида. Методом ИК-эллипсометрии in situ было установлено, что при осаждении пленок из смеси C_4H_{10} + H_2 + Ar имеет место нестационарный рост с начальной скоростью 9 нм/мин до толщины пленки 2 нм, при этом образуются слои, обогащенные sp^2-гибридизованным углеродом, после чего скорость роста падает до 0.4 нм/мин и доля sp^2-атомов C в пленке уменьшается (E_g = = 3.2 эВ). При осаждении из смеси C_4H_{10} + He + Ar изначально росла пленка, обогащенная sp^2-атомами углерода (E_g = 1.6 эВ), с постоянной скоростью 1 нм/мин.

Таким образом, при плазмохимическом осаждении алмазоподобного аморфного гидрированного углерода выявлено специфическое влияние подложки. Максимум УФ-поглощения в спектре пленок на полимерной подложке (отсутствует в случае неорганической подложки) свидетельствует о присутствии в пленках фуллереноподобных кластеров. Осаждение на полимерной подложке начинается с образования отдельных наночастиц, наблюдаемых непосредственно методом атомно-силовой микроскопии, затем происходит переход к сплошной пленке с все более гладкой морфологией поверхности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки РФ (Госконтракт № 40.165.11.0108).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lettington A.H.* // Carbon. 1998. V. 36. № 5–6. P. 555–560.
2. *Коншина Е.А.* // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. № 6. С. 35.
3. *Bhushan B.* // Diamond Relat. Mater. 1999. V. 8. № 11. P. 1985.
4. *Vasques-Boruchi S., Jacob W., Achete C.A.* // Ibid. 2000. V. 9. № 12. P. 1971.
5. *Elinson V.M., Sleptsov V.V., Laymin A.N. et al.* // Ibid. 1999. V. 8. № 12. P. 2103.
6. *Баранов А.М.* // Журн. техн. физики. 1998. Т. 68. № 7. С. 136.
7. *Гладкий А.Н., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К.* // Там же. 2000. Т. 70. № 5. С. 133.

8. *Robertson J.* // Prog. Solid State Chem. 1991. V. 21. P. 199.
9. *Bachmann P.K.* // Properties and growth of diamond / Ed. by G. Davies. L.: IEE, INSPEC, 1994. P. 354–363.
10. *Ясуда Х.* Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988. 376 с.
11. *Robertson J.* // J. Non-Cryst.Solids. 1991. V. 137–138. Pt. 2. P. 825.
12. *Редькин А.Н., Маляревич Л.В., Голов Е.Ф.* // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 4. С. 466.
13. *Семенович В.А., Клюй Н.И., Фролов С.И., Митус В.А.* // Сверхтвердые материалы. 1995. № 5. С. 11.
14. *Anderson D.A.* // Pilos. Mag. 1977. V. 35. № 1. P. 17.
15. *Hamers R.J.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 13103.
16. *Дорошенко А.А., Куцай А.М., Семенович В.А. и др.* // Сверхтвердые материалы. 1995. № 1. С. 3–8.
17. *Баранов А.В., Бобович Я.С., Коншина Е.А., Туровская Т.С.* // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 67. № 2. С. 456.
18. *Vasquez S., Achete C.A., Borges C.P. et al.* // Diamond Relat. Mater. 1997. V. 6. № 5–7. P. 551.
19. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // Успехи физ. наук. 1993. Т. 168. № 2. С. 33.
20. *Раков Э.Г.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 41.
21. *Burden P.A., Silva S.R.P.* // Philos. Mag. Lett. 1998. V. 78. № 1. P. 15.
22. *Chen J.Q., Meeker D.L., Barashkov N.N.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 2. P. 216.
23. *Vandentop G.J., Nascente P.A.P., Kawasaki M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1991. V. 9. № 4. P. 2273.
24. *Niedzielski P., Mitura E., Mitura S. et al.* // Diamond Relat. Mater. 1997. V. 6. № 5–7. P. 721.
25. *Heitz T., Drevillon B., Bouree J. E., Godet C.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 227–230. P. 636.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 56–62

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В МЕХАНИЗМЕ σ,π-СОПРЯЖЕНИЯ. АЛЛИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

© 2004 г. А. Н. Исаев

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

Поступила в редакцию 04.10.2002 г.

Неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 3-21G**, LANL2DZ и 6-31 + G** с учетом электронной корреляции методом B3LYP теории функционала плотности проведены квантово-химические расчеты геометрической структуры *транс-* и *гош*-конформеров молекул аллильных соединений элементов IV группы $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}XH_3$, где X = Si, Ge, Sn, Pb и Zr. Получены оценки энергий релаксации (ΔE) и деформации ($E_{деф}$) структуры молекул, отвечающие конформационному переходу *транс* ⟶ *гош*. В согласии с предложенной ранее гармонической моделью молекулярного комплекса найдено примерное равенство величин $E_{деф}$ и ΔE. Установлено, что энергетическая стабилизация *гош*-конформации аллильной молекулы, определяемая как энергия σ,π-сопряжения, более чем на 80% определяется энергией структурной релаксации при выходе группы с гетероатомом из плоскости аллильного фрагмента.

Проблеме изменения структуры молекул при их взаимодействии посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ. В [1] предложена схема разложения энергии связи ($E_{св}$) в молекулярном комплексе на различные компоненты, учитывающая вклад деформации структуры взаимодействующих молекул:

$$E_{св} = E_{вз} + \Delta E = E_{деф} + E'_{вз}. \quad (1)$$

Здесь $E_{вз}$ – энергия взаимодействия между недеформированными молекулами; ΔE (< 0) – энергия релаксации, определяющая изменение энергии взаимодействия при релаксации геометрии молекул; $E_{деф}$ (> 0) – энергия деформации и $E'_{вз}$ – энергия взаимодействия деформированных молекул.

В проведенных нами ранее квантово-химических расчетах молекулярных комплексов [2] было найдено примерное равенство величин энергий релаксации и деформации в разложении (1)

$$E_{деф} \approx \Delta E. \quad (2)$$

С целью анализа соотношения (2) мы воспользовались гармонической моделью молекулярного комплекса. В основе этой механической модели молекулы лежит гармоническое приближение, согласно которому энергия, требуемая для смещения ядер из их равновесных положений в молекулах, возрастает пропорционально квадрату перемещения.

Заметные изменения геометрии молекулы имеют место в случае сильного внутримолекулярного взаимодействия. Особый интерес представляют системы с сопряженными связями, в которых энергия сопряжения может достигать 20 ккал/моль [3]. Для таких сложных молекул можно ожидать также больших значений $E_{деф}$ и ΔE. Наиболее интересным представляется вопрос о природе энергии сопряжения и относительной стабильности конформеров. В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты молекул аллильных соединений ряда элементов IV группы с целью оценки величин $E_{деф}$ и ΔE и вклада релаксации в энергию σ,π-сопряжения.

Гармоническая модель молекулярного комплекса

С использованием гармонической модели молекулярного комплекса легко получить выражения для левой и правой частей соотношения (2) и определить, при каких условиях они совпадают, т.е. соотношение (2) становится верным. В общем случае полная энергия $E(\rho, \Delta)$ молекулярного комплекса, образованного фрагментами A и B, является функцией шести переменных ρ, описывающих относительное положение фрагментов A и B в комплексе, и смещений Δ внутренних координат ядер относительно их равновесных значений в изолированных фрагментах A° и B°. Если $V(\rho, \Delta)$ – энергия взаимодействия между фрагментами, тогда

$$E(\rho, \Delta) = E_{A^\circ} + E_{B^\circ} + 0.5(\Delta, \mathbf{K}\Delta) + V(\rho, \Delta). \quad (3)$$

Здесь E_{A° и E_{B° – энергия изолированных фрагментов, **K** – матрица силовых констант фрагментов A и B, $(\Delta, \mathbf{K}\Delta)$ – скалярное произведение в соответствующем векторном поле.

В гармоническом приближении, полагая что ρ = = 0 отвечает минимуму энергии комплекса A°B° с

"замороженной" геометрией изолированных фрагментов, имеем

$$V(\rho, \Delta) = V_0 + (\mathbf{n}, \Delta) + (\rho, \mathbf{X}\Delta) + \\ + 0.5(\rho, \mathbf{Y}\rho) + 0.5(\Delta, \mathbf{Z}\Delta), \quad (4)$$

где V_0 – энергия взаимодействия в исходной "нерелаксированной" структуре A°B°, $\mathbf{n}$ – вектор, состоящий из первых производных, и $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, $\mathbf{Z}$ – фрагменты матрицы вторых производных для энергии $V(\rho, \Delta)$ по соответствующим переменным (т.е. блоки матрицы, выделенные разбиением переменных на группы ρ и Δ). Заметим, что соотношение (4) не содержит вектор $\mathbf{m}$ первых производных для $V(\rho, \Delta)$ по переменным ρ, т.е. в нем нет членов $(\mathbf{m}, \rho)$, поскольку структура A°B° выбрана как конфигурация, отвечающая минимуму энергии комплекса, образованного замороженными фрагментами.

Подстановкой $V(\rho, \Delta)$ из (4) в (3), получим

$$E(\rho, \Delta) = E_{A^\circ} + E_{B^\circ} + V_0 + 0.5(\Delta, \mathbf{K}\Delta) + (\mathbf{n}, \Delta) + \\ + (\rho, \mathbf{X}\Delta) + 0.5(\rho, \mathbf{Y}\rho) + 0.5(\Delta, \mathbf{Z}\Delta). \quad (5)$$

Условие минимума энергии определяется следующими уравнениями:

$$\begin{cases} (\mathbf{K} + \mathbf{Z})\Delta + \mathbf{X}^*\rho + \mathbf{n} = 0, \\ \mathbf{Y}\rho + \mathbf{X}\Delta = 0. \end{cases} \quad (6)$$

Решение системы (6) дает

$$\rho^\circ = -\mathbf{Y}^{-1}\mathbf{X}\Delta^\circ \text{ и } \Delta^\circ = -\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}, \quad (7)$$

где $\mathbf{T} = \mathbf{K} + \mathbf{Z} - \mathbf{X}^*\mathbf{Y}^{-1}\mathbf{X}$. Таким образом, если $E_0 = E_{A^\circ} + E_{B^\circ} + V_0$ – энергия структуры A°B°, тогда комплекс после релаксации в равновесную конфигурацию имеет энергию

$$E(\rho^\circ, \Delta^\circ) = E_0 + 0.5(\Delta^\circ, \mathbf{K}\Delta^\circ) + (\mathbf{n}, \Delta^\circ) + \\ + (\rho^\circ, \mathbf{X}\Delta^\circ) + 0.5(\rho^\circ, \mathbf{Y}\rho^\circ) + 0.5(\Delta^\circ, \mathbf{Z}\Delta^\circ). \quad (8)$$

Принимая во внимание выражение (7), найденное для ρ° и Δ°, после очевидных преобразований получим

$$E(\rho^\circ, \Delta^\circ) = E_0 + 0.5(\Delta^\circ, \mathbf{T}\Delta^\circ) + (\mathbf{n}, \Delta^\circ) = \\ = E_0 + 0.5(\Delta^\circ, \mathbf{T}\Delta^\circ + 2\mathbf{n}). \quad (9)$$

Поскольку $\mathbf{T}\Delta^\circ + \mathbf{n} = 0$, то

$$E(\rho^\circ, \Delta^\circ) = E_0 + 0.5(\Delta^\circ, \mathbf{n}) = \\ = E_0 - 0.5(\mathbf{n}, \mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}). \quad (10)$$

Следовательно, понижение полной энергии комплекса после релаксации

$$\Delta E = -0.5(\mathbf{n}, \mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}). \quad (11)$$

С другой стороны, используя выражение для Δ°, можно оценить энергию деформации изолированных фрагментов

$$E_{\text{деф}} = 0.5(\Delta^\circ, \mathbf{K}\Delta^\circ) = 0.5(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}, \mathbf{K}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}). \quad (12)$$

Очевидно, сумму

$$\Delta E + E_{\text{деф}} = 0.5(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}, (\mathbf{K} - \mathbf{T})\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}) = \\ = 0.5(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}, (\mathbf{X}^*\mathbf{Y}^{-1}\mathbf{X} - \mathbf{Z})\mathbf{T}^{-1}\mathbf{n}) \quad (13)$$

можно принять равной нулю, если $\mathbf{X}$ и $\mathbf{Z}$ малы, и малая величина скалярного произведения в правой части соотношения (13) еще более уменьшается в силу малости $\mathbf{n}$. Это означает, что при малых ρ и Δ мы принимаем

$$V(\rho, \Delta) = V_0 + (\mathbf{n}, \Delta) + 0.5(\rho, \mathbf{Y}\rho), \quad (14)$$

так что

$$E(\rho, \Delta) = E_0 + 0.5(\Delta, \mathbf{K}\Delta) + \\ + (\mathbf{n}, \Delta) + 0.5(\rho, \mathbf{Y}\rho). \quad (15)$$

В этом случае

$$\rho^\circ = 0 \quad (\mathbf{Y} > 0 \text{ по определению}), \\ \Delta^\circ = -\mathbf{K}^{-1}\mathbf{n} \quad (16)$$

и

$$\Delta E = -0.5(\mathbf{n}, \mathbf{K}^{-1}\mathbf{n}) = -E_{\text{деф}}. \quad (17)$$

Соотношение (2) оказывается верным, если энергия взаимодействия между фрагментами является суммой функции ρ с минимумом при ρ = 0 и линейной функции от Δ.

Эти условия выполняются, когда расстояние R ($R \gg \Delta$) между фрагментами (между атомами, образующими связь) и их относительное положение при релаксации не изменяются. В этом случае ρ° = 0, и каждый атом фрагмента находится в потенциальном поле, которое приближенно можно считать однородным, т.е. $V(\rho, \Delta)$ зависит от Δ линейно. Следовательно, соотношение (2) должно быть справедливо при любом фиксированном $R \gg \Delta$, если релаксация не меняет пространственное положение фрагментов относительно друг друга.

Так как гармоническое приближение справедливо только для малых смещений ядер, то чем меньше изменение геометрии фрагментов при релаксации, тем точнее выполняется (2). Можно ожидать, что точность соотношения (2) не зависит непосредственно от природы молекулярного взаимодействия, но определяется справедливостью соотношения (14) для данной функции $V(\rho, \Delta)$. Проведенное рассмотрение остается в силе и в случае внутримолекулярного взаимодействия, когда взаимодействующие фрагменты молекулы образуют валентную связь. Для проверки соотно-

шения (2) были проведены расчеты большого числа молекулярных комплексов различной природы, а также расчеты для ряда элементарных реакций образования валентной связи. Поскольку детальное обсуждение полученных результатов представлено в [2], в настоящей работе оно не приводится.

Геометрия молекул σ-аллильных соединений элементов IV группы. Релаксация структуры и относительная стабильность конформеров.

В табл. 1 приведены геометрические параметры структур молекул аллильных соединений элементов IV группы $AllXH_3$, где X = Si, Ge, Sn, Pb и Zr, рассчитанные неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базисах 3-21G**, LANL2DZ и 6-31+G** без и с учетом электронной корреляции методом B3LYP теория функционала плотности по программе GAUSSIAN 94 [4]. Выбор базиса определялся его доступностью в программе GAUSSIAN 94 для ab initio расчетов рассматриваемых соединений. Базис LANL2DZ в настоящее время широко используется в расчетах молекул, содержащих тяжелые атомы. Проведение расчетов в разных базисах имело целью проанализировать роль размера базиса в оценке энергий релаксации и деформации при конформационном переходе *транс* ⟶ *гош*.

Данные расчетов позволяют провести сравнение геометрии для *транс*- и *гош*-конформаций молекул. Рассмотрим вначале аллильные соединения подгруппы кремния. Как видно из табл. 1, изменение длин валентных связей и валентных углов в молекулах аллильных соединений элементов IVб группы при переходе *транс* ⟶ *гош* невелико. Если сравнивать *транс*-конформеры молекул, то не наблюдается какого-либо заметного влияния "тяжелого" гетероатома на геометрию аллильного фрагмента. Расчет с учетом электронной корреляции предсказывает лишь несколько бóльшую длину связи $C_\beta{=}C_\gamma$.

В *гош*-конформации отклонения от геометрии *транс* несколько усиливаются в ряду Si < Ge < < Sn < Pb. Например, по данным расчета в базисе LANL2DZ постепенное уменьшение длины связи C_α–C_β в указанном ряду достигает 0.02 Å в молекуле аллилсвинца, а уменьшение валентного угла $XC_\alpha C_\beta$ в молекулах аллилкремния и аллилсвинца составляет 1.6 и 2.5 град соответственно. Изменения длины связи X–C_α также невелики, достигая 0.01 Å в молекуле аллилсвинца. Экспериментальные значения длин валентных связей X–C в алкильных соединениях кремния, германия и олова находятся в удовлетворительном согласии с расчетными величинами: 1.87Å (Si–C), 1.98 Å (Ge–C), 2.14 Å (Sn–C) [5]. Расчет в базисе 3-21G** предсказывает сходные изменения длин валентных связей в *гош*-конформации молекул, но заметно большие изменения валентного угла $XC_\alpha C_\beta$. Так, по данным 3-21G**-расчетов молекулы аллилолова, валентный угол $SnC_\alpha C_\beta$ уменьшается на 4.6 град, тогда как в LANL2DZ расчете найденное изменение примерно вдвое меньше.

Электронная корреляция не влияет сколько-нибудь заметным образом на рассчитанную в базисе LANL2DZ геометрическую структуру *гош*-конформеров. Для сравнения в табл. 1 приведена также геометрия молекул аллилкремния и аллилгермания, рассчитанная с учетом электронной корреляции в расширенном базисе 6-31+G**. Видно, что существенное отличие от геометрии, найденной в расчетах B3LYP/ LANL2DZ, касается лишь длины связи Ge–C_α и диэдрического угла θ ($GeC_\alpha C_\beta C_\gamma$), для которых последний метод дает меньшие значения.

Согласно выполненному ранее анализу [6], изменение геометрии молекулы при выходе группы с гетероатомом из плоскости аллильного фрагмента в определяющей степени является результатом взаимодействия валентных орбиталей гетероатома с валентными орбиталями атомов углерода винильного фрагмента через пространство. Чем сильнее это взаимодействие, тем заметнее выражено изменение геометрии.

В работе [7] показано, что в аллильных соединениях олова и свинца в *цис*-конформации молекулы появляется слабое связывание X···C_γ и X···H(C_γ). Этот эффект компенсирует стерическое отталкивание между объемной группой XH_3 и атомом водорода группы CH_2. Очевидно, аналогичное связывание X···C_γ и X···C_β имеет место в *гош*-конформации молекулы, что проявляется в уменьшении валентного угла $XC_\alpha C_\beta$ и уменьшении междуатомного расстояния X···C_γ на ~0.4 Å.Подобное изменение геометрии отражает взаимодействие орбиталей фрагментов молекулы через пространство, которое усиливается с увеличением диффузности валентных орбиталей гетероатома. Малость изменения геометрии свидетельствует о том, что взаимодействие через пространство в σ-аллильных соединениях *p*-элементов незначительно; в *гош*-конформации доминирует взаимодействие фрагментов молекулы через валентную связь [6].

Более диффузные орбитали гетероатома, например *s*-АО щелочных металлов и *d*-орбитали переходных металлов, могут эффективно перекрываться с АО всех трех атомов углерода с образованием π-комплексов. Однако роль *d*-орбиталей гетероатома в σ,π-сопряжении остается предметом дискуссии [8, 9]. Результаты настоящих расчетов показывают, что участие *d*–π-перекрывания в σ-аллильном соединении облегчает пространственное сближение гетероатома и двойной связи, усиливая деформацию аллильного фраг-

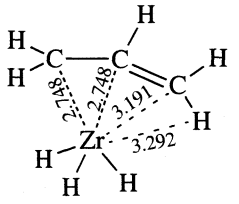
Таблица 1. Геометрическая структура аллильных соединений $AllXH_3$ элементов IV группы по данным неэмпирического расчета методом ССП МО ЛКАО в базисах LANL2DZ (I), 3-21G** (II), 3-21G (II'), B3LYP/LANL2DZ (III), B3LYP/6-31+G** (IV) и B3LYP/3-21G** (IV')

Базис	Длина валентной связи, Å						Валентный угол, град			θ, град
	$C_\beta=C_\gamma$	$C_\alpha-C_\beta$	$X-C_\alpha$	$X\ldots C_\gamma$	$X\ldots H(C_\gamma)$	$X\ldots C_\beta$	$C_\alpha C_\beta C_\gamma$	$XC_\alpha C_\beta$	$HC_\alpha H$	
X = Si, *транс*-конформер										
I	1.334	1.524	1.903	4.174	4.643	2.887	124.56	114.41	105.96	180.0
II	1.318	1.532	1.887	4.142	4.600	2.877	123.72	114.14	106.38	180.0
III	1.350	1.528	1.906	4.195	4.668	2.893	124.56	114.36	105.59	180.0
IV	1.337	1.519	1.897	4.177	4.647	2.890	124.73	115.11	105.51	180.0
X = Si, *гош*-конформер										
I	1.335	1.510	1.909	3.834	4.091	2.856	125.62	112.77	106.88	109.28
II	1.319	1.519	1.894	3.729	3.944	2.826	124.74	111.37	107.15	102.96
III	1.351	1.513	1.916	3.847	4.106	2.860	125.53	112.50	107.02	109.09
IV	1.338	1.502	1.906	3.827	4.089	2.847	125.66	112.80	107.03	109.20
X = Ge, *транс*-конформер										
I	1.335	1.523	1.974	4.236	4.711	2.945	124.52	114.10	106.37	180.0
II	1.318	1.529	1.983	4.213	4.685	2.939	123.65	112.97	107.32	180.0
III	1.350	1.527	1.981	4.259	4.739	2.953	124.49	114.05	106.08	180.0
IV	1.336	1.512	1.935	4.211	4.666	2.930	123.61	115.85	106.11	180.0
X = Ge, *гош*-конформер										
I	1.336	1.508	1.982	3.872	4.121	2.911	125.67	112.33	107.35	107.71
II	1.320	1.512	1.992	3.786	4.012	2.884	124.82	110.09	128.20	103.72
III	1.351	1.510	1.993	3.885	4.135	2.917	125.57	112.00	107.62	107.35
IV	1.338	1.496	1.947	3.792	3.986	2.890	124.89	113.51	107.62	101.06
X = Sn, *транс*-конформер										
I	1.335	1.525	2.146	4.401	4.881	3.105	124.40	114.47	106.36	180.0
II	1.319	1.530	2.194	4.414	4.892	3.134	123.47	113.45	107.08	180.0
III	1.350	1.528	2.151	4.421	4.906	3.111	124.31	114.39	106.09	180.0
X = Sn, *гош*-конформер										
I	1.337	1.506	2.154	3.978	4.206	3.056	125.86	111.96	107.55	104.45
II	1.321	1.509	2.202	3.902	4.110	3.046	125.11	108.87	108.38	102.96
III	1.353	1.507	2.166	3.986	4.218	3.056	125.80	111.36	107.93	104.22
X = Pb, *транс*-конформер										
I	1.335	1.523	2.189	4.434	4.919	3.136	124.30	114.08	106.97	180.0
III	1.350	1.526	2.205	4.462	4.953	3.148	124.18	113.87	106.88	180.0
X = Pb, *гош*-конформер										
I	1.337	1.503	2.202	4.005	4.230	3.090	125.80	111.64	108.20	104.08
III	1.353	1.502	2.225	4.017	4.242	3.099	125.72	111.01	108.80	103.49
X = Zr, *транс*-конформер										
I	1.334	1.525	2.226	4.493	4.975	3.195	125.09	115.56	105.84	180.0
II	1.319	1.530	2.229	4.418	4.923	3.126	124.47	111.16	106.85	180.0
II'	1.317	1.526	2.220	4.413	4.916	3.124	124.60	111.69	106.74	180.0
III	1.350	1.526	2.199	4.450	4.955	3.131	125.20	113.15	106.53	180.0
IV'	1.334	1.527	2.204	4.371	4.900	3.059	124.68	108.79	107.57	180.0
X = Zr, *гош*-конформер										
I	1.351	1.492	2.748	3.191	3.292	2.748	124.76	92.23	109.76	70.99
II	1.362	1.441	2.340	2.665	2.823	2.559	122.28	81.45	113.48	57.10
II'	1.361	1.436	2.335	2.647	2.814	2.551	122.27	81.35	113.42	56.56
III	1.398	1.438	2.331	2.554	2.764	2.501	122.69	79.30	113.87	53.54
IV'	1.390	1.430	2.347	2.545	2.765	2.494	122.23	78.57	114.77	54.91

мента молекулы. В этом плане весьма показательно сравнение структуры молекул аллилсвинца и аллилциркония.

Цирконий в отличие от элементов подгруппы кремния, для атомов которых в основном состоянии характерна s^2p^2-конфигурация электронной оболочки, имеет конфигурацию d^2s^2. Валентные орбитали атома Zr в четырехвалентном состоянии представляют гибридные орбитали, которые образованы смешиванием двух 3*d*-АО незаполненного *d*-подуровня и двух 4*s*-АО внешней оболочки. Таким образом, орбитали атома Zr, участвующие в образовании химических связей, значительно более диффузны по сравнению с валентными орбиталями элементов IVб группы. Как диффузность валентных орбиталей Zr, определяемая вкладом 3*d*-АО, влияет на геометрию аллильной молекулы в *гош*-конформации, видно из табл. 1.

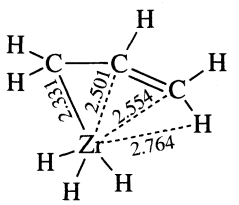
Положение гетероатома относительно аллильного фрагмента в *гош*-конформере аллилциркония совсем иное, чем в молекуле аллилсвинца; причем геометрия *гош*-конформера аллилциркония по данным расчета в базисе LANL2DZ без и с учетом корреляционных эффектов различается. По данным LANL2DZ-расчета при конформационном переходе *транс* ⟶ *гош* межатомное расстояние Zr···C_γ в молекуле аллилциркония в результате уменьшения угла $ZrC_\alpha C_\beta$ до 92 град сокращается на 1.3 Å, а расстояние между атомом Zr и атомами C_α и C_β становится одинаковым и равным 2.748 Å.



(I)

При этом удлинение связи Zr···C_α в *гош*-конформере составляет более 0.5 Å. Существенным оказывается также связывание Zr···H(C_γ): атом циркония сближается с атомом H до расстояния 3.3 Å. В структуре I по сравнению с *транс*-конформером отмечается укорочение связи C_α–C_β на ~0.03 Å и удлинение связи C_β=C_γ на 0.02 Å.

Совсем иная геометрия *гош*-конформера получается в расчете методом B3LYP/ LANL2DZ:



(II)

Расчет с учетом электронной корреляции не предсказывает столь значительного удлинения связи Zr···C_α в *гош*-конформации (~0.1 Å). Однако уменьшение валентного угла $ZrC_\alpha C_\beta$ до 79 град, а диэдрического угла $ZrC_\alpha C_\beta C_\gamma$ до 54 град (92 и 71 град по данным LANL2DZ-расчета) приводит к еще большему сближению атома Zr с атомами C_β и C_γ.

В структуре II расстояния r(Zr···C_β) и r(Zr···C_γ) отличаются всего на 0.05 Å, причем r(Zr···C_γ) менее, чем на 0.4 Å больше длины валентной связи Zr···C_α в *транс*-конформере молекулы. В этом случае можно сделать вывод об образовании в *гош*-конформере молекулы атомом Zr химических связей с атомами C_β и C_γ. Об этом свидетельствует значительное изменение длин связей углерод–углерод в аллильном фрагменте: связь C_β=C_γ в значительной степени утрачивает характер двойной, тогда как уменьшение расстояния между атомами C_α и C_β до 1.44 Å указывает на появление частичной двоесвязанности.

Структуры I и II имеют некоторое сходство с π-комплексом щелочного металла. В большей степени это, по-видимому, относится к *гош*-конформеру II, который можно рассматривать как структуру, "промежуточную" по геометрии между *гош*-гонформером σ-структуры аллильного соединения *p*-элемента и π-комплексом. Заметим, что расчет в базисе 3-21G** с учетом электронной корреляции предсказывает для *гош*-конформера аллилциркония геометрию, практически совпадающую с найденной в расчете B3LYP/LANL2DZ.

Сравнение полных энергий *транс*- и *гош*-конформеров молекул $AllXH_3$, приведенных в табл. 2, позволяет оценить их относительную стабильность. Из табл. 2 видно, что энергия стабилизации неплоской конформации молекулы, определяемая обычно как энергия σ,π-сопряжения ($E_{\sigma,\pi}$), по данным расчетом B3LYP/LANL2DZ изменяется от 3 ккал/моль в молекуле аллилкремния до 16 ккал/моль в молекуле аллилциркония. В аллильных соединениях элементов подгруппы кремния, для которых изменение геометрии при конформационном переходе невелико, энергия σ,π-сопряжения имеет близкие значения, несколько увеличиваясь в ряду Si < Ge < Sn < Pb. При этом расчеты в разных базисах дают также близкие значения; расчет в базисе 3-21G** предсказывает несколько бóльшие изменения геометрических параметров и бóльшие значения $E_{\sigma,\pi}$. Учет электронной корреляции не влияет заметным образом на энергию σ,π-сопряжения.

Геометрия *гош*-конформера молекулы аллилциркония, рассчитанная в базисах LANL2DZ и 3-21G**, заметно отличается, и соответствующие значения $E_{\sigma,\pi}$ = 8.8 и 14.5 ккал/моль. Корреляционные поправки приводят к еще большему изменению геометрии молекулы при выходе атома Zr

Таблица 2. Энергия релаксации и относительная стабильность *транс*- и *гош*-конформеров молекул $AllXH_3$ по данным ab initio расчетов

Базис	–*E*, а.е.	$E_{\sigma,\pi}$, ккал/моль	Δ*E*, ккал/моль	$E_{деф}$, ккал/моль	$\Delta E/E_{\sigma,\pi}$, %
		X = Si			
I	121.93539 (121.93039)	3.1	2.6	2.8	84
II	405.10240 (405.09702)	3.4	2.8	3.1	82
III	122.96460 (122.95969)	3.1	2.6	2.8	84
IV	408.618312 (408.61289)	3.4	2.8	3.0	82
		X = Ge			
I	121.81430 (121.80866)	3.5	3.0	3.2	86
II	2183.13354 (2183.12756)	3.8	3.2	3.3	84
III	122.84600 (122.84036)	3.5	3.0	3.2	86
IV	2194.13307 (2194.12987)	3.7	3.2	3.2	86
		X = Sn			
I	121.40757 (121.40074)	4.3	3.7	4.0	86
II	6114.35279 (6114.34504)	4.9	4.1	4.4	84
III	122.43623 (122.42929)	4.4	3.8	4.0	86
		X = Pb			
I	121.46045 (121.45309)	4.6	4.0	4.2	87
III	122.49886 (122.49119)	4.8	4.2	4.5	87
		X = Zr			
I	164.17473 (164.16068)	8.8	7.7	8.1	88
II	3639.73794 (3639.71481)	14.5	12.5	12.1	86
II'	3639.70395 (3639.68017)	14.9	12.8	12.4	86
III	165.60594 (165.58028)	16.1	14.2	13.7	88
IV'	3642.77551 (3642.74295)	20.4	17.5	16.8	86

Примечание. В скобках указана полная энергия транс-конформера, *E* – полная энергия *гош*- и *транс*-конформеров. Обозначения базисов см. табл. 1.

из плоскости аллильного фрагмента и дополнительной стабилизации *гош*-конформера на 6–7 ккал/моль. Полученные результаты находятся в согласии с ожидаемой большей относительной стабильностью *гош*-конформера при большем изменении геометрии молекулы, отвечающем конформационному переходу *транс* ⟶ *гош*.

В табл. 2 приведены энергии деформации взаимодействующих фрагментов молекулы и энергии структурной релаксации, которые были определены следующим образом. Энергия релаксации определена как разность полных энергий молекулы в *гош*-конформации, рассчитанных для оптимизированной геометрии и геометрии молекулы в *транс*-конформации, когда взаимодействия между фрагментами нет (в последнем случае взято значение θ, найденное для *гош*-конформации). Аналогично энергия деформации найдена как разность полных энергий молекулы в *транс*-конформации в расчетах с полной оптимизацией геометрии и с фиксированной *гош*-геометрией. Сравнение расчетных значений $E_{деф}$ и Δ*E* показывает их примерное равенство, причем вклад релаксации в энергию σ,π-сопряжения во всех случаях практически одинаков и составляет ~85% независимо от метода расчета и расчетной величины $E_{\sigma,\pi}$. Таким образом, стабилизация *гош*-конформации молекулы аллильного соединения определяется главным образом релаксаций структуры, обусловленной взаимодействием фрагментов молекулы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-32957).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morokuma K., Kitaura K.* // Chemical applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials / Ed. by P. Politzer, D.G. Truhlar. N.Y.: Plenum Press, 1981. P. 215.

2. *Isaev A.N.* // J. Molec. Struct. (THEOCHEM). 1999. V. 490. P. 249.

3. *Block E., Yencha A.J., Aslam M. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 14. P. 4748.

4. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Gill P.M.W., Johnson B.J., Robb M.A., Cheeseman J.R., Keith T., Peterson G.A., Montgomery J.A., Raghavachari K., Al-Laham M.A., Zakrzewski V.G., Ortiz J.V., Foresman J.B., Cioslowski J., Stefanov B.B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C.Y., Ayala P.Y., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Replogle E.S., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Binkley J.S., Defrees D.J., Baker J., Stewart J.P., Head-Gordon M., Gonzalez C., Pople J.A.* Gaussian 94, Revision D. 1. Gaussian Inc. Pittsburg, PA, 1995.

5. Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. Ed. by L.E. Sutton and D.G. Jenkin L.: Chemical Soc., Burlington House, W. 1. 1958.

6. *Исаев А.Н., Шорыгин П.П.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 514.

7. *Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 12. С. 2764.

8. *Бочеар Д.А., Гамбарян Н.П., Эпштейн Л.М.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 7. С. 1316.

9. *Bodner G.S., Emerson K., Larsen R.D.* // Organometallics. 1989. V. 8. P. 2399.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 63–68

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.572.52

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА СО СТАБИЛЬНЫМИ НИТРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2004 г. А. Х. Воробьев, Д. А. Чернова, В. С. Гурман

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

Поступила в редакцию 17.03.2003 г.

Обнаружен неизвестный ранее эффект исчезновения спектра ЭПР нитроксильных радикалов при охлаждении до 77 K образцов, содержащих нитроксильный радикал и молекулярный кислород. Показано, что этот эффект наблюдается в различных средах – полимерных пленках, адсорбционных слоях и гомогенных растворах – при условии достаточной подвижности молекулярного кислорода. Обсуждена возможная структура слабых комплексов между молекулами стабильного радикала и кислорода.

Последние десятилетия нитроксильные стабильные радикалы широко используются в качестве зондов при исследовании особенностей структуры и динамических свойств разнообразных объектов – растворов, стекол, полимеров, биологических мембран и т.п. Преимущества нитроксильных меток и зондов связаны с возможностью использования в ходе таких исследований чувствительного и информативного метода ЭПР.

Известно влияние молекулярного кислорода на ширину линий спектров ЭПР стабильных радикалов различной природы (см. например, [1–4]). Уширение спектров ЭПР в присутствии кислорода объясняется обменным взаимодействием триплетных парамагнитных молекул кислорода с молекулами стабильного радикала при их столкновениях. Этот эффект с успехом используется для определения концентрации кислорода в растворах и биологических объектах. Эффект уширения спектров наблюдается, однако, лишь в средах с достаточно высокой молекулярной подвижностью, в которых столкновения радикалов с молекулами кислорода происходят с высокой частотой. Если раствор, в котором наблюдается уширение спектра ЭПР в присутствии кислорода, заморозить до твердого состояния, влияние кислорода на форму спектра ЭПР становится пренебрежимо малым.

В ходе нашего исследования молекулярной вращательной подвижности нитроксильных радикалов в полимерной матрице аморфного тефлона (AF-2400) было неожиданно зафиксировано почти полное исчезновение спектра ЭПР нитроксильного радикала при охлаждении образцов до температуры кипения жидкого азота. При нагревании такого образца до температуры ~20°C спектр ЭПР радикала полностью восстанавливался. Такое обратимое исчезновение спектров ЭПР радикалов в присутствии кислорода при охлаждении не описано в литературе. В связи с этим это явление стало предметом настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался стабильный радикал 2,2,5,5-тетраметил-3-оксо-пиперидин-N-оксил (TEMPON) без дополнительной очистки. Стабильный радикал ди-*n*-анизилнитроксил (DPAN) синтезировался по методике [5].

Для приготовления пленок толщиной ~50–150 мкм использовались товарные полимеры – полистирол, поливинилтриметилсилан (PVTMS) и пористый тефлон AF-2400. Пленки готовились высушиванием растворов полимеров на подложке из целлофана. Для приготовления растворов полистирола и поливинилтриметилсилана в качестве расворителя использовался бензол. Пористый тефлон AF-2400 растворялся в перфтортолуоле. Пленки высушивались на воздухе в течение шести суток и затем в вакууме при 10^{-3} Торр в течение суток.

Стабильные радикалы вводились в образцы на стадии приготовления пленки. Для этого раствор полимера смешивался с раствором стабильного радикала. Другой способ введения радикала можно было использовать для приготовления пленок с радикалом TEMPON. В связи с достаточно высокой летучестью этого радикала он мог вводиться в полимерную пленку из газовой фазы. Для этого предварительно приготовленная пленка выдерживалась в парах радикала при 100°C. Для растворения TEMPON в AF-2400 требуется выдерживание в течение 1–2 ч в зависимости от толщины пленки. Растворение TEMPON в PVTMS происходило значительно медленнее. В связи с этим эту пленку

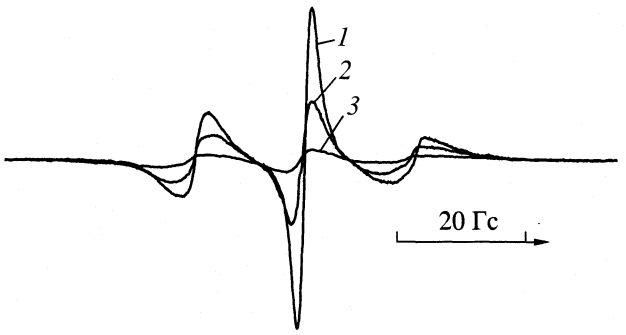


Рис. 1. Спектры ЭПР свободного радикала TEMPON в аморфном тефлоне (AF-2400) при температуре 293K в атмосфере аргона (*1*), воздуха (*2*) и кислорода (*3*).

выдерживали в парах радикала (100°C) в течение 10 ч. После растворения радикала пленки дополнительно выдерживались при 100°C на воздухе для достижения более равномерного распределения радикала по толщине пленки. Эта процедура производилась в закрытых ампулах с минимальным объемом в течение 10–20 ч. Концентрация парамагнитных центров в готовых пленках обычно лежала в интервале от 5×10^{-6} до 5×10^{-5} М.

Образцы TEMPON, адсорбированного на поверхности аэросила, готовились следующим образом. Навеска аэросила с удельной площадью поверхности 300 м^2/г, помещенная в ампулу для регистрации спектров ЭПР, откачивалась под вакуумом 10^{-3} Торр при 200°C в течение 1 ч. Затем образец охлаждался, и в объем ампулы порциями по 3 мл вводились пары TEMPON, насыщенные при температуре ~20°C. Порошок аэросила при этом непрерывно перемешивался.

Спектры ЭПР регистрировали, используя спектрометр "Varian E-3", соединенный с компьютером для цифровой регистрации. Для поддержания заданной температуры использовали термостатическую установку ЭПР-спектрометра. Точность термостатирования составляла ±2°C. Спектры ЭПР регистрировали в условиях, исключающих модуляционное уширение и насыщение.

Для определения относительного количества парамагнитных центров спектры ЭПР подвергались двойному интегрированию после вычитания фоновых спектров. Число парамагнитных центров, полученное из спектров, зарегистрированных при различной температуре, пересчитывалось на одну и ту же температуру.

Для проведения кинетических экспериментов образцы помещались в кварцевую ампулу для регистрации спектров ЭПР внутренним диаметром 3 мм. Ампула была соединена вакуумным краном с буферной емкостью. Кинетические эксперименты производились следующим образом. Ампула с образцом и буферная емкость откачивались до 10^{-3} Торр в течение 30 мин при температуре ~20°C. Затем вакуумный кран, отделяющий ампулу от буферной емкости, перекрывался, и в буферную емкость напускался газообразный кислород до выбранного давления. Ампула с буферным объемом отсоединялась от вакуумной установки и переносилась в спектрометр ЭПР. Образец охлаждался до температуры 77 K погружением ампулы в жидкий азот. Охлаждение образца требовало ~20 мин вследствие малой теплопроводности внутри вакуумированной ампулы. После охлаждения образца до 77 K регистрировался его спектр ЭПР. Открыванием крана между образцом и буферной емкостью в образец напускался кислород, и регистрировалась кинетика изменения спектра ЭПР после напуска. Конечное давление кислорода в ампуле рассчитывалось исходя из соотношения объемов ампулы и буферной емкости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показано влияние кислорода на форму спектра ЭПР TEMPON в AF-2400 при 293 K. Спектры зарегистрированы в одинаковых условиях. При температуре ~20°C присутствие кислорода вызывает уширение спектра ЭПР, аналогично описанному в литературе (рис. 1). Обращает на себя внимание величина этого эффекта. Несмотря на значительную разницу в амплитудах спектров, двойное интегрирование показывает, что число парамагнитных частиц незначительно меняется при изменении состава газовой фазы. В представленном на рис. 1 эксперименте уменьшение площади под спектром, полученной двойным интегрированием, составляет ~30%. Изменение формы спектра ЭПР при изменении состава газовой фазы позволяет регистрировать скорость проникновения кислорода в пленку AF-2400. Результаты эксперимента, в ходе которого ампула с образцом последовательно продувалась кислородом и воздухом, показаны на рис. 2. Из кинетики изменения амплитуды спектра ЭПР можно оценить характерное время проникновения газа в пленку. В представленном на рис. 2 эксперименте время изменения сигнала ЭПР при замене воздуха кислородом составило 0.9 с, а при замене кислорода воздухом – 2.0 с.

Представленные на рис. 1, 2 результаты не являются удивительными, если принять во внимание особенности структуры аморфного тефлона AF-2400. Этот полимер имеет аномально низкую плотность – 1.67 г/см^3 [6]. Известно, что в его структуре имеется большое число пустот молекулярных размеров [7]. Высокая газопроницаемость AF-2400 используется для разработки мембран разнообразного назначения.

На рис. 3 показаны спектры ЭПР TEMPON в AF-2400 в атмосфере кислорода в зависимости от температуры. Отметим, что давление насыщенных паров кислорода при 77 K составляет ~160 Торр.

С понижением температуры амплитуда ЭПР спектра быстро уменьшается (рис. 3). При 77 K площадь под спектром составляет не более 3% от площади под спектром, зарегистрированным при температуре ~20°C. На рис. 4 показано относительное количество парамагнитных центров, определенное по спектрам ЭПР, в зависимости от температуры образца. При определении представленных на рис. 4 величин принято во внимание, что чувствительность метода ЭПР обратно пропорциональна абсолютной температуре. При понижении температуры в присутствии кислорода спектр ЭПР нитроксильного радикала в полимерной матрице практически полностью исчезает (рис. 4). Форма зависимости, приведенной на рис. 4, может быть объяснена образованием слабого комплекса между молекулами стабильного радикала и кислорода. Возможная природа такого комплекса и причины отсутствия спектров ЭПР комплекса будут обсуждаться ниже.

Для выяснения общности описанного эффекта проделаны эксперименты с использованием образцов другого состава – TEMPON в PVTMS, TEMPON в полистироле, а также ди-n-анизил нитроксил (DPAN) в PVTMS. Оказалось, что в пленке PVTMS, также как в AF-2400, происходит исчезновение спектра ЭПР TEMPON и DPAN при охлаждении образцов. Из этих наблюдений, по-видимому, следует, что эффект низкотемпературного исчезновения спектра ЭПР в присутствии кислорода характерен для всех нитроксильных радикалов.

В пленках полистирола изменения количества парамагнитных центров при низких температурах в присутствии кислорода не зарегистрировано. Отметим, что PVTMS, также как AF-2400, относится к полимерам с аномально низкой плотностью и высокой газопроницаемостью при температуре ~20°C [8]. Таким образом, из представленных результатов можно сделать вывод, что эффект исчезновения спектра ЭПР наблюдается в тех случаях, когда молекулы кислорода способны при низкой температуре проникнуть внутрь полимерной пленки. Это происходит при использовании пористых полимеров – AF-2400 и PVTMS и невозможно в случае использования полистирола.

Результаты экспериментов с двумя пористыми полимерами различаются между собой продолжительностью интервала времени, необходимого для исчезновения спектра ЭПР. В случае полимера AF-2400 этот интервал составляет от 3 до 15 мин в зависимости от давления кислорода в газовой фазе. Исчезновение спектра ЭПР в пленках PVTMS, находящихся в чистом кислороде, занимает ~25 ч. На рис. 5 показаны кинетические кривые изменения амплитуды центральной компоненты спектра ЭПР TEMPON в AF-2400, зарегистрированные при 77 K после того, как в ампулу с образцом на-

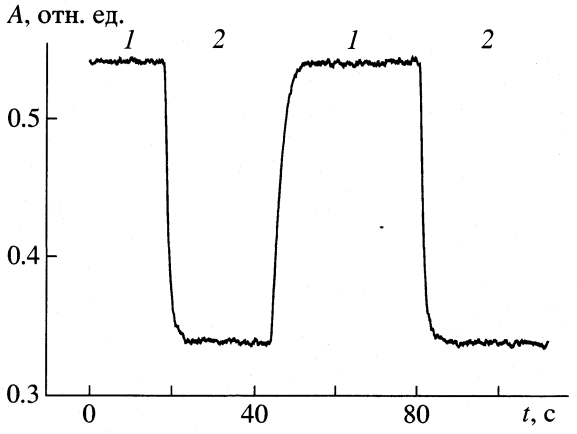


Рис. 2. Кинетика изменения амплитуды центральной компоненты спектра ЭПР TEMPON в AF-2400 при температуре ~20°C в ходе изменения состава газовой фазы. В ходе эксперимента ампула с образцом последовательно продувалась потоком воздуха (*1*) и кислорода (*2*).

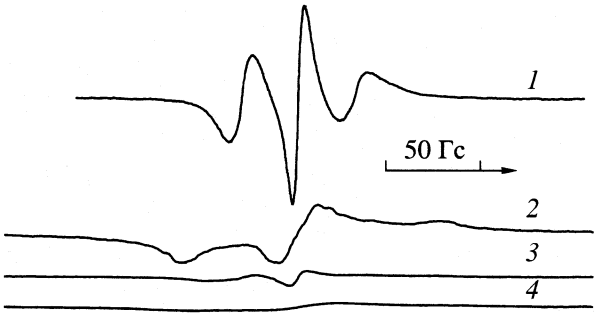


Рис. 3. Спектры ЭПР TEMPON в AF-2400 в присутствии 160 Торр кислорода в зависимости от температуры: 280 (*1*), 173 (*2*), 130 (*3*), 77 (*4*) K.

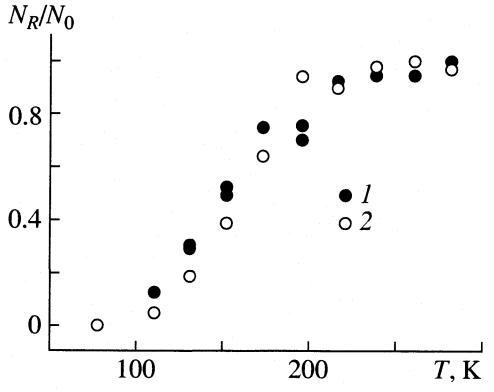


Рис. 4. Зависимости относительного числа парамагнитных центров от температуры для образцов TEMPON в AF-2400 (*1*) и PVTMS (*2*) в присутствии молекулярного кислорода.

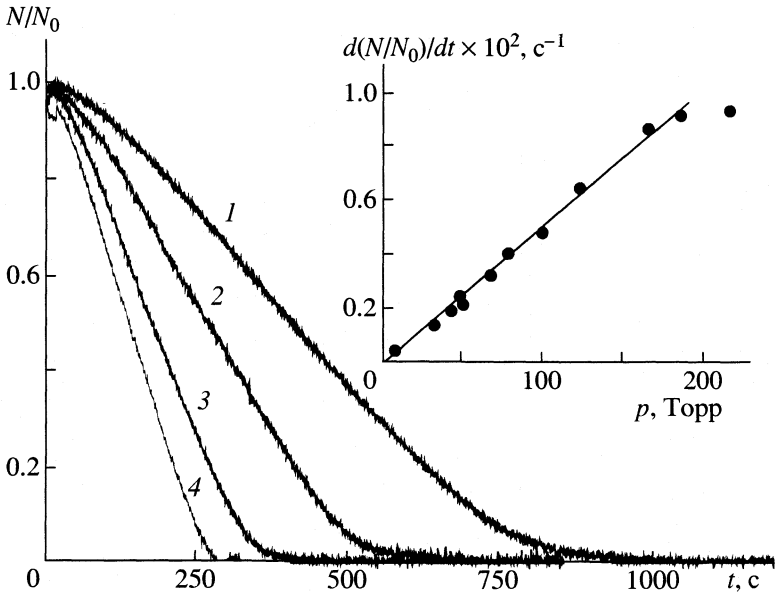


Рис. 5. Кинетические кривые исчезновения спектров ЭПР TEMPON в AF-2400 при 77 K после напуска в ампулу кислорода давлением 33 (*1*), 52 (*2*), 69 (*3*) и 79 (*4*) Торр.

пускался газообразный кислород заданного давления. Представленные на рис. 5 кинетические кривые показывают, что проникновение кислорода в пленку AF-2400 происходит достаточно быстро даже при температуре жидкого азота.

Следует специально подчеркнуть, что во всех случаях нагревание до температуры ~20°C приводит к полному восстановлению спектра ЭПР. В пленке AF-2400 восстановления спектра можно также добиться путем откачивания кислорода из образца при 77 K. При внешнем давлении 10^{-3} Торр восстановление спектра занимает время ~10 ч. Как в ходе уменьшения спектров ЭПР при взаимодействии с кислородом, так и в ходе его восстановления при откачивании кислорода, форма спектра остается неизменной (рис. 6).

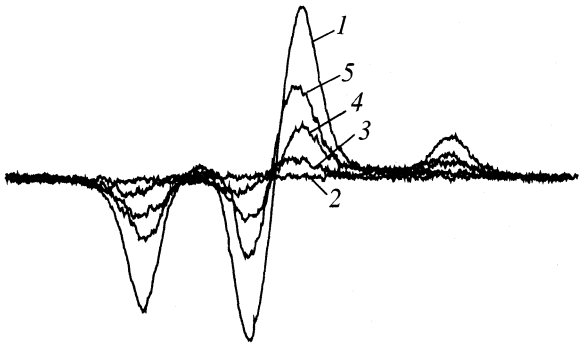


Рис. 6. Восстановление спектра. Спектры ЭПР TEMPON в AF-2400, зарегистрированные в ходе откачивания кислорода при 77 K: *1* – исходный образец в вакууме, *2* – в атмосфере кислорода, *3* – 20 мин, *4* – 85 мин, *5* – 152 мин откачивания при давлении 10^{-3} Торр.

Зависимость времени, необходимого для взаимодействия стабильного радикала с кислородом, от структуры полимерной среды заставляет полагать, что возможность наблюдения эффекта определяется подвижностью и концентрацией молекулярного кислорода в полимерной среде. Для проверки этого предположения были проделаны эксперименты в средах, принципиально отличающихся от полимеров.

Эксперименты с образцами аэросила и адсорбированным на его поверхности радикалом TEMPON подтвердили вывод об образовании комплексов радикалов с молекулярным кислородом. Методика экспериментов с такими образцами была подобна методике экспериментов с полимерными пленками. Порошок аэросила с адсорбированным радикалом откачивался при температуре ~20°C до остаточного давления 10^{-3} Торр в течение 30 мин и охлаждался до температуры жидкого азота. Регистрировался спектр ЭПР радикала при 77 K. Затем в ампулу напускался кислород с заданным давлением. В течение 1 с после напуска амплитуда сигнала ЭПР уменьшалась. Остаточное содержание радикала составляло ~10% от исходного. Кинетика исчезновения спектра ЭПР практически не зависела от давления кислорода в интервале давлений от 1 до 150 Торр.

Мы предприняли также попытки зафиксировать изменение спектров ЭПР нитроксильных радикалов в присутствии кислорода в гомогенных растворах при низких температурах. Для этого были использованы растворы в изопентане и 3-ме-

тилпентане, которые при охлаждении образуют гомогенные стекла. Эксперименты производились следующим образом. В ампулу для регистрации спектров ЭПР помещался раствор стабильного радикала и магнитная мешалка. Ампула охлаждалась до температуры жидкого азота, и регистрировался спектр ЭПР радикала. В ампулу конденсировалось заданное количество жидкого кислорода, и ампула отпаивалась. Полученная ампула с образцом нагревалась до выбранной температуры, выдерживалась при этой температуре не менее 30 мин при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Затем ампула с образцом замораживалась погружением в жидкий азот, и регистрировался спектр ЭПР образца при температуре 77 K.

На рис. 7 показана температурная зависимость относительного количества радикалов в ходе такого эксперимента, определенного из ЭПР спектров TEMPON в 3-метилпентане при давлении кислорода ~14 атм. С понижением температуры наблюдается некоторое уменьшение сигнала ЭПР по сравнению с сигналом, зарегистрированным при температуре ~20°C. Экстремальный характер представленной зависимости связан с тем, что подвижность молекул кислорода в 3-метилпентане уменьшается при понижении температуры. Недостаточная подвижность кислорода при низких температурах препятствует достижению равновесной концентрации кислорода в среде, а также установлению равновесия в процессе комплексообразования. В целом рис. 7 подтверждает наличие изучаемого эффекта в гомогенных средах.

Представленные результаты показывают, что эффект исчезновения спектров ЭПР нитроксильных радикалов при низких температурах в присутствии кислорода имеет общий характер, а не является специфическим свойством полимерных сред.

Представленные результаты показывают, что влияние кислорода на спектры ЭПР нитроксильных радикалов при низких температурах имеет другую природу, нежели описанное ранее [1–4] и характерное для температуры ~20°C. Наиболее логичным объяснением полученных данных является предположение об образовании слабого комплекса между молекулой радикала и молекулой (молекулами) кислорода. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие экспериментальные наблюдения:

1. Сохранение формы спектра ЭПР (отсутствие уширения спектра) в ходе взаимодействия кислорода с радикалом говорит о том, что в любой момент времени молекулы радикала можно разбить на две группы – молекулы, которые участвуют во взаимодействии, и невозмущенные молекулы радикала.

2. S-образная форма температурной зависимости площади под спектром свидетельствует о том,

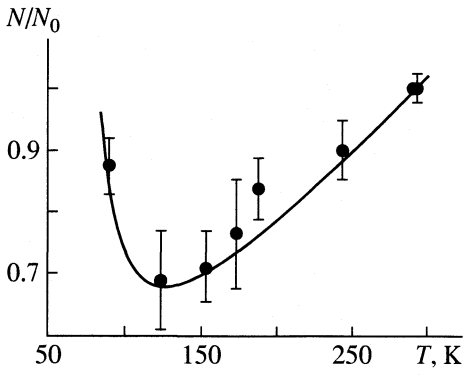


Рис. 7. Зависимость относительного числа парамагнитных центров от температуры для раствора TEMPON в 3-метилпентане при давлении кислорода 14 атм.

что изучаемое взаимодействие имеет характерную величину энергии Гиббса ΔG.

3. Характерное время исчезновения спектра ЭПР при напуске кислорода значительно меньше характерного времени восстановления спектра при откачке кислорода. Это наблюдение говорит о существенной для низких температур энергии связывания между кислородом и радикалом.

4. Температурные зависимости относительного содержания радикалов в двух различных по составу средах (AF-2400 и PVTMS) совпадают между собой (рис. 4). Это совпадение свидетельствует о том, что изучаемое взаимодействие определяется природой взаимодействующих частиц – молекул радикала и кислорода, и не зависит от среды.

В соответствии с этим оценим характерные величины такого комплексообразования. Если принять для комплексообразования стехиометрическое уравнение вида

$$R + nO_2 \longleftrightarrow R(O_2)_n,$$

то из данных, представленных на рис. 4, можно оценить энергию Гиббса комплексообразования. Она оказывается равной ~9 кДж/моль. Эта оценка, однако, весьма неточна, поскольку с изменением температуры может изменяться также концентрация кислорода в полимерной пленке.

Рассмотрим теперь кинетику комплексообразования, представленную на рис. 5. Кинетические кривые уменьшения числа радикалов имеют необычный характер. На кинетических кривых качественно можно выделить три участка. Первый участок является нелинейным. Сразу после напуска кислорода в образец наблюдается увеличение скорости процесса. Второй участок кинетической кривой является практически линейным. Это означает, что скорость реакции на этом участке не зависит от того, какая часть радикалов уже вступила в реакцию. На врезке рис. 5 показана зависимость скорости реакции на линейном участке от концентрации кислорода. Видно, что реакция на

этом участке имеет кинетический порядок по кислороду, равный 1. Только последний, третий, участок кинетических кривых имеет обычный для гомогенных систем вид, т.е. характеризуется уменьшением скорости реакции по мере расхода реагирующего вещества.

Для полного описания формы представленных кинетических кривых необходимы более подробные исследования. Однако уже сейчас можно сделать некоторые качественные выводы. Форма кинетических кривых не соответствует кинетике простых диффузионных процессов, которые демонстрируют линейную зависимость в координатах концентрация – $t^{1/2}$. Таким образом, изучаемое взаимодействие в основном протекает в кинетическом режиме. Очевидно, однако, что при напуске кислорода, прежде чем начнется взаимодействие радикала и кислорода, должен пройти диффузионный процесс проникновения кислорода внутрь пленки. По-видимому, этому процессу отвечает первый нелинейный участок на наблюдаемых кинетических кривых. По величине этого участка можно оценить по порядку величины коэффициент диффузии кислорода в полимерной пленке при 77 K. Считая, что длина диффузии составляет половину толщины пленки, из характерного времени нелинейного первого участка кинетических кривых в соответствии с формулой $D = x^2/t$ получаются оценки: $D = 9 \times 10^{-8}$ см^2/с для AF-2400 и $D = 1.6 \times 10^{-8}$ см^2/с для PVTMS. В соответствии с этими оценками, подвижность молекулярного кислорода в полимерных пленках AF-2400 и PVTMS при 77 K достаточно велика. Для сравнения укажем, что оценка коэффициента диффузии кислорода в AF-2400 при температуре ~20°C, полученная из данных, представленных на рис. 2, составляет величину $D = 6.5 \times 10^{-6}$ см^2/с. Оценки, произведенные в [9], показывают, что коэффициент диффузии кислорода в AF-2400 при температуре ~20°C равен 8×10^{-6} см^2/с, а энергия активации диффузии – 15 кДж/моль. Таким образом, оценка, полученная нами для температуры ~20°C, согласуется с известными данными. Однако экстраполяция к температуре жидкого азота с использованием указанной выше энергии активации приводит к величинам, на много порядков величины меньшим, чем оценки, полученные в настоящей работе.

Наиболее сложным является вопрос о природе и составе комплексов кислорода со стабильными радикалами. Сам факт образования подобных комплексов не является удивительным. Действительно, образование слабых комплексных соединений характерно как для молекулярного кислорода, так и для нитроксильных радикалов [10]. Таким образом, логично ожидать возможность образования таких комплексов между стабильными радикалами и кислородом. Неожиданным, однако, является исчезновение спектров ЭПР в таких комплексах. Возможны два объяснения этого свойства комплексов стабильного радикала и кислорода.

Спектр ЭПР комплекса стабильного радикала и кислорода может быть ненаблюдаемым в эксперименте вследствие его большой ширины. В частности, спектр может характеризоваться большой шириной, если исследуемая частица находится в высокоспиновом состоянии. Действительно, суммарный спин комплекса стабильного радикала и кислорода может составлять 3/2.

Спектр ЭПР в ходе образования комплекса может исчезать также, если образующаяся частица оказывается диамагнитной. В рассматриваемом случае диамагнитный комплекс должен содержать две молекулы стабильного радикала и одну или более молекул кислорода, т.е. иметь состав $R(O_2)_nR$.

Представленные экспериментальные материалы не позволяют сделать однозначных выводов относительно структуры и состава комплексов. Возможно, более определенные суждения на этот счет можно будет сделать, если количественно измерить равновесное содержание кислорода в рассмотренных выше средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беккер Ж.М., Будкер В.Г., Еременко С.И., Молин Ю.Н.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 2. С. 466.
2. *Ковалев Ю.В., Моисеева Н.И., Минин В.В. и др.* // Докл. АН. 2001 Т. 381. № 1. С. 74.
3. *Куликов А.В., Богатыренко В.Р., Белоногова О.В., Фокеева Л.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2293.
4. *Smirnov A.I., Clarkson R.B., Belford R.L.* // J. Magn. Res. Ser. B. 1996. V. 111. P. 149.
5. *Meyer K., Gottlieb-Billroth H.* // Ber. 1919. B. 52. S. 1476.
6. DuPont Special Polymers, Product Information H44587-3.
7. *Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu.P., Shantarovich V.P. et al.* // J. of Membrane Sci. 1997. V. 126. P. 123.
8. *Shantarovich V.P., Kevdina E.B., Yampolskii Yu.P., Alentiev A.Yu.* // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 7453.
9. *Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A.Yu., Loza K.* / J. of Membrane Sci. 1998. V. 148. № 1. P. 59.
10. *Бучаченко А.Л.* // Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984. 155 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 69–74

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

ПРИРОДА БИФУРКАЦИЙ ВО ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКЕ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ H_2X

© 2004 г. С. В. Петров, А. П. Пыщев

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

Поступила в редакцию 07.04.2003 г.

Установлено, что бифуркация во вращательной динамике молекул H_2X не является следствием симметрии задачи, а обусловлена комбинацией параметров потенциала и масс ядер. Показано, что использование жесткой деформационной модели со специально подобранным потенциалом позволяет получить аналитическое выражение для вращательной функции Гамильтона и критического значения момента как функции от молекулярных параметров.

Для вращательных спектров молекул характерно явление перестройки энергетических уровней (определяемое часто как "кластеризация") при достаточно высоких значениях квантового числа J: внутри мультиплета образуется группа близко расположенных друг от друга (квазивырожденных) уровней, т.е. кластер уровней. Для некоторых молекул образование кластеров было обнаружено как экспериментально (см., например, [1–3]), так и теоретически при проведении точных вариационных расчетов [4–6] колебательно-вращательных состояний. Исследования, выполненные в последнее время, показали, что причину перестройки следует искать в особенностях классической динамики колеблющейся и вращающейся молекулы.

Было установлено [7–11], что сильное колебательно-вращательное взаимодействие может вызывать бифуркации (по достижении величиной момента некоторого критического значения $J_{кр}$), которые проявляются как изменение числа стационарных осей вращения и характера их устойчивости. Именно число устойчивых осей вращения и определяет число квантовых уровней, составляющих энергетический кластер. Тем не менее анализ, позволяющий проследить детальное влияние колебательно-вращательного взаимодействия на возникновение особенностей вращательной динамики молекул, отсутствует во всех без исключения работах, посвященных этому интереснейшему явлению. Очень часто, правда, отмечается, что сильное колебательно-вращательное взаимодействие приводит к существенной нелинейности в динамике системы, в результате чего и происходят вышеупомянутые качественные изменения (бифуркации).

Но утверждения подобного сорта носят слишком общий характер и применимы, пожалуй, для любой ветви нелинейной динамики. В то же время хочется выявить вполне конкретную причину, присущую именно рассматриваемой физической проблеме. Такая попытка и предпринимается в данной работе. При этом основное внимание уделено ситуациям, когда величина полного момента незначительна, как это не покажется странным, на первый взгляд. При такой постановке задачи мы исходим из предположения, что истинная причина бифуркации изначальна заложена в самой молекуле (например, в виде какой-то особенности внутримолекулярного потенциала или комбинации масс ядер, входящих в молекулу, и т.п.) в виде своеобразного "спускового механизма", включение которого при достаточно высоком вращательном возбуждении (и, следовательно, при сильном колебательно-вращательном взаимодействии) и вызывает бифуркацию.

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДИНАМИКА ТРЕХАТОМНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ГИДРИДОВ

Рассмотрим симметричные трехатомные гидриды. Молекулы H_2X (X – тяжелый атом) являются хорошим объектом для изучения вращательной динамики в условиях высокого вращательного возбуждения, поскольку легкие концевые атомы чрезвычайно подвижны при действии на них центробежных сил[1]. Исчерпывающую информацию об особенностях вращательной динамики можно получить в работах [11–14]. Здесь мы только вкратце напоминаем о качественных изменениях, характеризующих вращение таких молекул. На рис. 1 молекула изображена в подвижной системе координат, причем ось x параллельна биссектрисе валентного угла q, а ось y перпендикулярна плоскости молекулы. Начало координат совпадает с

[1] К тому же относительно небольшое число внутренних степеней свободы также является существенным доводом в пользу выбора этого класса молекул в качестве объекта исследования.

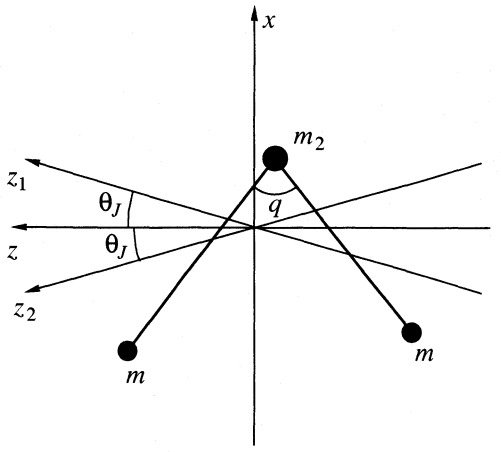


Рис. 1. Подвижная система координат для молекулы H_2X. Устойчивые оси вращения: z – при $J < J_{cr}$, z_1 и z_2 – при $J > J_{cr}$ (см. пояснения в тексте, а также рис. 2а и 2б).

центром масс системы, m – массы протонов, а m_2 – масса ядра тяжелого центрального атома. Для всех без исключения гидридов ось z является осью с наименьшим моментом инерции, и, следовательно, вращение вокруг нее отвечает максимальной вращательной энергии.

Суть бифуркации во вращательной динамике молекулы H_2X заключается в следующем. По достижении величиной углового момента критического значения J_{cr} ось z теряет свою устойчивость, а вместо нее возникают две новых эквивалентных устойчивых оси z_1 и z_2, причем угол θ_J возрастает (по мере роста J) от 0 (при $J = J_{cr}$) до некоторого предельного значения, близкого к $\pi/4$. Квантование прецессии вектора углового момента **J** как раз и приводит к возникновению четырехкратных кластеров уровней энергии в верхней части вращательного мультиплета (исключением является молекула воды, для которой указанная бифуркация, хотя и имеет место, но кластеры в мультиплете не возникают [15]). Интересно отметить, что величина критического значения J_{cr}, полученная разными (но согласующимися между собой) методами, обнаруживает сильную корреляцию с равновесным значением деформационного угла q_0, отвечающим минимуму внутримолекулярного потенциала. Именно, чем ближе значение q_0 к $\pi/2$ (а для всех гидридов $q_0 > \pi/2$), тем меньше значение J_{cr}. Так, минимальное значение $J_{cr} \approx 9$ (в единицах $\hbar$) получено для молекулы H_2Te с равновесным значением деформационного угла $q_0 = 90°25'$.

МЕТОД АНАЛИЗА ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ДИНАМИКИ

Вся информация, необходимая для описания вращательной динамики молекул, заложена во вращательной энергии как функции от вращательных динамических переменных (вращательная функция Гамильтона). Однако записать такую функцию достаточно трудно вследствие сильной связи внутримолекулярных колебаний с полным вращением молекулы.

Существуют два подхода к решению этой проблемы. Из них наиболее распространенным (и исторически возникшим первым) является феноменологический подход [13, 16]. В рамках данного подхода постулируется (исходя из соображений симметрии, эрмитовости и т.д.) вид эффективного квантового вращательного гамильтониана, чаще всего в виде разложения в ряд по степеням операторов компонент полного углового момента. Коэффициенты ряда подбираются по полученным экспериментально колебательно-вращательным спектрам. Переход от эффективного квантового гамильтониана к классической функции Гамильтона осуществляется заменой операторов компонент момента их классическими аналогами.

Во втором, микроскопическом, подходе какой-либо предварительной информации о колебательно-вращательных данных не требуется, зато должно быть задано взаимодействие между ядрами в молекуле (т.е. внутримолекулярный потенциал). В качестве такого потенциала энергии можно использовать или какие-либо модельные функции от внутренних координат, или (что, конечно, предпочтительнее как для количественного анализа, так и для получения точных качественных оценок), полученные в результате неэмпирических расчетов. При известной потенциальной функции большого труда не составляет записать колебательно-вращательную функцию Гамильтона. Однако большая размерность задачи не позволяет существенно продвинуться по этому пути, за исключением, возможно, некоторых специальных случаев.

Тем не менее указанная проблема может быть успешно разрешена, если свести колебательно-вращательную задачу к чисто вращательной. При такой редукции полученная эффективная вращательная функция Гамильтона должна опосредованным образом учитывать колебательно-вращательное взаимодействие в системе. Наш вариант такого подхода (см. [10, 15]) сводится к следующему (здесь мы приводим только кратное изложение; детали, обоснование и область применимости метода – см. в наших работах [15, 17]). Пусть

$$H_{r-v} = H_{r-v}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, J_\alpha) \qquad (1)$$

– колебательно-вращательная функция Гамильтона, где **q** – совокупность внутренних обобщенных координат, **p** – канонически сопряженные с ними импульсы (число компонентов этих векторов равно числу степеней свободы s), а J_α – декартовы

компоненты ($\alpha = x, y, z$ – оси подвижной системы координат) полного углового момента. Равновесные значения координат q_e и импульсов p_e определяются из $2s$ условий:

$$\partial H/\partial q = 0, \quad \partial H/\partial p = 0. \qquad (2)$$

Разумеется, равновесные значения q_e и p_e являются функциями от J_α.

Эффективная вращательная функция Гамильтона определяется как

$$H_r = H_{r-v}(q_e(J_\alpha), p_e(J_\alpha), J_\alpha). \qquad (3)$$

Можно показать (см. [15, 17]), что $2s$ условий (2) сводятся к s условиям

$$\partial V_e/\partial q = 0, \qquad (4)$$

а вместо определения (3) можно использовать

$$H_r = V_{ef}(q_e(J_\alpha), J_\alpha), \qquad (5)$$

где эффективный потенциал V_{ef} есть сумма внутримолекулярного потенциала и центробежной энергии:

$$V_{ef}(q, J_\alpha) = V(q) + \frac{1}{2}\mathbf{J}^T\mathbf{I}^{-1}\mathbf{J}, \qquad (6)$$

а $\mathbf{I}$ – матрица тензора инерции. Учитывая, что величина полного момента является интегралом движения:

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \text{const}, \qquad (7)$$

удобно использовать концепцию поверхности вращательной энергии (ПВЭ) [7], представляющую собой вращательную энергию (например, в виде (5)) как функцию направления вектора углового момента при его фиксированной длине:

$$H_r(J_\alpha(\theta, \phi)) = E_r(\theta, \phi; J), \qquad (8)$$

где углы θ и ϕ, определяющие ориентацию вектора момента в подвижной системе отсчета, играют роль переменных, а величина J – параметр задачи. Геометрически ПВЭ представляет собой замкнутую двумерную поверхность. Наличие центра инверсии (в начале координат) приводит к тому, что точки стационарности на ПВЭ существуют попарно. Каждой паре стационарных точек соответствует проходящая через них (и через начало координат) стационарная ось вращения. Через точки максимума и минимума проходят устойчивые стационарные оси, а через седловидные стационарные точки – неустойчивые оси.

Таким образом, анализ вращательной динамики сводится к поиску точек стационарности ПВЭ, т.е. к разрешению условий

$$\partial E_r/\partial\theta = 0 \qquad (9)$$

и

$$\partial E_r/\partial\phi = 0. \qquad (10)$$

Можно показать [17], что условия (9) и (10) вместе с условиями (2) (или эквивалентными им условиями (4)) есть условия относительного равновесия системы. Результатами, получаемыми в рамках нашего подхода, являются равновесная геометрия молекулы в зависимости от вращательного состояния, положение стационарных осей вращения и характер их устойчивости. ПВЭ для молекулы H_2X изображена на рис. 2. При $J < J_{cr}$ ПВЭ имеет пару эквивалентных максимумов, пару минимумов и пару седел (рис. 2а). Качественно так же выглядела бы ПВЭ для асимметричного жесткого волчка, причем изменение величины момента лишь масштабно изменяло бы ПВЭ, оставляя неизменным числа минимумов, максимумов и седел. В этом смысле можно утверждать, что при $J < J_{cr}$ молекула H_2X вращается как жесткий волчок. При $J > J_{cr}$ вращение молекулы принципиально отличается от вращения твердого тела, что и проиллюстрировано на рис. 2б. Каждый из максимумов трансформируется в седло, а вблизи рождается пара новых максимумов. В результате ось z теряет свою устойчивость, и появляются две новые устойчивые оси вращения, каждая из которых проходит через пару новых эквивалентных максимумов. Выяснение природы именно данной бифуркации и является основной задачей нашей работы.

ЖЕСТКАЯ ДЕФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ

Во всех молекулах H_2X частоты колебаний связей H–X (валентных колебаний) по крайней мере в 2 раза превосходят частоту деформационного колебания, а бóльшая доля колебательно-вращательного взаимодействия обусловлена связью деформационного колебания с полным вращением. На этом основании фиксация ("замораживание") связей H–X приводят к разумной, физической адекватной одномерной модели (при этом ось x на рис. 1 совпадает с биссектрисой деформационного угла). В качестве внутримолекулярного деформационного потенциала выбирается модельная двухпараметрическая функция

$$V(q) = \frac{1}{2I_0}\left(\frac{C_-}{1-\cos q} + \frac{C_+}{1+\cos q}\right), \qquad (11)$$

где $I_0 = mr_0^2$, r_0 – расстояние между H и X [2]. Потенциал (11) хорошо описывает как изогнутые, так и линейные конфигурации молекул H_2X и дает разумные значения колебательно-вращательных уровней энергии в квантовых расчетах [18].

[2] В рамках жесткой деформационной модели выбор потенциала, конечно, не ограничивается какой-то определенной функциональной зависимостью. Использование потенциальной функции (11), как следует из изложенного ниже, оказывается весьма плодотворным для целей нашего исследования.

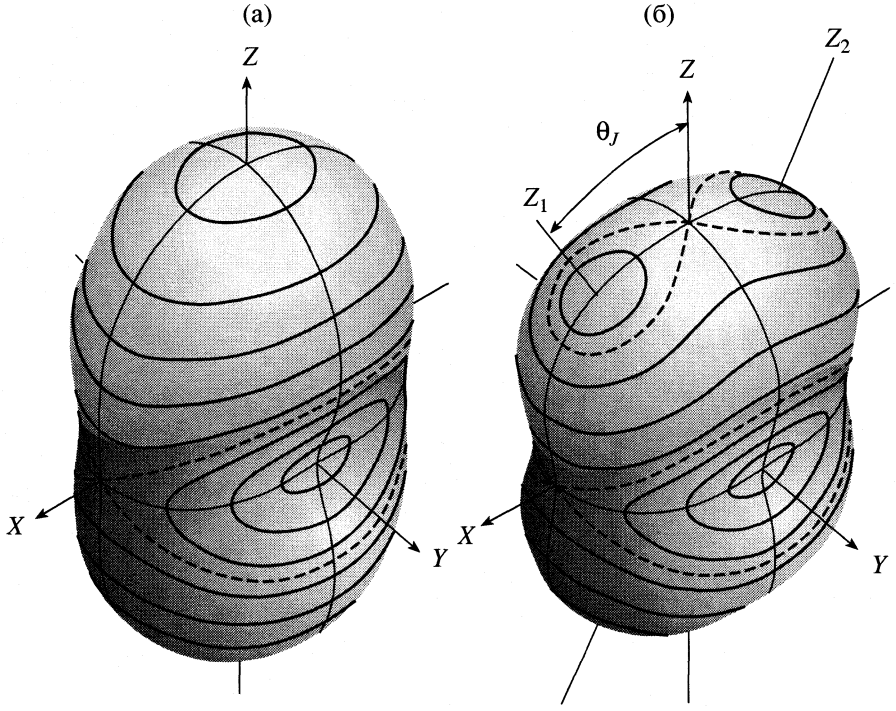


Рис. 2. Поверхности вращательной энергии для молекулы H_2X при $J < J_{cr}$ и $J > J_{cr}$ (б).

Два положительных параметра могут быть выбраны по равновесному значению q_0 и частоте деформационного колебания. Вычисление моментов инерции обнаруживает такую же зависимость центробежной энергии от координаты q, что и потенциал (11). В итоге эффективный потенциал приобретает вид

$$V_{ef} = \frac{1}{2I_0}\left(\frac{C_- + J_x^2}{1-\cos q} + \frac{C_+ + (1+2\lambda)J_z^2}{1+\cos q} + \frac{1}{2}J_y^2\right), \quad (12)$$

где $\lambda = m/m_2$. Из-за наличия параметра $\lambda \ll 1$ зависимость от q момента инерции относительно оси y гораздо более слабая по сравнению с зависимостью для моментов инерции относительно осей x и z; по этой причине он принимается не зависящим от q. Выбор потенциала в виде (11) удобен еще и потому, что задача (4) и (6) допускает точное решение. Из уравнения (4) получаем

$$\cos q_e = (A_+^{1/2} - A_-^{1/2})/(A_+^{1/2} + A_-^{1/2}), \quad (13)$$

где $A_- = C_- + J_x^2$ и $A_+ = C_+ + (1+2\lambda)J_y^2$. Подставляя решение (13) в выражение (12), получим, согласно (5),

$$H_r = \frac{1}{4I_0}\{[(C_+ + (1+2\lambda)J_z^2)^{1/2} + (C_- + J_x^2)^{1/2}]^2 + J_y^2\}. \quad (14)$$

Подчеркнем еще раз, что полученная вращательная функция Гамильтона (14) носит эффективный характер, поскольку в ней учтено колебательно-вращательное взаимодействие[3]. ПВЭ получается из (14) (в согласии с (8)) при переходе от компонент момента к угловым переменным

$$J_x = J\cos\phi\sin\theta,$$
$$J_y = J\sin\phi\sin\theta, \quad (15)$$
$$J_z = J\cos\theta.$$

Интересующая нас бифуркация происходит (см. [15]) при значениях $\phi = 0$ или π, т.е. в плоскости молекулы, поэтому достаточно получить решение уравнения (9). Не зависящие от J решения суть $\theta = 0$ (или π) и $\pi/2$ (рис. 2а и б). Две пары новых эквивалентных точек стационарности определяются углом θ_J (рис. 1 и 2б).

$$\sin^2\theta_J = \frac{1}{2(1+\lambda)}\left(1 - \frac{J_{cr}^2}{J^2}\right) \quad (16)$$

и возникают только при $J \geq J_{cr}$, где

$$J_{cr} = [(1+2\lambda)(C_- - C_+/(1+2\lambda)^2)]^{1/2}. \quad (17)$$

[3] Получение вращательной гамильтоновой функции в замкнутом виде является скорее исключением из правила, поскольку задачи (4) и (6) весьма редко допускают точное решение.

Критические значения момента, вычисленные по этой формуле, хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами даже в рамках полномерной модели и с использованием более точных потенциалов. Это еще раз подчеркивает удачность выбранной модели (исключением является молекула воды, для которой вычисленное по формуле (17) $J_{cr} \cong 22$ (в единицах $\hbar$), в то время как использование более реалистичных трехмерных потенциалов дает значение $J_{cr} \simeq 35$ [15]). Поскольку, как было указано выше, мы собираемся проанализировать вращательную динамику при небольших значениях полного момента J, интерес представляет предельный случай $J_{cr} = 0$, который осуществляется при

$$C_- = C_+/(1 + 2\lambda)^2, \qquad (18)$$

что соответствует равновесному значению деформационного угла q_0, слегка (поскольку $\lambda \ll 1$) не достигающему значения $\pi/2$. И хотя ни для одного из реальных гидридов H_2X это не выполняется, условие (18) не представляется надуманным. Действительно, достаточно лишь немного изменить параметры C_- и C_+, определяющие потенциальную энергию деформационных колебаний в молекуле H_2Te, чтобы предельный случай (18) был реализован.

С позиций классической механики поставленная выше колебательно-вращательная задача имеет право на существование при любом сочетании параметров $C_- \geq C_+/(1 + 2\lambda)^2$, хотя только отдельные точки (число которых конечно) этого множества отвечают реально существующим молекулам H_2X. Положение устойчивых осей вращения z_1 и z_2, проходящих через точки максимума (см. рис. 2б), не зависит от J (как следует из (16), угол между этими осями равен $\sin^2\theta = 1/2(1 + \lambda)$ и чуть меньше $\pi/2$). Из условия (18) и элементарных геометрических соображений легко получить, что равновесное значение деформационного угла определяется как

$$\cos q_0 = \frac{\lambda}{\lambda + 1} = \frac{m}{m + m_2}. \qquad (19)$$

Равновесная конфигурация в этом случае представляет собой симметричный волчок, поскольку моменты инерции относительно осей x и z одинаковы, при этом $q_0/2 = \theta^*$. Из формулы (13) следует, что $q_e = q_0$, т.е. равновесная конфигурация не изменяется под действием центробежных сил. Действительно (см. рис. 3), каждый из протонов расположен на одной из устойчивых осей z_1 или z_2, а каждый из отрезков HX перпендикулярен одной из этих осей, и точка пересечения делит этот отрезок в такой пропорции, что центробежные силы, приложенные к атомам X и H, уравновешивают друг друга.

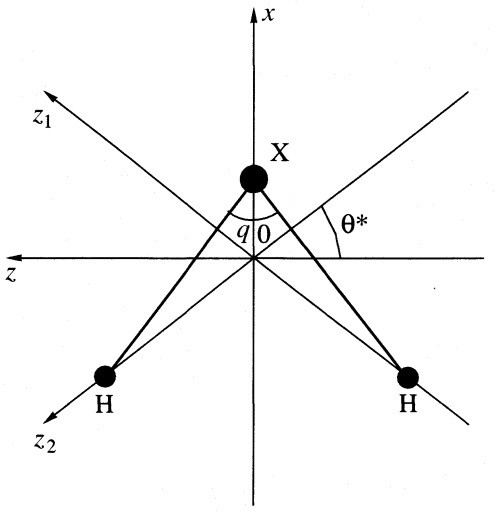


Рис. 3. Равновесная конфигурация гипотетической молекулы H_2X с $J_{cr} = 0$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты для гипотетической молекулы, близкой по своим параметрам к реальной (например, H_2Te), представляются весьма необычными. Действительно, равновесная конфигурация, представленная на рис. 3, в своем роде уникальна, поскольку вращение молекулы с такой конфигурацией нельзя уподобить вращению жесткого волчка даже при малых значениях J. В определенном смысле это противоречит традиционным представлениям теоретической спектроскопии, согласно которым число стационарных точек на ПВЭ (следовательно и число стационарных осей вращения) при малых значениях J определяется исключительно равновесной геометрией молекулы. Например, в случае равновесной конфигурации молекулы, отвечающей асимметричному волчку, на ПВЭ имеются шесть стационарных точек (два максимума, два минимума и две седловидные точки). Увеличение числа стационарных точек возможно лишь при бифуркациях, т.е. при росте (и часто весьма значительном) величины момента J. Если же молекула имеет более высокую симметрию равновесной конфигурации, и, следовательно, является симметричным или сферическим волчком, то число стационарных точек на ПВЭ при малых J может быть существенно больше, причем такое увеличение числа стационарных точек обусловлено наличием осей симметрии третьего и более высокого порядков (см., например, [19]). В подобных случаях можно считать, что симметрия равновесной геометрической конфигурации молекулы полностью определяет качественный вид ПВЭ. (Строго говоря, число стационарных точек на ПВЭ.) Полученные нами результаты для гипотетической молекулы с $J_{cr} = 0$ противоречат этому общему

утверждению, поскольку равновесная конфигурация характеризуется только осью симметрии второго порядка. Следовательно, усложненный вид ПВЭ не является следствием симметрии задачи, а обусловлен вполне определенной комбинацией параметров внутримолекулярного потенциала и сочетанием масс ядер молекулы. То, что полученный результат не обусловлен выбранной формой потенциала (11) (т.е. своего рода артефактом), доказывает наша работа [20], в которой в качестве деформационного потенциала использовался простейший, параболический потенциал. При этом формула для критического значения момента имела вид

$$J_{cr}^2 = -\frac{2mr_0^2}{m+m_2}[m_2(m_2+2m)]^{1/2}\frac{\partial V}{\partial q}\bigg|_{q=q_e}, \qquad (20)$$

где значение производной потенциала берется в точке равновесия эффективного потенциала. Если центробежные силы не искажают равновесной конфигурации (т.е. $q_0 = q_e$), то значение производной в (20) обращается в нуль, что приводит к значению $J_{cr} = 0$. Разумеется, мы не претендуем на достаточно исчерпывающее объяснение природы бифуркаций во вращательной динамике молекул. Скорее, это всего лишь первый шаг в данном направлении. Пожалуй одним из наиболее правильных последующих шагов был бы учет влияния валентных колебаний, что и составит предмет наших ближайших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kozin I.N., Belov S.P., Polyansky O.L., Tretyakov M.Yu.* // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 152. P. 13.
2. *Kozin I.N., Klee S., Jensen P. et al.* // Ibid. 1993. V. 158. P. 409.
3. *Kozin I.N., Jensen P., Polanz O. et al.* // Ibid. 1996. V. 180. P. 402.
4. *Kozin I.N., Jensen P.* // Ibid. 1992. V. 152. P. 13.
5. *Kozin I.N., Jensen P.* // Ibid. 1994. V. 163. P. 483.
6. *Jensen P., Li Yan, Hirsch G. et al.* // Chem. Phys. 1995. V. 190. P. 179.
7. *Harter W.G., Patterson C.W.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4241.
8. *Жилинский Б.И., Павличенков И.М.* // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 64. С. 688.
9. *Makarewicz J.* // Mol. Phys. 1990. V. 69. P. 903.
10. *Петров С.В.* // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. С. 1107.
11. *Kozin I.N., Pavlichenkov I.M.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 4105.
12. *Жилинский Б.И., Павличенков И.М.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 31. С. 432.
13. *Pavlichenkov I.M., Zhilinskii B.I.* // Ann. Phys. 1988. V. 184. P. 1.
14. *Makarewicz J.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 469.
15. *Петров С.В., Локштанов С.Е.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 1084.
16. *Жилинский Б.И., Павличенков И.М.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 387.
17. *Петров С.В., Пыщев А.П.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 295.
18. *Makarewicz J.* // J. Phys. B. 1988. V. 21. P. 3633.
19. *Жилинский Б.И., Петров С.В.* // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. С. 508.
20. *Petrov S.V., Lokshtanov S.E.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 2. P. S317.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 75–78

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.49:546.723

ХЕМОСОРБЦИЯ ИОНОВ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗОВАННЫМ $Zn_2[Fe(CN)_6]$

© 2004 г. О. В. Михайлов*, Т. Б. Татаринцева**

**Казанский государственный технологический университет*

***Казанский государственный энергетический университет*

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

Исследованы процессы хемосорбции ионов M(II) (M = Co, Ni, Cu, Cd), протекающие в $Zn_2[Fe(CN)_6]$–желатин-иммобилизованных матричных материалах при их контакте с водными растворами соответствующих хлоридов MCl_2. Показано, что в результате данных процессов цинк в той или иной степени замещается на другой металл с образованием гетероядерных гексацианоферратов(II) цинка(II) и соответствующих двухзарядных ионов M(II). Установлено также, что ион Mn(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) цинка (II) в сколько-нибудь значительной степени не сорбируется.

Еще в первой половине прошлого столетия было показано, что хорошими сорбентами ионов различных металлов являются гексацианоферраты (II) различных *p*-, *d*- и *f*- элементов общей формулы $M_n[Fe(CN)_6]_m$ (M – металл, *m* и *n* – целые числа) благодаря эффективно протекающим на них ионообменным реакциям [1]. При этом многие из них достаточно легко диспергируются в желатиновой матрице с образованием полимер-иммобилизованных матричных имплантатов с наноструктурным уровнем организации иммобилизованного вещества [2, 3]. А согласно данным [4, 5], желатин-иммобилизованные имплантаты, содержащие координационные соединения *d*-элементов, представляются весьма перспективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и техногенных растворов. Однако исследований сорбционной способности металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных систем по отношению к ионам металлов вообще и *d*-элементов в частности до сих пор практически не предпринималось. В этой связи настоящая статья и посвящена изучению возможностей желатин- иммобилизованного гексацианоферрата(II) цинка(II) $Zn_2[Fe(CN)_6]$ как сорбента ионов ряда ионов *d*-элементов из различных водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез цинк(II)гексацианоферрат(II)ных ($Zn_2[Fe(CN)_6]$) желатин-иммобилизованных матричных имплантатов осуществляли по общей методологии, описанной в [6, 7]. Для наблюдения процесса хемосорбции полученные имплантаты приводили в контакт с водными растворами соответствующего хлорида металла MCl_2 (M = Mn, Co, Ni, Cu, Cd). Концентрация $Zn_2[Fe(CN)_6]$ в желатиновом слое (c_F) полученных матричных имплантатов составляла от 0.1 до 2.0 моль/дм^3, концентрация MCl_2 в контактирующих с ними растворах (c_M) – 10^{-3}–10^{-1} моль/л. Продолжительность контакта иммобилизованная матрица/раствор варьировалась в пределах от 1 до 10 мин при 20°C. По завершении указанного контакта сорбент тщательно промывали проточной водой в течение 15 мин и высушивали 2–3 ч при температуре ~20°C.

Количественно процесс сорбции ионов M(II) цинк(II)гексацианоферрат (II)ными желатин-иммобилизованными матричными имплантатами изучали путем построения зависимостей в координатах степень сорбции (α, %) – время процесса (τ, мин). Степень сорбции определяли посредством рентгенофлуоресцентного анализа на содержание сорбируемого иона металла в соответствующих имплантатах. Измеряемой величиной в данном случае являлась интенсивность флуоресценции образцов. Исследования осуществляли на спектрометре VRA20L методом внешнего стандарта в следующем режиме: рентгеновская трубка с вольфрамовым анодом; напряжение питания трубки – 35 кВ, ток – 25 мА; кристалл-анализатор – LiF-200; режим "дискриминатор", уровень – 0.5В; время релаксации t = 1 с; чувствительность прибора – 3 × × 10^4 имп/с; скорость сканирования $v_{ск}$ = 1; автоматическая запись спектра на бумаге, скорость подачи ленты v = 1 см/мин. Примеры экспериментальных кривых сорбции α(τ) для различных ионов M(II) желатин-иммобилизованным $Zn_2[Fe(CN)_6]$ представлены на рис. 1–4.

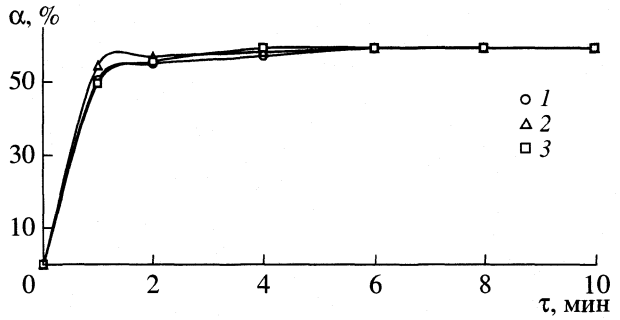


Рис. 1. Кривые хемосорбции ионов Co(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) цинка(II) при $c_M = 7 \times 10^{-2}$ моль/л и $c_F = 0.40$ (*1*), 1.00 (*2*) и 1.90 моль/дм^3 (*3*).

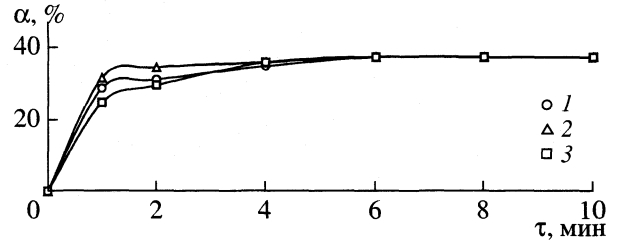


Рис. 2. Кривые хемосорбции ионов Ni(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) цинка(II) при $c_M = 7 \times 10^{-2}$ моль/л и $c_F = 0.30$ (*1*), 1.10 (*2*) и 1.90 моль/дм^3 (*3*).

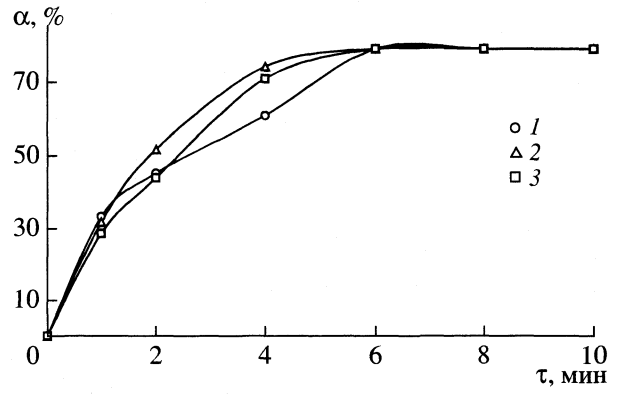


Рис. 3. Кривые хемосорбции ионов Cu(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) цинка(II) при $c_M = 7 \times 10^{-2}$ моль/л и $c_F = 0.40$ (*1*), 1.00 (*2*) и 1.90 моль/дм^3 (*3*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате контакта $Zn_2[Fe(CN)_6]$–желатин-иммобилизованных матричных имплантатов (c_F = = 0.1–2.5 моль/дм^3) с водными растворами хлоридов кобальта(II), никеля(II), меди(II) или кадмия(II) ($c_M^0 = 1.0 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$ моль/л) регистрируется отчетливо выраженное изменение первоначальной белой окраски $Zn_2[Fe(CN)_6]$–желатин-иммобилизованных матриц на изумрудно-зеленый, светло-зеленый, бледно-фиолетовый и слегка желтоватый цвета соответственно, окраска которых, однако, визуально отличается от окраски $Co_2[Fe(CN)_6]$-, $Ni_2[Fe(CN)_6]$-, $Cu_2[Fe(CN)_6]$- и $Cd_2[Fe(CN)_6]$-иммобилизованных матриц. Вещества, изолированные из полимерных слоев полученных имплантатов с использованием описанной в [8] методики, имеют изумрудно-зеленую (Co), светло-зеленую (Ni), бледно-фиолетовую (Cu) и слегка желтоватую (Cd) окраску. Данный факт является указанием на то, что в системах $Zn_2[Fe(CN)_6]$–MCl_2 имеют место химические процессы, приводящие к формированию в желатиновых слоях новых соединений. При контакте же $Zn_2[Fe(CN)_6]$– желатин-иммобилизованной матрицы с водным раствором хлорида марганца(II), даже весьма длительном ($\tau > 1$ ч), однако, никаких визуальных изменений окраски первоначальной матрицы не наблюдается.

Химический анализ контактирующего с $Zn_2[Fe(CN)_6]$-матричным имплантатом раствора $MnCl_2$ после завершения контакта матрица/раствор показывает, что даже при очень длительном времени указанного контакта сколько-нибудь заметных количеств ионов Zn(II) в них не появляется, что подтверждает только что сделанный вывод. Напротив, в системах $Zn_2[Fe(CN)_6]$–MCl_2 (M = Co, Ni, Cu, Cd) в контактировавших с $Zn_2[Fe(CN)_6]$-матрицей растворах соответствующих хлоридов металлов обнаруживается Zn(II). В то же время ни входящий в состав $Zn_2[Fe(CN)_6]$ цианид-анион, ни какие-либо возможные продукты его деструкции в водных растворах (H_3N, N_2, CO, CO_2) в контактирующих с цинк(II)гексацианоферрат(II)ными имплантатами растворах MCl_2 при любой продолжительности контакта не регистрируются даже в следовых концентрациях. Таким образом, в нашем случае входящие в состав исходного иммобилизованного соединения CN-группировки в ходе контакта матрица/раствор остаются неизменными. Данное обстоятельство позволяет постулировать для возникающих в результате контакта имплантат/раствор MCl_2 веществ общую формулу $Zn_nM_mFe_k(CN)_l$, где n, m, k, l – положительные числа (не обязательно целые). Проведенный нами рентгенофазовый анализ продуктов реакции в изучаемых системах $Zn_2[Fe(CN)_6]$–MCl_2 показал, что в каждом из этих случаев возникает лишь одна фаза, и, следовательно, лишь один (ZnM)гетеробиядерный гексацианоферрат(II). Он же однозначно исключает и предположение о том, что наблюдаемые явления в рассматриваемых системах связаны лишь с процессами сорбции ионов M(II) гексацианоферратом(II) цинка(II), а вовсе не с реакциями ионного обмена Zn(II) ⟶ M(II) в кри-

сталлической решетке $Zn_2[Fe(CN)_6]$ (в этом случае рентгенограммы продукта контакта $Zn_2[Fe(CN)_6]$ с MCl_2 практически совпадали бы с таковыми для исходного гексацианоферрата(II) цинка(II), чего в действительности не отмечается).

Характерно, что для каждой из систем $Zn_2[Fe(CN)_6]$–MCl_2 (M = Co, Ni, Cu, Cd) уже при τ = = 2–4 мин величина α, достигнув некоторого предельного значения, при дальнейшем контакте $Zn_2[Fe(CN)_6]$-желатин-иммобилизованных матриц с раствором любого из перечисленных четырех хлоридов MCl_2 остаются практически неизменными. При этом предельное значение степени сорбции (α_{max}) существенно зависит от природы M(II) и колеблется в пределах от нуля (Mn) до ~80% (Cu), однако не зависит от концентрации гексацианоферрата(II) цинка(II) в желатиновом массиве. С использованием этих значений для каждой из изучаемых нами систем $Zn_2[Fe(CN)_6]$–MCl_2 можно показать, что экспериментальное соотношение числа атомов цинка к числу атомов железа (n/k) для продуктов, образующихся в результате сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) цинка(II), составляет 0.82 (Co), 1.32 (Ni), 0.41 (Cu) и 1.91 (Cd). Указанное обстоятельство является дополнительным свидетельством в пользу того, что во всех изучаемых нами системах имеет место именно хемосорбция, сопровождаемая хотя бы частичным замещением Zn(II) на M(II) в узлах кристаллической решетки $Zn_2[Fe(CN)_6]$: ведь если отмечавшийся выше феномен сравнительно быстрого достижения постоянных значений оптических плотностей на кривых $\alpha(\tau)$ с ростом τ был бы обусловлен лишь процессом физической сорбции ионов M(II) желатин-иммобилизованным $Zn_2[Fe(CN)_6]$, это соотношение было бы равно 2.00 или весьма близкой к нему величиной.

Можно показать, что для константы равновесия валового процесса K_{298} в стандартных условиях

$$Zn_2[Fe(CN)_6](к) + M^{2+}(р) \longrightarrow \longrightarrow M_2[Fe(CN)_6](к) + Zn^{2+}(р) \quad (1)$$

в соответствии с законом Гульдберга–Вааге имеет место выражение (2)

$$K_{298} = \frac{K_{s_{Zn_2[Fe(CN)_6]}}}{K_{s_{M_2[Fe(CN)_6]}}}, \quad (2)$$

где K_s – константа растворимости соответствующего соединения. Для гексацианоферратов(II) типа $M_2[Fe(CN)_6]$ справедливо общее соотношение $K_s = 4S^3$, где S – растворимость, моль/л; с учетом хорошо известного из термодинамики уравнения

$$\Delta G^0_{298} = -RT\ln K_{298} \quad (3)$$

находим

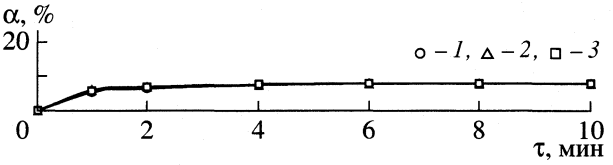


Рис. 4. Кривые хемосорбции ионов Cd(II) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) цинка(II) при $c_M = 7 \times 10^{-2}$ моль/л и c_F = 0.35 (*1*), 1.00 (*2*) и 1.60 моль/дм^3 (*3*).

$$\Delta G^0_{298} = -3RT\ln(S_{Zn}/S_M), \quad (4)$$

где S_{Zn} и S_M – растворимости $Zn_2[Fe(CN)_6]$ и $M_2[Fe(CN)_6]$ в воде соответственно. Принимая во внимание, что S_{Zn} согласно [1] (3.0×10^{-6} моль/л) превышает растворимость любого из остальных упоминаемых в данной работе моноядерных гексацианоферратов(II) $M_2[Fe(CN)_6]$ (за исключением лишь $Cd_2[Fe(CN)_6]$), можно утверждать, что для любого из перечисленных выше ионов M(II), кроме Cd(II), процесс (1) термодинамически запрещен. К такому же качественному выводу можно прийти, рассчитав величину ΔG^0_{298} непосредственно с использованием данных [9] (полученные нами для этого варианта значения составляют: 561.5, 106.3, 488.7, 455.6 и –1195.8 кДж для Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Cd(II) соответственно). В этой связи неудивительно, что в системах $Zn_2[Fe(CN)_6]$–$MnCl_2$, $Zn_2[Fe(CN)_6]$–$CoCl_2$, $Zn_2[Fe(CN)_6]$–$NiCl_2$ и $Zn_2[Fe(CN)_6]$–$CuCl_2$ полного замещения Zn(II) на соответствующий ион M(II) и образования соответствующего моноядерного гексацианоферрата(II) состава $M_2[Fe(CN)_6]$ не происходит, но удивительно, что полного замещения цинка на инородный металл не наблюдается даже в системе $Zn_2[Fe(CN)_6]$–$CdCl_2$, где теоретических возражений против подобного процесса вроде бы нет.

Отмеченное обстоятельство отчетливо свидетельствует лишь об одном – образующиеся в результате контакта $Zn_2[Fe(CN)_6]$-иммобилизованных матричных имплантатов с MCl_2 (M = Co, Ni, Cu, Cd) *dd*-соединения типа $Zn_nM_mFe_k(CN)_l$ обладают повышенной устойчивостью по сравнению как с исходным гексацианоферратом(II) цинка(II), так и с гексацианоферратом(II) инородного иона *d*-элемента. Подобный феномен, впрочем, не является чем-то неожиданным, тем более что уже довольно давно было подмечено, что "смешанные" гексацианоферраты(II), содержащие в своем составе ионы щелочных металлов и какой-либо ион *d*-элемента M(II), по своей устойчивости обычно превосходят соответствующие моноядерные гексацианоферраты(II) $M_2[Fe(CN)_6]$ [1]; кроме того, накоплению таковых способствует и высокая кинетическая инертность $[Fe(CN)_6]^{4-}$-аниона.

Процесс замещения Zn(II) ⟶ M(II) в любом случае сопровождается возникновением определенных напряжений в кристаллической решетке гексацианоферрата(II) цинка(II), которые при замещении Zn(II) равными количествами инородных ионов M(II) будут тем значительнее, чем сильнее различаются их ионные радиусы, а также типы элементарных ячеек $Zn_2[Fe(CN)_6]$ и $M_2[Fe(CN)_6]$. Поскольку в нашем случае ионообменный процесс Zn(II) ⟶ M(II) протекает в весьма малом и к тому же жестко ограниченном реакционном объеме желатин-иммобилизованной матрицы [3, 4], можно ожидать, что он будет происходить только до тех пор, пока возникающие в кристаллической структуре желатин- иммобилизованного координационного полимера $Zn_2[Fe(CN)_6]$ (которая содержит, как нетрудно показать исходя из средних размеров пустот между полипептидными звеньями молекул желатина, не более сотни элементарных ячеек соответствующего гексацианоферрата(II)) напряжения позволят образующейся в результате данного процесса новой структуре адекватно разместиться в этих пустотах. В этой связи можно, в частности, ожидать, что поскольку по Шенфлису радиусы рассматриваемых здесь ионов (r) располагаются в последовательности Co(II)) > Ni(II) < Cu(II) < Zn(II) < Cd(II), кристаллические решетки гексацианоферратов(II) первых трех поименованных металлов имеют кубическую симметрию с федоровской группой $Fm3m$ и параметры их элементарных ячеек довольно близки друг к другу (9.93, 10.18 и 10.03 Å соответственно). Наиболее значительной степень замещения Zn(II) ⟶ M(II) (M = Co, Ni или Cu) будет в случае M = Cu, наименее – в случае M = Ni. Экспериментальные данные по степеням замещения (α_{max}) Zn(II) ⟶ Co(II), Zn(II) ⟶ Ni(II) и Zn(II) ⟶ ⟶ Cu(II) (59.4, 37.5 и 79.7%) находятся в хорошем согласии с этим выводом.

Можно ожидать также, что поскольку по данным [1, 10, 11] гексацианоферраты(II) цинка(II) и кадмия(II) не изоструктурны между собой и имеют разные федоровские группы симметрии, то и степень замещения Zn ⟶ Cd не должна быть значительной. Судя по составу полученного нами гетероядерного гексацианоферрата(II) цинка(II)-кадмия(II) ($Zn_{59}Cd_5[Fe(CN)_6]_{32}$), это действительно так. В этой связи обращает на себя внимание, что аналогичное структурное различие имеет место и между $Mn_2[Fe(CN)_6]$ и $Zn_2[Fe(CN)_6]$, и можно было бы ожидать, что в системе $Zn_2[Fe(CN)_6]$–$MnCl_2$ реакция замещения Zn ⟶ Mn все же должна (хотя бы в незначительной степени) иметь место. Однако она не регистрируется вовсе, и причины этого феномена пока не вполне понятны.

Все вышесказанное относится к тому случаю, когда в качестве полимерного связующего $Zn_2[Fe(CN)_6]$-полимер-иммобилизованной матрицы-желатина использовалась такая его разновидность, как желатин инертный. Аналогичные описанным выше эксперименты, поставленные нами при использовании в качестве связующего исходной других разновидностей желатина (в частности, так называемых активных и фталоильного) показали, что замена одного типа желатина на другой в нашем случае никак не сказывается ни на одном из приведенных выше результатов, и в количественном отношении они различаются друг от друга в пределах ошибки эксперимента. Отмеченное обстоятельство позволяет сделать заключение, что желатин решающего вклада в процесс хемосорбции не вносит.

Авторы выражают свою искреннюю признательность Фонду НИОКР Академии наук Республики Татарстан за финансовую поддержку данной работы (код проекта № 07-7.4-166/2003(Ф)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Кузнецов В.Г. и др.* Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. 320 с.
2. *Михайлов О.В.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 7. С. 704.
3. *Михайлов О.В.* // Рос. хим. журн. 2000. Т. XXIV. № 3. С. 70.
4. *Михайлов О.В.* // Хим. технология. 2001. Т. 3, N 7. С. 2.
5. *Михайлов О.В.* // Там же. 2001. Т. 3. № 9. С. 10.
6. *Михайлов О.В.* // Координац. химия. 2000. Т. 26. № 10. С. 750.
7. *Михайлов О.В.* // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. Вып. 5. С. 874.
8. *Mikhailov O.V.* // Indian J. Chem. A. 1991. V. 30. № 3. P. 252.
9. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1972. Вып. 6. 369 с.
10. *Вольхин В.В, Шульга Е.А., Зильберман М.В.* // Неорган. материалы. 1971. Т. 7. № 1. С. 77.
11. *Кузнецов В.Г., Попова З.В., Сейфер Г.Б.* // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 8. С. 2077.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 79–86

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726: 544.016.2

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЙ СИСТЕМ СШИТЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ ИОНОГЕННЫЙ ПОЛИМЕР–ВОДА

© 2004 г. Е. А. Крылов, И. Б. Рабинович, Н. В. Карякин, А. В. Макаров, Л. А. Фаминская

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail:alex@chem.unn.ru, nto@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 04.02.2003 г.

Проведено четкое разграничение равновесных количеств гидратационной и "свободной" воды, определены температуры стеклования для различных солевых форм четырнадцати изученных в работе катионитов. Выявлена зависимость температуры стеклования набухших катионитов от температуры, содержания воды, сшивающего агента, вида и концентрации обменных ионов в катионитах. Установлено, что набухшие в воде катиониты двухфазны: состоят из фазы гидратированного ионита и фазы "свободной" воды. Построены диаграммы физических (фазовых) состояний изученных систем катионит – вода, разграничивающие концентрационные и температурные области существования фаз гидратированного ионита и "свободной" воды, а также стеклообразного и высокоэластического состояний ионита.

Несмотря на многочисленные исследования взаимодействия сшитых органических катионообменных полимеров с водой [1–7] практически отсутствуют данные о физических состояниях и фазовом составе набухших в воде катионитов. Так, не ясно, стеклообразны они или высокоэластичны и как это зависит от температуры, содержания воды, сшивающего агента, вида и концентрации обменных ионов в катионитах. Известно, что набухшие в воде катиониты содержат "связанную", т.е. гидратационную и так называемую "свободную", воду [1, 5–7], но нет надежных методов разграничения количеств той и другой в них. Поэтому всю воду в них считают гидратационной, а набухшие иониты – однофазными. Однако по своим термодинамическим свойствам "свободная" вода, микрокапельно заполняющая поры и капилляры каркаса ионита, существенно отличается от воды, молекулярно гидратирующей его ионогенные группы. Поэтому, исходя из классического определения фазы, данного Гиббсом и Ван-дер-Ваальсом, набухшие катиониты следовало бы считать двухфазными системами.

Нами проведены соответствующие исследования для 14 сульфоксильных, карбоксильных, гидроксильных и полифункциональных катионитов (табл. 1) в H-, Li-, Na-, K-, Cs-, Mg-, Ca-, Ba-, Cu-, Zn-, Mn-, Co-, $[Zn(NH_3)_2]$-формах в зависимости от содержания в них воды, сшивающего агента, температуры.

Предварительно катиониты тщательно очищали от примесей мономеров и катионов металлов по методике, приведенной в [8, 9]. Солевые формы катионитов получали путем обработки водородной или натриевой формы их водными растворами солей соответствующих металлов. Цинк – аммиачную форму катионитов получали, пропуская через их водородную форму 0.5 н по цинку раствор комплексной цинк – аммиачной соли $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$. При этом были приняты меры для предотвращения гидролиза указанных аммиачных форм [9]. Содержание металлов (катионов) в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Обезвоживание образцов катионитов производили путем высушивания их в вакууме при 345 ± 5 K до постоянной массы (катионитов в комплексной цинк-аммиачной форме – путем высушивания в вакууме при 320 K в присутствии ангидрона). При этом остаточное содержание воды в катионитах не превышало 0.3 мас. % (по данным газохроматографического анализа [9]).

Равновесное содержание гидратационной воды в ионитах нами ранее было определено тремя подробно описанными в [9–13] методами (табл. 2): 1) m_1 – по калориметрическому найденному количеству "свободной" воды в набухших ионитах [9, 11, 12]; 2) значения в скобках – по энтальпии (непосредственно определенной калориметрически) и энтропии гидратации ионитов (рассчитанной по температурной зависимости экспериментально определенной теплоемкости) [9, 10]; 3) m_2 – по концентрационной зависимости активности воды в ионитах, найденной из данных о давлении ее пара [9, 11, 13].

Результаты определения равновесного содержания гидратационной воды для одних и тех же катионитов, полученные тремя методами, совпали в пределах их суммарной погрешности – 10%

Таблица 1. Характеристика изученных катионитов

Катионит	Состав матрицы	Ионогенные группы	ПОЕ $\times 10^{-3}$, кг-экв./кг
КУ-2	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. % ДВБ	$-SO_3H$	5.0
КУ-23	Химический аналог КУ-2 с макропористой структурой	$-SO_3H$	4.9
СБС-1	Сульфированный сополимер стирола с бутадиеном	$-SO_3H$	2.9
КРС-8п	Сульфированный сополимер стирола с 8 мас. %, *н*-ДВБ	$-SO_3H$	5.1
КБ-2	Полиакриловая кислота, сшитая 2 мас. % ДВБ	–COOH	11.7
КБ-4	Полиметакриловая кислота, сшитая 4 мас. % ДВБ	–COOH	9.8
КБ-4П-2	Полиметакриловая кислота, сшитая 2.5 мас. % ДВБ	–COOH	9.9
СГ-1	Полиметакриловая кислота, сшитая 7 мас. % ДТГ	–COOH	9.7
Биокарб-А	Полиакриловая кислота, сшитая 6 мас. % ДЭГ	–COOH	12.7
Биокарб-М	Полиметакриловая кислота, сшитая 6 мас. % ДЭГ	–COOH	10.9
КФУА	Продукт поликонденсации феноксиуксусной кислоты, анизола и формальдегида	–COOH	3.3
КУ-1	Продукт поликонденсации *н*-фенолсульфокислоты с формальдегидом	$-SO_3H$	2.3
		–OH	3.0
Резит	Продукт поликонденсации фенола с формальдегидом	–OH	2.8
КС-1	Продукт поликонденсации лигносульфоновых кислот	$-SO_3H$	1.9
		–COOH	0.4
		–OH	2.4

Обозначения: ПОЕ – полная обменная емкость катионита, ДВБ – дивенилбензол, ДТГ – диметакрилат триэтиленгликоля, ДЭГ – диметакрилат этиленгликоля.

[9–13] и в интервале от 270 до 333 K (табл. 2, 3) слабо зависят от температуры и степени сшивки соответствующих форм катионитов, тогда как содержание "свободной" воды существенно уменьшается с ростом температуры и степени сшивки (табл. 2, 3). Видно также (табл. 2), что в водородной форме наиболее сильно гидратированы сульфокатиониты (КУ-2, КУ-23, СБС-1, КРС-8п), в меньшей степени – карбоксильные (КБ-2, КБ-4, КБ-4П-2, СГ-1, КФУА, Биокарб) и полифункциональные (КУ-1, КС-1), менее всего гидратирован несульфированный аналог КУ-1 (резит), содержащий только гидроксильные ионогенные группы. Эта величина составляет 1.8 кг-моля воды на услов. кг-экв. катионита. Указанная картина обусловлена различием природы и степени диссоциации ионогенных групп катионитов [14]. Сульфоксильные группы диссоциированы практически нацело, карбоксильные – слабо (константа диссоциации их меньше 10^{-5}), гидроксильные – очень слабо (константа диссоциации их меньше 10^{-9}).

Температуры стеклования (T_g) изученных солевых форм ионитов при равновесном содержании гидратационной воды в них, ранее определенные из данных о температурной зависимости их теплоемкости (пример – рис. 1), а также по результатам дифференциально-термического анализа (ДТА) систем катионит–вода [9], приведены в табл. 2.

Полученные нами многочисленные экспериментальные данные о температурной зависимости теплоемкости систем катионит–вода четко показали, что повышение температуры и содержания гидратационной воды – два фактора, ведущие к переходу ионитов из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При этом выявлено, что влияние воды на T_g катионитов обусловлено ее растворимостью в них, т.е. гидратацией их ионогенных групп, обменных катионов и фиксированных анионов. Поэтому эффект понижения T_g ионита продолжается только до достижения предела растворимости воды в нем, т.е. до достижения равновесного содержания гидратационной воды в катионите, что может служить еще одним методом оценки равновесного содержания гидратационной воды в ионитах (по минимальной T_g систем ионит–вода). Из табл. 2 видно, что набухшие в воде сильнокислотные сульфоксильные иониты в марганцевой, кобальтовой, медной, цинковой, магниевой, кальциевой и бариевой формах имеют температуру стеклования выше, чем в водород-

Таблица 2. Равновесное содержание гидратационной воды (m_c) в равновесно набухших катионитах (кг-моль H_2O/услов. кг-экв. катионита) и их температуры стеклования (T_g)

Форма	m_1 273 K	T_g, K	m_2			
			270 K	298 K	313 K	333 K
Катионит КУ-2 (8 мас. % ДВБ)						
H^+	4.0	160	4.2	4.2 (4.5)	4.1 (4.4)	4.0 (4.2)
Li^+	4.8	170	5.0	5.1 (4.9)	4.9 (4.7)	4.7 (4.6)
Na^+	4.8	170	5.0	5.1 (4.8)	4.8 (4.6)	4.6 (4.4)
K^+	4.3	165	4.2	4.2	4.1	4.0
Cs^+	4.0	165	4.1	4.1	4.0	4.0
Mg^{2+}	4.0	185	4.2	4.1	4.0	4.0
Ca^{2+}	3.9	185	4.1	4.1	4.0	4.0
Ba^{2+}	3.8	180	4.0	4.0	3.9	3.8
Mn^{2+}	4.0	190	4.2	4.2	4.1	4.0
Co^{2+}	4.0	190	4.1	4.2	4.1	4.0
Cu^{2+}	3.6	190	3.7	3.8	3.7	3.6
Zn^{2+}	3.7	190	3.8	3.9	3.8	3.7
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	3.0	185	3.1	3.1	3.0	–
Катионит КУ-2 (20 мас. % ДВБ)						
H^+	3.9	180	4.0	4.1	4.0	3.9
Li^+	4.7	185	4.8	4.9	4.8	4.7
Na^+	4.7	185	4.8	4.8	4.7	4.7
Катионит КРС-8п (8 мас. % ДВБ)						
H^+	3.9	150	4.0	4.0	3.9	3.9
Li^+	4.7	160	4.9	4.8	4.8	4.7
Na^+	4.6	160	4.8	4.7	4.6	4.6
K^+	4.2	160	4.2	4.2	4.1	4.1
Cs^+	4.1	160	4.3	4.2	4.1	4.0
Mg^{2+}	3.8	180	4.1	4.2	4.0	3.9
Ca^{2+}	3.8	180	3.8	3.9	3.8	3.7
Ba^{2+}	3.7	180	3.7	3.8	3.7	3.7
Cu^{2+}	3.6	185	3.8	3.8	3.7	3.6
Zn^{2+}	3.6	185	3.8	3.7	3.6	3.6
Катионит КУ-23 (8 мас. % ДВБ)						
H^+	4.0	160	4.1	4.2	4.1	4.0
Na^+	4.7	165	4.7	4.8	4.7	4.7
Mg^{2+}	4.1	180	4.2	4.2	4.1	4.1
Ca^{2+}	4.0	180	4.1	4.1	4.0	4.0
Zn^{2+}	3.7	190	3.7	3.8	3.7	3.7
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	3.1	180	3.1	3.1	3.1	–
Катионит СБС-1						
H^+	3.9	150	3.9	4.0	3.9	3.9
Na^+	4.6	160	4.7	4.7	4.6	4.6
Ca^{2+}	3.7	180	3.8	3.8	3.8	3.7
Zn^{2+}	3.6	185	3.7	3.7	3.6	3.6
Катионит КБ-2 (2 мас. % ДВБ)						
H^+	3.1	160	3.1	3.1	3.0	3.0
Na^+	7.0	210	7.1	7.2	7.1	6.9
Ca^{2+}	5.4	205	5.5	5.5	5.4	5.0
Zn^{2+}	3.7	185	3.8	3.9	3.8	3.7

Таблица 2. Продолжение

Форма	m_1 273 K	T_g, K	m_2			
			270 K	298 K	313 K	333 K
Катионит КБ-4 (4 мас. % ДВБ)						
H^+	3.0	165	3.2	3.2	3.1	3.1
Na^+	6.7	210	6.7	6.7	6.7	6.6
Ca^{2+}	5.5	210	5.4	5.5	5.5	5.4
Zn^{2+}	3.7	185	3.8	3.8	3.7	3.7
Катионит КБ-4П-2 (6 мас. % ДВБ)						
H^+	3.0	170	3.1	2.8 (3.0)	2.7 (2.9)	2.6 (2.9)
Li^+	6.8	215	7.0	7.0	6.9	6.8
Na^+	6.8	215	7.1	7.2 (6.8)	7.0 (6.8)	6.8 (6.7)
K^+	6.0	205	6.0	6.1	6.1	6.0
Cs^+	5.8	205	5.9	6.0	5.9	5.9
Mg^{2+}	5.6	210	5.8	5.8	5.7	5.6
Ca^{2+}	5.5	210	5.5	5.6	5.5	5.4
Ba^{2+}	5.3	205	5.5	5.5	5.4	5.4
Mn^{2+}	5.7	215	5.8	5.8	5.7	5.6
Co^{2+}	6.4	215	6.6	6.6	6.5	6.4
Cu^{2+}	3.7	170	3.7	3.7	3.7	3.6
Zn^{2+}	3.8	190	3.6	3.6	3.4	3.4
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	5.0	250	5.2	5.2	5.1	–
Катионит Биокарб-А (6 мас. % ДЭГ)						
H^+	2.8	170	2.8	2.8	2.8	2.7
Na^+	7.0	220	7.1	7.1	7.0	6.9
Ca^{2+}	5.5	215	5.6	5.6	5.5	5.5
Zn^{2+}	3.8	190	3.9	3.9	3.8	3.7
Катионит Биокарб-А (24 мас. % ДЭГ)						
H^+	2.6	185	2.7	2.7	2.7	2.6
Na^+	6.9	230	6.9	6.9	6.8	6.8
Ca^{2+}	5.3	220	5.5	5.4	5.4	5.3
Zn^{2+}	3.6	200	3.7	3.8	3.7	3.7
Катионит Биокарб-М (6 мас. % ДЭГ)						
H^+	2.9	175	3.1	3.1	3.0	3.0
Na^+	6.8	225	7.0	7.0	6.9	6.8
Ca^{2+}	5.5	220	5.7	5.7	5.6	5.6
Zn^{2+}	3.8	195	3.9	3.9	3.8	3.7
Катионит Биокарб-М (24 мас. % ДЭГ)						
H^+	2.8	195	2.9	2.9	2.8	2.8
Na^+	6.7	235	6.7	6.8	6.8	6.7
Ca^{2+}	5.3	230	5.5	5.5	5.4	5.3
Zn^{2+}	3.6	205	3.7	3.7	3.6	3.6
Катионит СГ-1 (7 мас. % ДТГ)						
H^+	3.1	175	3.1	3.1 (3.1)	3.0 (3.0)	3.0 (3.0)
Li^+	7.0	235	7.1	7.2 (7.1)	7.1 (7.1)	7.0 (7.1)
Na^+	7.0	235	7.2	7.2 (7.1)	7.1 (7.1)	6.7 (7.0)
K^+	6.1	220	6.0	6.1	6.1	6.0
Cs^+	6.1	220	6.1	6.2	6.1	6.0
Mg^{2+}	5.7	235	5.7	5.7	5.6	5.6
Ca^{2+}	5.5	230	5.6	5.7	5.6	5.5
Ba^{2+}	5.4	225	5.5	5.6	5.5	5.5
Mn^{2+}	5.8	240	5.8	5.9	5.8	5.7
Co^{2+}	6.6	250	6.7	6.8	6.7	6.7
Cu^{2+}	3.6	175	3.7	3.8	3.7	3.6
Zn^{2+}	3.9	205	4.0	4.1	4.1	4.0
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	5.2	290	5.2	5.1	5.0	–

Таблица 2. Окончание

Форма	m_1 273 K	T_g, K	m_2			
			270 K	298 K	313 K	333 K
Катионит СГ-1 (15 мас. % ДТГ)						
H^+	3.1	190	3.0	3.1	3.1	3.0
Na^+	6.8	245	6.8	6.9	6.9	6.8
Ca^{2+}	5.3	240	5.3	5.4	5.3	5.2
Zn^{2+}	3.9	215	3.9	3.9	3.8	3.8
Катионит КФУА						
H^+	3.1	160	3.0	3.1	3.1	3.1
Na^+	7.1	200	7.2	7.2	7.1	7.0
Ca^{2+}	5.4	190	5.3	5.4	5.4	5.3
Zn^{2+}	3.7	180	3.8	3.9	3.8	3.9
Катионит КУ-1						
H^+	2.8	145	2.9	2.9	2.8	2.7
Na^+	4.8	200	4.9	4.9	4.8	4.8
Ca^{2+}	4.3	195	4.5	4.5	4.4	4.3
Cu^{2+}	2.9	185	3.1	3.1	3.0	3.0
Zn^{2+}	3.0	190	3.2	3.2	3.1	3.1
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	4.2	210	4.3	4.2	4.2	–
Несульфированный аналог катионита КУ-1 (Резит)						
H^+	1.8	155	1.9	1.9	1.8	1.7
Катионит КС-1						
H^+	2.9	150	3.1	3.1	3.0	3.0
Na^+	5.1	215	5.2	5.2	5.1	5.0
Ca^{2+}	4.3	200	4.5	4.5	4.4	4.3
Cu^{2+}	3.1	190	3.3	3.3	3.2	3.2
Zn^{2+}	3.2	205	3.3	3.3	3.2	3.1
$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	4.3	215	4.5	4.5	4.4	–

Примечание. Обозначения см. в тексте.

Таблица 3. Зависимость равновесного содержания (кг-моль H_2O/усл. кг-экв. ионита) гидратационной и "свободной" воды в Н-форме катионита СГ-1 (полиметакриловой кислоте, сшитой диметакрилатом триэтиленгликоля) от температуры и содержания сшивающего агента (c, мас. %)

c	298 K	323 K	333 K	298 K	323 K	333 K
	"Свободная" вода			Гидратационная вода		
1	6.0	5.4	5.0	3.0	3.0	2.9
3	3.9	3.1	2.6	3.1	3.0	3.0
7	3.3	2.5	1.6	3.1	3.0	3.0
10	2.7	1.9	1.3	3.2	3.1	3.1
15	2.3	1.7	1.2	3.1	3.0	3.0

ной и щелочных формах. Это объясняется тем, что указанные двухвалентные катионы образуют связи с ионогенными (сульфоксильными) группами соседних полимерных цепей и тем самым дополнительно сшивают их, что приводит к увеличению температуры стеклования ионита. Последнее подтверждается тем, что увеличение содержания сшивающего агента в ионитах, например в КУ-2 (дивинилбензола), СГ-1 (диметакрилата триэтингликоля) или "Биокарбе" (диметакрилата этиленгликоля), приводит к повышению температуры стеклования их.

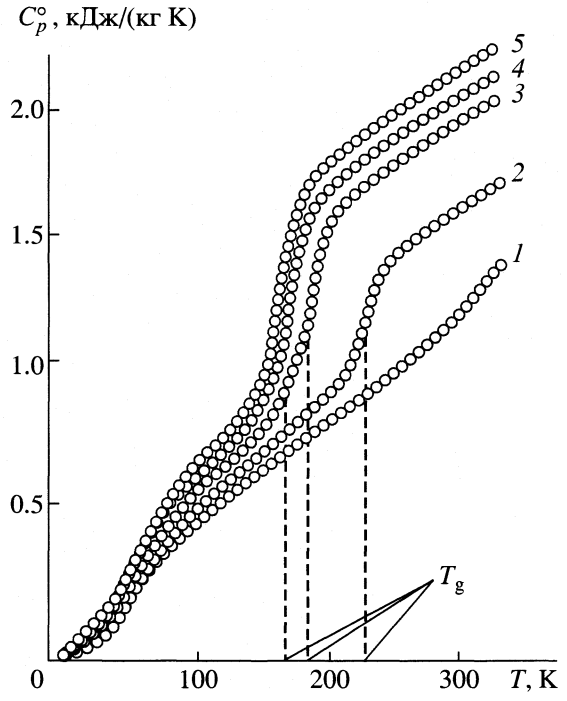


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости гидратированных образцов натриевой формы КРС-8п, содержащих: *1* – 4.0, *2* – 10.7, *3* – 22.6, *4* – 25.5, *5* – 27.4 мас. % воды; T_g – температура стеклования катионита.

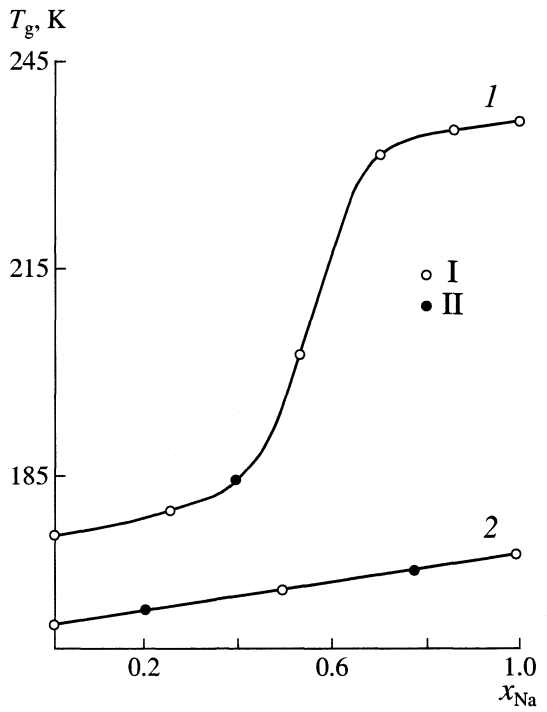


Рис. 2. Зависимости температуры стеклования катионитов СГ-1 (*1*) и КРС-8п (*2*) от доли водорода ионогенных групп, замещенного натрием (x_{Na}): I – по калометрическим данным, II – по данным ДТА.

В целом, то же наблюдается и для карбоксильных катионитов. Исключение представляют собой их щелочные формы. Причиной этого является различие степени диссоциации в воде водородной и щелочных форм карбоксильных катионитов, что приводит, по-видимому, при замещении в карбоксильных группах ионов водорода на ионы щелочных металлов к значительному увеличению степени диссоциации ионогенных групп ионита и, вследствие отталкивания отрицательно заряженных фиксированных анионов, к распрямлению первоначально скрученных в клубки макромолекул и, соответственно, к увеличению жесткости полимерной сетки ионита. Это явление, как показано в [15–17], связано с переходом ионита из глобулярной структуры (в водородной форме) в фибриллярную (в щелочной форме). Причем указанный переход, как показано нами, и, что хорошо видно на примере катионита СГ-1 (рис. 2), по-видимому, происходит в сравнительно узком интервале степеней замещения иона водорода на ион щелочного металла в ионите (от 0.4 до 0.7). Такого структурного перехода не наблюдается для сульфоксильных катионитов. На примере катионита КРС-8п (рис. 2) видно, что температура стеклования с увеличением содержания щелочного металла в ионите меняется монотонно. Это и понятно, так как водородная и щелочные формы сульфокатионитов диссоциированы практически одинаково – нацело.

В случае полифункциональных катионитов КУ-1 и КС-1 имеем картину, близкую к карбоксильным ионитам, что объясняется наличием и преобладанием в них слабодиссоциирующих в воде карбоксильных и гидроксильных ионогенных групп.

Из изложенного выше экспериментального материала ясно, что находящиеся в равновесно набухших ионитах гидратационная и "свободная" вода различаются по следующим свойствам.

1. Гидратированная вода распределена в системе ионит–вода (молекулярно растворена). "Свободная" же вода распределена в такой системе микрокапельно или в виде очень тонких пленок.

2. Гидратационная вода образует с ионогенными группами ионита ион-дипольные и другие межмолекулярные связи. "Свободная" вода адсорбирована в "свободном" объеме катионита – капиллярах и меж- и внутримолекулярных порах.

3. Гидратация ионогенных групп ионита расслабляет в нем межцепное взаимодействие, вследствие чего понижается температура стеклования ионита. "Свободная" вода на T_g ионита не влияет.

4. Гидратационная вода в ионите не кристаллизуется, "свободная" же вода в нем при 273 K закристаллизовывается.

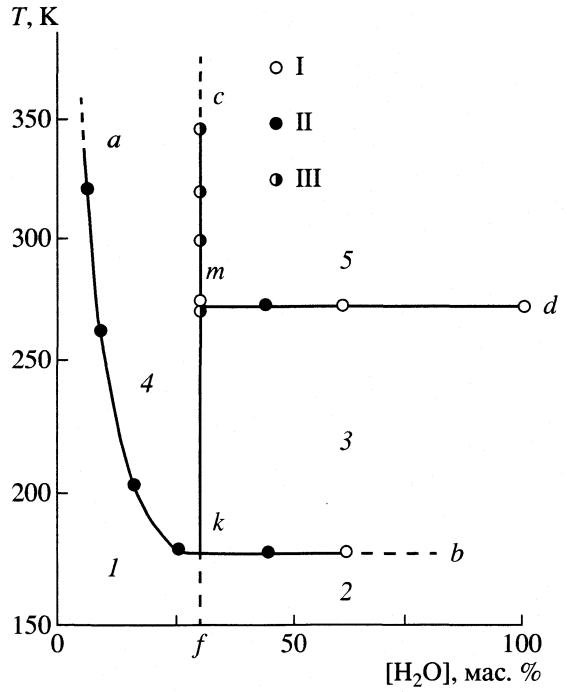


Рис. 3. Диаграмма физических состояний системы натриевая форма катионита КРС-8п – вода. Методы определения равновесного содержания гидратационной воды: I – калориметрический, II – ДТА, III – по р пара (подробнее см. в тексте).

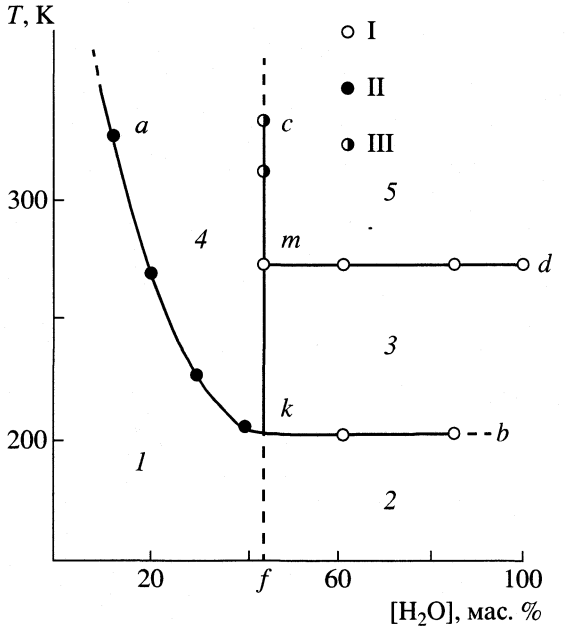


Рис. 4. Диаграмма физических состояний смесей воды с катионитом СГ-1, в котором эквивалентная доля натрия составляет 0.53. Обозначения см. рис. 3.

5. Равновесное содержание гидратационной воды в ионите слабо понижается с ростом температуры, равновесное же содержание "свободной" воды в нем сильно понижается с ростом температуры.

6. Равновесное содержание гидратационной воды в ионите слабо понижается с ростом содержания в нем "сшивающего агента", тогда как содержание "свободной" воды сильно уменьшается с ростом содержания сшивающего агента.

Все это позволило сделать вывод о том, что набухшие в воде иониты являются двухфазными системами, состоящими из фазы гидратированного ионита и фазы "свободной" воды (микрокапель и (или) очень тонких пленок ее), адсорбированной в микропорах и капиллярах ионита. Следует отметить, что в этом случае равновесно набухший в воде ионит представляет собой указанный А.И. Русановым [18] тип двухфазных систем, в которых одна из фаз является адсорбентом другой.

Исходя из вышеприведенных экспериментальных данных нами впервые построены диаграммы физических (фазовых) состояний изученных в данной работе систем катионит–вода. В качестве примера на рис. 3, 4 приведены две из них. На диаграммах кривая "*akb*" описывает зависимость температуры стеклования катионита от концентрации воды в нем. Линия "*md*" разделяет концентрационно-температурные области, в которых "свободная" вода катионитов находится в жидком (область *5*) и кристаллическом (области *2* и *3*) состояниях. Линия "*cmkf*" отделяет однофазные области (*1*, *4*) системы – гидратированного ионита соответственно в стеклообразном (*1*) и высокоэластическом (*4*) состояниях, от двухфазных областей – смесей гидратированного ионита соответственно в стеклообразном (*2*) и высокоэластическом (*3*, *5*) состояниях с кристаллической (*2*, *3*) и жидкой (*5*) "свободной" водой.

На основании результатов данной работы, исследований систем полимер–пластификатор [19], а также результатов проведенного С.П. Папковым и Э.З. Файнбергом [20] анализа изотерм сорбции воды целлюлозой и ее производными, считаем весьма вероятным, что любой пористый полимер, равновесно набухший в ограниченно растворимой в нем жидкости (при нерастворимости полимера в этой жидкости), представляет собой двухфазную систему, состоящую из фазы сольватированного полимера и фазы адсорбированной в его микропорах и капиллярах жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: Изд-во Иностр. лит. 1962. 460 с.
2. *Gregor H.O., Sundheim B.R., Waxman M.H.* // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 9. P. 974.
3. *Japanse S., Dolar D.* // J. Phys. Chem. (BRD). 1959. B. 21. № 5–6. S. 376.

4. *Covindan R.A.* // Indian J. Technol. 1964. V. 2. № 11. P. 361.
5. *Некряч Е.Ф., Куриленко О.Д., Думанский А.В.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 3. С. 161.
6. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 165 с.
7. *Манк В.В., Лещенко В.П., Куриленко О.Д., Зубенко Н.Ф.* // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 377.
8. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
9. *Крылов Е.А.* Термодинамика гидратации органических катинообменных полимеров и получение на их основе биологически активных композиций: Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: НГТУ, 1997. 280 с.
10. *Рабинович И.Б., Крылов Е.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 387.
11. *Рабинович И.Б., Крылов Е.А.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 924.
12. *Крылов Е.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 811.
13. *Крылов Е.А., Макаров А.В., Рабинович И.Б. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1268.
14. *Либинсон Г.С.* Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. 112 с.
15. *Каргин В.А., Бакеев Н.Ф.* // Коллоидн. журн. 1957. Т. 19. № 2. С. 133.
16. *Каргин В.А., Эфендиев А.А., Берестнева З.Я.* // Докл. АН СССР 1964. Т. 155. № 6. С. 1401.
17. *Эфендиев А.А., Шахтахтинская А.Т.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1978. Т. 20. № 2. С. 314.
18. *Русанов А.И.* // Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. С. 9.
19. *Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Tsvetkova I.Y.* et al // Acta Polim. 1983. V. 34. № 8. P. 482.
20. *Папков С.П., Файнберг Э.З.* Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. С. 96–102.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 87–90

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.543.544

ВЛИЯНИЕ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩЕГО РЕАГЕНТА "БРИДЖ-35" НА УДЕРЖИВАНИЕ СОРБАТОВ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2004 г. М. Д. Рухадзе, М. Г. Кутхашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Т. Г. Сараджишвили

Тбилисский государственный университет

E-mail: Idb@access.sanet.ge

ntsiba@gol.ge

Поступила в редакцию 20.02.2003 г.

Изучено хроматографическое поведение соединений различной природы (анионных, цвиттер-ионных и т.д.) и различного назначения (в биологическом и фармакологическом плане). В качестве мицеллообразующего реагента использовано неинное поверхностно-активное вещество полиоксиэтилен (23) додециловый эфир. С помощью элюирования неионными мицеллярными элюентами оценена гидрофобность исследуемых соединений и их способность проникновения через биомембраны.

Мицеллярная хроматография (МХ) ранее считалась более редким вариантом ВЭЖХ, но в последние годы все чаще обращаются к мицеллярным подвижным фазам [1–3]. Особенно возрос интерес к неионной МХ, так как стационарная фаза, модифицированная адсорбированными мономерами неионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) по структуре очень похожа на расположение углеводородных цепей мембраны клетки, а гидрофильно-гидрофобный характер мономеров ПАВ с достаточной точностью дублирует полярные области мембраны. Такой вариант хроматографии называют биораспределительной мицеллярной хроматографией (БМХ). С помощью БМХ можно изучать гидрофобность молекул разных соединений [4, 5]. Цель нашей работы – изучение хроматографического поведения модельных соединений, представляющих интерес в биологическом и фармакологическом аспектах, в БМХ с применением подвижных фаз, содержащих неионное ПАВ полиоксиэтилен (23) додециловый эфир (Бридж-35); на основе полученных результатов дана оценка гидрофобности выбранных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографическое исследование осуществлялось на жидкостном хроматографе Милихром-4 (Научприбор, Орел, Россия) с ультрафиолетовым детектором. Длина волны детектирования 220 нм. Металлическая хроматографическая колонка была наполнена стационарной фазой Кромасил-100 C_{18} с размером частиц 5 мкм. Подвижная фаза готовилась на основе 0.05 М раствора Na_2HPO_4, величина pH которого доводилась до значения 7 фосфорной кислотой. В отмеченный буферный раствор вводились 1.5, 3.0, 4.5 и 5.0% Бридж-35 (Fluka, BioChimica, Switzerland). Приблизительная молекулярная формула Бридж-35 $CH_3(CH_2)_{11}O–(CH_2CH_2O)_{23}H$. Скорость подачи подвижной фазы 50 мкл/мин. Мертвый объем колонки определяли по первому отклонению от базовой линии самописца после введения образца.

В качестве модельных соединений выбраны: тиамин (B_1), пиридоксин (B_6), рибофлавин (B_2), γ-аминомасляная кислота (ГАМК), 3-(3,4-дигидроксифенил)-ДЛ аланин (ДОФА), триптофан (ТФ), фенилаланин (ФА), ацетилсалициловая кислота (АСК), этосукцимид (ЭТС), сахарин (СХ), кофеин (КФ), барбитал (БР), гексамидин (ГД), фенобарбитал (ФБ), бензобамил (БМ), карбамазепин (КБЗ).

Для нахождения индекса гидрофобности пользовались формулой [6]

$$1/k = (K_{см}/k_в)[M] + 1/k_в,$$

где k – фактор удерживания образца или сорбата, [М] – концентрация мицелл, $k_в$ – фактор удерживания образца при [М] = 0. $K_{см}$ – константа связывания сорбат-мицелл.

Графики строились в координатах "обратное значение фактора удерживания – мицеллярная концентрация Бридж-35". Экстраполяцией полученной линии находили значения $k_в$ – индекса гидрофобности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматографическое поведение разных соединений в БМХ обусловлено дисперсионными силами притяжения Лондона–Ван-дер-Ваальса между неионной мицеллой и молекулами образца (сор-

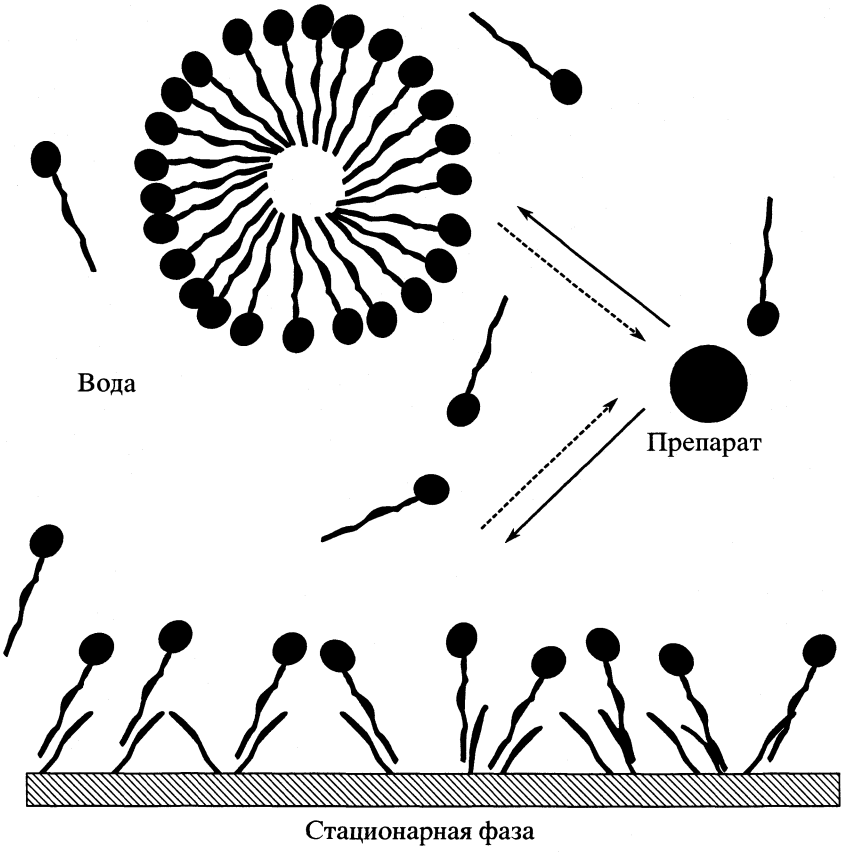


Рис. 1. Схема распределения препаратов в БМХ [4].

бата). При этом во взаимодействии неионная мицелла – образец отсутствует электростатическая составляющая. Мицеллярная подвижная фаза содержит мицеллы и жидкость (чистая вода, рис. 1). Поэтому для мицеллярной хроматографии характерен уникальный механизм разделения, так как распределение молекул образца осуществляется не только между жидкостью и стационарной фазой, но и внутри подвижной фазы между жидкостью и мицеллой (рис. 1) [4].

Выбор Бридж-35 среди неионных ПАВ для наших исследований обусловлен, в первую очередь, подобием мембраны клетки и структуры модифицированной мономерами ПАВ стационарной фазы. При этом Бридж-35 доступен, обладает высокой чистотой, дешев, нетоксичен и обладает незначительным поглощением в УФ-области и что самое главное для хроматографического процесса, из-за высокого значения температуры помутнения (~100°C), исключено его осаждение в хроматографической колонке. Из-за того, что Бридж-35 не содержит хромофорных групп, его успешно можно применять также и для градиентного элюирования.

Результаты хроматографических экспериментов представлены в таблице. Увеличение в подвижной фазе концентрации Бридж-35 уменьшает фактор удерживания (k) исследуемых соединений. Уменьшение фактора удерживания в диапазоне концентрации Бридж-35 от 1.5 до 5.0% происходит некруто, почти слабо, что можно объяснить тем, что Бридж-35, адсорбируясь на неполярной поверхности стационарной фазы в результате гидрофобного взаимодействия, продолжает покрывать стационарную фазу и выше критической концентрации мицеллообразования [7].

Следует отметить, что мономеры Бридж-35 ассоциируются в водной среде с образованием агрегатов нормальных мицелл палочкообразной формы (r = 2 нм, l = 18 нм), которые содержат приблизительно 40 мономеров.

На рис. 2, 3 приведены хроматограммы разделения исследуемых соединений, полученные с использованием подвижной фазы, модифицированной Бридж-35. Как показывают хроматограммы, удовлетворительно разделяются соединения цвиттер-ионной (ФА, ТФ), слабо-основной (КФ), анионной (БР, ГД, ФБ) и нейтральной природы (КБЗ), т.е. добавки Бридж-35 в подвижную фазу успешно дублируют гидро-органические подвижные фазы в обращенно-фазной ВЭЖХ.

Полученные результаты интересны не только в хроматографическом плане. Данные, представ-

ленные в таблице, позволяют оценить гидрофобность исследуемых соединений.

Гидрофобность молекул лекарственных средств является важнейшим фактором в процессе их действия в организме. Например, гидрофобность регулирует абсорбцию препаратов, распределение препаратов в жидкой среде организма, в липидной фазе, в протеинах тканей, при распределении лекарств кровь–мозг, при взаимодействии препарат–рецептор. Распределение препаратов в двойной липидный бислой и в биомембраны является основанием абсорбции препаратов и их метаболитов, пассивного транспорта через мембрану и биоаккумуляции. Гидрофобность является одним из основных факторов, влияющих на абсорбцию препаратов из желудочно-кишечного тракта при оральном введении препаратов.

Для оценки гидрофобности молекул, прибегают к определению коэффициента распределения соединения в двухфазной системе октанол–вода ($\lg P_{ов}$). Однако определение $P_{ов}$ является трудоемкой и продолжительной процедурой. Поэтому хроматографический метод является наилучшей альтернативой, а по точности, простоте выполнения и экспрессности во многом превосходит определения $P_{ов}$ в двухфазной октанол–вода системе. Много усилий было предпринято для корреляции величины $\lg P_{ов}$ и фактора удерживания в обращенно-фазной ВЭЖХ. Для элюирования большинства соединений необходимо добавление органического модификатора в водную подвижную фазу, доля органического модификатора растет с возрастанием гидрофобности соединения. Следовательно, высокие концентрации органических модификаторов ослабляют гидрофобный эффект и приводят к определенным неточностям в оценке гидрофобности. Здесь же следует отметить, что при применении гидро-органических подвижных фаз, изменение количества органического модификатора заметно влияет на конформацию алкильной цепи стационарной фазы. Поэтому МХ является приемлемым методом для определения гидрофобности, так как в присутствии мицеллярных подвижных фаз поверхность хроматографической стационарной фазы почти полностью повторяет окружение чисто водной подвижной фазы [8–10]. Поэтому индексы гидрофобности, т.е. значения $k_в$ (таблица), определенные с применением Бридж-35 можно считать достоверными.

Зависимость факторов хроматографического удерживания модельных соединений от концентрации неионного ПАВ Бридж-35 (%)

Соединения	$k_в$	k			
	0%	1.5%	3.0%	4.5%	5.0%
B_1	4.00	3.57	2.77	2.33	2.22
B_6	3.85	3.45	2.50	2.00	2.00
B_2	4.35	4.00	3.45	2.77	2.70
ГАМК	3.57	3.03	2.22	1.66	1.59
ДОФА	3.57	3.45	3.03	2.86	2.70
ТФ	6.25	5.00	3.23	2.08	1.89
ФА	3.70	3.23	2.22	1.69	1.54
АСК	5.55	5.00	3.85	3.23	2.94
ЭТС	5.88	5.26	4.00	2.86	2.63
СХ	5.00	4.16	3.23	2.04	1.89
КФ	7.14	6.25	4.00	3.33	3.13
БР	9.09	8.33	6.66	5.88	4.76
ГД	16.66	14.29	9.09	6.66	6.25
ФБ	33.33	25.00	12.50	9.09	7.69
БМ	33.33	25.00	14.29	10.00	8.33
КБЗ	100.00	50.00	25.00	12.50	11.11

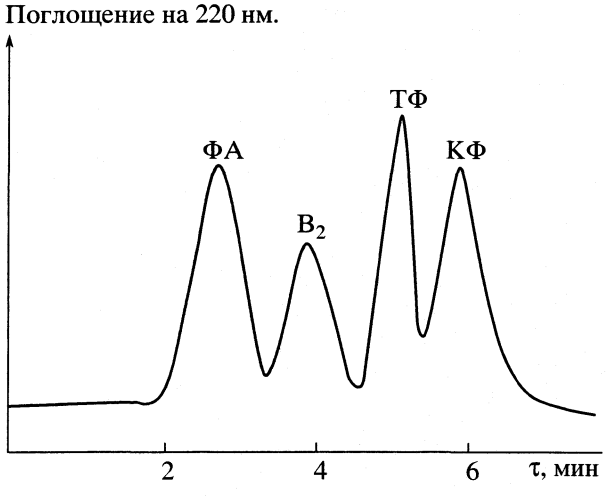


Рис. 2. Хроматограмма разделения ФА, B_2, ТФ и КФ в БМХ. Подвижная фаза 1.5% Бридж-35 в 0.05 М NaH_2PO_4 (pH 7), τ – время удерживания.

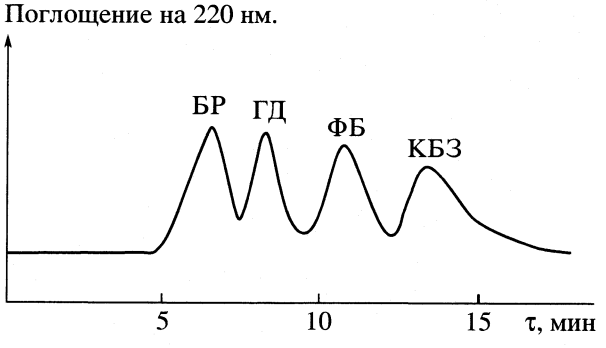


Рис. 3. Хроматограмма разделения БР, ГД, ФБ и КБЗ элюированием подвижной фазой состава 5.0% Бридж-35 в 0.05 М NaH_2PO_4 (pH 7).

Известно, что проникновение молекул через биомембраны возрастает с увеличением значения коэффициента распределения (коэффициент распределения находится в хорошей корреляции с индексом гидрофобности, определенным методом БМХ). При этом, молекулы с близкими значениями коэффициента распределения, проникают через мембраны тем хуже, чем выше их молярная масса [11]. По нашим значениям $k_в$ можно выделить три группы. Первая группа охватывает более гидрофильные соединения ГАМК, ДОФА, ФА, B_6, B_1, B_2, которые хуже остальных двух групп будут проникать через биологические мембраны. В этой группе соединения по уменьшению проникновения через мембраны из-за повышения молярной массы располагаются следующим образом: ГАМК $\longrightarrow$ ФА $\longrightarrow$ ДОФА $\longrightarrow$ B_6 $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ B_1 $\longrightarrow$ B_2.

Вторая группа содержит соединения промежуточной гидрофильности СХ, АСК, ЭТС, ТФ и КФ, которые лучше первой и хуже третьей группы будут проникать в биомембраны. В пределах второй группы по проникновению через мембраны исследуемые соединения подчиняются следующему порядку: ЭТС $\longrightarrow$ АСК $\longrightarrow$ СХ $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ КФ $\longrightarrow$ ТФ.

Что касается третьей группы, она содержит гидрофобные соединения со значениями $k_в$ – 9.09 и выше: БР, ГД, ФБ, БМ и КБЗ. Поскольку величины $k_в$ этих соединений резко отличаются друг от друга, их проникновение через мембраны возрастает с увеличением значений $k_в$, тем более что разница в их молярных массах несоизмерима с разницей в индексах гидрофобности соединения этой группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armstrong D.W.* // Separation and Purification Methods. 1985. V. 14. № 2. P. 213.
2. *Khaledi M.G.* // BioChromatography. 1988. V. 3. № 1. P. 20.
3. *Marina M.L., Garcia M.A.* // J. of Liquid Chromatography. 1994. V. 17. № 5. P. 957.
4. *Molero-Mofort M., Escuder-Gilabert L., Villanueva-Camañas R.M. et al.* // J. Chromatography B. 2001. V. 753. P. 225.
5. *Martinez-Pla J.J., Sagrado S., Villanueva-Camañas R.M., Medina-Hernandez M.J.* // Ibid. 2001. V. 757. P. 89.
6. *Рухадзе М.Д., Себискверадзе М.В., Окуджава В.М., Цагарели С.К.* // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 6. С. 595.
7. *Borgerding M.F., Hinze W.L., Stafford L.D. et al.* // Analytical Chemistry. 1989. V. 61. № 13. P. 1353.
8. *Kaliszan R.* // J. Chromatography B. 1988. V. 717. P. 125.
9. *Escuder-Gilabert L., Sanchis-Mallols J.M., Sagrado S., Medina-Hernandez M.J.* // J. Chromatography A. 1998. V. 823. P. 549.
10. *Cuenca-Benito M., Sagrado S., Villanueva-Camañas R.M., Medina-Hernandez M.J.* // Ibid. 1998. V. 814. P. 121.
11. Cell Membranes // Medical Cell Biology / Ed. by R. Steven Goodman. Philadelphia: JB Lippincott Co., 1994. P. 25.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 91–95

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОТИСТЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

© 2004 г. Н. В. Соловова, С. В. Курбатова, З. П. Белоусова

Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Изучено хроматографическое поведение некоторых производных азолов в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Получены значения характеристик удерживания исследованных соединений (фактора удерживания, относительного удерживания, разности дифференциальных мольных энергий Гиббса) для обращеннофазного варианта ВЭЖХ. Показана взаимосвязь между структурой исследованных соединений и их хроматографическим удерживанием.

Большое внимание исследователей к химии пятичленных гетероциклов и их производных в течение десятилетий определяется, главным образом, высокой физиологической активностью многих соединений этого ряда, а также возможностью их использования в качестве моделей для решения ряда задач теоретической органической химии [1, 2]. Диазолы, триазолы и их производные различного строения представляют собой весьма важный класс органических соединений, характеризующихся широким спектром биологической активности. На их основе создано большое количество лекарственных препаратов, обладающих адреноблокирующим, противомикробным и другими видами фармакологического действия. Кроме того, кольцо имидазола, как известно, входит в состав многих важных природных соединений (гистамин, гистидин, аллантоин и пр.). Весьма интересными объектами с этой точки зрения являются также имидазолиды сульфокислот, многие из которых обладают противовирусной, противотуберкулезной, противогрибковой и другими видами активности [3]. Данные соединения могут быть использованы в качестве моделей при решении проблемы установления количественных соотношений "структура–свойство" и "структура–активность" [4].

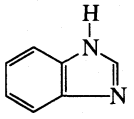
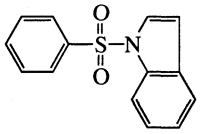
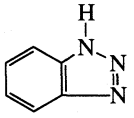
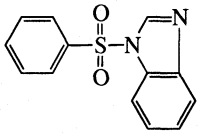
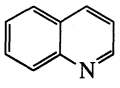
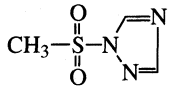
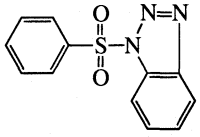
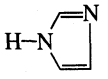
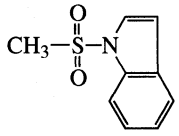
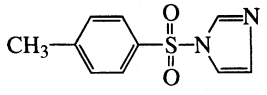
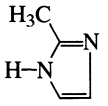
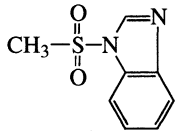
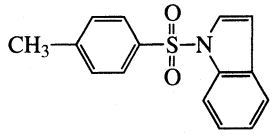
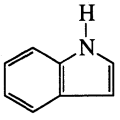
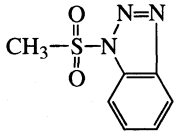
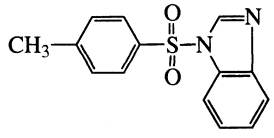
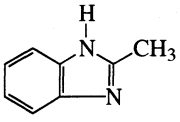
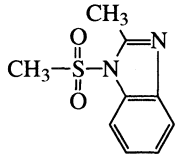
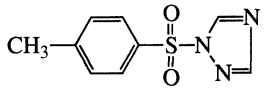
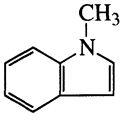
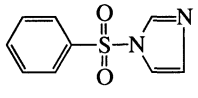
Весьма перспективным методом установления таких соотношений является хроматография, поскольку определяемые экспериментально хроматографические характеристики коррелируют практически со всеми параметрами, рассматриваемыми в различных подходах и методах. Использование различных вариантов хроматографии, различных подвижных и неподвижных фаз (особенно в жидкостной хроматографии) позволяет выявлять типы межмолекулярных взаимодействий, определяемые различиями в структуре соединений, моделировать биохроматографические процессы, происходящие при введении физиологически активных веществ в живой организм. Поэтому, на наш взгляд, одним из оптимальных путей решения широко обсуждаемой в настоящее время проблемы "количественные соотношения структура–свойство" или "...структура–активность" (QSPR–QSAR) может стать установление количественных соотношений "структура–удерживание" (QSRR). Цель настоящей работы – исследование взаимосвязи между структурой азолов и азолидов сульфокислот и их хроматографическим удерживанием в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали жидкостный хроматограф SpectraSYSTEM фирмы Thermo Separation с быстросканирующим УФ-спектрофотометрическим детектором UV3000, хроматографическую колонку длиной 250 мм, диаметром 4 мм, сорбент – Диасфер-110 C_{18}, размер частиц – 6 мкм. Детектирование осуществляли при длинах волн УФ-детектора равных 210, 254 и 280 нм. Элюирование проводили в линейном градиентном режиме от 5 до 95% ацетонитрила в 0.1% ТФУК (трифторуксусная кислота) при расходе элюента 1 мл/мин, температуре колонки 20°С и изократическом режиме с использованием в качестве элюента смеси ацетонитрил–вода (7 : 3). Пробы исследованных соединений готовили растворением кристаллических образцов в соответствующих растворителях. Структурные формулы исследованных соединений представлены в табл. 1.

Удерживание изученных веществ характеризуется величиной фактора удерживания (k'), рассчитанного по методике [5] (несорбирующееся вещество – нитрит натрия), а также относительным удерживанием ($\alpha_{R/st}$, стандарт – бензол). Для оценки влияния изменения структуры на удерживание

Таблица 1. Структурные формулы исследованных соединений

№	Соединение	Структурная формула	№	Соединение	Структурная формула	№	Соединение	Структурная формула
1	Бензол		9	Бензимидазол		17	Индолид бензолсульфокислоты	
2	Пиридин		10	Бензтриазол		18	Бензимидазолид бензолсульфокислоты	
3	Хинолин		11	1,2,4-Триазолид метансульфокислоты		19	Бензотриазолид бензолсульфокислоты	
4	Имидазол		12	Индолид метансульфокислоты		20	Имидазолид пара-толуолсульфокислоты	
5	2-Метилимидазол		13	Бензтриазолид метансульфокислоты		21	Индолид пара-толуолсульфокислоты	
6	Индол		14	Бензтриазолид метансульфокислоты		22	Бензимидазолид паратолуолсульфокислоты	
7	2-Метилбензимидазол		15	2-Метилбензимидазолид метансульфокислоты		23	1,2,4-Триазолид пара-толуолсульфокислоты	
8	N-Метилиндол		16	Имидазолид бензолсульфокислоты				

рассчитаны значения $\delta(\Delta G)$ в соответствии с уравнением

$$\delta(\Delta G)_{1,2} = -RT\ln(k_i/k_{st}) = -RT\ln\alpha,$$

где k_i и k_{st} – факторы удерживания исследуемого сорбата и стандарта соответственно. Полученные величины представлены в табл. 2.

Значения мольного объема, дипольного момента, поляризуемости, энергии гидратации и коэффициента распределения в системе *н*-октанол–вода рассчитаны полуэмпирическим методом PM 3 с полной оптимизацией геометрии молекул с использованием программы Hyper Chem (табл. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что хроматографическое удерживание пропорционально константе распределения сорбата между двумя фазами. При этом понятно, что если хроматографирование осуществляется при постоянном составе подвижной и неподвижной фаз, то величина удерживания будет определяться особенностями структуры молекул сорба-

Таблица 2. Характеристики удерживания исследованных соединений в условиях ОФ ВЭЖХ

№	Соединение	k'	k' [9]	α	$\delta(\Delta G)$, кДж/моль
1	Бензол	4.92	–	1.00	–2.43
2	Пиридин	0.08	–	0.02	10.05
3	Хинолин	0.13	–	0.03	8.89
4	Имидазол	0.03	0.58	0.01	12.44
5	2-Метилимидазол	0.43	–	0.09	5.92
6	Индол	3.27	–	0.66	1.00
7	2-Метилбензимидазол	0.06	–	0.01	10.76
8	Метилиндол	6.54	–	1.33	–0.68
9	Бензимидазол	0.26	–	0.05	7.18
10	Бензтриазол	0.43	–	0.09	5.92
11	1,2,4-Триазолид метансульфокислоты	0.46	0.33	0.09	5.77
12	Индолид метансульфокислоты	4.04	–	0.82	0.46
13	Бензимидазолид метансульфокислоты	1.18	0.62	0.24	3.48
14	Бензтриазолид метансульфокислоты	0.43	0.47	0.09	5.94
15	2-Метилбензимидазолид метансульфокислоты	1.17	0.62	0.24	3.51
16	Имидазолид бензолсульфокислоты	1.06	0.64	0.21	3.75
17	Индолид бензолсульфокислоты	13.61	–	2.76	–2.48
18	Бензимидазолид бензолсульфокислоты	6.49	0.63	1.32	–0.66
19	Бензотриазолид бензолсульфокислоты	7.39	0.56	1.50	–1.00
20	Имидазолид п-толуолсульфокислоты	0.87	–	0.18	4.21
21	Индолид п-толуолсульфокислоты	4.28	–	0.87	0.34
22	Бензимидазолид п-толуолсульфокислоты	3.91	0.65	0.79	0.56
23	1,2,4-Триазолид п-толуолсульфокислоты	1.36	0.53	0.28	3.12

та. Поэтому при реализации подхода QSRR для характеристики структуры молекул используют геометрические, топологические, электронные и др. молекулярные дескрипторы, наилучшим образом описывающие особенности структуры соединения и, следовательно, хроматографическое удерживание. Влияние строения сорбата на его хроматографическое поведение может быть проанализировано на основе аддитивных схем, базирующихся на предположении о постоянстве вклада структурных фрагментов и величину фактора удерживания. Однако при наличии сильных внутримолекулярных взаимодействий количественная оценка вклада группы (заместителя) в удерживание не всегда возможна. В то же время правильное формирование выборки анализируемых соединений позволяет однозначно соотносить изменения в свойстве вещества с изменениями в его структуре.

Основным структурным фрагментом исследованных нами соединений являются имидазол, бензимидазол, 1,2,3- или 1,2,4-триазол, относящиеся к ароматическим π-дефицитным гетероциклическим соединениям. Об ароматичности этих соединений можно судить по виду их спектров ПМР, где все сигналы протонов расположены в области слабых полей [2]. Полагают, что именно развитая π-электронная структура является причиной высокой биологической активности многих гетероциклических молекул, поэтому изучение особенностей электронного строения может дать информацию о взаимосвязи между структурой и биологической активностью исследованных соединений. Молекула триазола, так же, как имидазола, представляет собой планарную 6π-электронную ароматическую систему с некоторыми искажениями за счет наличия аннулярных атомов азота [2].

Известно, что введение в молекулу пиррола одного или более "пиридиновых" атомов азота значительно изменяет свойства соединения. Если "пирольный" атом азота в молекуле не замещен, то такие соединения существуют в кристаллическом виде с довольно высокими температурами кипения и плавления. Эти вещества, как правило, хорошо растворимы в полярных, но плохо в неполярных растворителях. Растворимость в воде обусловлена способностью к образованию водородной связи, наиболее выраженной у имидазола. Замещение атома азота в положении 1 приводит к снижению

Таблица 3. Электронные и структурные параметры исследованных соединений

Соединение	V, Å	lg$P$	M_R, Å^3	α, Å^3	μ, D
1	331.3	2.05	26.06	10.43	0
2	316.6	0.73	23.90	9.73	1.973
3	443.6	2.14	39.98	16.99	1.879
4	269.6	–0.04	19.95	7.60	3.599
5	325.8	–0.77	24.08	9.43	1.369
6	414.7	0.23	42.22	14.49	1.884
7	458.4	–0.51	44.83	15.62	1.363
8	466.3	0.01	47.15	16.32	1.014
9	400.7	–0.71	40.76	13.78	3.139
10	388.0	0.33	42.34	13.07	3.655
11	428.0	–0.53	31.94	9.86	2.950
12	567.6	–0.33	55.46	17.46	3.729
13	553.9	–1.27	54.00	16.75	3.364
14	546.1	–0.09	55.88	16.04	3.595
15	580.6	–0.97	58.56	18.59	3.476
16	592.7	–0.11	57.78	18.40	6.103
17	691.5	1.35	75.24	25.29	4.201
18	709.9	0.41	73.78	24.58	4.760
19	670.1	1.59	75.66	23.87	7.501
20	634.2	1.55	58.01	20.23	6.892
21	743.6	1.82	80.28	27.12	4.650
22	730.3	0.88	78.82	26.41	6.648
23	632.1	1.62	56.76	19.52	5.028

Обозначения: V – объем молекулы, P – коэффициент распределения в системе *н*-октанол–вода, M_R – молярная рефракция, α – поляризуемость, μ – дипольный момент.

температур плавления и кипения и изменению (как правило, обращению) характеристик растворимости. Имидазол, кроме того, способен к образованию ассоциатов в парах за счет возникновения водородных связей. В полярных растворителях и диоксане ассоциаты разрушаются, так же как и при замещении "пиррольного" атома водорода алкильной или арильной группой [1, 2].

Как известно, увеличение числа атомов азота в гетероцикле при переходе от имидазола к триазолу и тетразолу приводит к существенному перераспределению электронной плотности в гетероцикле. Так, имидазол довольно сильное основание (pK_b = 1.1 × 10^{-7}) и в то же время обладает кислотными свойствами за счет связи –N–H; 1,3,4-триазол основные свойства проявляет в значительно меньшей степени (pK_b = 2 × 10^{-12}) [1, 2].

Обладающие основными свойствами N-гетероциклы характеризуются высокой адсорбционной способностью по отношению к сорбентам, содержащим электронодонорные группы [6]. Во многих случаях сильное сродство к таким адсорбентам, обусловленное наличием свободной электронной пары у атомов азота, затрудняет разделение этих веществ вследствие медленной десорбции. В случае ОФ варианта ВЭЖХ энергия взаимодействия молекул сорбата с неполярной гидрофобной поверхностью неподвижной фазы определяется, главным образом, дисперсионными силами и связана вследствие этого с такими физико-химическими и структурными характеристиками, как поляризуемость, объем, молярная рефракция и гидрофобность. Наличие полярных групп в молекуле сорбата приводит к усилению специфических межмолекулярных взаимодействий с элюентом и, таким образом, к уменьшению удерживания. Поэтому при исследовании закономерностей удерживания производных гетероциклов в условиях ОФ ВЭЖХ важным является выявление таких специфических межмолекулярных взаимодействий с подвижной фазой.

Известно, что имидазол и его производные помимо способности к образованию водородной связи обладают большими дипольными моментами (табл. 3), что приводит к усилению ориентационной составляющей в общую энергию взаимодействия этих соединений с соответствующим элюентом в случае ОФ-варианта. В качестве модификатора подвижной фазы в работе использован ацетонитрил, имеющий высокое сродство к исследуемым соединениям. Атомы азота, входящие в состав азольного ядра, способны к донорно-акцепторному взаимодействию с углеродом нитрильной группы, имеющим частичный положительный заряд вследствие резонанса [2]. Таким образом, удерживание рассмотренных соединений определяется конкуренцией между дисперсионным взаимодействием сорбатов с неподвижной фазой и донорно-акцепторным взаимодействием с ацетонитрилом.

Как следует из табл. 2, переход от бензола (k' = = 4.92) к индолу (k' = 3.27) лишь несколько уменьшает удерживание, по-видимому, за счет появления "пиррольного" атома азота. Введение второго и третьего атома азота в молекулы бензимидазола и бензтриазола резко снижает значения фактора удерживания (до 0.26 и 0.43 соответственно).

В N-гетероциклических системах вклад атомов азота в энергию адсорбции изменяется также в зависимости от типа заместителя, особенно если он находится в α-положении к атому азота. Наличие заместителей в непосредственной близости к атому азота приводит к понижению энергии адсорбции, что связано, очевидно, со стерическими препятствиями. В основном это касается алкильных заместителей, которые, находясь в α-положении к основному атому азота, препятствуют образованию водородной связи, причем влияние на удерживание в значительной степени зависит

от объема заместителей [7, 8]. В соответствии с этими закономерностями, как следует из полученных нами данных, при переходе от бензимидазола к 2-метилбензимидазолу фактор удерживания уменьшается от 0.26 до 0.06. Возрастание удерживания при переходе от имидазола к 2-метилимидазолу, очевидно, является результатом значительной разницы в их полярности и объеме. Меньший объем молекулы имидазола (270 Å^3) и больший дипольный момент (3.6 D) по сравнению с 2-метилимидазолом (V = 326 Å^3, μ = 1.4) приводят к усилению взаимодействия имидазола с модификатором и, как следствие, уменьшению его фактора удерживания (табл. 3). Введение метильного радикала непосредственно к атому азота в молекуле N-метилиндола резко увеличивает значение фактора удерживания по сравнению с индолом (6.54 и 3.27 единиц фактора удерживания соответственно) в связи с блокированием свободной электронной пары "пиррольного" атома азота и, таким образом, ослаблением взаимодействия с ацетонитрилом.

Как и в случае газо-жидкостного варианта хроматографии [8], вклад в удерживание метильной группы, находящейся в α-положении к гетероатому, оказывается незначительным и составляет 0.20 единиц фактора удерживания для 2-метилимидазола, 2-метилбензимидазола и лишь 0.06 единиц для 2-метилбензимидазолида метансульфокислоты. В последнем случае, по-видимому, сказывается влияние стерического фактора.

В табл. 2 представлены также данные авторов [9], полученные при использовании в качестве элюента абсолютизированного этанола. Из сравнения полученных нами и литературных данных следует, что, по-видимому, способные к образованию водородных связей с этанолом имидазолиды сульфокислот практически не удерживаются неполярным сорбентом в условиях ВЭЖХ. Другими словами, в случае азолидов сульфокислот образование водородных связей с соответствующим элюентом играет определяющую роль в их хроматографическом поведении в условиях ОФ ВЭЖХ. Использование ацетонитрила в качестве модификатора приводит к ослаблению водородных связей и увеличению удерживания октадецильными группами. Кроме того, элюирующая сила (ε^0) этанола для ОФ-варианта оказывается выше (3.9), чем для использованного нами двухкомпонентного элюента ацетонитрил–вода (ε^0 = 2.2) [5]. Поскольку элюирующая сила, как известно, характеризует энергию взаимодействия молекул подвижной фазы с поверхностью адсорбента, незначительные факторы удерживания исследованных сорбатов при использовании чистого этанола в качестве элюента вполне закономерны.

Как следует из данных, представленных в табл. 2 и 3, наблюдается симбатность в изменении величины удерживания исследованных веществ в условиях ОФ ВЭЖХ и их поляризуемостью, липофильностью и объемом молекулы. При переходе от бензтриазола к бензтриазолиду метансульфокислоты, а затем бензолсульфокислоты удерживание сначала несколько уменьшается, а затем резко возрастает, что, по-видимому, связано с появлением полярной сульфогруппы, уменьшающей взаимодействие с обращенной фазой и соответственно снижающей липофильность соединения. Появление еще одного фенильного радикала, естественно, приводит к увеличению объема молекулы, возрастанию липофильности и резкому росту удерживания неполярной фазой.

Окончательные выводы о влиянии природы сорбента и элюента на поведение производных пятичленных гетероциклов в условиях ВЭЖХ можно будет сделать при использовании нормальнофазного варианта ЖХ и элюентов разной полярности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП "Интеграция" (код темы ИО 588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Наметкин С.С.* Гетероциклические соединения. М.: Наука, 1981. С. 259.
2. Органическая химия / Под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1985. 750 с.
3. *Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К.* Справочник биохимика. М.: Мир, 1991. 342 с.
4. *Ханч К.* // Хим.-фарм. журн. 1980. № 10. С. 15.
5. Жидкостная колоночная хроматография / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. 554 с.
6. *Григорьева О.Б., Курбатова С.В., Земцова М.Н., Ларионов О.Г.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 927.
7. *Григорьева Д.Н., Васильев А.В., Головня Р.В.* // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 2. С. 283.
8. *Головня Р.В., Журавлева И.Л., Салькова М.А.* // Там же. 1992. Т. 47. № 7. С. 1269.
9. *Полякова Ю.Л., Буланова А.В., Егорова К.В. и др.* // Известия РАН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1401.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 96–100

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ ЦИНХОНИНОВЫХ КИСЛОТ НА ИХ УДЕРЖИВАНИЕ В УСЛОВИЯХ НОРМАЛЬНО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

© 2004 г. А. В. Воронков*, Е. Н. Семенистая*, С. В. Курбатова*, О. Г. Ларионов, М. Н. Земцова*****

**Самарский государственный университет*

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

****Самарский государственный технический университет*

E-mail:curbatsv@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 04.04.2003 г.

Получены данные о хроматографическом удерживании амидов и гидразидов замещенных цинхониновых кислот в нормально-фазовом варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии. Проанализировано влияние различных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в хинолиновом кольце на хроматографическое поведение производных цинхониновых кислот в условиях ВЭЖХ. Рассчитаны некоторые физико-химические и структурные параметры сорбатов.

Проблема установления взаимосвязи между структурой соединений и проявляемыми ими химическими и физико-химическими свойствами является одной из наиболее актуальных в теоретической химии. Большое внимание уделяется разработке предсказательных моделей, на основании которых возможен прогноз физико-химических свойств и, в частности, хроматографического удерживания органических соединений различной химической природы [1, 2]. Особую актуальность проблема "структура – свойство" приобретает при изучении веществ с потенциальной биологической активностью в связи с возможностью целенаправленного синтеза новых лекарственных препаратов с заданными свойствами. Интересными объектами с этой точки зрения являются амиды и гидразиды замещенных цинхониновых кислот (производные 4-карбоксихинолина) – малоизученные органические вещества, многие из которых синтезированы сравнительно недавно. Однако они уже привлекли внимание исследователей как потенциальные лекарственные препараты с анестезирующим, противовоспалительным, анальгетическим и противоопухолевым действием [3, 4]. В литературе описаны свойства галоидных, алкильных, тиенильных и некоторых других производных цинхониновых кислот [5, 6]. Известно также, что многие широко распространенные антибактериальные препараты (фурацилин, фуразолидон, фтивазид и др.) содержат гидразидные группы, фармакологическим действием обладают замещенные амиды и гидразиды дикарбоновых кислот [7]. Таким образом, безусловный интерес представляет исследование соединений, в состав которых входит несколько фармакофоров, таких как хинолиновое кольцо, амидная или гидразидная группа.

Моделирование биохроматографических процессов, протекающих при введении лекарственных препаратов в живой организм, вполне эффективно осуществляется с помощью метода жидкостной хроматографии. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование влияния структуры амидов и гидразидов замещенных 4-хинолинкарбоновых кислот на их хроматографическое поведение в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

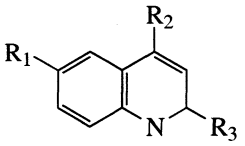
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе Милихром А-02 с УФ-спектрофотометрическим детектором при длине волны $\lambda = 270$ нм. Для хроматографического разделения использовали стальные насадочные колонки длиной 8 см, внутренним диаметром 2 мм, сорбент – Силасорб-600, размер частиц сорбента – 7 мкм. В качестве подвижной фазы использовали смесь метиленхлорид–этанол (9 : 1). Элюирование проводили в изократическом режиме, скорость потока элюента 100 мл/мин. Пробу сорбата готовили растворением кристаллических веществ в этаноле. Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле [8]

$$k = (t_r - t_m)/t_m ,$$

где t_r – время удерживания исследуемого вещества, t_m – время удерживания несорбирующегося

Таблица 1. Фактор удерживания (k) некоторых замещенных амидов и гидразидов цинхониновых кислот



в условиях НФ ВЭЖХ

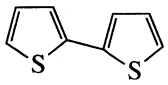
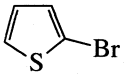
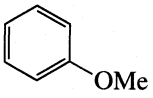
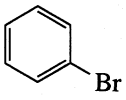
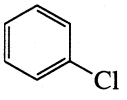
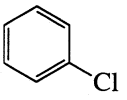
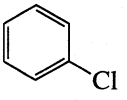
№	R_1	R_2	R_3	Название	k
1	Br	$CONHNH_2$	OH	2-Гидрокси-4-гидразидо-6-бромхинолин	0.383
2	Br	$CONH_2$		6-Бром-4-амидо-2-(2'-тиенил)хинолин	0.174
3	Br	$CONHNH_2$		6-Бром-4-гидразидо-2-(2',2'-дитиенил)хинолин	0.485
4	H_3C	$CONHNH_2$		6-Метил-4-гидразидо-2-(2'-тиенил)хинолин	0.825
5	H	$CONHNH_2$		4-Гидразидо-2-(5'-бром-2'-тиенил)хинолин	0.956
6	H	$CONHNH_2$		4-Гидразидо-2-фенилхинолин	1.175
7	H_3C	$CONHNH_2$		6-Метил-4-гидразидо-2-фенилхинолин	2.466
8	H	$CONHNH_2$		4-Гидразидо-2-*n*-метоксифенилхинолин	3.898
9	Br	$CONHNH_2$		6-Бром-4-гидразидо-2-*n*-бромфенилхинолин	0.563
10	Br	$CONHNH_2$		6-Бром-4-гидразидо-2-*n*-хлорфенилхинолин	0.204
11	H	$CONH_2$		4-Амидо-2-*n*-хлорфенилхинолин	0.388
12	Br	$CONH_2$		6-Бром-4-амидо-2-*n*-хлорфенилхинолин	0.262
13	H_3C	$CONH_2$		6-Метил-4-амидо-2-фенилхинолин	1.029
14	Br	$CONH_2$		6-Бром-4-амидо-2-фенилхинолин	0.349

Таблица 2. Некоторые физико-химические и структурные параметры сорбатов, рассчитанные квантовохимическим методом

Вещество	$-E_h$, ккал/моль	V, Å^3	lg$P$	α, Å^3	μ, D
1	18.36	654.47	2.16	24.88	2.746
2	8.29	781.34	3.14	32.80	3.415
3	14.14	1006.06	3.86	44.07	3.116
4	12.10	810.05	2.80	33.36	2.775
5	14.97	827.54	2.77	34.15	1.380
6	12.78	782.80	3.04	31.28	2.506
7	11.54	833.25	3.51	33.11	2.592
8	14.42	857.01	2.79	33.75	2.988
9	11.92	905.19	4.62	36.53	2.475
10	11.94	885.21	4.35	35.83	2.604
11	8.00	774.82	3.57	31.85	1.668
12	7.68	836.58	4.36	34.48	2.928
13	7.28	785.60	3.52	31.76	2.157
14	7.93	800.16	3.84	32.55	1.857

компонента (нитрат калия). Полученные величины удерживания приведены в табл. 1.

Значения энергии гидратации (E_h), мольного объема (V), коэффициента распределения в системе *н*-октанол–вода (lg$P$), поляризуемости (α) и дипольного момента (μ) рассчитаны полуэмпирическим методом PM-3 с полной оптимизацией геометрии молекул с использованием программы HyperChem 7.0 (табл. 2) [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматографическое удерживание в жидкостной хроматографии обусловлено совокупностью различных межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат–сорбент–элюент, которые, в свою очередь, определяются характером распределения электронной плотности в молекулах – участниках процесса. При хроматографировании амидов и гидразидов замещенных цинхониновых кислот на Силасорбе в условиях ВЭЖХ наблюдаются следующие закономерности.

Известно, что удерживание полярных сорбатов на полярном сорбенте из слабополярного элюента определяется их специфическим межмолекулярным взаимодействием с адсорбентом. Селективные адсорбционные свойства Силасорба как сорбента на основе силикагеля обусловлены наличием на его поверхности силанольных и силоксановых групп, обладающих протонодонорными и протоноакцепторными свойствами соответственно, поэтому исследованные сорбаты должны удерживаться преимущественно за счет образования водородных связей [8].

При использовании неполярного элюента (гексана) оказалось, что амиды и гидразиды либо необратимо сорбируются на поверхности силикагеля, либо имеют слишком большие времена удерживания, осложняющие их анализ в выбранных условиях. Поэтому в качестве подвижной фазы использовали смесь метиленхлорид–этанол со значением элюирующей силы ε° = 3.22. Наличие молекул этанола в элюенте приводит к уменьшению удерживания в рассматриваемой системе в результате конкурирующей адсорбции молекул сорбата и подвижной фазы и взаимодействия сорбата с элюентом.

Основной вклад в межмолекулярные взаимодействия производных цинхониновых кислот вносит хинолиновый фрагмент с неподеленной электронной парой атома азота, приводящей к появлению значительного дипольного момента, поэтому удерживание исследованных сорбатов должно определяться, в первую очередь, величиной основности атома азота хинолинового ядра. От основности этого атома азота будет зависеть и возможность

взаимодействия молекул сорбата с молекулами элюента. Амидная и гидразидная группы, также содержащие атомы азота, способные к взаимодействию с сорбентом, в свою очередь будут вносить вклад в удерживание исследованных сорбатов.

Для амидной группы характерно существенное взаимодействие между неподеленной электронной парой атома азота и π-электронной системой двойной связи C=O. Атомы амидной группировки –C(CO)N– находятся в одной плоскости, образуя сопряженную систему связей и влияя таким образом на характер распределения электронной плотности в связях C–N и C=O. В результате этого способность атома азота NH_2-группы к специфическим взаимодействиям уменьшается [10]. С другой стороны, по сравнению с молекулами, содержащими карбоксильную группу, основность атома азота гетероцикла увеличивается за счет меньшего электроноакцепторного действия амидной группы [11, 12].

В гидразидах присутствует NH_2-группа, не сопряженная с карбонилом [13]. Поэтому атом азота гидразидной группы, имея свободную электронную пару, может вступать в донорно-акцепторные взаимодействия с неподвижной фазой, увеличивая основные свойства и, как следствие, адсорбционную активность вещества. Таким образом, гидразиды в условиях нормально-фазового (НФ) варианта хроматографирования должны удерживаться сильнее, чем амиды. Отмеченные закономерности подтверждает сравнение факторов удерживания 6-метил-4-амидо-2-фенилхинолина и 6-метил-4-гидразидо-2-фенилхинолина. Фактор удерживания последнего (2.47) более чем в 2 раза превышает фактор удерживания первого (1.03). Кроме того, можно предположить, что в данном случае лучшему взаимодействию гидразида с силанольными группами сорбента способствует большее значение его дипольного момента.

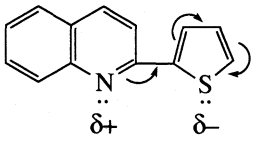
Вклад атома азота в гетероцикле как в энергию адсорбции, так и в энергию взаимодействия с элюентом меняется в зависимости от наличия и природы заместителей в хинолиновом кольце, влияние которых может осуществляться посредством электронных и стерических факторов. Известно, что наибольшее влияние на адсорбционную активность производных цинхониновых кислот оказывают заместители в положениях 2 и 4 хинолинового ядра, для которых максимально сопряжение с атомом азота. Электроноакцепторные заместители при этом приводят к понижению электронной плотности на атоме азота и снижению энергии адсорбции; наличие электронодорных групп повышает величину основности атома азота [6].

Как следует из данных, представленных в табл. 1, максимальный фактор удерживания имеет 4-гидразидо-2-*n*-метоксифенилхинолин (k = 3.898), что, по-видимому, является результатом особенностей электронных эффектов метоксигруппы. Атом кислорода в ней имеет неподеленную электронную пару, поэтому *n*-метоксифенильный заместитель, находясь во втором положении, не только хорошо стабилизирует положительный заряд и увеличивает основность атома азота хинолинового ядра, но и способен образовывать водородные связи с гидроксильными группами на поверхности силикагеля. Таким образом, удерживание данной молекулы обусловлено, по-видимому, как специфическими взаимодействиями атомов азота хинолинового кольца и гидразидной группы, так и *n*-метоксифенильной группы с неподвижной фазой.

Следует отметить, что при изучении закономерностей хроматографического удерживания таких сложных полифункциональных соединениий, как амиды и гидразиды замещенных цинхониновых кислот, необходимо учитывать влияние заместителей и в других положениях хинолинового кольца. Так, для положения 6, несмотря на то, что заместитель расположен во втором ароматическом кольце по отношению к реакционному центру и, таким образом, не задействован в сопряжении, влияние его природы на хроматографическое удерживание оказывается существенным. Как следует из данных, представленных в табл. 1, введение метила, обладающего положительным индукционным эффектом, в положение 6 хинолинового кольца приводит к возрастанию фактора удерживания 6-метил-4-гидразидо-2-фенилхинолина (2.47) по сравнению с 4-гидразидо-2-фенилхинолином (1.17), по-видимому, за счет увеличения основности атома азота. Введение же электроноакцепторного атома брома в это положение приводит к уменьшению удерживания по сравнению с незамещенными производными как для амидов, так и для гидразидов цинхониновых кислот. Следует отметить, что наличие галогена в молекулах исследованных сорбатов в целом приводит к значительному уменьшению удерживания вне зависимости от присутствия других заместителей. Эти же соединения, как следует из табл. 2, имеют значительно меньшие величины энергии гидратации по сравнению с не содержащими галоген производными цинхониновых кислот. Другими словами, эти вещества мало способны к взаимодействию с силанольными группами сорбента.

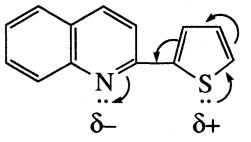
Замена во втором положении фенильного радикала на тиенильный приводит к резкому уменьшению удерживания, возможно, в результате понижения основности атома азота хинолинового кольца за счет сопряжения свободной электронной пары азота с тиенилом. Вопрос о возможном направлении смещения электронной плотности при сопряжении хинолинового и тиенильного колец в производных цинхониновых кислот уже обсуждался в [6]. Показано, что кольцевые системы хи-

нолина и тиенила находятся в сопряжении, однако, определить преобладающую роль электроноакцепторного эффекта тиенильного заместителя или хинолинового кольца оказалось сложно. При преимущественном влиянии π-электронной системы тиенильного ядра смещение электронной плотности может происходить в соответствии со схемой



(I)

Если же в цепи сопряжения преобладает электроноакцепторное влияние атома азота хинолинового кольца, то сдвиг электронной плотности должен наблюдаться в противоположном направлении



(II)

Значительное уменьшение фактора удерживания при замене фенильного радикала на тиенильный свидетельствует в пользу реализации схемы I при передаче мезомерного эффекта, а также о возможности проявления стерического эффекта заместителем, находящимся в положении 2 хинолинового кольца. Как следует из табл. 1, дитиенильный заместитель в молекуле 6-бром-4-гидразидо-2-(2',2'-дитиенил)хинолина, как и один тиенил в молекуле 6-бром-4-амидо-2-(2'-тиенил)хинолина, в большой степени экранируют реакционный центр – атом азота в хинолиновом кольце (стерический фактор). Однако и в этом случае удерживание гидразида (k = 0.485) оказывается больше, чем удерживание амида (k = 0.174).

Таким образом, на характер удерживания исследованных соединений оказывает влияние как распределение электронной плотности в молекуле (индуктивный и мезомерный эффекты), так и стерический фактор. Очевидно, что оценить конкретный вклад каждого из проявляемых эффектов достаточно сложно. Из сопоставления величин удерживания исследованных соединений и их электронных характеристик (поляризуемости, объема, дипольного момента и пр. – табл. 2) следует, что преобладающую роль играют электронные факторы. По-видимому, существенное влияние будет оказывать также ориентация молекул производных цинхониновых кислот относительно поверхности сорбента. Наличие взаимосвязей между структурой производных цинхониновых кислот и характеристиками их удерживания, очевидно, позволит решать методом ВЭЖХ задачи хроматоскопического исследования [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Раевский А.О., Сапегин А.М.* // Хим.-фармацевт. журн. 1990. № 1. С. 43.
2. *Голованов И.Б., Цыгынкова И.Г.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 12. С. 2024.
3. *Чорноус В.А., Братенко М.Я, Вовк М.В., Сидорчук И.И.* // Хим.-фармацевт. журн. 2001. № 4. С. 26.
4. *Тушков В.А., Филитис Л.Н., Морданова Л.Г.* // Там же. 2001. № 3. С.56
5. *Моисеев И.К., Земцова М.Н., Трахтенберг П.Л.* // Там же. 1998. № 12. С. 1448.
6. *Григорьева О.Б., Курбатова С.В., Земцова М.Н., Петрова Е.И.* // Журн. физ. химии. 2001. № 11. С. 2048.
7. *Долженко А.В., Колотова Н.В., Козьминых В.О. и др.* // Хим.-фармацевт. журн. 2002. Т. 36. № 4. С. 11.
8. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Знатне, 1988. 390 с.
9. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Р.-Д.: Феникс, 1997. 556 с.
10. *Григорьева О.Б., Курбатова С.В., Ларионов О.Г., Земцова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. № 5. С. 927.
11. *Джилкрист Т.* Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 1996. 463 с.
12. *Шахпаронов М.И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Химия, 1976. 80 с.
13. *Нейланд О.Я.* Органическая химия. М: Мир, 1974. 378 с.
14. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 356 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 101–104

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК В ВЭЖХ

© 2004 г. В. И. Дейнека

Белгородский государственный университет
E-mail: deyneka@belgtts.ru

Поступила в редакцию 02.04.2003 г.

Показано, что эффективность колонок в высокоэффективной жидкостной хроматографии в терминах метода теоретических тарелок следует рассчитывать по формуле, включающей фактор удерживания (k) тестового соединения с поправкой на соотношение "ширины" вводимого образца к "полуширине" элюционного сигнала: $N = 5.545\left(\frac{t_R}{\gamma\Delta x_{1/2}}\right)^2 \frac{k}{k+1}$.

Для определения эффективности хроматографических колонок предложено несколько вариантов формул [1–3]. Эти формулы настолько привычны, что не вызывают сомнения. Например, формула

$$N = 5.545(t_R/\Delta x_{1/2})^2 \qquad (1)$$

с завидным постоянством воспроизводится в большинстве монографий и учебников по хроматографии. Цель данной работы – показать, что не все так просто. Даже если исходить из концепции теоретических тарелок.

Пусть k – фактор емкости вещества А в данной хроматографической системе. При равновесии вещество распределено между подвижной (a) и неподвижной (b) фазами в соотношении:

$$a : b = \frac{1}{1+k} : \frac{k}{1+k}. \qquad (2)$$

При пошаговом (длиной в одну теоретическую тарелку) перемещении подвижной фазы по хроматографической колонке, содержащей N теоретических тарелок, элюционный профиль концентрации вещества А на выходе из колонки (на $(N+x)$-м шаге) соответствует концентрации (c) вещества в подвижной фазе на N-й теоретической тарелке перед этим шагом: она определяется просто выводимой формулой:

$$c_N(x) = \frac{(N+x-2)!}{(N-1)!(x-1)!} a^N b^{x-1}. \qquad (3)$$

С учетом соотношения Стирлинга ($N! \approx N^N e^{-N}(2\pi N)^{1/2}$) формулу (3) при больших N можно преобразовать:

$$\begin{aligned}\ln c_N(x) = {} & (N+x-1.5)\ln(N+x-2) - \\ & -(N-0.5)\ln(N-1) - (x-0.5)\ln(x-1) - \\ & -0.5\ln(2\pi) + N\ln a + (x-1)\ln b.\end{aligned} \qquad (4)$$

При равенстве нулю первой производной $c_N(x)$ (или $\ln c_N(x)$) выводится известное соотношение для положения максимума пика – в используемых единицах:

$$k = x_{\max}/N. \qquad (5)$$

Рассмотрим соотношение концентраций вещества А в максимуме концентрации и на удалении Δx от него (для упрощения записи индекс "max" не указываем):

$$\begin{aligned}\ln\frac{c(N+x+\Delta x)}{c(N+x)} = {} & (N+x)\ln\frac{N+x+\Delta x}{N+x} + \\ & + \Delta x\ln(N+x+\Delta x) - x\ln\frac{x+\Delta x}{x} - \\ & - \Delta x\ln(x+\Delta x) + \Delta x\ln b.\end{aligned} \qquad (6)$$

С учетом соотношения (2) уравнение (6) преобразуется:

$$\begin{aligned}\ln\frac{c(N+x+\Delta x)}{c(N+x)} = {} & (N+x+\Delta x)\ln\left(1+\frac{\Delta x}{N+x}\right) - \\ & - (x+\Delta x)\ln\left(1+\frac{\Delta x}{x}\right).\end{aligned} \qquad (7)$$

Выражения типа $\ln(1+x)$ при малом x (т.е. высокой эффективности) разложим в ряд Тейлора, ограничившись первыми тремя членами:

$$\begin{aligned}\ln(1+\alpha) &\approx f(0) + f'(0)\alpha + \frac{1}{2!}f''(0)\alpha^2 + \ldots \\ &\ldots \approx f(0) + f'(0)\alpha + \frac{1}{2!}f'''(0)\alpha^2,\end{aligned} \qquad (8)$$

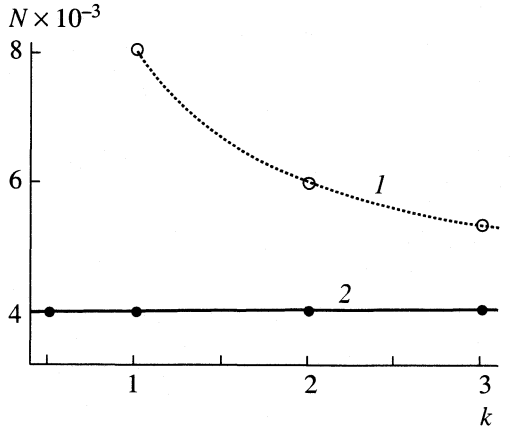


Рис. 1. Расчетные значения N при заданной эффективности 4000 тт по формулам: *1* – (1), *2* – (11).

при этом

$$\ln\frac{c(N+x+\Delta x)}{c(N+x)} \approx (N+x+\Delta x)\times$$
$$\times\left(\frac{\Delta x}{N+x}-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta x}{N+x}\right)^2\right)-(x+\Delta x)\left(\frac{\Delta x}{x}-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2\right)=$$
$$=\Delta x+\frac{\Delta x\Delta x}{N+x}-\frac{1}{2}\frac{(\Delta x)^2}{N+x}-\frac{1}{2}\Delta x\frac{(\Delta x)^2}{(N+x)^2}-$$
$$-\Delta x-\frac{\Delta x\Delta x}{x}+\frac{1}{2}\frac{(\Delta x)^2}{x}+\frac{1}{2}\Delta x\frac{(\Delta x)^2}{x^2}= \quad (9)$$
$$=(\Delta x)^2\frac{x-N-x}{(N+x)x}-\frac{1}{2}(\Delta x)^2\frac{x-N-x}{(N+x)x}-$$
$$-\frac{1}{2}\Delta x\left(\frac{(\Delta x)^2}{(N+x)^2}-\frac{(\Delta x)^2}{x^2}\right).$$

При больших N и x имеем

$$\ln\frac{c(N+x+\Delta x)}{c(N+x)} \approx -\frac{1}{2}(\Delta x)^2\frac{N}{(N+x)x}. \quad (10)$$

Если при Δx сигнал вдвое меньше, чем в максимуме, то при переходе к ширине пика на половине высоты ($\Delta x_{1/2} = 2\Delta x$) получаем

$$N = 8\ln 2\left(\frac{N+x}{\Delta x_{1/2}}\right)^2\frac{k}{k+1} = 5.545\left(\frac{t_R}{\Delta x_{1/2}}\right)^2\frac{k}{k+1}. \quad (11)$$

Только при больших k уравнение (11) переходит в (1), что справедливо в случае газовой хроматографии на обычных насадочных колонках. Но в ВЭЖХ обычно работают при $k \in (1; 10)$, и расчет эффективности следует проводить по уточненной формуле (11). Поскольку при выводе уравнения (11) использовали несколько различных приближений, то важным представлялось сравнение результатов с прямыми численными расчетами по формуле (3). Для этого: а) задавали определенное значение эффективности (N); б) по уравнению (3) численно находили такие значения x_+ и x_-, при которых величина сигнала составляла половину от максимальной; в) рассчитывали ширину пика на половине высоты ($x_+ - x_-$); г) вычисляли эффективность по формулам (1) и (11).

Как следует из представленных результатов (рис. 1), формула (11) дает очень близкие к заданному значения чисел теоретических тарелок, в то время как расчеты по стандартному уравнению (1) получаются завышенные, и ошибка в оценке эффективности быстро возрастает с уменьшением k.

Второй важный аспект данной проблемы. Формула (11) выводилась в предположении о вводе пробы в объеме, соответствующем одной теоретической тарелке (тт). Но, например, при эффективности в 4000 тт и мертвом объеме колонки для Милихрома ~200 мкл объем элюента на одной теоретической тарелке составляет 0.05 мкл. Ввод пробы объемом 2 мкл эквивалентен последовательному вводу 40 таких порций. При этом форма сигнала описывается уже не гауссианом, а функцией ошибок:

$$y(x) = \int_{x-a}^{x+a} e^{-x^2/2\sigma^2}dx, \quad (12)$$

где a – половина объема вводимой пробы.

Численный расчет показывает, что измеренная ("экспериментальная") "полуширина" пика $\Delta x_{1/2}$ отличается от "гауссовой" тем больше, чем больше отношение объема вводимой пробы к $\Delta x_{1/2}$, т.е. использование формулы (11) может привести к заниженным значениям эффективности колонки. Для исключения возникающей погрешности можно предложить поправочный коэффициент γ, возвращающий истинное значение "полуширины".

Поправочный коэффициент γ как функция соотношения r "ширины" входного сигнала ($\Delta x_{\text{проб}}$) к "полуширине" выходного сигнала (пика) ($\Delta x_{1/2}$) ($r = \Delta x_{\text{проб}}/\Delta x_{1/2}$) в интервале 0–0.7 хорошо аппроксимируется эмпирической формулой

$$\gamma = 1 - 0.197r^2 - 0.085r^3 - 0.060r^4, \quad (13)$$

и эффективность следует определять по формуле

$$N = 5.545\left(\frac{t_R}{\gamma\Delta x_{1/2}}\right)^2\frac{k}{k+1}. \quad (14)$$

Для удерживания толуола в условиях обращенно-фазовой хроматографии в элюентах системы ацетонитрил – вода на колонке (250 × 4 мм) Ultrasphere ODS при вводе пробы объемом 20 мкл

Таблица 1. Параметры удерживания толуола

$\bar{k}$ ($n = 2$)	$\overline{\Delta x_{1/2}}$, мин ($n = 2$)	γ	N, расчет по формулам:		
			(1)	(11)	(15)
9.61 ± 0.02	0.322 ± 0.003	0.999	16430	14880	14900
5.27 ± 0.01	0.192 ± 0.002	0.998	16160	13590	13650
3.04 ± 0.01	0.123 ± 0.002	0.994	16240	12230	12360
1.87 ± 0.02	0.085 ± 0.002	0.988	17150	11160	11440

(Rheodyne 7125) эффективность изменяется немонотонно при расчете по формуле (1), но монотонно уменьшается при расчете по формулам (11) и (14) при уменьшении k (табл. 1).

Уменьшение эффективности может быть следствием изменения скоростей диффузионных и (или) массообменных процессов. Но в предположении о примерном постоянстве этих вкладов в эффективность хроматографической системы можно воспользоваться еще одним уравнением, получаемым из уравнения (11):

$$\Delta x_{1/2} = \text{const}[N(k+1)k]^{1/2}. \qquad (15)$$

Действительно, линейность зависимости "полуширины" пиков (исправленной умножением на γ) от $[(k+1)k]^{1/2}$ очевидна (рис. 2). Наличие ненулевого свободного члена (табл. 2) можно рассматривать как характеристику внеколоночного размывания, постоянную при неизменных скоростях подачи элюента и объясняющую уменьшение расчетных значений эффективности при уменьшении k.

При исследовании удерживания триглицеридов растительных масел в условиях микроколоночной ВЭЖХ использовали колонку (80 × 2 мм) Диасорб С16Т в элюентах системы ацетонитрил – диэтиловый эфир с простой возможностью изменения объема вводимой пробы ("Милихром-5"). При этом, однако, были получены плохо воспроизводимые времена удерживания и эффективности по двум хорошо разделяемым компонентам (трилиноленоату ($Лн_3$) и дилиноленоат-монолинолеату ($Лн_2Лв$) глицерина). Это связано с быстрым испарением диэтилового эфира, приводящим к изменению состава элюента, а также, вероятно, с неидеальной прямоугольной формой входного сигнала. Но в примененных выше координатах исправленная полуширина пиков обоих

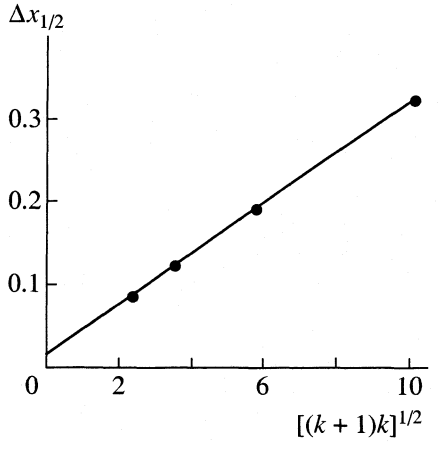


Рис. 2. Зависимость полуширины хроматографического пика толуола от параметра удерживания в элюентах системы ацетонитрил – вода. Колонка Ultrasphere ODS (250 × 4 мм).

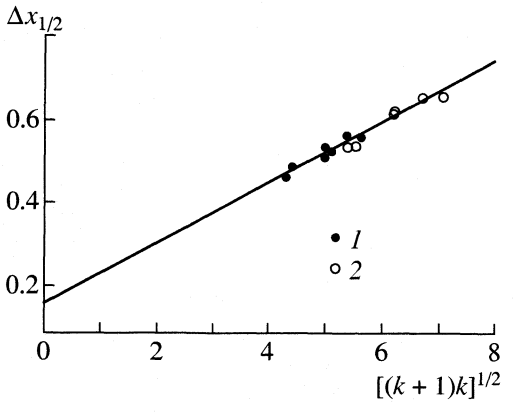


Рис. 3. Зависимость полуширины хроматографических пиков триглицеридов от параметра удерживания в элюентах системы ацетонитрил – диэтиловый эфир. Колонка Диасорб С16Т (80 × 2 мм), *1* – $Лн_3$, *2* – $Лн_2Лв$.

Таблица 2. Параметры зависимости $\gamma\Delta x_{1/2} = a + b[(k + 1)k]^{1/2}$

Объект	a	b	s_r
Толуол	0.016	0.030	0.0014 ($n = 4$)
$Лн_3$ и $Лн_2Лв$	0.159	0.073	0.013 ($n = 13$)

веществ, взятых в качестве единого базиса, также линейно зависит от $[(k + 1)k]^{1/2}$ (рис. 3). В таком случае, очевидно, что внеколоночное размывание существенно сильнее влияет на эффективность в микроколоночной хроматографии по сравнению с экспериментами в стандартных условиях (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по газовой хроматографии. М.: Мир, 1988. Т. 1. С. 48–63.
2. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэфффективная жидкостная хроматография. Рига.: Зинатне, 1988. С. 20.
3. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 350.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 105–107

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ИДЕАЛИЗИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ НЕРАВНОВЕСНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2004 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов, В. Н. Бойцов

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

Поступила в редакцию 15.04.2003 г.

Развита концепция идеализированной неравновесной хроматографии. В отличие от равновесной хроматографии в предлагаемой концепции постулируется наличие сопротивления массопередаче на межфазной границе. Показано, что несмотря на свою гипотетичность, идеализированная модель неравновесной хроматографии в большей степени соответствует реальному процессу и позволяет распространить общую теорию разделения на область хроматографии с использованием принципа идеального каскада.

Природа хроматографического процесса разделения достаточно сложна [1], чтобы можно было описать ее сразу во всех деталях. Поэтому специалисты в области хроматографии, описывая элюентную хроматографию, часто строят упрощенные модели хроматографического процесса [2, 3]. Наиболее распространенной является модель линейной идеальной равновесной хроматографии. Основные признаки этой модели подробно обсуждаются в [1, 4–7]. Вариант модели равновесной хроматографии, в которой учитывается влияние продольной молекулярной диффузии, предложен в [5]. Иная модель идеализированного хроматографического процесса разработана [8, 9] применительно к циркуляционной хроматографии. В предложенной модели хроматографическая колонка рассматривается в виде разделительного каскада с центральной подачей исходной смеси [8, 9]. Близкая по смыслу концепция идеализированного хроматографического процесса обсуждается в [10]. Хроматографическая колонка представляется в виде каскада, аналогичного каскаду Крэга [11–13]. Дополнительному теоретическому обоснованию этой модели посвящена настоящая работа.

С учетом данных [13–15] высоту h' хроматографической колонки, эквивалентную теоретической ступени разделения в каскаде Крэга, можно определить из уравнений

$$h' = H_B(1 + k_B)/k_B = H_A(1 + k_A)/k_A,$$

где индексы A и B относятся к компонентам разделяемой смеси, H – высота хроматографической колонки, эквивалентная теоретической тарелке [1] и k – фактор удерживания. Соответственно

$$r = n' = L/h' = n_B k_B/(1 + k_B) = n_A k_A/(1 + k_A),$$

где $r = n'$ – число теоретических ступеней разделения, n – число теоретических тарелок, характеризующее размывание хроматографических зон A и B [1, 5], и L – длина хроматографической колонки. Предложено [10] оценивать параметр n' по основным экспериментальным данным, используя уравнение

$$n' = 16 t_R t_R'/t_\omega^2,$$

где t_R – время удерживания пика, t_ω – ширина пика на хроматограмме и $t_R' = t_R - t_0$, где t_0 – время удерживания не сорбирующего вещества или мертвое время колонки.

В соответствии с данными [1, 14, 15] имеем

$$\mu_A = 4(2D_A^* t_0)^{1/2}, \quad \mu_B = 4(2D_B^* t_0)^{1/2}$$

и

$$\Delta x = u_0 t_0 \left(\frac{1}{1 + k_A} - \frac{1}{1 + k_B}\right),$$

где μ и Δx – ширина зон и расстояние между их максимумами в хроматографической колонке (на слое сорбента [1]), $u_0 t_0 = L$ и

$$D^* = D_{эф}/(1 + k) = H\frac{u_0}{2(1 + k)},$$

где $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии [1, 5, 6].

Выражая μ и Δx в числах ступеней разделения и учитывая связь $\varepsilon = 1/k$ [12], где ε– фактор экстракции, найдем

$$\omega_A = \mu_A/h' = 4\left[\frac{H_A}{h'}\frac{L}{(1 + k_A)h'}\right]^{1/2} =$$

$$= 4\left[n'\frac{k_A}{(1 + k_A)^2}\right]^{1/2} = 4(tp_A q_A)^{1/2},$$

$$\omega_B = \mu_B/h' = 4\left[\frac{H_B}{h'}\frac{L}{(1+k_B)h'}\right]^{1/2} =$$

$$= 4\left[n'\frac{k_B}{(1+k_B)^2}\right]^{1/2} = 4(tp_Bq_B)^{1/2},$$

и

$$\Delta r = \Delta n' = \Delta x/h' = n'(p_A - p_B) = t\Delta p,$$

где $p = 1 - q = \varepsilon/(1+\varepsilon)$ и t – число стадий или циклов разделения, равное числу r [11, 12]. Приведенные уравнения для ω и $\Delta n'$, характеризующие размывание и разделение зон A и B на слое сорбента, не отличаются от соответствующих уравнений для каскада Крэга [11, 12]. Для двух разделяемых соединений с близкими характеристиками удерживания обычно принимают $\mu_A \approx \mu_B \approx \mu$, тогда $\omega_A \approx \omega_B \approx \omega$ [15].

По данным [11] наилучшие результаты получают в условиях симметричного разделения, когда выполняется равенство

$$V_s/V_m = 1/(K_AK_B)^{1/2},$$

где V_s и V_m – объемы фаз s и m на ступенях каскада, K – независимые постоянные коэффициенты распределения ($K_B/K_A = \alpha$, где α – коэффициент разделения). Для симметричного разделения имеем

$$k_B = 1/k_A = (V_s/V_m)K_B = \alpha^{1/2},$$

$$h' = 2H_B(1+\alpha^{1/2})/2\alpha^{1/2} = 2H_A(1+\alpha^{1/2})/2 =$$

$$= \frac{2D^*}{u_0}\frac{(1+\alpha^{1/2})^2}{\alpha^{1/2}}, \qquad (1)$$

$$\ln q_B = \frac{L}{4D^*/u_0}\frac{\alpha^{1/2}-1}{\alpha^{1/2}+1} = r\frac{\alpha-1}{2\alpha^{1/2}}, \qquad (2)$$

где q_B – степень разделения по компоненту B, создаваемая хроматографической колонкой [14]. Для значений $\alpha \le 1.5$ можно принять

$$\ln q_B = (r/2)\ln\alpha.$$

Это уравнение не отличается от соответствующего уравнения для каскада Крэга [14]. Для тонкого разделения $\alpha - 1 \ll 1$ и зависимостью h' от α можно пренебречь. Тогда $h' \approx 2H$. Равенства (1) и (2) справедливы, если $D_B^* = D_A^* = D^*$.

При $D_B^* = D_A^*$ имеем

$$\mu_A = \mu_B = \mu = 4(2D_A^*t_0)^{1/2} =$$

$$= 4(2D_B^*t_0)^{1/2} = 4(2D^*t_0)^{1/2}$$

и $\omega_A = \omega_B = \omega$, что согласуется с представлениями о симметричном разделении в каскаде Крэга [11, 12, 15].

Рассмотрим модель распределительной хроматографии, для которой условие $D_B^* = D_A^*$ может быть реализовано (по крайней мере, теоретически). Имеющиеся физические предпосылки для существования в хроматографической колонке сопротивления массообмену на границе раздела фаз [12, 16–20] позволяют обосновать идеализированную модель неравновесной хроматографии, для которой $D_B^* = D_A^*$. Принимая наличие сопротивления массопередаче лишь на межфазной границе и перечисленные в [1, 4–7] признаки линейной идеальной равновесной хроматографии (за исключением постулата о мгновенном установлении равновесия), на основании анализа литературных данных [16–22] найдем

$$H_A/u_0 = 2D_A^*(1+k_A)/u_0^2 =$$

$$= \frac{2k_A^2}{(1+k_A)^2}t_{m,A} = \frac{2k_A}{(1+k_A)^2}t_{s,A},$$

$$H_B/u_0 = 2D_B^*(1+k_B)/u_0^2 =$$

$$= \frac{2k_B^2}{(1+k_B)^2}t_{m,B} = \frac{2k_B}{(1+k_B)^2}t_{s,B}.$$

Здесь [16, 17]

$$t_{s,A} = S_s/k_{д,A}S, \quad t_{s,B} = S_s/k_{д,B}S,$$

$$t_{m,A} = S_m/k_{a,A}S, \quad t_{m,B} = S_m/k_{a,B}S,$$

где k_a и $k_д$ – константы скорости адсорбции и десорбции растворенного вещества (A или B) соответственно, отношение которых равно константе распределения K [16, 17], S_s и S_m – площади сечения хроматографической колонки, занятые фазами s и m, S – поверхность на единицу длины колонки.

Уравнения для D* можно получить и на основе следующих рассуждений. В процессе поверхностного поглощения вещества [18, 19] адсорбция и десорбция на поверхности неподвижной фазы происходит с конечной скоростью [4, 12]. Это ведет к размыванию хроматографической полосы, которое может быть описано как некоторый диффузионный процесс с коэффициентом диффузии $D_{эф}$. Влияние эффективной диффузии на дисперсию пика [21] выражается соотношениями

$$\sigma^2 = 2D_{эф}t_0 = 2D^*t_R = n_\tau\Delta_\tau^2,$$

где n_τ – число актов адсорбции и десорбции, а величина блуждения следует из уравнений:

$$\Delta_\tau = u_m t_m = u_0 \frac{k}{1+k} t_m = u_s t_s = u_0 \frac{1}{1+k} t_s,$$

где u_m и u – линейные скорости движения фаз m и s в системе координат, связанной с максимумом зоны хроматографируемого вещества ($u_0 = u_m + u_s$). Так как $t_0 = n'_\tau t_m = (n_\tau/2)t_m$, где n'_τ – число актов десорбции, имеем

$$n_\tau u_0^2 \frac{k^2}{(1+k)^2} t_m^2 = 2D_{эф}(n_\tau/2)t_m.$$

Отсюда

$$D_{эф} = D^*(1+k) = \frac{k^2}{(1+k)^2} u_0^2 t_m$$

и

$$H = 2D_{эф}/u_0 = \frac{2k^2}{(1+k)^2} u_0 t_m = \\ = \frac{2k}{(1+k)^2} u_0 t_s = \frac{2k}{(1+k)^2} u_0/\beta_M. \quad (3)$$

Здесь β_M – постоянная скорости массообмена на межфазной границе. Для капиллярной колонки [20] $\beta_M = k_д/d_s = Sk_д/S_s$, где d_s – толщина пленки неподвижной фазы. Отметим, что уравнения, подобные (3), справедливы также для адсорбционной хроматографии [7, 23]. Величины t_m, t_s и u_s связаны соотношениями

$$t_m/(t_m + t_s) = u_s/u_0 = R = 1/(1+k),$$

где R – фактор запаздывания [7, 12, 13].

Нетрудно показать, что при выполнении равенств

$$(k_B k_A)^{1/2} = \left(\frac{t_{s,A} t_{s,B}}{t_{m,A} t_{m,B}}\right)^{1/2} = 1,$$

$$t_{m,A}/t_{m,B} = t_{s,B}/t_{s,A} = \alpha^{1/2}$$

и уравнений гипотетической "идеально симметричной системы" [24]

$$k_{a,B}/k_{a,A} = k_{д,A}/k_{д,B} = (K_B/K_A)^{1/2} = \alpha^{1/2}$$

имеем $H_B/H_A = \alpha^{1/2}$, $t_{s,A} = t_{m,B}$, $t_{s,B} = t_{m,A}$ и $h' = 2\Delta_\tau$.

Таким образом, условие $D_B^* = D_A^*$ в предлагаемой идеализированной модели неравновесной хроматографии выполняется точно, поэтому данная модель позволяет представить хроматографическую колонку в виде каскада, аналогичного каскаду Крэга, и распространить общую теорию разделения на область хроматографии с использованием принципа идеального каскада [25, 26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. 440 с.
2. *Даванков В.А., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 1783.
3. *Даванков В.А.* // Там же. 2000. Т. 74. № 10. С. 1911.
4. Герасимов Я.И.. Дервинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. М.: ГНТИХЛ, 1963. Т. 1. С. 551.
5. *Айвазов В.В.* Основы газовой хроматографии. М.: Высш. школа, 1972. С. 20.
6. *Яшин Я.И.* Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. С. 42.
7. Жидкостная колоночная хроматография. / Под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 48.
8. *Чижков В.П., Варивончик Э.А., Горчков Ю.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1.
9. *Чижков В.П. Стерхов В.П., Забокрицкий М.П. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 1729.
10. Руководство по газовой хроматографии. / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. Т. 1. С. 10, 60.
11. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1996. С. 404.
12. *Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г.* Химическое разделение и измерение. М.: Химия, 1978. Т. 2. С. 504, 531.
13. *Гиошон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 16, 30.
14. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2053.
15. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 2. В печати.
16. *Khan M.A.* // Nature. 1960. V. 186. P. 810.
17. *Кан М.А.* Газовая хроматография (Тр. III Междунар. Симп. по газовой хроматографии в Эдинбурге. М.: Мир, 1964. С. 214.
18. *Petho A.* Handbuch der Gas Chromatographie. Leipzig: Acad. Verlag, 1970. S. 72.
19. *Рогинский С.З., Яновский М.И., Берман А.Д.* Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972. С. 87.
20. *Руденко Б.А.* Капиллярная хроматография. М.: Наука, 1978. С. 35.
21. *Ногаре С.Д., Джувет Р.С.* Газо-жидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. С. 116, 119.
22. *Перри С., Амос Р., Брюер П.* Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Мир, 1974. С. 36.
23. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. С. 436.
24. *Dimroth O.* // Angew. Chem. 1933. B. 46. S. 571.
25. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1818.
26. *Чижков В.П., Стерхов Н.В.* // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1289.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 108–113

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 532.6

ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ДЕСТРУКЦИЮ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ СТЕАРАТОВ МЕТАЛЛОВ

© 2004 г. И. А. Чернова-Хараева, Т. В. Букреева, В. В. Арсланов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 07.04.2003 г.

Обсуждены вопросы получения ультратонких пленок смешанных оксидов металлов (в том числе купратных сверхпроводников) путем фото- и термодеструкции пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) стеаратов металлов.

На примере пленок ЛБ из стеарата бария толщиной 16 и 55 монослоев показано, что последовательные УФ- и термообработка приводят к образованию однородных пленок, тогда как при использовании только термообработки формируются двухфазные пленки. Установлено, что образование второй фазы, представляющей собой карбонат бария, происходит, прежде всего, за счет диоксида углерода, выделяющегося в процессе термоокислительной деструкции углеводородной части пленок ЛБ. Показано, что в случае УФ- и термообработки, когда углеводородные фрагменты удаляются из пленки на первой стадии при низкой температуре (УФ), вторая фаза не образуется. С применением двухстадийного способа обработки пленок ЛБ осуществлена попытка создания тонкой пленки смешанного оксида $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ из многокомпонентной пленки ЛБ стеаратов Y, Ba и Cu.

Монослои Ленгмюра жирных кислот широко используются для связывания катионов металлов из субфазы [1–3] и формирования сверхрешеток на твердых подложках методом Ленгмюра–Блоджетт [4, 5], а также наночастиц полупроводников в полярных плоскостях пленок Ленгмюра–Блоджетт [6–8]. Если использование пленок Ленгмюра–Блоджетт в качестве сверхрешеток или изолирующих слоев в структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ) или металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) требует повышения их структурной, термической, фото- и радиационной стабильности, то для получения из этих пленок неорганических структур (оксиды, сульфиды, селениды металлов и т.п.) необходимо удаление органической составляющей пленок, которые, как правило, проводят путем их термической обработки. В этой связи особое значение приобретают вопросы термодеструкции углеводородных радикалов и их десорбции из пленок ЛБ с минимальными потерями химической и структурной однородности образующихся оксидов металлов и захвата соединений, образующихся в процессе термодеструкции на воздухе. Уже сейчас рассматриваются возможности практического использования ультратонких оксидных пленок, полученных из пленок ЛБ солей металлов жирных кислот, в качестве газовых сенсоров, изолирующих или полупроводниковых слоев в электронных устройствах, элементов электрооптических приборов и солнечных батарей [9].

В настоящей работе обсуждается возможность использования метода Ленгмюра–Блоджетт для создания ультратонких пленок смешанных оксидов металлов, в частности, купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Одной из основных проблем, возникающих на стадии перевода органической пленки в оксидную, является сохранение ее однородности и сплошности. Согласно немногочисленным литературным данным, пленки солей жирных кислот двухвалентных металлов (Cd, Pb, Cu, Zn) [10–13], в отличие от трехвалентных (Y и лантаноиды) [14, 15], при нагревании плавятся и собираются в капли. Наличие солей двухвалентных металлов в многокомпонентной пленке ЛБ, использующейся нами для получения пленок ВТСП, может приводить к ухудшению качества конечной пленки. Для повышения однородности оксидных пленок предложено перед отжигом облучать пленки ЛБ ультрафиолетовым светом [16], поскольку фотоиндуцированная реакция с озоном является низкотемпературным процессом, позволяющим избежать плавления пленки при удалении ее органической составляющей.

В связи с этим в настоящей работе для перевода пленок ЛБ стеаратов металлов в тонкие оксидные пленки наряду с отжигом было использовано УФ-облучение и методом атомно-силовой микроскопии изучено влияние УФ-света на морфологию пленок ЛБ стеарата Ba. С применением новой методики осуществлена попытка создания тонкой пленки ВТСП $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ из многокомпонентной пленки ЛБ стеаратов Y, Ba и Cu.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для формирования монослоев (Мс) стеаратов иттрия, бария и меди использовали ванну Ленг-

мюра МДТ-ЛБ5 (НТ-МДТ). В качестве субфаз были взяты водные растворы хлоридов бария (pH 9.0) и меди (pH 5.1) с концентрацией соли 3×10^{-4} M и цитрата иттрия (YCit) с концентрацией 1×10^{-5} M (pH 5.7). Для достижения необходимого значения pH использовали 0.1 H растворы HCl и NaOH. Величину pH измеряли с помощью pH-метра pH-673.M с точностью 0.05; в процессе переноса величина pH изменялась не более, чем на 0.2.

Монослой, полученный нанесением на поверхность водной субфазы раствора стеариновой кислоты (Fluka) в хлороформе, сжимали подвижным барьером со скоростью 2 Å^2/молек. в мин, регистрируя поверхностное давление методом Вильгельми. Перенос монослоев на твердую подложку проводили методом Ленгмюра–Блоджетт при температуре 20 ± 1°C и постоянном поверхностном давлении 30 мН/м. Скорость движения подложки через монослой составляла 4 мм/мин при нанесении первых трех монослоев, 6 мм/мин при дальнейшем переносе и получении пленок ЛБ толщиной до 20 монослоев и 10 мм/мин – при нанесении большего числа монослоев. После каждого цикла погружения – поднятия, т.е. нанесения двух монослоев, пленки сушили на воздухе в течение 5 мин.

В качестве подложек для пленок ЛБ стеарата бария использовали кремниевые пластинки, окисленные в смеси H_2O_2 и H_2SO_4, или гидрофобизованные диметилдихлорсиланом по стандартной методике [17]. Пленку смешанного оксида иттрия, бария и меди получали на подложке из $LaAlO_3$.

Разложение пленок ЛБ стеаратов металлов до оксидных пленок проводили по двум методикам: 1) облучение исходной пленки ультрафиолетовым светом с последующим отжигом для удаления остатков органической составляющей пленки и 2) термическая обработка. УФ-обработку пленок осуществляли 12 ч, помещая образцы под ртутную лампу (ПРК-4, 220 Вт) на охлаждаемый столик (расстояние образец – лампа составило 2 см). Изменения, произошедшие в пленках ЛБ под действием УФ-света, фиксировали с помощью методов ИК-фурье-спектроскопии. ИК-спектры отражения образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Perkin–Elmer 2000 в области 400–4000 см$^{-1}$.

В случае пленки стеарата Ba (16 Mc) УФ-светом обрабатывали половину площади исходной пленки, закрыв другую половину пластинкой (Al) на расстоянии до пленки 1 мм. Затем обе половины образца отжигали. Таким образом, одна и та же исходная пленка была обработана двумя различными способами.

Для термообработки пленки использовали печь с программируемым отжигом. Нагревание проводилось в линейном режиме со скоростью 7°C/мин до 350°C. Затем Ba-содержащие однокомпонентные образцы отжигали при этой температуре в течение 3 ч. Отжиг смешанного оксида проводился на воздухе в термошкафу в течение 1 ч при 350°C и затем в муфельной печи 1 ч при 800°C.

Морфологию полученных пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) – спектрометра ForceMaster 402 MD (Российская фирма "Энергосистемы"), который обладает многопараметровым режимом. Этот режим позволяет одновременно с топографией исследуемой поверхности получать ряд других ее характеристик. Для сбора данных зонд в каждой точке сканирования последовательно приближается и отдаляется от поверхности. При этом регистрируются взаимодействия зонда с последней. На основании этих измерений проводится расчет топографических данных исследуемого участка и распределения по нему толщин адсорбированного слоя, адгезионных взаимодействий, механических свойств и др.

В АСМ-эксперименте использовались коммерческие кремниевые зонды (Digital Instruments, коэффициент жесткости k = 0.01 Н/м) и вольфрамовые АСМ-зонды (k = 3–5 Н/м), полученные электрохимическим травлением из вольфрамовой проволоки. Исследования проводились при температуре ~20°C в атмосферных условиях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Монослои стеарата бария получали нанесением стеариновой кислоты на поверхность 3×10^{-4} M раствора $BaCl_2$ с pH 9.0. Изотерма сжатия монослоя представлена на рис. 1, кривая *1*. Видно, что в данных условиях не происходит образования жидкоконденсированной фазы, характерной для монослоя стеариновой кислоты на поверхности чистой воды (рис. 1, кривая *2*). Изотерма соответствует сверхжидкому ("твердому") состоянию монослоя, и, следовательно, он полностью состоит из стеарата бария и не содержит свободной стеариновой кислоты [18]. Такой же состав (практически 100% $BaSt_2$) имеет пленка, перенесенная на подложку методом Ленгмюра–Блоджетт, что подтверждается отсутствием в ее ИК-спектрах характерного пика в области 1702 см$^{-1}$, соответствующего валентным колебаниям карбонильной группы в неионизированной карбоксильной группе, и появлением полос депротонированных карбоксильных групп при 1550 и 1410 см$^{-1}$. Следует подчеркнуть, что обеспечение полного превращения кислоты в соль в Mc (и соответственно в пленках ЛБ) является важным условием, так как для десорбции кислоты при отжиге или при УФ-обработке требуются более мягкие условия и при ее наличии в пленке, особенно в виде отдельной фазы, ее десорбция приводит к образованию дефектной структуры пленки.

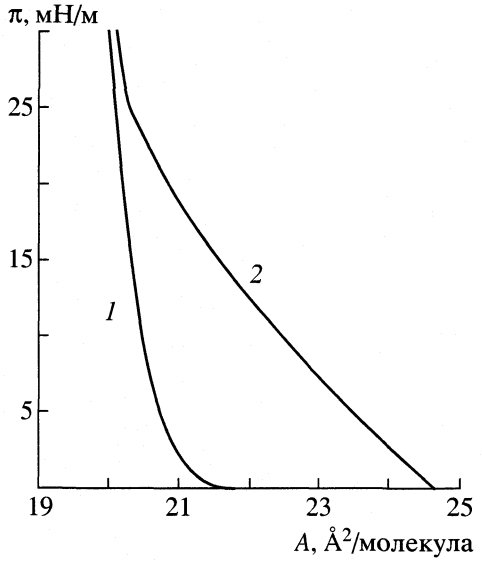


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоя стеариновой кислоты на поверхности: *1* – 3×10^{-4} М раствора $BaCl_2$, pH 9.0, *2* – чистой воды, pH 5.7.

ИК-спектры пленки, содержащей 55 Мс стеарата бария, до и после УФ-обработки, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что в результате фотооблучения пленки полосы поглощения, соответствующие колебаниям CH_2-групп ($\nu_{асим} = 2920$ см$^{-1}$, $\nu_{сим} = 2850$ см$^{-1}$, $\delta_{асим} = 1465$ см$^{-1}$) и COO^--групп ($\nu_{асим} = 1550$ см$^{-1}$, $\nu_{сим} = 1410$ см$^{-1}$), исчезают, и, следовательно, основная часть органической составляющей пленки десорбируется.

На рис. 3 показана топография поверхности исходной 16-слойной пленки ЛБ стеарата Ba (поле сканирования 4 мкм × 4 мкм), полученная методом АМС в многопараметровом режиме. На бóльших полях сканирования 11 мкм × 11 мкм наблюдаются узкие щелевидные трещины протяженностью от единиц до десятков микрон, располагающиеся в пленке в направлении, перпендикулярном направлению переноса монослоя. На основании карт топографии и адгезионных взаимодействий зонда с поверхностью 16-слойной пленки ЛБ стеарата бария можно сделать вывод о том, что трещины, находящиеся в пленке, распространяются до самой подложки. Действительно, измеренный профиль пленки позволил установить наличие ровных участков на дне трещин, а карта адгезии показала, что взаимодействие зонда с поверхностью этих ровных участков соответствует взаимодействию зонда с кремнием.

Возникновение трещин в многослойной пленке может быть связано с дефектностью первого слоя, индуцируемой процессом нанесения пленки. Трещины не залечиваются при нанесении последующих моно- и биослоев и репродуцируются по всей толщине пленки.

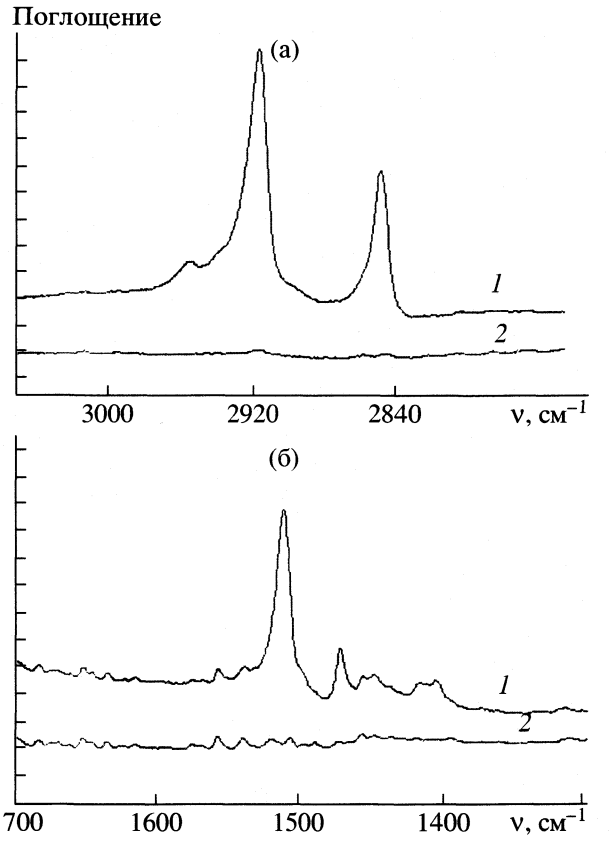


Рис. 2. ИК-спектры для различных частотных областей (а, б) 55-слойной пленки ЛБ стеарата бария до (*1*) и после (*2*) УФ-обработки.

Присутствие трещин в пленке позволило определить ее толщину, не прибегая к обычно используемой для этого процедуре, которая заключается в удалении зондом части пленки для обнажения подложки путем соскабливания в контактном режиме, и последующем сравнении координат их топографических уровней.

Регистрацию топографии поверхности проводили при заданной силе нагрузки со стороны зонда. Обнаружено, что использование разных кантилеверов (W и Si) приводит к получению разных значений толщин пленок. В момент измерения более жесткий W-кантилевер деформировал пленку, в результате чего получались заниженные значения ее толщины. Напротив, при использовании Si-кантилевера, коэффициент жесткости которого был много меньше, деформация пленки была незначительной. Этим кантилевером были получены истинные значения толщины пленки, которые совпали с расчетными. Например, для 16-слойной пленки стеаратов толщина составила 400 Å. Следует также отметить, что в целом 16-слойная пленка стеарата бария имеет сплошную, достаточно однородную структуру. Фиксируемые на карте топографии поверхности незначи-

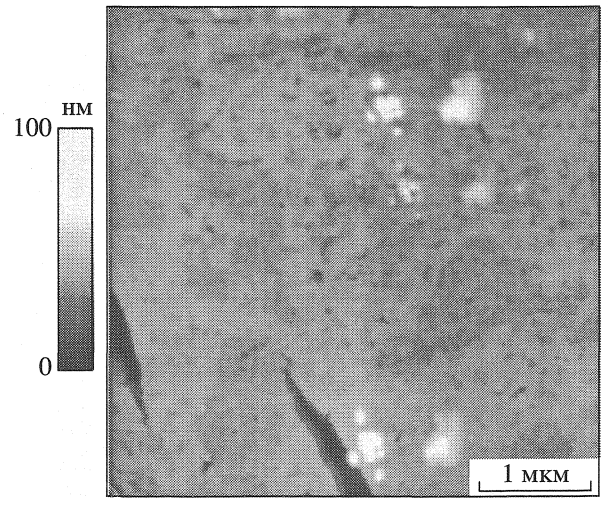


Рис. 3. АСМ-изображение 16-слойной пленки ЛБ стеарата Ba, поле 4 мкм × 4 мкм.

тельные перепады высот между участками большой площади соответствуют толщине бислоя стеарата бария.

УФ-обработка приводит к удалению органического материала, определяющего исходную толщину пленки ЛБ. Методом эллипсометрии в [16] найдено, что в результате УФ-обработки толщина пленки арахината эрбия уменьшается примерно в 10 раз.

Изображение поверхности 16-слойной пленки ЛБ после УФ-обработки показано на рис. 4. Важно отметить, что сама пленка имеет ровную поверхность. Однако длина и форма трещин изменяются. Острые края трещин сглаживаются, и они приобретают форму вытянутых овалов длиной от 2.5 до 5.0 мкм. Направление длинных осей так же, как и в исходной пленке, образует с направлением переноса монослоя угол, близкий 90 град. Очевидно, при относительно медленном постадийном разложении органической компоненты в пленке успевают проходить диффузионные процессы, направленные на снижение поверхностной энергии системы и способствующие залечиванию трещин в более узких местах.

Карта адгезионного взаимодействия поверхности 16-слойной пленки ЛБ после УФ-обработки свидетельствует о том, что взаимодействие зонда с дном трещины идентично взаимодействию, измеренному на контрольном образце кремниевой подложки без пленки. Таким образом, трещина является сквозной и ее глубина должна соответствовать толщине пленки. Действительно, на основании профиля поверхности (рис. 4б) была определена толщина пленки, полученной в результате УФ-обработки. Измеренная толщина пленки составила 50–60 Å. Последующий отжиг не привел к заметному изменению внешнего вида пленки, однако ее толщина уменьшилась до 20–25 Å.

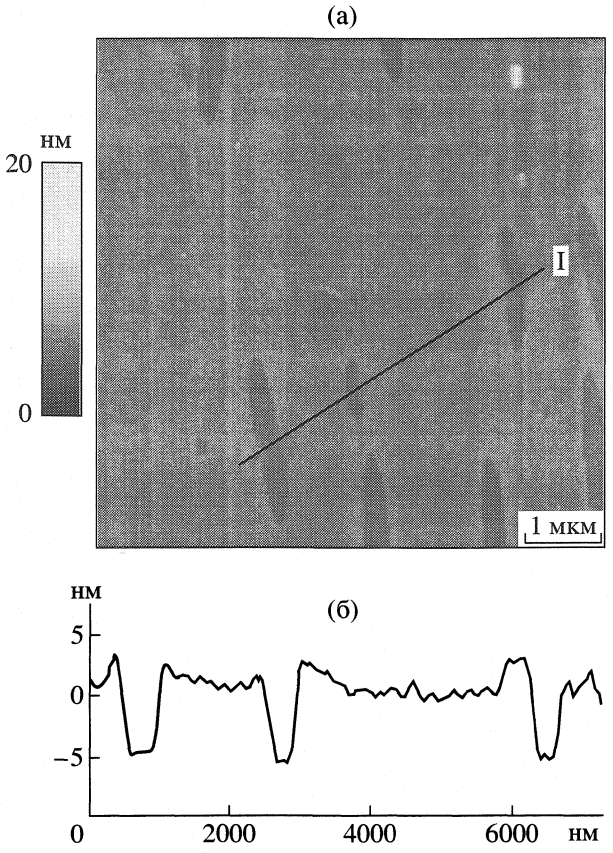


Рис. 4. АСМ-изображение 16-слойной пленки ЛБ стеарата Ba после УФ-обработки (12 ч), поле 9.5 мкм × × 9.5 мкм (а). Профиль поверхности вдоль линии I (б).

В случае более толстой пленки, содержащей 55 Мс стеарата бария, после фотооблучения и последующего отжига ее толщина уменьшилась до 60–70 Å. Таким образом, УФ-обработка пленок Ленгмюра–Блоджетт стеарата бария с исходными толщинами, отличающимися более чем в 3 раза, приводит к получению пленок оксидов с толщиной, не превышающей 5% от толщины исходной пленки. Это согласуется с данными [14, 16].

Необходимо также отметить, что измеренные толщины пленок после проведенных УФ- и/или термообработок не зависели от коэффициента жесткости используемого кантилевера. Отсюда следует, что полученный неорганический материал пленки (оксид) обладает высокой жесткостью по сравнению с исходной пленкой стеарата, и сама пленка не деформируется под действием W-кантилевера.

В отличие от относительно однородных пленок, полученных в результате УФ-обработки или УФ-обработки с последующим отжигом, пленка, подвергнутая только отжигу, представляет собой

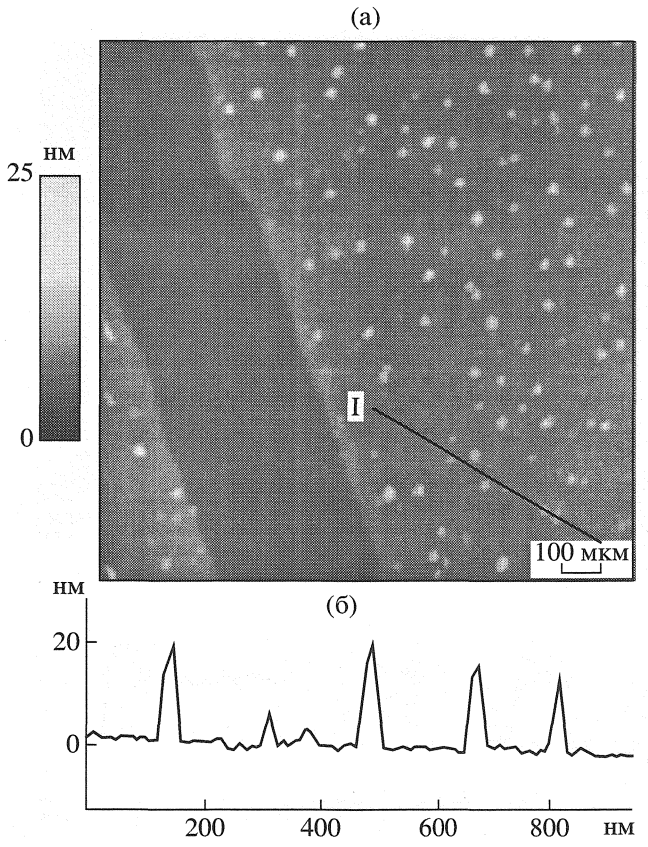


Рис. 5. АСМ-изображение 16-слойной пленки ЛБ стеарата Ba после термической обработки при 350°C (3 ч), поле 11 мкм × 11 мкм (а). Профиль поверхности вдоль линии I (б).

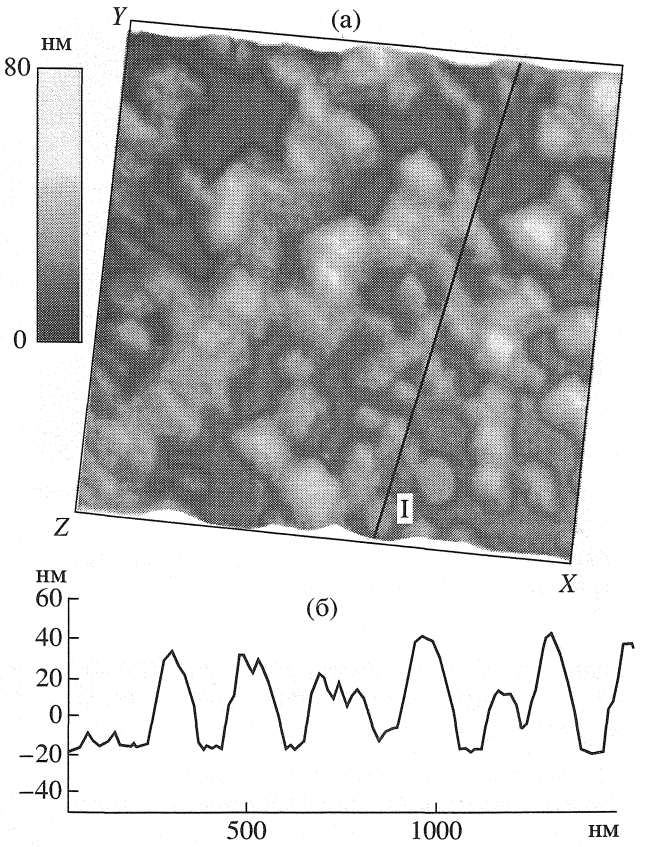


Рис. 6. АСМ-изображение трехкомпонентной пленки ЛБ стеаратов Y, Ba и Cu (208 Мс) после УФ-обработки (6 ч) и отжига (350°C, 1 ч и 800°C, 1 ч), поле 1.5 мкм × × 1.5 мкм (а). Профиль поверхности вдоль линии I (б).

композит (рис. 5), состоящий из тонкопленочной матрицы толщиной 20 Å и равномерно расположенных в ней агломератов высотой 100–200 Å и диаметром 150–200 Å. В пленке содержатся длинные трещины, аналогичные наблюдаемым в исходной пленке ЛБ, которые, в отличие от УФ-обработанных пленок, в результате отжига не залечиваются. Соотношение высоты и диаметра агломератов, распределенных по пленке, свидетельствует об их сферической форме и позволяет предположить, что они состоят из материала, не смачивающего материал пленки (и вследствие этого собирающегося в "капли"). Таким материалом может быть промежуточный продукт разложения стеарата бария (например, карбонат бария). Поскольку повторный отжиг образца не привел к каким-либо изменениям его внешнего вида, то наличие второй фазы может быть связано с протеканием во время отжига процесса образования карбоната бария из оксида бария и CO_2 воздуха.

Согласно данным [11, 19], взаимодействие с газами (CO, CO_2, H_2O), обладающими химической активностью по отношению к компонентам ВТСП, должно приводить в первую очередь к фазовому распаду. В то же время отсутствие второй фазы в случае отжига пленки с предварительной УФ-обработкой может быть связано с тем, что формирование этой фазы ($BaCO_3$) осуществляется, прежде всего, за счет диоксида углерода, образующегося из углеводородной части пленки ЛБ при ее отжиге. В результате УФ-обработки значительная часть органической составляющей удаляется, вследствие чего на стадии отжига существует дефицит CO_2, исключающий формирование фазы карбоната.

В пользу этого вывода свидетельствует также близость конечных толщин пленок в случае отжига с предварительной УФ-обработкой (20–25 Å) и в случае только отжига (20 Å), а также соотношение объема фазы и общего объема (пленка+фаза), составившее 1 : 15. Очевидно, что оксид бария должен лучше смачивать родственную по составу подложку (оксид кремния), чем карбонат бария. Кроме того, расположение фазы карбоната бария над пленкой обусловлено его меньшей (в 1.3 раза) плотностью по сравнению с оксидом бария.

Следует подчеркнуть, что обнаруженный эффект имеет важное значение особенно для тонкопленочных ВТСП, которые главным образом получают методами, основанными на разложении органических соединений.

Для формирования пленки $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на подложке из $LaAlO_3$ была создана гетеропленка ЛБ толщиной 208 монослоев, содержащая стеараты трех металлов. Пленка подвергалась УФ-обработке и отжигу при 350°C, после чего проводился дополнительный отжиг при 800°C для создания кристаллической структуры. По данным АСМ, представленным на рис. 6, полученная оксидная пленка имеет фрагментарную структуру и состоит из нанокапель и их агрегатов. Капли распределены однородно по поверхности подложки и такая картина сохраняется на площадях, по крайней мере до нескольких квадратных миллиметров. Этот результат указывает на то, что более точный подбор условий обработки пленок ЛБ (фотооблучение и отжиг) позволит получить однородную оксидную пленку ВТСП. В настоящее время, наряду с этим проводится сборка более толстых гетеропленок ЛБ и исследуются их состав и физические характеристики.

Предложенная стратегия может быть полезна для разделения органической и неорганической составляющих в случае других гибридных пленок, содержащих, например, наночастицы полупроводников в полярных плоскостях сверхрешеток Ленгмюра–Блоджетт на основе жирных кислот.

Авторы выражают благодарность доктору химических наук А.Р. Каулю за полезное обсуждение результатов и предоставление подложек из алюмината лантана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zotova T.V., Arslanov V.V., Gagina I.A.* // Thin Solid Films. 1998. V. 326. P. 223.
2. *Gabrielli G., Caminati G., Puggelli M.* // Adv. Colloid Interf. Sci. 2000. V. 87. P. 75.
3. *Кручинин В.Н., Репинский С.М., Свешникова Л.Л.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. С. 123.
4. *Bukreeva T.V., Feigin L.A., Arslanov V.V. et al.* // Materials Science and Engineering C. 2002. V. 22. P. 129.
5. *Feigin L.A., Konovalov O.V., Wiesler D.G. et al.* // Physica B. 1996. V. 221. P. 185.
6. *Zhao X.K., McCormick L.D., Fendler J.H.* // Langmuir. 1991. V. 7. P. 1255.
7. *Urquhart R.S., Furlong D.N., Gengenbach T. et al.* // Ibid. 1995. V. 11. P. 1127.
8. *Tachibana H., Yamanaka Y., Sakai H. et al.* // Chem. Mater. 2000. V. 1–2. P. 854.
9. *Roberts G.* Langmuir-Blodgett Films. N.Y.–L.: Plenum Press, 1990.
10. *Tippmann-Krayer P., Möhwald H., Schreck M., Göpel W.* // Thin Solid Films. 1992. V. 213. P. 136.
11. *Savin Yu.N., Voinov A.V., Tolmachev A.V. et al.* // Functional Materials. 1997. V. 4. P. 379.
12. *Schurr M., Seidl M., Brugger A., Voit H.* // Thin Solid Films. 1999. V. 342. P. 266.
13. *Taylor D.M., Lambi J.N.* // Ibid. 1994. V. 243. P. 384.
14. *Amm D.T., Johnson D.J., Laursen T., Gukpta S.K.* // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 522.
15. *Johnson D.J., Amm D.T., Laursen T., Gupta S.K.* // Thin Solid Films. 1993. V. 232. P. 245.
16. *Amm D.T., Johnson D.J., Matsuura N. et al.* // Ibid. 1994. V. 242. P. 74.
17. *Wiesler D.G., Feigin L.A., Majkrzak C.F. et al.* // Ibid. 1995. V. 266. P. 69.
18. *Gaines G.L.* Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. N.Y.: Interscience Publisher, 1966.
19. *Еремина Е.А., Олейников Н.Н., Нефедов В.И., Соколов А.Н.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. С. 528.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 114–118

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183.3:547.466

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЕЙЦИНА С ЖИДКИМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ

© 2004 г. В. С. Солдатов, В. Н. Гринько, З. И. Куваева, В. А. Бычкова, Л. А. Водопьянова

Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 18.02.2003 г.

Изучена ионообменная экстракция лейцина из водных растворов NaCl жидким сульфокатионитом (раствором динонилнафталинсульфокислоты в октане) в широком интервале изменения pH и концентрации аминокислоты. Рассчитаны количества лейцина, поглощенного в виде ионных форм Leu^+ и $Leu^{\pm}$. Обнаружена высокая избирательность экстракции лейцина на жидком ионите в интервале изменения pH от 0.8 до 4.0, обсуждены ее причины.

Взаимодействие жидкого ионита с аминокислотами [1, 2] носит сложный характер и включает процессы ионного обмена, перестройки обращенных мицелл молекул экстрагента, образование смешанных комплексов в органической фазе, сорбцию цвиттер-ионов, взаимодействие углеводородных радикалов аминокислот и компонентов жидкого ионита. Публикаций по экстракции лейцина жидкими сульфокатионитами мало [3, 4]. В [3] изучен обмен H^+–Leu^+ при pH 1.6 на жидком ионите (растворе динонилнафталинсульфокислоты (HD) в гептане) и показана высокая избирательность катионов Leu^+ к жидкому иониту по сравнению с полимерным [5, 6]. В [4] рассмотрены коэффициенты распределения изомеров лейцина между водным раствором и жидким ионитом (раствором бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ) в изооктане).

Цель настоящей работы – изучение поглощения лейцина жидким сульфокатионитом из водносолевых растворов в широком интервале изменения pH и концентрации аминокислоты и выявление роли различных взаимодействий, определяющих закономерности общего процесса сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве жидкого сульфокатионита использовали 0.1 М раствор HD в октане. Физико-химические свойства HD как ионообменника приведены в [3, 7]. Для эксперимента использовали перекристаллизованный L-лейцин с содержанием основного вещества не менее 98.5%. Исходные растворы лейцина имели концентрацию 15 г/л и были приготовлены на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

Методика эксперимента подробно описана в [3]. В термостатируемый сосуд (20 ± 0.5°C) вносили 30 мл водного раствора, содержащего различные количества лейцина на фоне 0.1 н. раствора NaCl и 20 мл 0.1 М октанового раствора HD. Добавлением 1.0 н. раствора HCl (NaOH) получали заданные значения pH. Растворы перемешивали в течение 2 ч. В равновесном водном растворе определяли концентрацию аминокислоты колориметрическим методом с нингидрином и концентрацию Na^+-ионов титрованием хлоридов по Мору, причем была сделана поправка на Cl^--ионы, связанные с Leu^+. Количества поглощенных экстрагентом лейцина и ионов Na^+ находили из уравнения материального баланса $S_i = c_i V + q_i q_0$, где S_i – общее количество компонента i (ммоль) в системе водный раствор–жидкий ионит, c_i – молярная концентрация компонента i в равновесном растворе, q_i – мольное отношение поглощенного экстрагентом компонента i к исходному количеству HD, V – объем водной фазы (мл) и q_0 – количество используемого в эксперименте жидкого ионита (ммоль).

Влагопоглощение жидкого ионита в смешанных формах (H^+, Na^+, Leu^+, $Leu^{\pm}$)D^- определяли титрованием по Фишеру органических растворов, приведенных в равновесие с водными растворами лейцина, приготовленными на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по экстракции лейцина и влагопоглощению жидкого ионита представлены на рис. 1 и 2. На рис. 3 приведена диаграмма распределения ионных форм лейцина в водном растворе вместе с зависимостью его содержания в экстрагенте от pH. Экстракция лейцина выражается кривыми с плато при концентрациях выше 0.005–0.025 моль/л. Отличительным свойством системы Leu–Na^+–H^+ (HD) являются высокие величины экстракции лейцина при низких значениях pH с наибольшим значением, равным 0.9 моль Leu/моль HD при pH 1.6 (рис. 1).

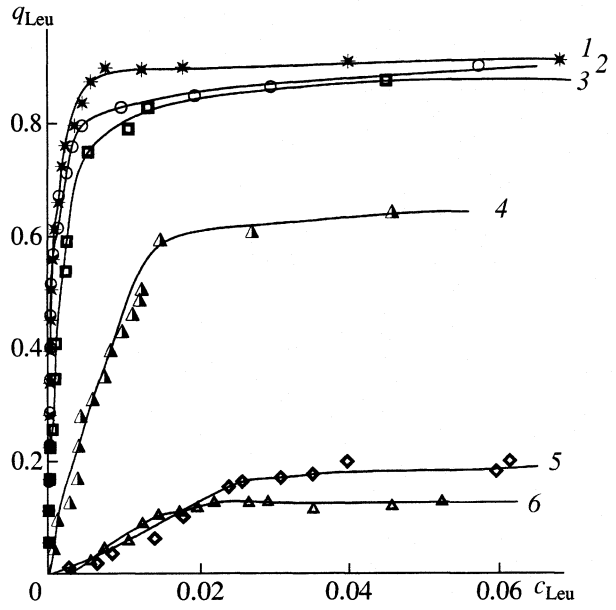


Рис. 1. Зависимости экстракции лейцина жидким сульфокатионитом q_{Leu} (моль Leu/моль HD) от равновесной концентрации лейцина c_{Leu} (моль Leu/л) в водном растворе при фиксированных значениях pH: *1* – 1.6, *2* – 2.4, *3* – 0.8, *4* – 4.0, *5* – 6.0, *6* – 9.0.

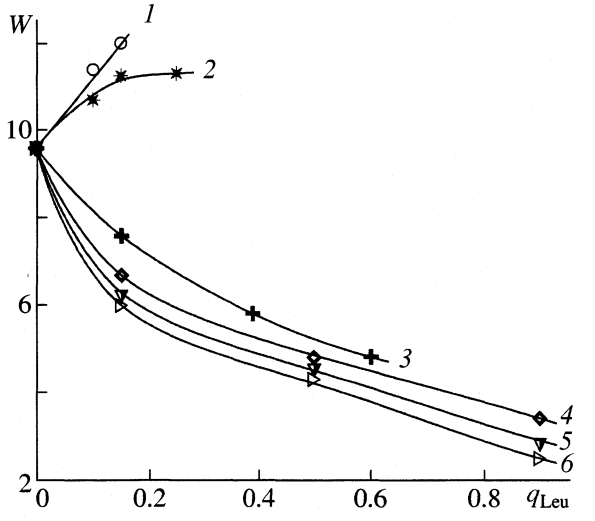


Рис. 2. Поглощение воды жидким сульфокатионитом W (моль H_2O/моль D^-) из водного раствора лейцина в присутствии NaCl (0.1 моль/л) в зависимости от содержания лейцина q_{Leu} (моль Leu/моль HD) в органической фазе при фиксированных значениях pH водного раствора: *1* – 9.0, *2* – 6.0, *3* – 4.0, *4* – 0.8, *5* – 2.4, *6* – 1.6.

В рассматриваемом интервале изменения pH от 0.8 до 9.0 (рис. 1, 3) лейцин может находиться в водном растворе в одной из двух ионных форм (Leu^+ или $Leu^\pm$) или одновременно в двух формах. На рис. 2 показано, что поглощение лейцина жидким ионитом сопровождается сильным изменением его влагопоглощения, причем кривые разделяются на две группы в зависимости от pH. Вода, поглощенная органической фазой, практически полностью входит в состав ассоциатов смешанных динонилнафталинсульфонатов (H^+, Na^+, Leu^+, $Leu^\pm$)D^-. Наличие зависимости влагопоглощения от pH свидетельствует об изменении ионного состояния лейцина в органической фазе.

Количества лейцина, поглощенного ионитом в виде катиона и цвиттер-иона, были по отдельности рассчитаны из системы уравнений, включающих уравнение коэффициента избирательности парного обмена H^+–Leu^+

$$k_{H^+}^{Leu^+} = \bar{x}_{Leu^+} c_{H^+} / \bar{x}_{H^+} c_{Leu^+} \quad (1)$$

и уравнения материального баланса фазы ионита

$$\bar{x}_{Leu^+} + \bar{x}_{Na^+} + \bar{x}_{H^+} = 1, \quad (2)$$

$$q_{Leu^+} + q_{Leu^\pm} = q_{Leu}, \quad (3)$$

где c_i – молярность i-го компонента, ($\bar{x}_{i^+}$ – эквивалентная доля i-го катиона в жидком ионите. Через q обозначено мольное отношение поглощенного лейцина и его ионных форм к исходному количеству HD. В случае однозарядных катионов $q_{i^+} = \bar{x}_{i^+}$.

Концентрации ионных форм лейцина в водном растворе c_{Leu^+} и $c_{Leu^\pm}$ рассчитываются по уравнениям

$$c_{Leu^+} = c_{Leu} / (1 + K_1 / c_{H^+} + K_1 K_2 / c_{H^+}^2), \quad (4)$$

$$c_{Leu^\pm} = c_{Leu} / (1 + c_{H^+} / K_1 + K_2 / c_{H^+}), \quad (5)$$

где c_{Leu} – суммарная молярность лейцина в водном растворе, K_1 и K_2 – константы диссоциации ионогенных групп лейцина ($pK_1 = 2.36$, $pK_2 = 9.60$ [8]).

Значение $k_{H^+}^{Leu^+}$, необходимое для решения системы уравнений (1)–(3), рассчитано из данных кривой экстракции лейцина при pH 0.8. В условиях эксперимента практически вся аминокислота в водном растворе находится в протонизированном состоянии, что сводит к минимуму другие возможные, кроме ионного обмена, процессы сорбции. В этом случае $q_{Leu} = q_{Leu^+}$ и коэффициент избирательности парного обмена H^+–Leu^+ может быть рассчитан таким образом

$$k_{H^+}^{Leu^+} = q_{Leu} c_{H^+} / \bar{x}_{H^+} c_{Leu^+}. \quad (6)$$

В таблице приведены значения логарифма коэффициента избирательности обмена H^+–Leu^+,

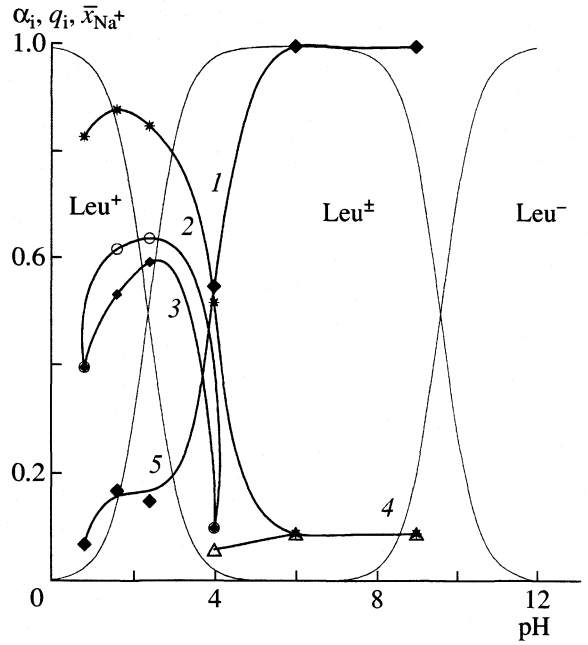


Рис. 3. Зависимости содержания (мол. доли) различных ионных форм растворенного в воде лейцина α_i (тонкие линии) и мольного отношения лейцина q_{Leu} (моль Leu/моль HD) (*1*, *2*), его катионной q_{Leu^+} (*3*) и цвиттер-ионной $q_{Leu^\pm}$ (*4*) форм к HD, а также содержания катионов Na^+ ($\bar{x}_{Na^+}$, мол. доли (*5*)) в фазе жидкого ионита от pH. Равновесная концентрация лейцина в водной фазе: *1*, *4*, *5* – 15.0; *2*, *3* – 1.0 ммоль/л.

соответствующие различным $\bar{x}_{Leu^+}$. Из таблицы видно, что за исключением первых двух значений колебания $\lg k_{H^+}^{Leu^+}$ относительно средней величины невелики, и в дальнейших расчетах используем усредненную величину $k_{H^+}^{Leu^+}$, равную 120. Отметим

Логарифм коэффициента избирательности парного обмена H^+–Leu^+ в трехионной системе Leu^+–Na^+–H^+(HD) при pH 0.8

$\bar{x}_{Leu}$	$\lg k_{H^+}^{Leu^+}$
0.17	2.48
0.23	2.41
0.26	2.16
0.35	2.11
0.41	2.05
0.54	1.94
0.59	2.06
0.75	2.14

для сравнения, что усредненный коэффициент избирательности обмена H^+–Leu^+ на полимерном ионите с 8% дивинилбензолом (ДВБ) равен 3 [6].

Большое различие в величинах $k_{H^+}^{Leu^+}$ не может быть полностью объяснено возможной недоступностью части $-SO_3^-$-групп для катионов лейцина на полимерном ионите и их полной доступностью в жидком ионите. Показано [6], что на полимерных ионитах с сетчатостью, не превышающей 8% ДВБ, катионы лейцина, имеющие диаметр молекулы меньше 7 Å, могут использовать полную обменную емкость. Кроме этого, следует учесть, что резкое повышение селективности к жидкому иониту свойственно только гидрофобным аминокислотам [3]. Для гидрофильных аминокислот (лизина [1], глутаминовой кислоты [2]) величины коэффициентов избирательности бинарных обменов H^+–AK^+ на жидком и полимерных ионитах примерно одинаковы.

Для понимания процесса экстракции лейцина жидким ионитом HD могут представлять интерес данные о распределении изомеров лейцина на ионите АОТ. Показано [4], что наибольшей избирательностью к жидкому иониту обладает изомер с линейным боковым радикалом, так как с разветвлением радикала увеличивается его несовместимость с упорядоченной структурой мицеллы.

Дополнительную информацию о взаимодействии лейцина с жидким ионитом HD можно получить сравнением инкрементов ΔG метиленовой группы аминокислот для двух жидких ионитов: АОТ и HD. Инкремент ΔG группы $-CH_2-$ в семействе валин–лейцин для жидкого ионита АОТ составляет 0.90 ± 0.15 ккал/моль [4]. Расчет инкремента группы $-CH_2-$ для жидкого ионита HD, выполненный с использованием коэффициентов равновесия обменов H^+–Val^+ и H^+–Leu^+, равных: $k_{H^+}^{Val^+}$ = 25 [9] и $k_{H^+}^{Leu^+}$ = 120, дает величину 0.93 ккал/моль. Отсюда следует, что инкременты $-CH_2-$ для двух жидких ионитов примерно одинаковы, а их большие величины указывают на важную роль гидрофобного эффекта в процессе экстракции рассматриваемых аминокислот.

В связи с изложенным можно полагать, что высокая селективность Leu^+ к жидкому иониту HD обусловлена гидрофобным эффектом. Перенос гидрофобного катиона лейцина из водной фазы в органическую сопровождается большим выигрышем в энергии. С другой стороны, его перенос из водного раствора в фазу полимерного сульфостирольного ионита с 8% ДВБ, имеющего одинаковое влагопоглощение с жидким ионитом, не приводит к большим изменениям энергии, что, вероятно, связано с отсутствием у полимерных ионитов упорядоченных структур с четко разде-



Рис. 4. ИК-спектры HD (*1*) и комплексов HD и лейцина (*2–6*) в октане с концентрацией 0.1 моль HD/л; pH водных растворов лейцина: *2* – 1.6, *3* – 2.4, *4* – 4.0, *5* – 6.0, *6* – 9.0. Содержание лейцина q_{Leu} (моль Leu/моль HD) в жидком ионите: *2*, *3* – 0.50; *4* – 0.40; *5*, *6* – 0.15. Поглощение воды *W* (моль H_2O/моль HD) жидким ионитом: *1* – 9.50, *2* – 4.65, *3* – 4.61, *4* – 5.20, *5* – 11.31, *6* – 12.01.

ленной гидрофильной и гидрофобной частями, что свойственно жидким ионитам.

Также повышению коэффициента избирательности обмена H^+–Leu^+ на жидком ионите HD могут способствовать и специфические взаимодействия бокового радикала лейцина с упорядоченной структурой мицеллы, как показано в [4].

Возвращаясь к уравнениям (1)–(3) и используя значение $k_{H^+}^{Leu^+}$, равное 120, рассчитаем количества лейцина, поглощенные жидким ионитом в катионной и цвиттер-ионной формах. Из-за высокой экстракции лейцина при низких значениях pH (рис. 1) желательно отдельно рассматривать области, соответствующие интервалам pH 0.8–4.0 и 4.0–9.0. В первой области зафиксирована концентрация лейцина в водном растворе, равная 1 ммоль/л, во второй – 15 ммоль/л. Из зависимостей $q_{Leu} = f(pH)$ и $q_{Leu^+} = f(pH)$ (рис. 3, (2) и (3)) видно, что в области pH 0.8–4.0 доминирующим является поглощение лейцина в катионной форме. Резкое и одновременное понижение двух кривых $q_{Leu} = f(pH)$ и $q_{Leu^+} = f(pH)$ при pH 4.0 связано с низкой концентрацией катионов лейцина в водном растворе.

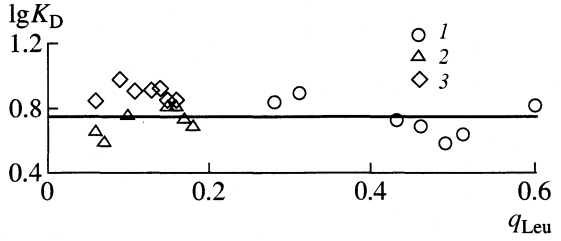


Рис. 5. Зависимости логарифма коэффициента распределения цвиттер-ионной формы лейцина от его содержания q_{Leu} (моль Leu/моль HD) в органической фазе при фиксированных значениях pH в водном растворе: *1* – 4.0, *2* – 6.0, *3* – 9.0.

Анализируя зависимости $q_{Leu} = f(pH)$ и $q_{Leu^\pm} = f(pH)$ (рис. 3, *1* и *4*) с фиксированной концентрацией лейцина, равной 15 ммоль/л, отметим, что при pH 4.0 лейцин поглощается, в основном, в катионной форме, а при pH 6.0 и 9.0 – в цвиттер-ионной. Ход зависимости $\bar{x}_{Na} = f(pH)$ (рис. 3, *5*) также указывает на ионообменный характер взаимодействия лейцина с HD при pH 0.8–4.0 и на поглощение лейцина по необменному механизму при pH 6.0 и 9.0.

Ионное состояние лейцина в жидком ионите, показанное на рис. 3, подтверждается данными влагопоглощения (рис. 2) и ИК-спектрами (рис. 4) жидкого ионита. На рис. 2 кривые влагопоглощения $W = f(q_{Leu})$, соответствующие значениям pH 0.8–4.0, располагаются в одной группе и повторяют форму кривой для pH 0.8, где заведомо лейцин находится в катионной форме в органической фазе. Кривые по влагопоглощению жидкого ионита при pH 6.0 и 9.0 расположены выше влагопоглощения Na^+-формы HD, равного 10.1, и имеют форму зависимости $W = f(q_{Leu})$ с аминокислотой в цвиттер-ионной форме [9].

Из ИК-спектров октановых растворов экстракционного комплекса (рис. 4) следует, что общим для всех растворов, находящихся в равновесии с водным раствором лейцина при pH 0.8–4.0, является наличие характерной для недиссоциированной –COOH-группы полосы поглощения в области 1720–1740 $см^{-1}$, что свидетельствует о присутствии катионной формы лейцина. Кроме того, в этих спектрах видны полосы поглощения карбоксилат-иона (1580–1620 $см^{-1}$). Начиная с pH 6.0, в спектрах отсутствуют полосы поглощения карбоксильной группы и остаются только полосы поглощения карбоксилат-иона, что свидетельствует о присутствии цвиттер-ионной формы лейцина в экстракционном комплексе. Рост ее концентрации приводит к возрастанию влагопоглощения органической фазой.

Были рассчитаны коэффициенты распределения цвиттер-ионной формы лейцина между двумя фазами K_D при pH 4.0, 6.0 и 9.0 (рис. 5).

$$K_D = q_{Leu^{\pm}}/c_{Leu^{\pm}}. \quad (7)$$

Из рис. 5 видно, что коэффициент распределения не зависит от pH и степени заполнения экстрагента лейцином. Его величина, равная 5.6 M^{-1}, сравнима с величиной коэффициента распределения триптофана на жидком ионите АОТ (K_D = = 4.2 M^{-1}), рассчитанной по (7) с использованием экспериментальных данных [10].

Высокая избирательность катионов лейцина к жидкому иониту HD делает этот ионит перспективным для извлечения лейцина из водно-солевых промышленных растворов. Сравнение двух ионитов (HD и Дауэкс 50W × 8) при проведении сорбции лейцина из 0.1 н. раствора NaCl при pH 2.7 показывает, что на жидком ионите HD при равновесной концентрации лейцина в водной фазе, равной 15 ммоль/л, его экстракция соответствует относительной эквивалентной доле 0.83 (рис. 3, *1*), а на полимерном ионите повышение концентрации до 44 ммоль/л позволяет получить величину сорбции, равную только 0.33 [5].

Таким образом, лейцин в катионной форме проявляет более высокую селективность к жидкому иониту по сравнению с полимерным. Высокие величины экстракции лейцина в катионной форме обусловлены, в основном, сильно выраженным гидрофобным эффектом в системах с жидким ионитом. Высокая избирательность катиона Leu^+ в системе Leu–Na^+–H^+ (HD) приводит к тому, что область pH, в которой ион Leu^+ успешно конкурирует с ионом Na^+, шире, чем в случае полимерных ионитов такого же кислотного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 927.
2. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А. и др.* // Там же. 2001. Т. 75. № 12. С. 2212.
3. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 136.
4. *Leodidis E.B., Hatton A.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 16. P. 6411.
5. *Dye S.R., DeCarli J.P., Carta G.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. № 5. P. 849.
6. *Jones I.L., Carta G.* // Ibid. 1993. V. 32. № 1. P. 107.
7. *Högfeldt E., Chiarizia R., Danesi P.R., Soldatov V.S.* // Chem. Scr. 1981. V. 18. № 1. P. 13.
8. *Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты.* Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. С. 33.
9. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 6. С. 935.
10. *Rabie H.R., Vera J.H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. № 10. P. 3665.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 119–122

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.15.024

АДСОРБЦИЯ ГЕМАТИНА НА ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЯХ

© 2004 г. О. М. Полторак, М. Н. Веселова, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 27.03.2003 г.

Установлено, что адсорбция гематина на поверхности твердых носителей: алюмогеле, графитированной саже и тех же носителях, модифицированных предадсорбированным лецитином, является обратимой и равновесной, поскольку ветви изотерм адсорбции и десорбции в каждом случае совпадают; изотермы адсорбции ленгмюровского типа, что позволяет вычислить для них параметры уравнения Ленгмюра. Отмечено, что эти параметры являются эффективными, поскольку адсорбат представляет собой раствор равновесной смеси активных мономеров и неактивных ассоциатов (димеров), а кривые сорбции являются суммарными изотермами адсорбции равновесных форм гематина. С помощью кинетического анализа показано, что в адсорбционных слоях гематина на твердых носителях перераспределение состава ассоциатов осуществляется через раствор.

Объектом исследования является хлорид гематина $C_{34}H_{32}O_4FeCl$ с молекулярной массой 652, который получается в результате обратимого окисления гема. Гем способен связывать две молекулы основания, образуя гемохромогены.

В настоящей работе изучена адсорбция гематина на твердых носителях: алюмогеле (Al_2O_3), графитированной саже (С) и тех же носителях, модифицированных предадсорбированным лецитином (Al_2O_3 + ЛЕЦ и С + ЛЕЦ). Гем-группа играет роль активного центра ряда ферментов и вдвинута в глубокую гидрофобную щель этих белков [1, 2]. Порфириновое кольцо вступает в нековалентное многоточечное взаимодействие с аминокислотными остатками [2]. Свободный гематин в растворе образует димеры [3], а в адсорбционных слоях ассоциаты более сложного состава [4]. Получение свободной гем-группы в виде гематина и изучение адсорбции ее на носителях с заданной химической структурой позволит понять механизм организации и функционирования ферментов, катализирующих распад перекиси водорода, и получить гетерогенные катализаторы с высокой активностью и устойчивыми физико-химическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали гемин английской фирмы BDH с содержанием железа 8.6%. Гемин растворяли в аммиачно-спиртовой смеси. Распад перекиси водорода исследовали газометрически, pH реакционной смеси – от 8.5 до 8.8. В термостатированный сосуд, установленный на качалке, заливали 10 мл H_2O_2 необходимой концентрации и затем вводили 1 мл раствора гемина определенной концентрации или 1 мл аммиачно-спиртовой смеси и каталитический стаканчик с точно взвешенной навеской носителя с адсорбированным гемином. Число односторонних качаний составляло 180–200 качаний в мин. Активность измеряли в первые 10 мин после начала опыта.

В качестве носителей использовали алюмогель с удельной поверхностью 111.8 $м^2/г$ и графитированную сажу с удельной поверхностью 14 $м^2/г$. Перед опытом алюмогель активировали нагреванием в течение 7–8 ч при 190–200°С, а графитированную сажу прокаливали в течение 3–4 ч при 300°С.

Для приготовления сажи (С) и алюмогеля (Al_2O_3), покрытых монослоем лецитина, использовали лецитин (ЛЕЦ), выделенный из однодневных куриных яиц [3]. Полученные носители обозначали С + ЛЕЦ или Al_2O_3 + ЛЕЦ соответственно. Адсорбцию проводили из аммиачно-спиртовой смеси (15 мл этилового спирта, 4 г воды и 1 г 25%-ного раствора аммиака). Концентрацию гематина до и после адсорбции определяли калориметрически по полосе Соре на ФЭК с синим светофильтром.

Десорбцию проводили в тех же условиях с той лишь разницей, что в сосудики помещали 100 мг носителя с адсорбированным гематином и 2 мл растворителя. Отсутствие гистерезиса и совпадение данных для прямого и обратного хода изотерм позволяет сделать вывод об обратимости адсорбции гематина. Показано также, что в водной среде гематин с поверхности изученных носителей не десорбируется. Образцы, полученные в результате адсорбции гематина, отделяли от надосадочной жидкости, высушивали, а затем использовали в каталитическом процессе разложения H_2O_2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции и изотермы десорбции гематина на С и С + ЛЕЦ и на Al_2O_3 и Al_2O_3 + ЛЕЦ в координатах уравнения

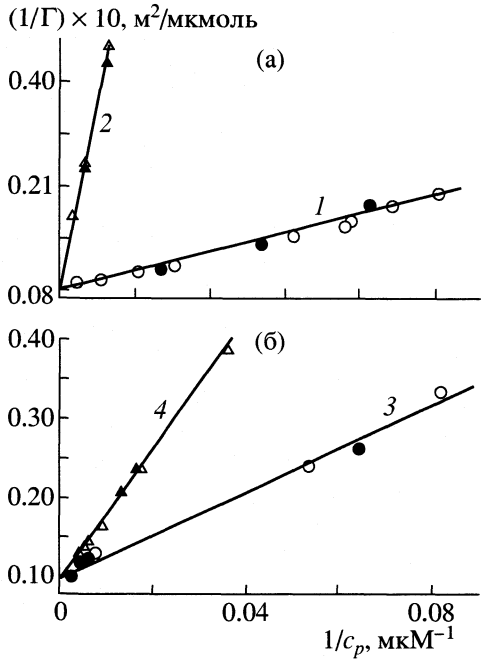


Рис. 1. Изотермы адсорбции гематина на а – саже (*1*), саже, модифицированной лецитином (*2*), б – Al_2O_3 (*3*) и Al_2O_3 + ЛЕЦ (*4*) при 20°С. Затемненные точки получены в результате десорбции.

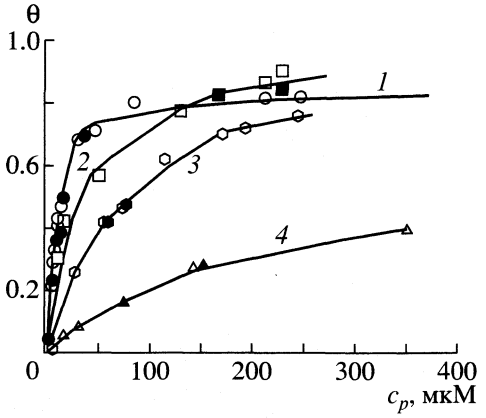


Рис. 2. Изотермы адсорбции гематина на саже (*1*), алюмогеле (*2*) и алюмогеле и саже, модифицированных лецитином (*3*) и (*4*) соответственно.

Ленгмюра. Затемненными точками обозначены данные, полученные в результате десорбции. Во всех случаях они точно ложатся на прямые, соответствующие изотермам адсорбции. Соответствие данных адсорбции и десорбции для всех четырех изотерм говорит о равновесности адсорбции. Параметры уравнения Ленгмюра приведены в табл. 1.

На рис. 2 представлены все четыре изотермы адсорбции в координатах θ – c_p. Насыщение быстрее наступает при адсорбции на саже и алюмогеле (рис. 2), а модификация этих носителей липидом лецитином приводит к существенному снижению эффективной константы равновесия адсорбции K (табл. 1). Различия наблюдаются не между полярными и неполярными носителями (хотя наивысшая адсорбционная константа оказалась в случае использования в качестве носителя графитированной сажи С), а между модифицированными и не модифицированными лецитином носителями. Изотермы адсорбции "ленгмюровского" типа, что позволяет вычислить для них параметры уравнения Ленгмюра. Эти параметры являются эффективными, поскольку адсорбат представляет собой раствор равновесной смеси активных мономеров и неактивных ассоциатов (димеров) [3, 4], а кривые сорбции являются суммарными изотермами адсорбции равновесных форм гематина. Кинетический анализ [5] показал, что перераспределение состава ассоциатов осуществляется через раствор.

Таблица 1. Эффективные параметры уравнения Ленгмюра для изотерм адсорбции гематина на твердых носителях и сравнительные активности изолированных молекул в растворе и адсорбционных слоях

Носитель	$\Gamma_\infty \times 10^7$, М/м^2	K, нМ$^{-1}$	A_1	A_{acc}
Раствор			>1	1
С	10	52	25	≪1
Al_2O_3	12.5	43	10	<1
Al_2O_3 + ЛЕЦ	12.5	12	100	1.6
С + ЛЕЦ	9.8	3	25	6.6

Обозначения: A_1 и A_{ac} – относительная активность мономеров и ассоциатов соответственно, Γ_∞ – предельная адсорбция, K – эффективная константа равновесия адсорбции.

Адсорбция лецитина из неводных растворителей на поверхности алюмогеля приводит к вертикальной ориентации полярных молекул липида в адсорбционном слое, причем с гидрофильной поверхностью алюмогеля молекула лецитина взаимодействует своей полярной частью, образуя гидрофобное покрытие, а на графитированной саже наоборот, как это показано на рис. 3.

Влияние химии поверхности на активность адсорбированных молекул можно проследить по кинетическим данным, представленным в табл. 2.

В последней строке табл. 2 указаны кинетические параметры фермента каталазы. По сравнению с другими катализаторами, указанными в той же таблице, этот фермент имеет максимальную активность и самую низкую энергию активации реакции разложения перекиси водорода. Он относится к ряду ферментов, которые по эффективности своей деятельности, выраженной параметром k_{cat}/K_m, приближаются к диффузионно контролируемому пределу (10^8–10^9 М$^{-1}$ с$^{-1}$). Как показано в

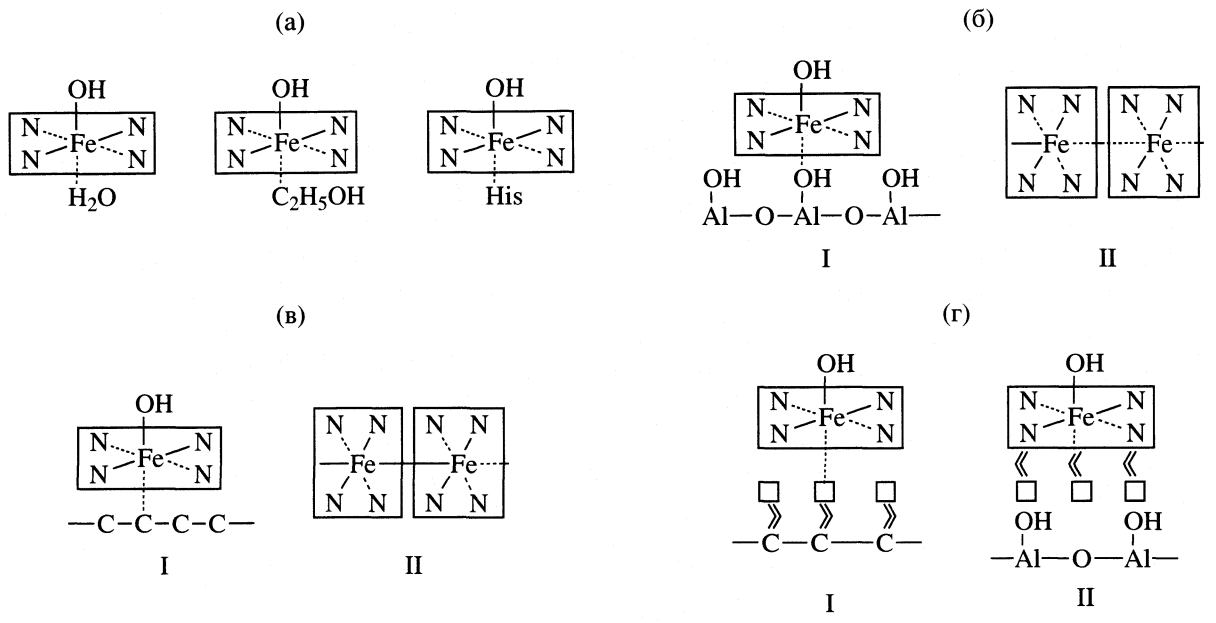


Рис. 3. Гематин и его комплексы в растворе и адсорбционных слоях: гематиновые комплексы в растворе (а), на алюмогеле (б), на саже (в), на лецитиновых монослоях (г); I – единичные комплексы, II – ассоциаты.

табл. 2, этот параметр минимален для гематина в растворе и повышается при адсорбции гематина на полярных и неполярных твердых носителях. Использование гистидина (His) в качестве лиганда в координационной сфере железа приводит к повышению активности, а параметр k_{cat}/K_m возрастает на порядок. Аналогичный эффект наблюдается и при адсорбции гематина на твердых носителях. Самым эффективным оказался катализатор, полученный путем адсорбции гематина на алюмогеле, модифицированном лецитином (гематин/Al_2O_3 + ЛЕЦ), но по эффективности он значительно уступает природному катализатору расщепления перекиси водорода – каталазе.

Адсорбция гематина на всех типах поверхностей носителей сопряжена со снижением энергии активации. Постоянной и независимой от степени заполнения (θ = 0.06, 0.3 и 0.8) остается энергия активации реакции, катализируемой гематином, адсорбированном на алюмогеле – 3.50 ккал/моль. Для гематина, адсорбированного на С, С + ЛЕЦ и Al_2O_3 + ЛЕЦ, она равна 3.0, 5.5 и 4.5 ккал/моль соответственно. Примечательно, что в растворе энергия активации выше – 8.6 ккал/моль, т.е. адсорбция гематина на твердых носителях значительно снижает энергию активации.

Из приведенных данных можно сделать некоторые выводы о влиянии транслиганда в гематине на его каталитическую активность. Каталитическое превращение осуществляется при внедрении двух молекул H_2O_2 в координационную сферу железа с одной стороны плоской молекулы гематина

Таблица 2. Кинетические параметры реакции разложения перекиси водорода гематином в растворе и адсорбционных слоях при 25°С

Носитель	$k_{cat} \times 10^{-2}$, c^{-1}	K_m, М	k_{cat}/K_m, $M^{-1} c^{-1}$	E, ккал/моль
Раствор	0.09	0.062	1.45×10^2	8.6
Раствор + His	0.65	0.006	1.1×10^3	–
Гематин/Al_2O_3	3.50	0.097	3.6×10^3	3.5
Гематин/Al_2O_3 + C_2H_5OH	3.00	–	–	–
Гематин/С	4.5	0.08	5.6×10^3	3.0
Гематин/С + ЛЕЦ	5.0	0.10	5×10^3	5.5
Гематин/Al_2O_3 + ЛЕЦ	16	0.1	1.65×10^4	4.5
Каталаза	830	0.025	3.3×10^6	1.7

Обозначения: His – гистидин, ЛЕЦ – лецитин.

по пятому координационному месту. Все наблюдаемые эффекты связаны с изменением транслиганда. В гомогенной системе эту роль играет молекула воды, в ассоциате гематина в адсорбционных слоях имеет место перекрывание соответствующих орбиталей атомов железа: на алюмогеле транслигандом служит гидроксильная группа, а в фосфолипидных слоях и графитированной саже – полярные и неполярные части молекулы лецитина. Защита гем-группы неполярными остатками, не входящими в координационную связь с атомом железа, отвечает наиболее высокому уровню активации – стократному по сравнению с гомогенной системой, для которой это положение занято молекулой воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Alberts B., Drey D., Lewis J. et al.* // Molecular biology of the cell. Garland Publishing, Inc. N. Y. & London, 1994. P. 130.
2. *Renkonen A.* // Acta Chem. Scand. 1963. V. 17. P. 275.
3. *Cohen J.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1980.
4. *Перфильев Ю.Д., Бабешкин А.М., Веселова М.Н. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1973. Т. 14. № 1. С. 100.
5. *Чухрай Е.С., Веселова М.Н., Полторак О.М., Прянхин А.Н.* // Там же. 1976. Т. 17. № 3. С. 276.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 123–132

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.539.1:541

ПРИНЦИПЫ ПРИЕМА И ПЕРЕРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ

© 2004 г. Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 18.02.2003 г.

Рассмотрены внутримолекулярные процессы, действия которых имитируют логические высказывания. Показано, каким образом могут быть построены молекулярные логические элементы, осуществляющие операции логического умножения и разделительной дизъюнкции. Сделан вывод о том, что сложные молекулярные системы могут использоваться в качестве решающих элементов для любых логических операций.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают специфические возможности переработки информации молекулярными системами. Уже совершенно ясно, что крупные молекулярные системы могут не только принимать информацию в разной форме, но и передавать ее с минимальными потерями от одной части молекулярного пространства к другому, записывать и накапливать информацию, преобразовывать ее, выполняя сложные логические операции, работать в ждущем режиме и, что крайне привлекательно, формировать один и тот же единственный отклик в условиях нечетко заданного исходного сигнала. По-видимому, именно это свойство молекулярных объектов и обеспечивает существование живых организмов, вполне определенным образом реагирующих на меняющееся в широких пределах воздействие внешней среды, связь с которой и является обязательным условием функционирования микрообъектов как частей открытой термодинамической системы.

Важно, что большинство из указанных свойств в принципе может проявляться только в достаточно крупных молекулярных образованиях, обладающих вполне определенным строением и свойствами составляющих атомных подсистем. Покажем, как перечисленные выше действия могут реализоваться в молекулах и на каких принципах могут быть построены те или иные молекулярные логические элементы.

Будем исходить из того, что исходным состоянием молекулярной системы является основное и, следовательно, никакое спонтанное изменение этой системы без внешнего воздействия происходить не может. Все обсуждаемые ниже действия реализуемы поэтому только тогда, когда молекулярный объект тем или иным способом переводится в возбужденное состояние. Это возможно, если система поглотила энергию извне в форме электромагнитного поля (поглощение или комбинационное рассеяние в стоксовой области) либо в результате химической реакции.

В последнем случае для этого необходимо, чтобы получившаяся в результате реакции новая система в основном состоянии обладала меньшей энергией, чем суммарная энергия продуктов до реакции, т.е. чтобы осуществлялся переход из менее глубокой потенциальной ямы в более глубокую. Тогда при резонансном взаимодействии состояний в этих ямах, что и необходимо для прохождения реакции, в "послереакционной" системе окажутся заполненными уровни энергии, отвечающие возбужденному состоянию. Переданная таким образом в анализируемую молекулярную систему избыточная энергия может быть затем быстро выделена в пространство либо в виде электромагнитного излучения, либо передана в среду за счет столкновительного механизма. И в том, и в другом случаях система перейдет в основное состояние, отличное от исходного, которое и может быть зарегистрировано различными экспериментальными методами. Таким образом, произойдет запись информации о том, что произошла химическая реакция.

В отличие от этого, при поглощении электромагнитной энергии, при котором анализируемая система также переходит в возбужденное энергетическое состояние, при последующем акте спонтанного излучения система может вернуться точно в исходное состояние, и никакого акта записи информации о предшествующем событии не произойдет. Такая ситуация не будет представлять для нас интереса и не рассматривается. Известно, однако, что в результате поглощения одного или нескольких фотонов может произойти либо мономолекулярная реакция разложения исходного молекулярного объекта, либо реакция структурной изомеризации. Тогда тоже может быть записана информация о первичном событии, поскольку продукты фотохимической реакции также могут

Связь между некоторыми выражениями естественного языка и логическими высказываниями (см. [1])

Словесное определение	Логическое высказывание
Не А	$\bar{A}$
А и В	$A \cdot B$
А или (включающее) В; А или В или оба	$A + B$
А или (исключающие) В; или А, или В	$A \neq B$, $A \cdot \bar{B} + \bar{A} \cdot B$
А, но В	$A \cdot B$
А, хотя В	$A \cdot\cdot B$
А, пока не В	$\bar{B} \longrightarrow A$, $B + A$
А при условии, что В	$B \longrightarrow A$, $\bar{B} + A$
А, если В	$B \longrightarrow A$, $\bar{B} + A$
Если А, то В; А влечет В	$A \longrightarrow B$, $\bar{A} + B$
А , только если В	$A \longrightarrow B$, $\bar{A} + B$
Только если не А, то В	$\bar{A} \longrightarrow \bar{B}$, $A + \bar{B}$
А при условии, что В	$A \longrightarrow A$, $\bar{B} + A$
А так же, как и В	$A \cdot B$
А тогда и только тогда, когда В	$A = B$, $A \cdot B + \bar{A} \cdot \bar{B}$
Ни А, ни В одновременно	$\overline{A \cdot B}$, $\bar{A} + \bar{B}$
Ни А, ни В	$\bar{A} \cdot \bar{B}$, $\overline{A + B}$
Когда А, тогда и В	$A \longrightarrow B$, $\bar{A} \longrightarrow B$
А , потому что В	$B \longrightarrow A$, $\bar{B} + A$

Примечание. Вместо обозначения $A \neq B$ для высказывания с разделительным союзом "или" (разделительная дизъюнкция) чаще используют обозначение $A \dot{\vee} B$.

быть зафиксированы независимыми экспериментами.

На языке формальной логики связь между исходным событием и конечным результатом в случае как термических, так и фотохимических реакций записывается в форме $A \longrightarrow B$. Это соотношение прочитывается так: если произошло событие А, то произойдет и событие В. Стрелка обозначает операцию импликации. Ясно, что любые события с последующей записью информации о том, что такое событие произошло, могут выражаться только с помощью импликаций, и вся проблема состоит в том, чтобы получить желаемый ответ (переработать входную информацию) тогда, когда исходное событие само по себе передается не в форме простого утверждения, которое может быть либо истинным, либо ложным, а в более сложном виде, например, в форме логического умножения (конъюнкции), сложения (дизъюнкции) или разделительной дизъюнкции.

Связь между некоторыми выражениями естественного языка и логическими высказываниями приведена в таблице (см. [1]). В таблице логическое сложение обозначается обычным знаком "+", умножение – знаком "·", черта над символом означает отрицание.

Именно возможность переработки информации молекулой, когда эта информация задана более сложным высказыванием, чем просто "да или нет" (0 и 1), и представляет, очевидно, специфический интерес и, по-видимому, типична для молекулярного мира, который отличается чрезвычайным разнообразием и функциональной направленностью.

Конечно, и окончательный результат также может быть представлен сложным высказыванием. Например, если в крупной молекуле в разных достаточно независимых реакционных центрах происходят реакции, приводящие к изменениям локальной структуры этих центров, то логическую связь между событиями можно записать в виде:

$$(A_1 \cdot A_2) \longrightarrow (B_1 \cdot B_2).$$

Эта связь прочитывается так: если произошла реакция в реакционном центре № 1 и произошла реакция в реакционном центре № 2, то образуются структура B_1 и структура B_2.

Пока все сделанные замечания достаточно тривиальны и служат лишь в качестве введения, необходимого для понимания дальнейших рассуждений. Ясно, что проблема более сложна. Выше мы упоминали о переработке информации. Первичным и важнейшим актом переработки информации является ее концентрирование, приводящее к распознаванию образа. Это означает, что конечный результат должен выразиться в том, что на основании определенного сигнала в одной воспринимающей ячейке должен быть получен однозначный ответ о том, что произошли события (и притом определенные) во многих центрах, выражаемые вполне определенными логическими соотношениями, сводимыми к одному утверждению. Физически это приводит к принципу локализации информации и появлению каналов ее передачи в молекулярном пространстве.

Чтобы пояснить данное положение, обратимся к приведенным выше примерам. Пусть исходная информация заключается в том, что произошли две реакции в двух независимых реакционных центрах. Этот факт может быть констатирован путем двух независимых экспериментов. Обратим, однако, внимание на то, что указанные эксперименты относятся к разным центрам, и поэтому регистрируют информацию, также распределенную в пространстве. Если первичная информация вво-

дится лишь в форме локальной передачи энергии в локальные центры сложной молекулярной системы, расположенные в молекулярном пространстве на значительном удалении (иначе не будет независимости), то это невыгодно с общей энергетической точки зрения. Информация должна не растекаться в пространстве, а передаваться в один центр, специфическая реакция которого и приводит к распознаванию образа.

На языке формальной логики соответствующая логическая связь должна выражаться следующим образом: $(A_1 \cdot A_2) \longrightarrow B$. Так и происходит в природе, которая всегда действует очень экономно, ибо любые процессы приема и передачи информации всегда связаны с приемом и передачей энергетических сигналов и при появлении сложных сигналов обрабатывать соответствующую информацию, рассеянную по большому пространству невыгодно: необходимо сначала сконцентрировать ее и направить в один центр.

Оказывается, что молекулярные системы могут и обладать подходящими свойствами, и выполнять требуемые операции. Цель данной работы – поиск физических процессов, которые могут осуществлять соответствующие действия.

Прежде чем перейти к дальнейшему изложению, заметим, что дискретные логические соотношения не содержат информации о времени приема и регистрации сигнала. Конечно, можно ввести время, непосредственно связанное с вероятностью перехода (элементарного акта реакции системы на внешний сигнал и актов преобразования этого сигнала вплоть до достижения конечного состояния) между уровнями энергии сложной молекулярной системы. Ясно, однако, что регистрировать процессы в единичных молекулах весьма затруднительно и реально всегда будет иметься коллектив молекул, одинаковым образом реагирующих на внешний сигнал.

Такому коллективу одинаковых или мало различающихся молекул можно приписать систему уровней, формально совпадающую с уровнями энергии одной молекулы и оперировать понятиями заполнения этих уровней и вероятностей переходов между ними. Тогда развитие событий в системе можно описать подходящим набором дифференциальных уравнений первого порядка (кинетических уравнений) и следить за заполнением уровней энергии от начального состояния до желаемого конечного. Если такие уравнения составлены с указанием численных значений вероятностей переходов, то после интегрирования получается полная развернутая во времени картина сложного явления. Это позволяет связать формально-логическое описание процесса с функциональным, что для практических целей оказывается значительно более удобным и полезным.

Чтобы продемонстрировать данную связь, обратимся к простому примеру. Пусть молекула поглотила квант энергии и перешла в возбужденное состояние, отвечающее уровню с индексом k и энергией E_k. Тогда в результате спонтанного излучения с этого уровня на любые нижележащие могут произойти заселения их и появятся состояния с энергиями E_{k-1}, E_{k-2}, и т.д. вплоть до основного с энергий E_0. Это утверждение в логических обозначениях может быть записано так:

$$E_k \longrightarrow (E_{k-1} \dot{\vee} E_{k-2} \dot{\vee} E_{k-3} \ldots \dot{\vee} E_0).$$

Здесь знаком $\dot{\vee}$ обозначена разделительная дизъюнкция, отвечающая исключающему союзу "или". Учтено, что единичная молекула может находиться только в одном из энергетических состояний, а не в двух разных одновременно.

Если в результате спонтанного перехода с излучением молекула перешла с возбужденного уровня k на уровень $k-1$, то становится возможным переход с него на любой нижележащий, но только на один из них. Соответствующее логическое соотношение будет иметь вид:

$$E_{k-1} \longrightarrow (E_{k-2} \dot{\vee} E_{k-3} \ldots \dot{\vee} E_0).$$

Сходным образом описываются и другие процессы высвечивания. Получится цепочка импликаций.

Совокупность молекул, обладая той же самой системой уровней энергии, будет вести себя иначе. Именно, в ней могут быть заняты все уровни энергии одновременно, но с разной заселенностью. Развитие процесса спонтанного высвечивания при начальном заселении k-го возбужденного уровня энергии будет передаваться системой линейных дифференциальных уравнений:

$$dn_k/dt = -(\alpha_{k,k-1} + \alpha_{k,k-2} + \ldots + \alpha_{k,0})n_k,$$

$$dn_{k-1}/dt = \alpha_{k,k-1}n_k - (\alpha_{k-1,k-2} + \alpha_{k-1,k-3} + \ldots + \alpha_{k-1,0})n_{k-1}$$

и т.д. Здесь $\alpha_{k,k-1}$ и др. – вероятности соответствующих оптических переходов. Они, как известно, могут быть вычислены и для сложных молекул средствами, разработанными в теории оптических молекулярных спектров.

Аналогия в "логическом" и "дифференциальном" описании просматривается довольно отчетливо. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться только последним, тем более, что в этом случае учитывается и временное развитие процесса вплоть до достижения системой конечного (в данном случае основного) состояния.

Выше отмечалось, что (и это принципиально важно) в молекулах могут происходить не только процессы переходов между уровнями энергии, но и запись информации о происшедшем событии. Она может происходить тогда, когда в процесс

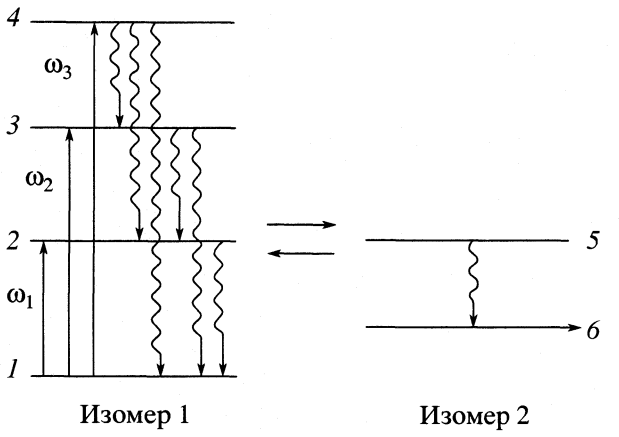


Рис. 1. Схема фотопроцесса, отвечающего операции $(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \longrightarrow U_2$. Волнистыми стрелками показаны спонтанные переходы.

включается либо только мономолекулярная реакция структурной изомеризации, либо также мономолекулярная реакция разложения. Первый случай предпочтительнее, так как создается возможность сравнительно просто вернуть систему к исходному состоянию. Во втором случае получается логический молекулярный элемент однократного действия [2].

Как структурная изомеризация, так и первая стадия реакции разложения ("предраспадная изомеризация", см. [3]) возникают в результате безызлучательных резонансных переходов между уровнями энергии двух комбинирующих изомерных форм. Соответствующие вероятности в простейшей модели [4] могут быть приняты равными $w\cos^2 vt$ (переход от исходного изомера к последующему) и $w\sin^2 vt$ для обратного перехода. Символом v обозначена частота биений между двумя комбинирующими состояниями способной к изомеризации системы, w – связанная с ней вероятность безызлучательного перехода. Эти величины могут быть найдены методами, также изложенными в [3]. Если ввести такие вероятности переходов, то становится возможным описать поведение молекул как систем, выполняющих логические операции при произвольном задании исходной информации.

Начнем с простейшего примера. Пусть некоторая молекула способна поглощать свет с длинами волн λ_1, λ_2 и λ_3, причем при поглощении света с длиной волны λ_k возбуждается уровень с энергией E_{k+1}, резонансно взаимодействующий с первым возбужденным уровнем второй изомерной формы (см. рис. 1). Если совокупность таких молекул облучать электромагнитным полем с любой комбинацией волн с частотами ω_1, ω_2 и ω_3, то будет происходить заполнение основного состояния второго изомера, что и служит признаком факта облучения и может рассматриваться как запись этого факта.

С точки зрения формальной логики, мы имеем элемент, который действует согласно соотношению:

$$(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \longrightarrow U_2.$$

Напомним, что знак "+" означает логическое сложение. Соотношение прочитывается следующим образом: если система облучается совокупностью длин волн с частотами ω_1, ω_2 и ω_3 или парами этих волн, или каждой из волн по отдельности, то появляется вторая изомерная форма.

Система дифференциальных уравнений, описывающая процесс накопления изомера 2 и исчезновения изомера 1 при условии, что учитываются только оптические переходы и один безызлучательный изомер-изомерный, будет иметь вид:

$$dn_1/dt = -(\alpha_{1,2} + \alpha_{1,3} + \alpha_{1.4})n_1 + \\ + \alpha_{4,1}n_4 + \alpha_{3,1}n_3 + \alpha_{2,1}n_2,$$

$$dn_4/dt = \alpha_{1.4}n_1 - (\alpha_{4,1} + \alpha_{4,2} + \alpha_{4,3})n_4,$$

$$dn_3/dt = \alpha_{1,3}n_1 + \alpha_{4,3}n_4 - \alpha_{3,1}n_3 - \alpha_{3,2}n_3,$$

$$dn_2/dt = \alpha_{1,2}n_1 + \alpha_{4,2}n_4 + \alpha_{3,2}n_3 + \\ + (w\sin^2 vt)n_5 - \alpha_{2,1}n_2 - (w\cos^2 vt)n_2,$$

$$dn_5/dt = (w\cos^2 vt)n_2 - \alpha_{5,6}n_5 - (w\sin^2 vt)n_5,$$

$$dn_6/dt = \alpha_{5,6}n_5.$$

Разумеется, доля второго изомера в конце процесса будет определяться соотношениями значений вероятностей "накачивающих" и спонтанных излучательных переходов между всеми уровнями. При определенном сочетании этих вероятностей (включая вероятность изомеризации) получается картина, показанная на рис. 2.

Такой простой элемент, хотя и решает логическую задачу, не обладает, однако, избирательным действием. В самом деле, изомер 2 может появиться, если действует только волна с частотой ω_1 или только волна с частотой ω_2 или пара их и т.д. Поэтому факт наблюдения изомерного преобразования не дает ответа на вопрос, каков был спектральный состав возбуждающего света. Иными словами, если соотношение: $(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \longrightarrow U_2$ отражает реальный результат преобразования, то обратное соотношение: $U_2 \longrightarrow (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$ неверно.

Ответ получается таким:

$$U_2 \longrightarrow \omega_1 \cdot \bar{\omega}_2 \cdot \bar{\omega}_3 + \bar{\omega}_1 \cdot \omega_2 \cdot \bar{\omega}_3 + \bar{\omega}_1 \cdot \bar{\omega}_2 \cdot \omega_3 + \\ + (\omega_1 \cdot \omega_2) \cdot \bar{\omega}_3 + \bar{\omega}_1 \cdot (\omega_2 \cdot \omega_3) + \\ + (\omega_1 \cdot \omega_3) \cdot \bar{\omega}_2 + \omega_1 \cdot \omega_2 \cdot \omega_3.$$

Покажем теперь, что на базе изомер-изомерных переходов может быть построен такой молекулярный логический элемент, который осуществляет гораздо более сложную функцию логического умножения и срабатывает тогда и только тогда, когда произошло поглощение обязательно двух длин волн с частотами ω_1 и ω_2. Это означает, что элемент выполняет операцию:

$(\omega_1 \cdot \omega_2) \longrightarrow U_4$, причем верно и соотношение:

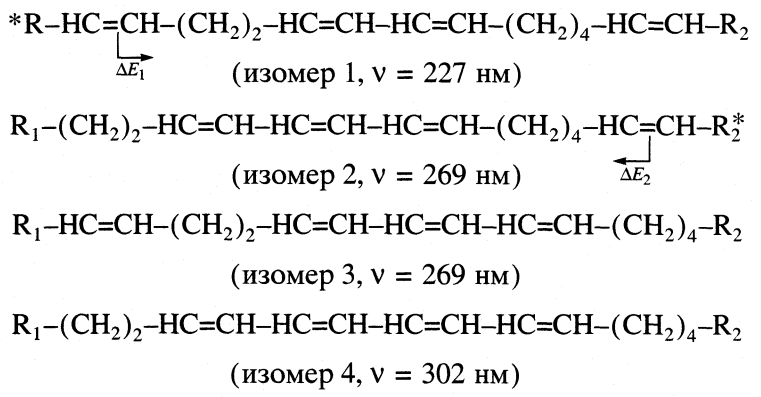
$$U_4 \longrightarrow (\omega_1 \cdot \omega_2).$$

Схема уровней энергии и переходов между ними показана на рис. 3.

Действие фотохимического логического элемента, реализующего такую операцию, т.е. приводящую к устойчивому отклику только тогда, когда в облучающем электромагнитном сигнале присутствуют обязательно две волны (ограничимся случаем только пары волн, хотя это и не принципиально) осуществляется следующим образом. Исходным является основное состояние (1) изомерной первой формы. При поглощении света с частотами ω_1 и ω_2 происходят оптические переходы на возбужденные уровни 2 и 3 того же изомера. Предположим, что существуют две других изомерных формы (на рис. обозначены изомеры 2 и 3), переходы, в которые совершаются безызлучательно при резонансном взаимодействии соответственно уровней 2 и 4 и 3 и 10. Уровни 4 и 10 могут "высвечиваться" в состояния 5 и 12 (основные для соответствующих изомеров). Предположим далее, что второй изомер может поглотить электромагнитную волну с частотой ω_2 и перейти в состояние 6, а затем резонансно безызлучательно в состояние 7 четвертой изомерной формы с последующим "высвечиванием" в основное состояние 9.

В свою очередь, третий изомер при поглощении кванта света с частотой ω_1 переходит в состояние 11, которое резонирует с состоянием 8 четвертого изомера с последующим высвечиванием также в основное состояние 9. На этом процесс заканчивается. Легко видеть, что заселение конечной изомерной формы (четвертой) будет происходить только тогда, когда облучение ведется одновременно волнами с частотами ω_1 и ω_2. Заселения четвертой формы не будут происходить, если действует только одна из волн. При этом исходная информация не только анализируется, но и концентрируется в конечной изомерной структуре, вполне возможно, что в одном элементе этой структуры. Происходит распознавание образа: видно, что, если $(\omega_1 \cdot \omega_2) \longrightarrow U_4$, то и $U_4 \longrightarrow (\omega_1 \cdot \omega_2)$.

В качестве примера рассмотрим приведенные ниже молекулы:



Здесь R_1 и R_2 – хромофорные группировки, способные поглощать электромагнитные волны с частотами ω_1 и ω_2 соответственно. Наряду с хромофорами молекула содержит "парафиновые" цепочки. В центре молекулы имеется "бутадиеновый" элемент.

В работе [5] обращено внимание на то, что при подходящих условиях при поглощении света хромофорами R_1 и R_2 могут произойти "отрыв" двойной связи от хромофора и миграция ее связей в центр молекулы. Тогда в качестве второго изомера будет выступать структура 2, в качестве третьего – структура 3. Результирующим четвертым, обладающим вследствие увеличения длины сопряженной диеновой группировки наименьшей энергией и наиболее сдвинутой в длинноволновую область основной полосой поглощения в электронном спектре, будет изомер со структурой 4.

Действие всего элемента, т.е. перенос начального заселения ($n_1 = 1$, n_2, n_3, ... $= 0$) в конечное ($n_9 = 1$, $n_k = 0$, $k \neq 9$) при воздействии светом заданного спектрального состава может быть по аналогии с приведенной выше описано системой дифференциальных уравнений (12 уравнений), которая здесь из-за громоздкости не выписывается. Как и выше, в ней учитывается тригонометрическая зависимость вероятностей безызлучательных переходов между резонирующими уровнями энергии изомерных форм.

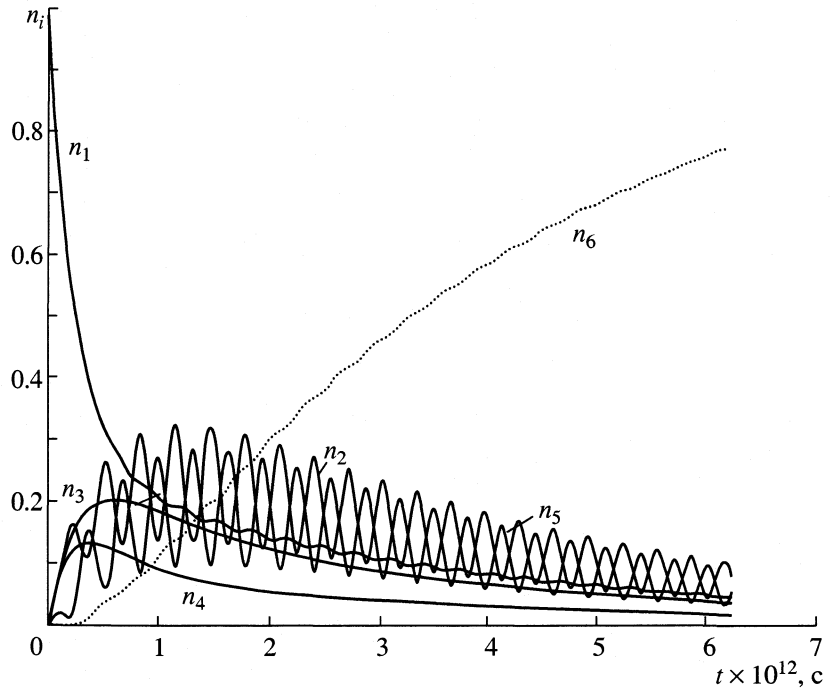


Рис. 2. Кинетика фотопреобразования изомера 1 в изомер 2.

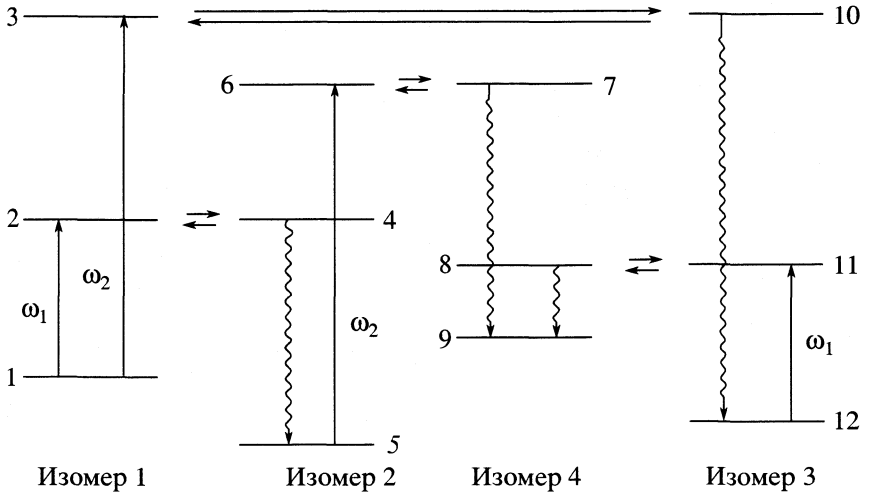


Рис. 3. Схема уровней и переходов в логическом элементе, осуществляющем операцию логического умножения $(\omega_1 \cdot \omega_2) \longrightarrow U_4$. Для упрощения учтены не все возможные переходы.

Результаты модельных численных экспериментов показаны на рис. 4. Видно, что основное состояние четвертого изомера заполняется тогда, когда действуют волны как с частотой ω_1, так и с частотой ω_2, но не по отдельности. Важно также, что результат не зависит от интенсивностей спектральных компонент облучающего света. Это означает, что обсуждаемый логический элемент способен воспринимать информацию, заданную в нечетком виде, формируя, тем не менее, единственный и вполне определенный ответ. Именно способность молекул воспринимать и единственным образом перерабатывать заданную в нечетком виде входную информацию и составляет одну из самых привлекательных особенностей данных объектов [2].

Рассмотрим теперь схему уровней и переходов в способной к изомеризации молекулярной системе, реализующей фотохимический элемент, выполняющий операцию разделительной дизъюнкции

$$(\omega_1 \dot{\vee} \omega_2) \longrightarrow U_4.$$

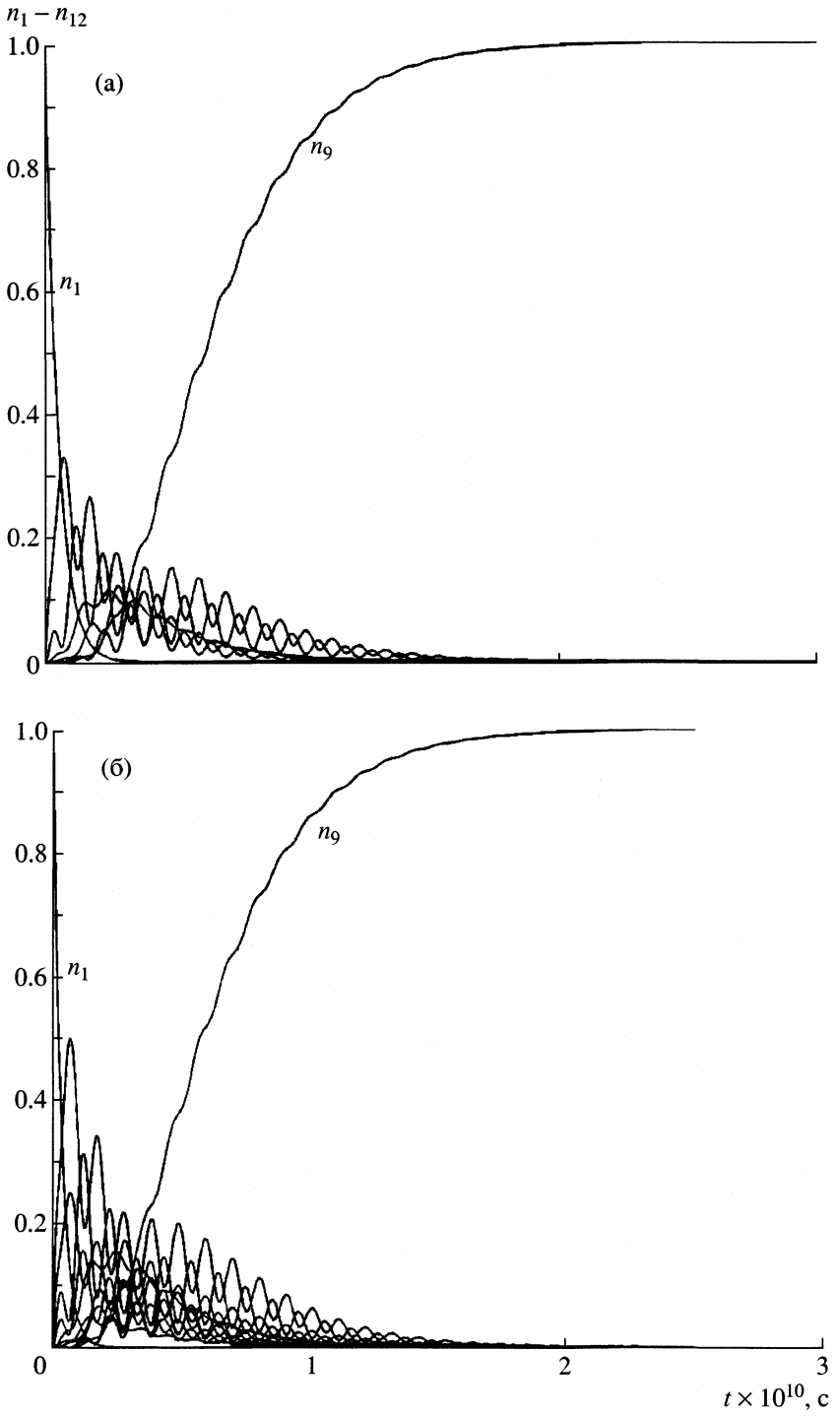


Рис. 4. Кинетика заполнения уровней энергии для логического элемента $(\omega_1 \cdot \omega_2) \longrightarrow U_4$ при вероятностях "нагнетающих" переходов $\alpha_{1,2} = \alpha_{1,3}$ (а), $\alpha_{1,2} = 0.5\alpha_{1,3}$ (б) и для случая $\alpha_{1,2} \neq 0$ и $\alpha_{1,3} = 0$ (в). Кривые приведены для части уровней.

Это означает, что присутствует либо волна с частотой ω_1, либо волна с частотой ω_2, но не обе вместе. Схема уровней и переходов для такого элемента показана на рис. 5. Она отличается от предыдущей тем, что при действии одновременно двух волн с частотами ω_1, и ω_2, "разгружаются" уровни 5 и 11, с которых идет заселение четвертого изомера при резонансах $5 \rightleftharpoons 8$ и $11 \rightleftharpoons 9$.

Соответствующие модельные кинетические кривые показаны на рис. 6. Действительно, при подходящем соотношении вероятностей переходов элемент будет работать желаемым образом.

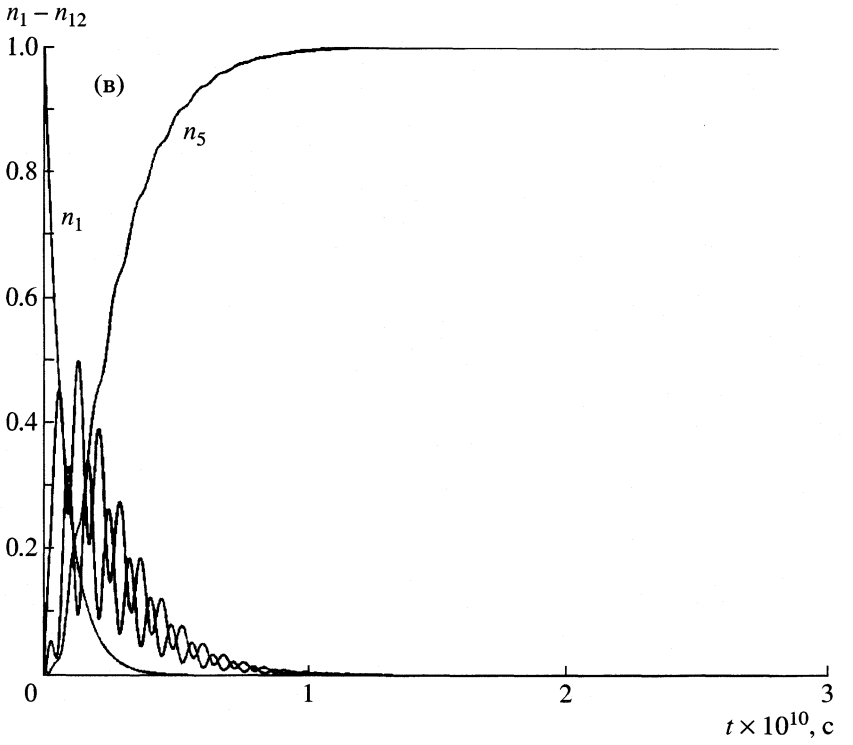


Рис. 4. Продолжение.

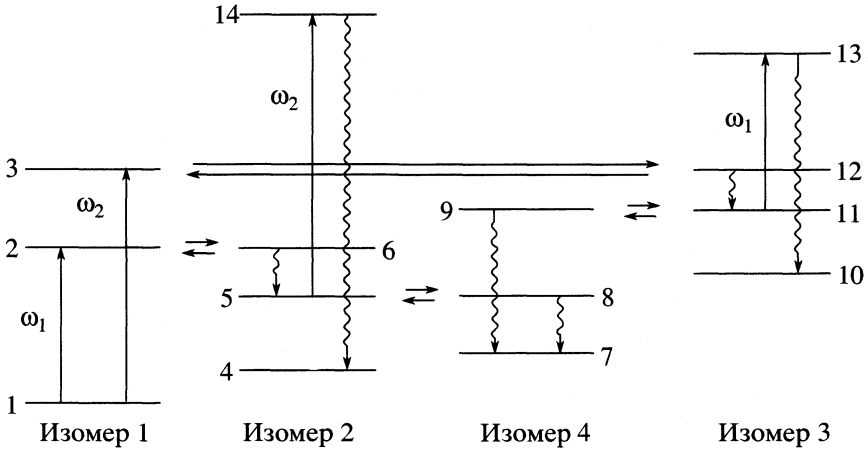


Рис. 5. Схема уровней энергии и переходов в логическом элементе, осуществляющем операцию $(\omega_1 \dot{\vee} \omega_2) \longrightarrow U_4$ Для упрощения учтены не все возможные переходы.

Таким образом на основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Сложные молекулы, способные к структурной изомеризации под действием, например, облучения или химического воздействия могут преобразовываться таким образом, что запускается процесс, отвечающий решению логической задачи.

2. Любые логические операции могут быть реализованы в форме молекулярного преобразования.

3. Результат операции может быть "записан" в виде появления вполне определенной изомерной структуры, причем в локальной части ее. Тем самым обеспечивается сбор информации от разных участков молекулы и концентрирование ее в малой области молекулярного пространства, приводящее к распознаванию образа.

4. Действие молекулярного логического элемента может быть рассчитано с помощью решения системы интегральных уравнений (кинетичес-

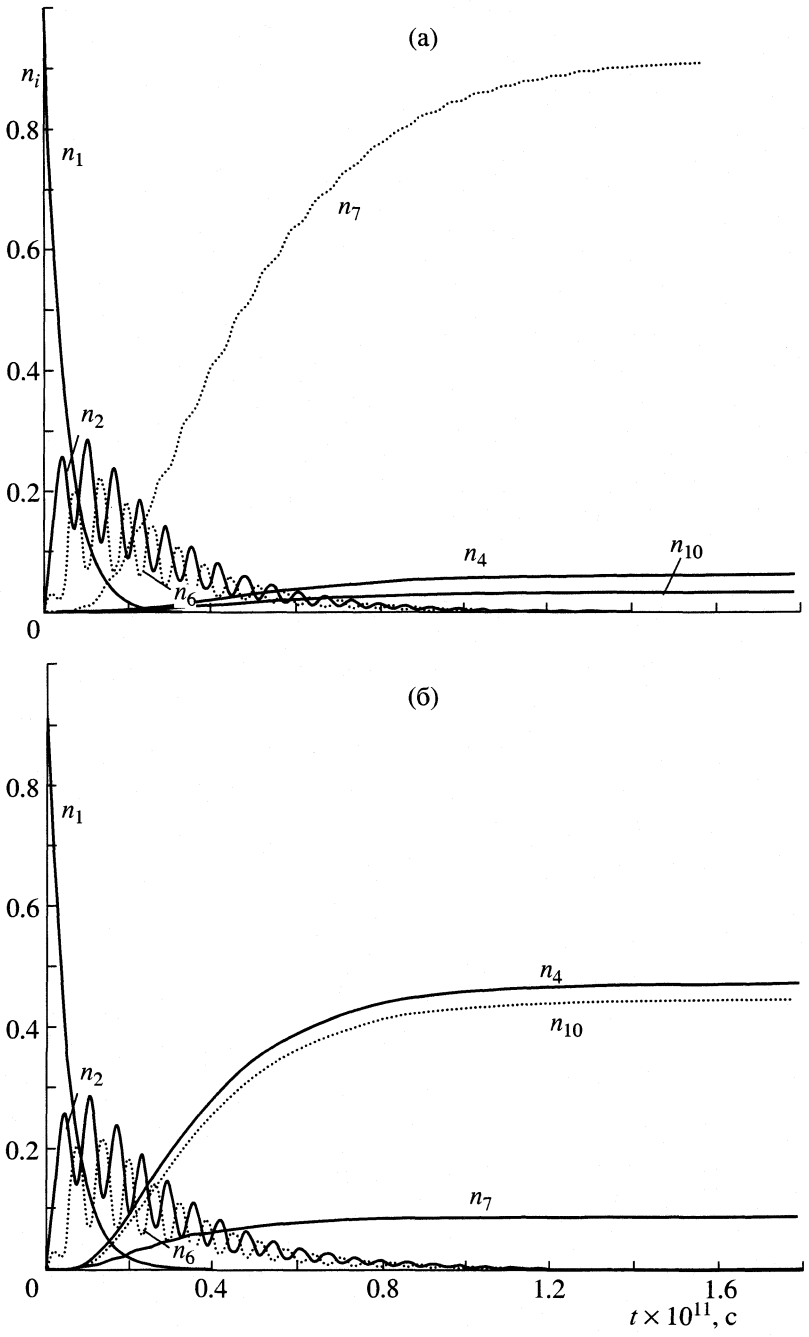


Рис. 6. Кинетика заполнения уровней энергии фотохимического элемента, выполняющего операцию разделительной дизъюнкции; а – вероятности $\alpha_{5,14}$ ("разгружающего" перехода 5 ⟶ 14) и $\alpha_{11,13}$ (перехода 11 ⟶ 13) малы по сравнению с другими (происходит заселение изомера 4); б – вероятности $\alpha_{5,14}$ и $\alpha_{11,13}$ существенно больше всех остальных (изомер 4 заселяется слабо).

ких уравнений) первого порядка. Коэффициенты в этих уравнениях (вероятности оптических и безызлучательных изомер-изомерных переходов) могут быть найдены с помощью разработанных в теории молекулярных спектров приемов (см., например, [6–10]) и методов, изложенных в монографии [3].

5. Управление внутримолекулярными процессами может быть осуществлено с помощью оптического воздействия.

6. На основе молекул могут быть построены анализаторы, заданным образом реагирующие на спектральный состав воздействующего электромагнитного облучения или совокупность локальных химических реакций.

7. Элементарные молекулярные логические элементы могут быть объединены в группы, решающие сложные задачи распознавания образов с помощью последовательных внутримолекуляр-

ных структурных преобразований. Передача информации между такими элементами может осуществляться с помощью описанного в [5] вибронного механизма.

8. Методы расчетов молекулярных спектров становятся, таким образом, базой следующего уровня теории действия сложных молекулярных объектов, которое можно назвать молекулярной информатикой.

Заметим еще в заключение, что в основе всех рассуждений лежит принцип независимости действия первичных принимающих исходную информацию реакционных центров или хромофоров. Необходимость соединять эти центры молекулярными же линиями передач приводит к тому, что способность молекул выступать в качестве логических преобразователей должна обнаруживаться только в достаточно крупных системах. Соответствующий вычислительный аппарат, в том числе и теории спектров, также должен быть "приспособлен" к работе с крупными системами. Это заставляет отдать предпочтение сочетанию ab initio и полуэмпирических расчетных методов, опирающихся на соответствующие банки молекулярных параметров и др. Трудности работы в новом научном направлении прежде всего будут связаны с практически полным отсутствием эмпирического опыта. Поэтому с самого начала на успех можно рассчитывать только при условии опережающих компьютерных экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32058а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ледли Р.* Программирование и использование вычислительных машин. М.: Мир, 1966. 470 с.
2. *Грибов Л.А.* // Вестн. РАН. 2002. Т. 72. № 7. С. 611.
3. *Грибов Л.А.* От теории спектров к теории химических превращений. М.: УРСС, 2001. 365 с.
4. *Грибов Л.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2002. Т. 69. № 3. С. 312.
5. *Грибов Л.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2002. № 2. С. 213.
6. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. Изд. 2. М.: Наука, 1972. 699 с.
7. *Грибов Л.А., Дементьев В.А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
8. *Gribov L.A., Orville-Thomas W.J.* Theory and methods of calculation of molecular spectra. Chichester; N.Y.: John Wiley and Sons, 1988. 636 p.
9. *Грибов Л.А., Павлючко А.И.* Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998. 334 с.
10. *Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. М.: Наука, 1997. 475 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 133–138

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.16

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ N-СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2004 г. С. Я. Бричка*, Г. П. Приходько*, А. В. Бричка*, М. И. Терец*, В. А. Покровский*, Г. И. Довбешко, О. П. Репницкая****

Национальная академия наук Украины
** Институт химии поверхности, Киев*
*** Институт физики, Киев*

Поступила в редакцию 23.04.2003 г.

Методами дериватографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, фурье-ИК-спектроскопии и термодесорбционной масс-спектрометрии исследованы образцы азотсодержащих углеродных нанотрубок. Установлено существование двух типов азота в структуре нанотрубок. Отмечено, что на их поверхности присутствуют кислородсодержащие функциональные группы со связями C–O и C=O, а также физически сорбированные молекулы NO и NO_2. Показана возможность использования термодесорбционной масс-спектрометрии и фурье-ИК-спектроскопии для исследования природы поверхности нанотрубок.

Модифицирование углеродных нанотрубок (УНТ) открывает большие перспективы для создания новых функциональных материалов. Физико-химические свойства УНТ с частично замещенными атомами углерода могут быть предпочтительней свойств немодифицированных нанотрубок. Известен ряд методов синтеза УНТ с замещенными атомами углерода: электродуговой [1, 2], лазерный [3], испарением графитовой мишени электронным и ионным пучком [4], химический [5].

Преимущество химического метода синтеза перед другими, на наш взгляд, заключается в том, что благодаря более успешным возможностям контроля условий синтеза УНТ (температуры, давления паров реакционной смеси, выбор прекурсора и др.) можно количественно контролировать внедрение атомов других элементов в их структуру. В [6] с использованием метода литографии приготовили уникальный катализатор из частиц кобальта на кремниевой подложке и вырастили нанотрубки пиролизом 2-амино-4,6-дихлоро-*s*-триазина с содержанием азота менее 5 ат.%. На Fe- и Ni-катализаторах пиролизом 2,4,6-амино-*s*-1,3,5-триазина синтезировали УНТ состава $C_{13}N_x$ ($x < 1$) [7]. При каталитическом пиролизе волокнистого композита, состоящего из полиэтилентерефталата, окруженного слоем полипиррола, синтезировали нанотрубки длиной до нескольких сантиметров с содержанием азота менее 2.2 ат.% [8]. Из комплекса фталоцианина никеля [9] на кварцевом стекле также получали азотсодержащие УНТ (N-УНТ). В [10] матричным способом из ацетонитрила синтезировали N-УНТ (6 ат.%). По нашему мнению, систематическое изучение физико-химических свойств N-УНТ расширит возможности исследователей для создания новых типов материалов. В настоящей работе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фурье-ИК-спектроскопии с усиленной поверхностью поглощения и термодесорбционной масс-спектрометрии изучено строение N-УНТ, синтезированных по методике [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матрицы (катализатора) для синтеза нанотрубок пиролизом ацетонитрила при 700°C и времени пиролиза 20 мин использовали мембраны Al_2O_3 [11]; N-УНТ идентифицировали с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ, JEMOOCX-II). Для очистки N-УНТ от других форм углерода синтезированные образцы прокаливали при 550°C на протяжении 30 мин (потеря массы составляла >60%). По данным ТЭМ содержание примесей в образце УНТ не превышает ≈10%, поэтому их можно рассматривать как хорошо очищенные нанотрубки. С целью сравнения свойств N-УНТ и УНТ, не содержащих гетероатомов, аналогичным способом синтезировали многослойные углеродные нанотрубки пиролизом дихлорметана при 500°C.

Нанотрубки исследовали методами дериватографии (*Q*-1500 D) при скорости нагрева 10 K/мин, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS SERIES-800 Kratos Analytycal) с использованием монохроматического AlK_α-излучения с энергией 1486.6 эВ. Для изучения колебательных спектров углеродных нанотрубок использовали фурье-ИК-спектроскопию, а именно: один из ее модифицированных методов – усиленное метал-



Рис. 1. Фотографии N-УНТ, полученные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (×72000).

лической поверхностью инфракрасное поглощение. Этот метод (surface enhanced infrared absorption – SEIRA) в отражательной моде (infrared reflectance absorbance spectroscopy – IR-RAS) дает возможность регистрировать усиленное и преимущественно поляризованное излучение, поглощенное дипольно-активными колебаниями молекул. Спектры регистрировали с помощью серийного спектрометра IFS-48 (Bruker, Германия) с разрешением 2 $см^{-1}$. Спектры SEIRA получили для нанотрубок, предварительно растертых в спиртовом растворе и нанесенных на поверхность тонкой золотой пленки, напыленной на кварцевую подложку. Толщина пленки золота – от 200 до 500 Å, а шероховатость – ~50 Å. Для сравнения приготовили образцы углеродных нанотрубок, запрессованные в матрицу KBr, после чего получили спектры пропускания в стандартной геометрии на пропускание.

Исследование газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании синтезированных образцов, производилось методом температурно-программированной десорбции (ТПД) с масс-спектрометрическим контролем. Образцы нанотрубок массой ~1 мг помещались в кварц-молибденовую кювету и откачивались до давления 10^{-4} Па. Далее кювету присоединяли к напускной системе масс-спектрометра МХ 7304А (ПО "Селми" Сумы, Украина) и при линейной скорости температурной развертки 0.17 К/с записывали масс-спектры в диапазоне от 10–200 а.е.м.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведена электронная фотография на просвет группы N-УНТ из неочищенных образцов. На них отчетливо видны трубки с внешним диаметром 60 ± 2 нм. Толщина стенок N-УНТ составляет ~4 нм, что указывает на их многослойность (~12 графеновых слоев), следовательно, внутренний диаметр трубок имеет величину ~52 нм. Нанотрубки образуют пучки, упорядоченный фрагмент пучка (рис. 1) свидетельствует об отсутствии между трубками и на их поверхности частичек других форм углерода. Результаты электронографических исследований отдельных нанотрубок (на спектре наблюдается диффузное гало) указывают на их незначительное упорядочение.

Углеродные нанотрубки проявляют восстановительные свойства и при высоких температурах в присутствии кислорода окисляются вплоть до полного их выгорания. Нами исследованы термические свойства очищенных образцов НТ, синтезированных из ацетонитрила и дихлорметана, а также соответствующих неочищенных НТ. На кривых ДТА для всех образцов наблюдается один широкий экзотермический пик, который относится к процессу окисления углерода. Начала экзотермических эффектов окисления N-УНТ и УНТ приходятся на температуру 475°С, которая совпадает с температурой начала резкой потери массы образцов. Следовательно, содержание азота до 6 ат. %. в N-УНТ незначительно влияет на их термическую стабильность. Синтезированные пиролизом ацетилена УНТ в матрице из Al_2O_3 имеют термическую стабильность (температура начала окисления – 485°С), сопоставимую со стабильностью полученных нами образцов. Образцы многослойных УНТ, синтезированные электродуговым методом, более устойчивы к окислению кислородом воздуха (начало окисления при 710°С), чем нанотрубки, полученные пиролизом углеводородов.

Отличия в термическом поведении УНТ связывают со степенью упорядочения их структуры (термическая устойчивость зависит от степени графитизации нанотрубок) [12]. Исследования неочищенных, синтезированных нами образцов НТ показали, что начало экзотермического эффекта их окисления смещено в сторону высоких температур (530°С) по сравнению с очищенными НТ. Вероятно, на термическое поведение УНТ влияют кислородсодержащие функциональные группы (образующиеся, в основном, во время их очистки) и дефекты их структуры.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры очищенных N-УНТ показаны на рис. 2. По данным количественного анализа спектров содержание азота на поверхности образца составляет 6.2, углерода – 80.2, кислорода – 13.6 ат. % (C : N : O = 13 : 1 : 2.2). В рентгеноэлектронном спектре 1*s*-электронов атомов углерода (C1*s*) максимум пика наблюдается при 285.25 эВ. Сигнал относится к атомам углерода в sp^2-гибридизации. В спектре синтезированных нами УНТ из дихлорметана имеется пик углерода при 284.5 эВ, а справочное значение для графита составляет 284.6 эВ [13]. Обнаруженный сдвиг сигнала в область высоких энергий (ΔE = = 0.65–0.75 эВ) может быть объяснен образова-

нием химической связи между углеродом и более электроотрицательным азотом.

Хемосорбированный кислород подобным образом влияет на положение пика C1*s*. Синтезированные из дихлорметана УНТ содержат на поверхности 14.3% кислорода, что позволяет корректно сравнивать наши образцы.

В публикации [9] приведено значение максимума пика C1*s* (284.7 эВ) для N-УНТ с соотношением атомов C : N = 100, синтезированных из прекурсора с исходным соотношением C : N = 4 : 1. Пик сдвинут в сторону высоких энергий (ΔE = = 0.1–0.2 эВ), а также уширен и ассиметричен, что объяснено изоморфным замещением углерода на азот. Изучение аморфных CN-пленок методом РФЭС показало, что сдвиг максимума может быть более значительным – 285.8 эВ [14]. Приведенные аргументы свидетельствуют о том, что в синтезированных N-УНТ присутствует ковалентная связь между углеродом и азотом.

В [7] представлены данные РФЭС образца N-УНТ, которые несколько отличаются от вышеописанных. В спектре нанокомпозита, содержащего нанотрубки, с составом $C_{13}N_x$ ($x < 1$), который синтезирован из прекурсора с соотношением C : N = 1 : 1, пик C1*s* слабо ассиметричен и имеет максимум при 284.1 эВ. Авторы не описывают подробно условия эксперимента (возможно, образец не подвергался воздействию кислорода), т.е. низкое значение максимума может быть объяснено отсутствием кислорода на поверхности N-УНТ.

Для подробного изучения строения и количества поверхностных функциональных групп N-УНТ проведен математический анализ пика C1*s* (рис. 2а). Уширение и высокая ассиметричность профиля спектра указывают на разнообразие функциональных групп и на низкую симметрию структуры поверхности N-УНТ. По данным обработки кривой C1*s* углерод связан с кислородом и азотом в таком соотношении (ат. %): сигнал при 285.7 эВ, C–$N^{str, py}$ (6.8); 286.5 эВ, C–O (14); 288.7 эВ, C=O (8.9); 290.7 эВ, O–C=O (5.7). Меньшая концентрация связей C=O по сравнению с количеством C–O согласуется с результатом анализа профиля O1*s*, из которого следует, что соотношение типов взаимодействий составляет C–O/C=O ≈ 3.

Важную информацию о состоянии атомов азота, следовательно, о природе химической связи их с углеродом, можно получить из обработки пика N1*s* N-УНТ (рис. 2б). В энергетическом спектре N1*s* образца наблюдается пик при 401 эВ и ярко выраженное плечо при 398.8 эВ, что свидетельствует о неравноценных состояниях атомов азота. Значение максимума пика указывает на то, что азот в N-УНТ имеет отрицательную степень окисления (в спектрах нитратов наблюдается пик ~407 эВ). Авторы [7, 9] относят сигнал 401 эВ к электронам атомов азота, который замещает углерод в графеновом слое (N^{str}). Это предположение подтверждается как установленными спектральными характеристиками N-содержащего графита, так и вычислительными методами. Сигнал со значением 398.8 эВ (N^{py}) относят к пиридиновому типу азота [7], другие исследователи – к азоту подобному в аминогруппы (C–NH_2) [9].

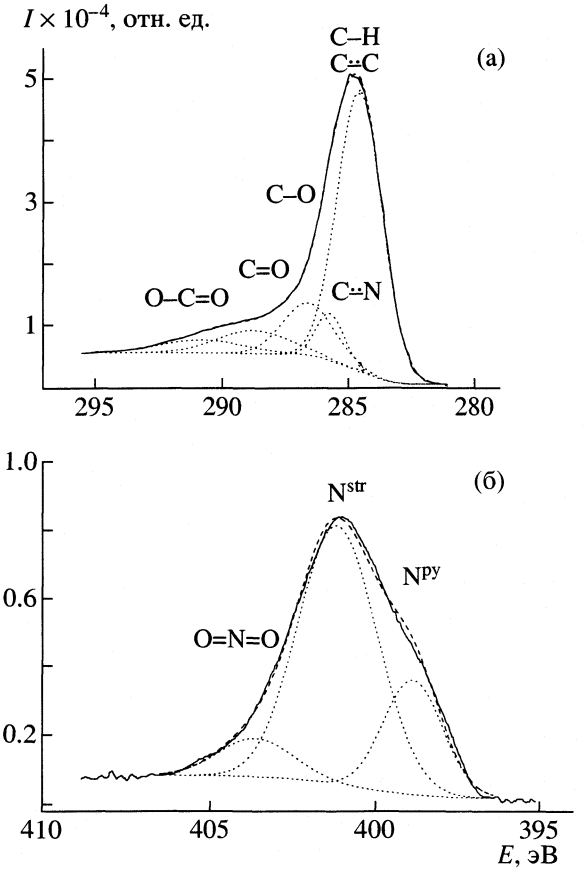


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры 1*s*-электронов углерода (а) и азота (б); I – интенсивность, E – энергия связи.

На наш взгляд, возникновение данного сигнала азота обусловлено дефектами поверхности, когда вблизи азотного центра происходят обрывы связей, которые влияют на его электронное состояние (нарушается делокализация электронов азота в графеновом слое НТ). Подтверждением нашего предположения может служить работа [15], в которой описан синтез N-УНТ путем плазменной обработки УНТ в токе NH_3. В спектре N1*s* образца наблюдается один максимум при 398.6 эВ, который относится к азоту нанотрубок (N^{py}), находящемуся исключительно на их поверхности. Нами также выделена область спектра с максимумом при 403.5 эВ, который может быть отнесен к нитритному типу азота. Обработка пика N1*s* показала, что соотношение N^{str}/N^{py} = 3, что

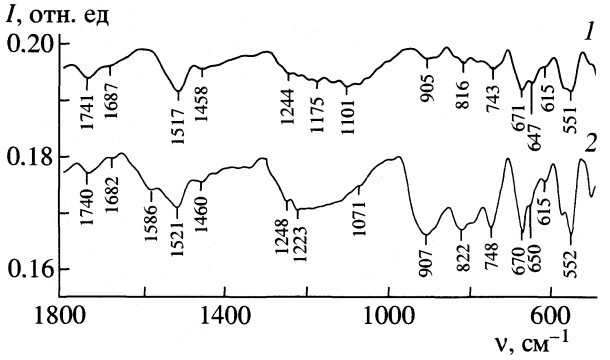


Рис. 3. Спектры IR-RAS исходных (неочищенных) N-УНТ (*1*) и после их очистки (*2*).

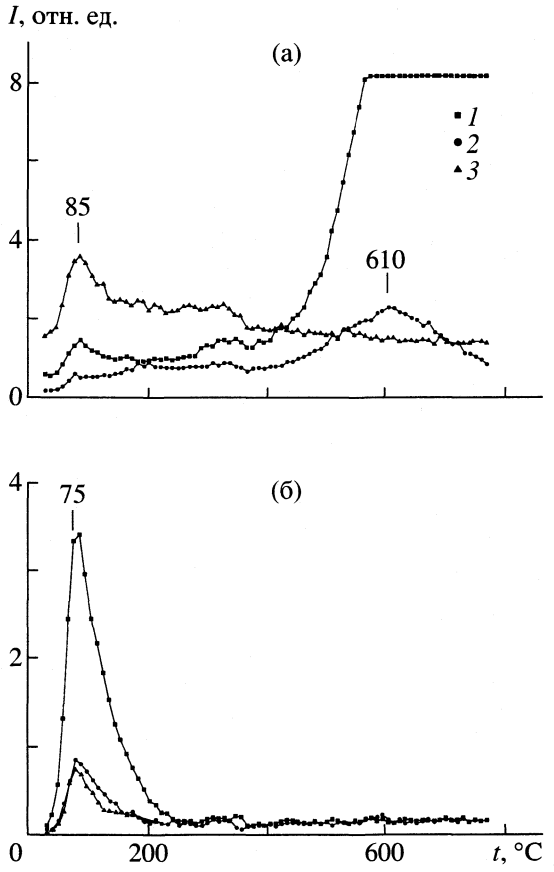


Рис. 4. Профили ТПД: а – выделения H_2O (*1*), CO (*2*) и CO_2 (*3*); б – NO (*1*), NOH^+ (*2*) и NO_2 (*3*).

свидетельствует о значительном количестве пиридинового азота на поверхности N-УНТ.

Фурье-ИК-спектры исходных неочищенных образцов нанотрубок и после их очистки очень похожи. В обоих случаях наблюдаются полосы (рис. 3), которые относятся к поглощению молекулярных групп C=O (1745–1680 $см^{-1}$); C=N, C=C (1650–1480 $см^{-1}$); C–H (1490–1415 $см^{-1}$); C–N, C–O, C–C (1350–1000 $см^{-1}$). Полосы поглощения 1741 и 1715 $см^{-1}$, которые характерны и для очищенных одностенных НТ [16], относятся к лактонной и карбоксильной функциональным группам. Отличительной особенностью спектра N-УНТ по сравнению со спектром УНТ, не содержащими в своем составе азот, является полоса поглощения при 1284 $см^{-1}$, вероятно, относящаяся к C–N-колебанию. После очистки N-УНТ интенсивность полос C=O (1740 $см^{-1}$) и C–N (1284 $см^{-1}$) возрастает (рис. 3). Многочисленные полосы поглощения ниже 1000 $см^{-1}$ (C–C, C–O) могут быть обусловлены поглощением коллективных мод нанотрубок. Такие низкочастотные моды встречаются в фуллереновых полимерах [17]. Можно предположить, что в эти колебания дают вклад многочисленные комбинации углерод-углеродных связей в различных цепочечных структурах π-электронных систем нанотрубок, которые становятся активными в результате наличия дефектов в структуре нанотрубок.

В случае регистрации спектров нанотрубок на золотой подложке количество наблюдаемых мод больше, чем в спектрах нанотрубок, спрессованных с KBr. Положения полос неочищенных и очищенных нанотрубок на золоте в низкочастотной области имеют отличающиеся значения (в скобках указаны значения для очищенных нанотрубок): 905 (907), 816 (822), 743 (748), 671 (670), 647 (650), 614 (615), 551 (552) $см^{-1}$. Это обусловлено тем, что в данной геометрии эксперимента регистрируется преимущественно поляризованное излучение. Вектор электрического поля падающего излучения взаимодействует с модами, дипольный момент которых параллелен полю или составляет с ним незначительный угол. Моды, дипольный момент которых перпендикулярен полю световой волны, являются неактивными. Таким образом, различная ориентация нанотрубок на поверхности золота может приводить к незначительным разбросам по частоте колебательных состояний N-УНТ, а также их большим несовпадением со спектрами в KBr. ИК-спектры многостенных углеродных нанотрубок не являются характеристичными, однако следует отметить, что изучение хорошо очищенных нанотрубок может оказаться полезным для понимания структуры их поверхности.

Термическое поведение функциональных групп, находящихся на поверхности УНТ, изучали методом термодесорбционной масс-спектрометрии [18]. Анализ продуктов десорбции в газовой фазе указывает на выделение из образцов N-УНТ H_2O, CO, CO_2, NO, NO_2 и молекулярного фрагмента NOH^+ (рис. 4). Профиль ТПД выделения H_2O (m/z = = 18 а.е.м.) имеет низкотемпературный максимум при 85°C, который относится к физически адсорбированной H_2O. В широком интервале 120–330°C также наблюдается интенсивный сигнал от H_2O, который, очевидно, связан с ее десорбцией

из полостей нанотрубок и межтрубного пространства. В ТПД-спектре CO_2 (m/z = 44 а.е.м.) видны две области его десорбции, что связано с протеканием химических реакций деструкции разных кислородсодержащих функциональных групп поверхности N-УНТ (рис. 4а). Область десорбции CO_2 ниже 350°C может быть отнесена к деструкции карбоксильных, а высокотемпературный максимум 610°C – лактонных функциональных групп.

Следует отметить, что функциональная группа ангидрида карбоновой кислоты распадается с выделением CO_2 и CO. В ТПД-профиле CO (m/z = = 28 а.е.м.) его выделение начинается при температуре выше 450°C и может относиться к деструкции фенольных, карбонильных и эфирных функциональных групп [19]. Интенсивность сигнала CO значительно больше, чем CO_2. Эти данные согласуются с данными РФЭС-анализа профилей C1*s*, O1*s* и указывают на большую концентрацию функциональных групп, содержащих C–O-связь, на поверхности N-УНТ. При анализе продуктов десорбции с поверхности синтезированных нами УНТ из дихлорметана при нагревании в газовой фазе обнаружены молекулы H_2O, CO_2 и CO, спектры десорбции которых имеют много общих черт со спектрами N-УНТ.

Соединения азота также обнаружены в газообразных продуктах деструкции N-УНТ. В ТПД спектрах (рис. 4б) показаны профили выделения молекул с массами m/z = 30, 31, 46 а.е.м., которые нами отнесены к NO, NOH^+, NO_2 соответственно. Более тяжелые N-содержащие молекулы, ионы и их фрагменты в ТПД-масс-спектрах не обнаружены. Температурный максимум десорбции N-содержащих молекул при 75°C указывает на их физическую адсорбцию на поверхности N-УНТ. Очевидно, что для удаления с поверхности N-УНТ молекул N_xO_y необходима небольшая температура их прокаливания. Появление в продуктах десорбции молекул NO и NO_2 согласуется с данными обработки спектра N1*s* (рис. 2б). Особенностью десорбции с поверхности N-УНТ является наличие в спектре интенсивного сигнала от молекулярного иона NOH^+. В наборе линий масс-спектра NO приведен сигнал иона с m/z = 31 а.е.м., но его интенсивность мала (≈0.4% по сравнению с молекулярным ионом m/z = 30 а.е.м.) и не соответствует наблюдаемой нами (рис. 4б). Данный факт может быть объяснен масс-спектрометрическим поведением нитроксильного радикала $NO^{\cdot}$, в масс-спектрах которого интенсивность сигнала молекулярного иона (m/z = 30 а.е.м.) ниже, чем сигнала иона с массой m/z = 31 а.е.м.

Известны неорганические и органические соединения с $NO^{\cdot}$, а также выделено большое количество нитроксильных радикалов в индивидуальном состоянии. Их стабильность определяется степенью делокализации неспаренного электрона и стерическими затруднениям у радикального центра. Следовательно, можно предположить, что наряду с адсорбированными на поверхности N-УНТ молекулами NO и NO_2 существуют долгоживущие нитроксильные радикалы. Возможно, вклад в сигнал с m/z = 31 а.е.м. вносят и другие функциональные группы, например, гидроксиламинные (хотя следует отметить их неустойчивость в присутствии воздуха). Масс-спектрометрические исследования подтвердили данные РФЭС и ИК-спектроскопии о присутствии на поверхности кислородсодержащих функциональных групп, имеющих связи C–O и C=O, а также не обнаружили групп со связями углерод–азот–кислород.

Таким образом, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что на поверхности хорошо очищенных N-УНТ присутствуют атомы азота и кислорода. Азот изоморфно замещает углерод в графеновых слоях НТ, образует структуры, подобные пиридину, а также связан с кислородом. Молекулы NO и NO_2 физически адсорбированы на поверхности N-УНТ. В ТПД-масс-спектрах обнаружен интенсивный сигнал (m/z = 31 а.е.м.), вероятно, относящийся к нитроксильному радикалу. Комплексное РФЭС, ИКС и ТПД-исследование позволило сделать вывод о том, что на поверхности многослойных N-УНТ присутствуют также различные кислородсодержащие функциональные группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Redlich P., Loeffler J., Ajayan P.M. et. al.* // Chemical Physics Letters. 1996. V. 260. № 3–4. P. 465.
2. *Suenaga K., Willaime F., Loiseau A. et. al.* // Applied Physics A-Materials Science & Processing. 1999. V. 68. № 3. P. 301.
3. *Zhang K., Suenaga K., Colliex C. et. al.* // Science. 1998. V. 281. P. 973.
4. *Suenaga K., Johansson M. P., Hellgren N. et. al.* // Chemical Physics Letters. 1999. V. 300. № 5–6. P. 695.
5. *Раков Э.Г.* // Успехи химии. 2000. V. 69. № 1. С. 41.
6. *Terrones M., Grobert N., Zhang J.P. et. al.* // Chemical Physics Letters. 1998. V. 285. № 5–6. P. 299.
7. *Terrones M., Redlich P., Grobert N. et. al.* // Advanced Materials. 1999. V. 11. № 8. P. 655.
8. *Han C.C., Lee J.T., Yang R.W. et. al.* // Chemistry of Materials. 1999. V. 11. № 7. P. 1806.
9. *Yudasaka M., Kikuchi R., Ohki Y. et. al.* // Carbon. 1997. V. 35. № 2. P. 195.
10. *Бричка С.Я., Приходько Г.П., Бричка А.В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 2002. V. 38. № 2. С. 107.

11. *Огенко В.М., Бричка С.Я., Приходько Г.П. и др.* // Доповіді Національної академії наук України. 2002. № 7. С. 152.

12. *Sui Y.C., Acosta D.R., Gonzalez-Leon J.A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 1523.

13. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия. 1984. С. 256.

14. *Kakiuchi H.* // EUROCARBON 2000. 9–13 July 2000. Berlin: Book of abstr. P. 307.

15. *Breton A. Y.* // EUROCARBON 2000. 9–13 July 2000. Berlin: Book of abstr. P. 93.

16. *Basiuk E. V., Basiuk V. A., Banuelos J. G. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 1588.

17. *Dresselhaus M.S.,Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, San Diego: Academic Press. 1996.

18. *Pokrovskiy V.A.* // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. V. 62. P. 407.

19. *Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A. et al.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 1379.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 139–143

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.64:547.458.84

ДЕГИДРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОЛИГНОЛОВ И САМООРГАНИЗОВАННАЯ КРИТИЧНОСТЬ

© 2004 г. А. П. Карманов*, К. Г. Боголицын**, Ю. Б. Монаков***, В. В. Лунин****

*Российская академия наук, Уральское отделение, Коми научный центр, Институт химии, Сыктывкар

**Архангельский государственный технический университет

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

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

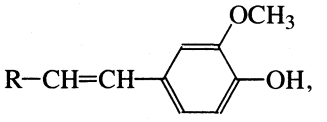
E-mail: apk.chemi@ksc.komisc.ru

Поступила в редакцию 26.02.2003 г.

Обсуждены результаты исследования процесса полимеризации конiферилового спирта в условиях, моделирующих биосинтез лигнина. Проведен анализ динамики процесса, протекающего в рамках хаотического странного аттрактора. Рассмотрены характерные особенности динамических систем, генерирующих фликкер-шум. Установлена возможность реализации динамического режима типа самоорганизованной критичности, свидетельствующего о существовании корреляционных взаимосвязей при образовании макромолекул различного размера.

Лигнин – биополимер, содержащийся во вторичной ксилеме высших растений. Образование лигнина в растительных клетках происходит в результате дегидрополимеризации монолигнолов (прекурсоров лигнина), инициируемой ферментативным комплексом пероксидаза – пероксид водорода [1]. Макромолекулы этого полимера формируются при случайной ступенчатой рекомбинации феноксильных радикалов – мономерных, димерных, тримерных и т.д., возникающих на различных стадиях биосинтеза. Характерной особенностью лигнина как полимера является разнотипность микроструктурных элементов, из которых состоит макромолекула, причем гетерогенность и хаос на различных уровнях структурной организации лигнинного полимера генетически предопределяются структурой мономерного феноксильного радикала, способного существовать в различных мезомерных формах. В то же время, несмотря на нерегулярную химическую структуру и хаотическую разветвленность цепей, лигнин характеризуется определенным внутренним порядком, о чем свидетельствует выполнимость фундаментального для полимерных систем принципа масштабной инвариантности [2]. Это обусловлено процессами динамической самоорганизации, протекающими в ходе биосинтеза лигнина.

Как было показано ранее [3–5], система монолигнол–пероксидаза–пероксид водорода демонстрирует целый ряд примеров динамической самоорганизации. В данной работе изложены результаты исследования динамики дегидрополимеризации монолигнолов гваяцильного типа. Процесс полимеризации осуществляли по методу, приведенному в [4]. В качестве монолигнолов использовали конифериловый спирт ($C_{10}H_{12}O_3$) и феруловую кислоту ($C_{10}H_{10}O_4$) со структурной формулой



где для конiферилового спирта R = CH_2OH, а для феруловой кислоты – R = COOH.

Динамику процесса исследовали методом регистрации окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) [6]. Временной ряд ОВП создает базу данных для анализа и идентификации динамического поведения системы. Таким образом, получив хронологически упорядоченную серию ОВП, можно установить характерные особенности динамики процесса, выявить наличие или отсутствие нетривиальных явлений типа корреляций на макроскопических масштабах, что является указанием на протекание процессов динамической самоорганизации.

Как показали эксперименты [7], в зависимости от выбора условий процесса дегидрополимеризации можно наблюдать различные, в том числе хаотически колебательные режимы изменения ОВП. В настоящей работе основное внимание уделяется хаотическим режимам полимеризации, поскольку именно хаотические явления определяют особенности структурной организации лигнина, являющегося эталоном неупорядоченного полимера в химии ВМС.

На рис. 1 представлены примеры временной зависимости ОВП в ходе процесса полимеризации конiферилового спирта (а) и феруловой кислоты (б). Для идентификации динамических режимов

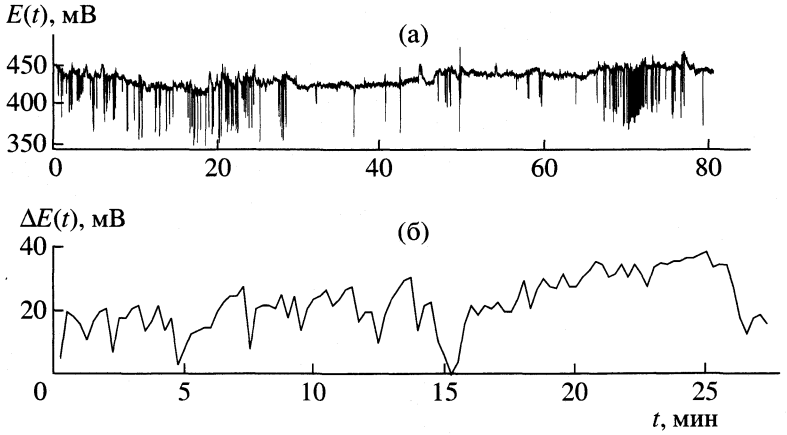


Рис. 1. Временные зависимости изменения ОВП в процессе дегидрополимеризации конифирилового спирта (а) и феруловой кислоты (б).

можно воспользоваться, как и было сделано ранее [8], методологией анализа временных рядов, основанной на концепции детерминированного хаоса [9]. Фундаментальной основой этой концепции являются методы нелинейной динамики и теория фракталов [9–11].

Как показали исследования [7, 8], для многих хаотических зависимостей, в том числе приведенных на рис. 1, выполняются основные критерии детерминированного хаоса, а именно: скейлинг, дробная размерность фазовых траекторий, а также "сплошной" спектр Фурье. При помощи метода вложения пространства и алгоритма Грассбергера–Прокаччиа [11–13] установлена возможность реализации при дегидрополимеризации конифирилового спирта динамического режима типа странный аттрактор и вычислена его корреляционная размерность, которая составила 3.2 [14]. Аналогичный результат получен при изучении дегидрополимеризации феруловой кислоты [14].

Для углубления представлений о динамике биосинтеза лигнина в данной работе предлагается использовать концепцию самоорганизованной критичности Бака–Танга–Визенфельда (БТВ) [15]. По мнению ряда исследователей [16], эта модель является весьма перспективной для исследований химических реакций с хаотической динамикой и выявления особенностей широко распространенных в природе явлений детерминированного хаоса. Как известно [17], характерными признаками системы, функционирующей в режиме самоорганизованной критичности, являются: наличие последовательности динамических флуктуаций измеряемой переменной, соблюдение скейлинговых зависимостей (масштабной инвариантности), фликкер-шумовой характер частотной зависимости.

Ключевой особенностью систем с фликкер-шумом является то, что так называемый спектр мощности описывается зависимостью $A(f) \sim 1/f^{\nu}$, где A – спектральная плотность автокоррелятора динамической переменной, f – частота, ν – показатель степени. Спектр мощности, по существу, это функция, показывающая, каким образом распределяется энергия по частотам. В [18] проанализированы закономерности функционирования сложных нелинейных открытых систем и показана универсальность фликкерных колебаний для различных природных процессов. Как оказалось [17], в природе существует значительное число сложных динамических систем, генерирующих фликкер-шумовые колебания, для которых амплитуда колебаний обратно пропорциональна частоте.

Фликкер-шум характерен для свечения некоторых небесных объектов, интенсивности солнечных пятен, и т.д. Общими свойствами этих систем являются отсутствие характерного временного и пространственно-временного масштаба, дробная размерность фазовых траекторий, т.е. фрактальная структура, а также возможность возникновения аномально больших, катастрофических флуктуаций. Наличие этих свойств свидетельствует о том, что система находится в окрестностях критической точки (бифуркации). Статистические свойства динамических систем в режиме самоорганизованной критичности характеризуются степенной асимптотикой с показателем степени $\nu = 1–2$. Обнаружены также динамические системы природного происхождения и с более высокими и низкими значениями ν. Как указывается в [16] многие особенности динамики систем с самоорганизованной критичностью пока неизвестны и находятся в процессе изучения.

На рис. 2 изображен спектр мощности для зависимости, приведенной на рис. 1а. Полученные данные указывают, что характерная для фликкер-шума зависимость соблюдается, при этом $\nu = 0.8$. Временные ряды ОВП для процесса полимеризации феруловой кислоты (рис. 1б), как правило, довольно короткие, поэтому спектры мощности не строились.

Характерной чертой системы, функционирующей в режиме самоорганизованной критичности, является генерация временных фракталов. На рис. 3 представлена взаимосвязь $\Delta t \sim F(n)$ по данным рис. 1а, где n – порядковый номер флуктуации, Δt – продолжительность ламинарной фазы, т.е. промежуток времени между флуктуацией с номером $n-1$ и n. Математический анализ этой зависимости позволяет утверждать, что флуктуации ОВП взаимно скоррелированны по времени, т.е. в данном случае существует упорядоченная временная структура фрактального типа. Это подтверждено выявлением масштабной инвариантности и дробной величиной размерности псевдофазовых портретов динамики процесса. Как видно из рис. 4, зависимость корреляционной размерности псевдофазовой траектории от размерности пространства вложения имеет достаточно хорошо выраженный горизонтальный участок, что позволило охарактеризовать количественно временную структуру исследуемого процесса и оценить размерность данного фрактального множества, которая равна ~2.5.

Таким образом, можно утверждать, что концепция самоорганизованной критичности адекватно описывает наблюдаемую динамику процесса генерация–рекомбинация феноксильных радикалов гваяцильного типа, приводящего к образованию дегидрополимера. Этот вывод подтверждается анализом результатов работы [18], в которой теоретически изучался процесс образования и рекомбинации радикалов. Показано, что на стационарной стадии процесса количество свободных радикалов флуктуирует относительно некоторой величины, причем, как оказалось, фурье-спектр рассматриваемого временного ряда количества радикалов имеет фликкер-шумовую характеристику, и соответственно, динамика процесса генерация–рекомбинация отвечает концепции самоорганизованной критичности.

В соответствии с логикой протекающих процессов, можно предположить, что динамическая предыстория, точнее временная структура дегидрополимеризации, обуславливает и определяет структурную организацию макромолекул, которые возникают в результате процесса. Если биосинтез лигнина *in vitro* происходит в режиме самоорганизованной критичности, то не исключена степенная асимптотика функций распределения макромолекул по размерам. На рис. 4 представлена зависимость числа макромолекул (N) от величины гидродинамического радиуса (r) для дегидрополимера (ДГП), синтезированного в системе пероксидаза–пероксид водорода–конифериловый спирт. Эта зависимость, построена по данным [19] о молекулярно-массовом распределении (ММР) биосинтетического лигнина, синтезированного в системе пероксидаза–пероксид водорода–конифериловый спирт. Как видно из рис. 5, наблюдается довольно протяженная область практически прямолинейной зависимости $\lg N(r)$ от $\lg r$ (*1*). На рис. 5 представлены также результаты исследования ММР образца ДГП на основе другого монолигнола – феруловой кислоты (*2*).

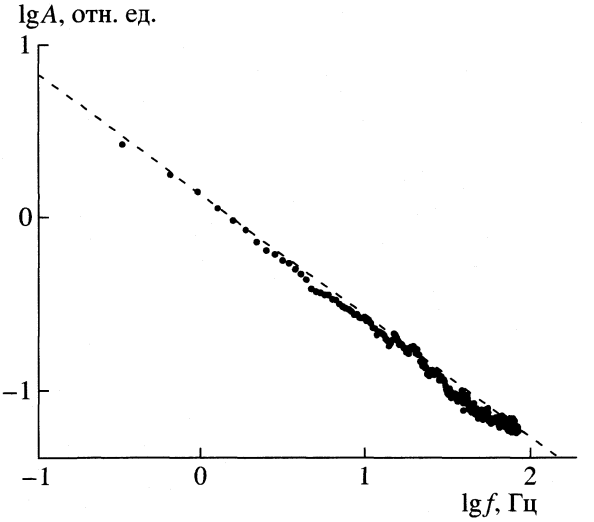


Рис. 2. Спектр мощности временной зависимости, представленной на рис. 1а.

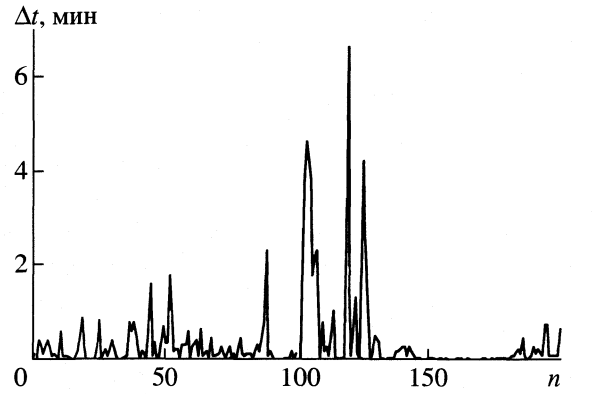


Рис. 3. Продолжительности "ламинарной" фазы процесса Δt как функция хронологически упорядоченных флуктуаций ОВП; n – порядковый номер флуктуации.

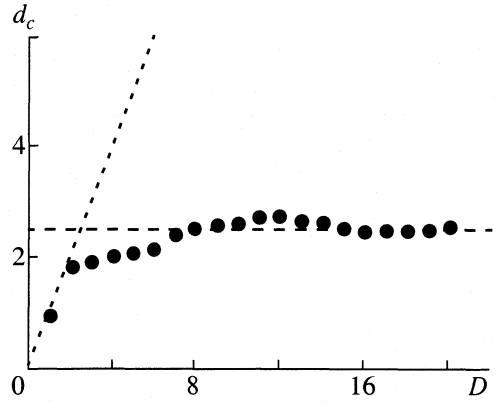


Рис. 4. Зависимость корреляционной размерности псевдофазового портрета от размерности пространства вложения (по данным рис. 3).

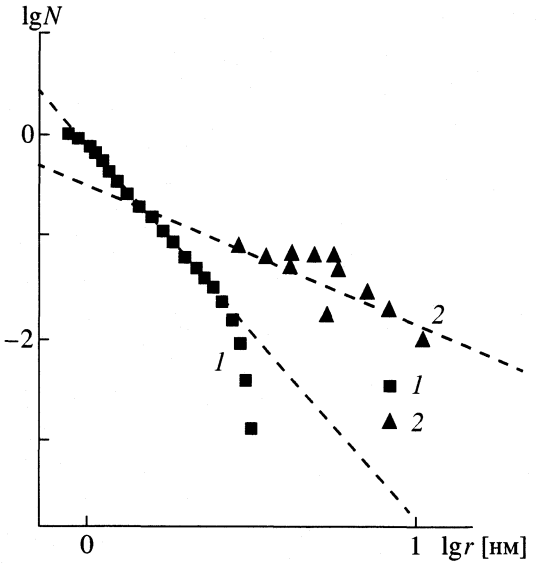


Рис. 5. Функции распределения макромолекул по размерам для *1* – образца дегидрополимера на основе конифирилового спирта (по данным [19]), *2* – образца дегидрополимера на основе феруловой кислоты; N – число макромолекул в относительных единицах, r – гидродинамический радиус макромолекулы.



Рис. 6. Микрофотография фрагмента поперечного среза трахеиды сосновой древесины.

Полученные данные свидетельствуют о том, что функция распределения числа макромолекул по гидродинамическим размерам достаточно удовлетворительно описывается степенной зависимостью: $N \sim r^{-k}$. Величина k в первом случае равна 3.6, во втором – 1.4. Это означает, что явления нелинейной самоорганизации, сопровождаемые образованием фрактальных временных структур, могут приводить к возникновению совершенно конкретных корреляционных взаимосвязей при образовании макромолекул различного размера в условиях биосинтеза лигнина *in vitro*. Последнее, естественно, является определяющим фактором при формировании ММР и других характеристик полимера.

Особый интерес вызывает вопрос о применимости концепции БТВ к процессу формирования природного лигнина, образующегося в растительных клетках вторичной ксилемы (древесины) высших растений. Нами проведено изучение ультраструктуры лигнина клеточных оболочек трахеид древесины сосны (Pinus silvestris). Для исследования выбран "динамический" подход [20], основанный на применении методов нелинейной динамики к анализу электронно-микроскопических изображений ультратонких срезов лигнинных скелетов растительной клетки. На стадии лигнификации оболочка растительной клетки (например трахеиды) представляет собой открытую неравновесную динамическую систему, в которую поступают диффузионные потоки реагентов – для хвойных растений это, в первую очередь, конифериловый спирт, а также фермент пероксидаза и пероксид водорода. В результате полимеризации возникает фронт лигнификации, направленный от первичной клеточной стенки к полости трахеиды – люмену [1]. Таким образом, ультраструктура лигнина вторичной ксилемы определяется динамической предысторией лигнификации клеточной стенки, поэтому есть возможность реконструировать динамику процесса образования лигнина.

На рис. 6 представлен фрагмент поперечного среза клеточной оболочки трахеиды сосновой древесины. Микрофотография характеризует ультраструктуру лигнина клеточных оболочек, состоящих из надмолекулярных микрочастиц – агрегатов макромолекул. Установлено, что лигнин всех слоев вторичной клеточной стенки на ультраструктурном уровне представляет собой довольно неоднородную сетчато-подобную систему, образованную глобулярными частицами и их агрегатами произвольной формы размером от 10 до 200 нм. На рис. 7 представлена денситограмма, характеризующая распределение лигнина во вторичной клеточной стенке. На врезке приведен двумерный псевдофазовый портрет, построенный по методу Паккарда.

В результате исследований выявлена нетривиальная форма упорядоченности надмолекулярной организации лигнина, которая аппроксимируется зависимостью $C(r) \sim r^d$, где d – нецелое число; ($2 < d < 3$), $C(r)$ – корреляционная функция, r – приведенный радиус надмолекулярной микрочастицы. Величина d зависит от размерности пространства вложения N; при $N = 3$ значение $d = 2.8 \pm 0.1$. Этот результат согласуется с известным мнением о том, что объекты биологического происхождения по степени упорядоченности занимают промежуточное положение между кристаллическими и абсолютно хаотическими объектами.

На рис. 8 изображена функция распределения надмолекулярных частиц лигнина по размерам в логарифмических координатах, которая представляет собой прямую линию. Проведенные исследо-

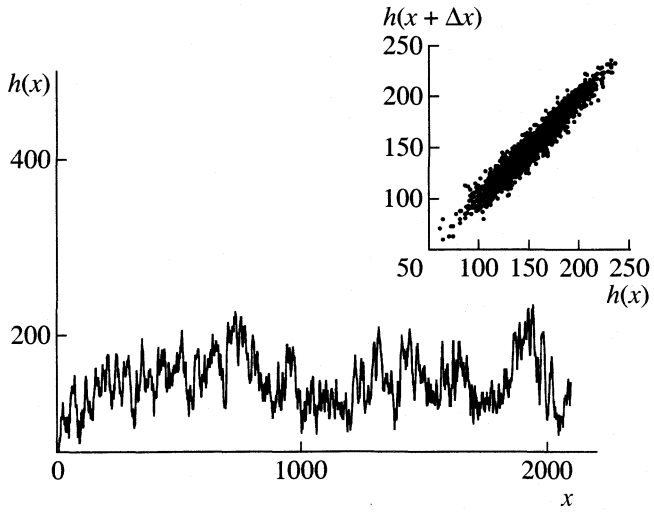


Рис. 7. Профиль распределения лигнина во вторичной клеточной стенке трахеиды древесины сосны. На врезке – псевдофазовая траектория.

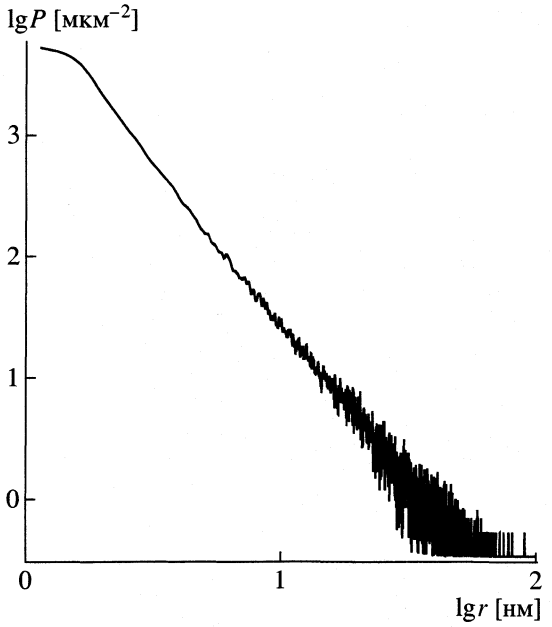


Рис. 8. Функция распределения надмолекулярных частиц по размерам для лигнина древесины сосны.

вания показывают, что структурная организация клеточных оболочек характеризуется наличием степенной зависимости функции распределения числа (P) надмолекулярных элементов по размерам $P \sim r^{-k}$, характерной для систем с самоорганизованной критичностью. Согласно полученным данным, величина k составляет 2.1 ± 0.1.

Таким образом, мы получили определенные доказательства того, что дегидрополимеризация кониферилового спирта в системе пероксидаза–пероксид водорода может протекать, как постулировано в [17], по универсальному типу эволюции неравновесных диссипативных открытых систем. Системы подобного типа генерируют фликкер-колебания, для которых зависимость амплитуды Фурье спектра зависит от частоты как $A(f) \sim 1/f^{\nu}$. Для исследуемой дегидрогенизационной системы показана принципиальная возможность реализации режима типа самоорганизованной критичности, когда флуктуации ОВП формируют временные фрактальные структуры. Лигнификация клеточных оболочек древесины сосны приводит к формированию надмолекулярной структуры, параметры которой свидетельствуют о протекании в ходе биосинтеза процессов самоорганизации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-96402).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levis N.G., Davin L.B., Sarkanen S.* Comprehensive natural products chemistry. Elsevier, 1999. V. 3. P. 617.
2. *Karmanov A.P., Monakov Yu.B.* // J. Polymeric Mater. 2000. V. 48. P. 151.
3. *Карманов А.П., Монаков Ю.Б.* // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36. № 12. С. 2098.
4. *Карманов А.П., Кузнецов С.П., Монаков Ю.Б.* // Докл. РАН. 1995. Т. 342. № 2. С. 193.
5. *Карманов А.П.* // Химия растительного сырья. 1999. № 1. С. 65.
6. *Яцимирский К.Б., Стрижак П.Е., Закревская Л.Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1990. № 2. С. 175.
7. *Карманов А.П., Матвеев Д.В., Монаков Ю.Б.* // Докл. РАН. 2001. Т. 380. № 5. С. 635.
8. *Мун Ф.* Хаотические колебания. М.: Мир, 1990. 312 с.
9. *Николис Г., Пригожин И.* Познание сложного. М.: Мир, 1990. 344 с.
10. *Шустер Г.* Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
11. *Packard N.H., Crutchfield J.P., Farmer J.D., Shaw R.S.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 9. P. 712.
12. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархия неустойчивостей в саморганизующихся системах и устройствах. М., 1985. 421 с.
13. *Grassberger P., Proccacia I.* // Phisica D. 1984. V. 13. P. 34.
14. *Матвеев Д.В.* Полимеризация монолигнолов и исследование структуры природного лигнина: Дис...канд. хим. наук. Уфа: ИОХ РАН, 2000. 131 с.
15. *Bak P., Tang C., Wiesenfeld K.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 1.
16. *Малинецкий Г.Г., Митин Н.А.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 8. С. 1513.
17. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1995. Т. 69. № 8. С. 1349.
18. *Клочихин В.Л., Лакеев С.Г., Тимашев С.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 2. С. 224.
19. *Садыков Т.С., Шорыгина Н.Н., Алексеев А.Д. и др.* Химия и использование лигнина. Рига: Зинатне, 1974. С. 19.
20. *Карманов А.П., Матвеев Д.В., Монаков Ю.Б.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42. № 7. С. 1213.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 144–146

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:547.89–145

ЭНТАЛЬПИИ СОЛЬВАТАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ В ТЕТРАХЛОРМЕТАНЕ

© 2004 г. В. П. Баранников, С. С. Гусейнов, А. И. Вьюгин

Институт химии растворов
Российская академия наук, Иваново
E-mail:vpb@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.01.2003 г.

На основе калориметрических данных определены энтальпии сольватации 1,4-диоксана, 12-краун-4-, 15-краун-5-, 18-краун-6-эфиров в тетрахлорметане при 298.15 K. Обнаружено, что 18-краун-6-эфир не укладывается в данный ряд в соответствии с правилом аддитивности. Проведено сравнение энтальпий сольватации циклических и линейных эфиров.

В данной работе приведены результаты калориметрического исследования ряда циклических эфиров: (1,4-диоксана, 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6) в тетрахлорметане. Полученные результаты дополнены аналогичными литературными данными для тетрагидрофурана, тетрагидропирана и 1,3-диоксалана [1]. Для выявления особенностей сольватации циклических эфиров проводится сравнение полученных результатов с энтальпиями сольватации линейных эфиров [2–5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эфир 12-краун-4 (98%) и 15-краун-5 (98%) обработаны молекулярными ситами размером 0.3 нм. Эфир 18-краун-6 (99.5%) осушен в вакууме при 325 K в течение нескольких суток. 1,4-диоксан (99.5%) очищен на хроматографических колонках с активированным Al_2O_3, обработан металлическим натрием и подвергнут ректификации. Тетрахлорметан (99.4%) промыт водным раствором KOH, осушен $CaCl_2$, подвергнут ректификации и дополнительно осушен молекулярными ситами 0.3 нм.

Энтальпии растворения эфиров в тетрахлорметане измерены на калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 ± 0.005 K. Технические характеристики и результаты тестирования использованного калориметра описаны ранее [6]. Ошибка измерения тепловых эффектов составляла 0.02 Дж. Моляльные концентрации растворов варьировались от 0.0005 до 0.005. Аппроксимируя измеренные величины $\Delta_{sol}H^m$ линейной функцией концентрации, мы определили энтальпии растворения при бесконечном разведении. Полученные величины $\Delta_{sol}H°$, а также рассчитанные стандартные энтальпии сольватации $\Delta_{solv}H°$ показаны в табл. 1. В скобках указан доверительный интервал приведенных величин. Для 1,4-диоксана из имеющихся в литературе данных по избыточным энтальпиям смешения в области высоких концентраций (0.1–0.9 мол. доли) получаются менее точные величины парциальных энтальпий при бесконечном разведении $\Delta_{sol}H°$, равные – 0.9

Таблица 1. Изменения энтальпии при испарении, растворении и сольватации циклических эфиров в тетрахлорметане при 298.15 K (кДж/моль)

Растворенное вещество	$\Delta_{vap}H$	$-\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{solv}H°$
1,4-Диоксан	37.49 (0.4) [7]	0.41 (0.02)	37.9 (0.4)
12-Краун-4	65.67 (0.37) [8]	–1.8 (0.2)	63.9 (0.4)
15-Краун-5	79.57 (0.29) [8]	–2.7 (0.1)	76.9 (0.3)
18-Краун-6	133.16 (0.27) [9]	–32.4 (0.3)	100.8 (0.4)
Тетрагидрофуран	32.00 (0.04) [7]	2.35 (0.15) [1]	34.35 (0.16)
Тетрагидропиран	34.9 (0.8) [7]	2.27 (0.11) [1]	37.2 (0.8)
1.3-Диоксалан	35.6 (0.4) [7]	–0.9 [1]	34.7

Таблица 2. Изменения энтальпии при испарении, растворении и сольватации линейных эфиров в тетрахлорметане при 298.15 K (кДж/моль)

Растворенное вещество	$\Delta_{vap}H$	$-\Delta_{sol}H°$	$-\Delta_{solv}H°$
Диэтиловый эфир	27.95 [12]	1.76 [2]	29.7
1,2-Диэтоксиэтан	43.2 [12]	2.3 [3]	45.5
Бутилметиловый эфир	32.5 (0.12) [12]	1.51 (0.08) [4]	34.0 (0.1)
1,2-Диметоксиэтан	36.4 [13]	1.13 [5]	37.5
Диметоксиметан	28.91 (0.2) [12]	1.5 [3]	30.4
Триглим	67.1*	4.25 [3]	71.3

* Оценка по аддитивной схеме.

и 0.9 кДж/моль [10.11], отличающиеся от значения, приведенного в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из табл. 1, энтальпии сольватации в ряду циклических эфиров: 1,4-диоксан, 12-краун-4 и 15-краун-5 изменяются в среднем на −13.0 кДж/моль при добавлении одной группы CH_2OCH_2 в составе цикла. Энтальпия сольватации 18-краун-6 не укладывается в данный ряд. Аналогичное поведение 18-краун-6 отмечено в водных растворах [9]. Причиной отклонения может быть неточность величины энтальпии сублимации эфира или особенность конформации 18-членного цикла в растворе. К сожалению, незамещенные эфиры с большим размером цикла оказались недоступны для точных термодинамических измерений.

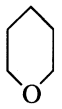
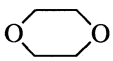
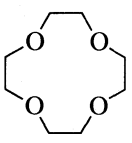
Для сравнения полученных результатов с энтальпиями сольватации линейных эфиров использованы имеющиеся в литературе данные, приведенные в табл. 2. Для триглима экспериментальные значения энтальпии испарения отсутствуют. В связи с этим она была нами рассчитана в соответствии с правилом аддитивности на основе набора данных об энтальпиях испарения 13 эфиров [12]. При этом использованы следующие значения вкладов групп: для группы O(C)(C) 8.4; для CH_2(O)(C) 3.5; для двух групп CH_3 12.5 кДж/моль (в скобках указано соседнее окружение групп в молекуле).

Как показывает сравнение величин $\Delta_{solv}H°$ для диэтилового эфира и 1,2-диэтоксиэтана, вклад группы CH_2OCH_2 в энтальпии сольватации линейных эфиров может быть оценен в – 15.8 кДж/моль, что заметно превышает по абсолютному значению вклад той же группы в составе циклических эфиров. Кроме того, на основании данных табл. 1 и 2 можно попарно сравнить энтальпии сольватации циклических эфиров и соответствующих им линейных аналогов (табл. 3).

Приведенное сравнение свидетельствует, что различия в энтальпиях сольватации циклических и линейных эфиров зависят от размера молекул. Для эфиров, молекулы которых представляют собой малые плоские циклы, сольватация является более экзотермичным процессом, чем для линейных соединений.

В таких молекулах, как тетрагидрофуран, 1,3-диоксалан, неподеленные электронные пары атомов кислорода ориентированы наружу цикла, что обеспечивает свободный доступ к ним молекул растворителя и максимальную энергию взаимодействия растворитель – растворенное вещество. В гибких циклах краун-эфиров атомы кислорода и их неподеленные электронные пары ориентированы внутрь молекулярной полости [14], что затрудняет доступ к ним молекул растворителя. Поэтому сольватация циклического 12-краун-4-эфира является менее экзотермичным процессом по сравнению с линейным триглимом. Энтальпии сольватации эфиров, имеющих сред-

Таблица 3. Сравнение энтальпий сольватации циклических и линейных эфиров (кДж/моль)

Эфиры		$\Delta(\Delta_{solv}H°)$
циклические	линейные	
	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	−4.65
	$CH_3OCH_2OCH_3$	−5.8
	$CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3$	−3.2
	$CH_3OCH_2H_2OCH_3$	−0.4
	$CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3$	7.4

ний размер циклической молекулы, таких как 1,4-диоксан, сопоставимы с $\Delta_{solv}H°$ аналогичных линейных эфиров. Для обобщения данных о влиянии циклизации на энтальпии сольватации эфиров с большим размером молекул необходимы дальнейшие исследования. В первую очередь необходимо изучение их линейных аналогов – глимов, для которых отсутствуют данные об энтальпиях испарения, а данные об энтальпиях растворения немногочисленны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Inglese A., Emmerich W., Grolier J.-P. E., Kehian H.V.* // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. № 3. P. 229.
2. *Arnett E. M., Jorris L., Mitchell E.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 8. P. 2365.
3. *Marongiu B., Porcedda S.* // Thermochim. Acta. 1989. V. 155. № 12. P. 317.
4. *Fuchs R., Peacock L.A., Stephenson W.K.* // Can. J. Chem. 1982. V. 60. № 15. P. 1953.
5. *Arnett E.M., Mitchell E.J., Murthy T.S.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 12. P. 3875.
6. *Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 74. № 6. С. 1050.
7. *Cox J.D., Pilcher G.* Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970.
8. *Byström K., Manson M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1982. V. 5. № 5. P. 565.
9. *Briggner L.-E., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. № 2. P. 143.
10. *Acevedo Inés L., Pedrosa Graciela C., Katz Miguel* // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 3. P. 391.
11. *Murakami S., Benson G.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. № 6. P. 559.
12. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* // Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
13. *Kusano K., Suurkuusk J., Wadsö I.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 757.
14. *Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е.* // Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991. 397 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 147–149

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.353.21:544.726

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОДЕРЖАНИЯ ГИДРАТАЦИОННОЙ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНИТАХ И ИХ ОБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ПО ОТДЕЛЬНЫМ ИОНОГЕННЫМ ГРУППАМ

© 2004 г. Е. А. Крылов, Н. В. Карякин, А. В. Макаров

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
E-mail:alex@chem.unn.ru, nto@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 12.03.2003 г.

Определены соответствующие аддитивные вклады сульфоксильных, карбоксильных и гидроксильных ионогенных групп в равновесную гидратацию органических катионитов. Предложен метод расчета равновесного содержания гидратационной воды в полифункциональных катионитах и обменной емкости их по ионогенным группам разных видов, исходя из табличных данных о равновесном количестве воды, гидратирующей соответствующие группы.

Важное значение для теории и практики ионообменных процессов представляет разграничение в набухших в воде катионообменных полимерах (катионитах) гидратационной (растворенной в полимере) и "свободной" (индивидуальной) воды. Однако отсутствие у большинства исследователей надежных экспериментальных методов не позволяет им получать указанные данные [1]. В то же время весьма серьезные проблемы существуют при определении обменной емкости тех или иных ионогенных групп в полифункциональных катионитах, когда различные ионогенные группы мало различаются по степени диссоциации их в воде и, соответственно, традиционно используемый для этого метод потенциометрического титрования катионитов не пригоден [2].

В процессе изучения термодинамики гидратации органических катионитов [1, 3–7], мы обнаружили возможность расчета равновесного содержания гидратационной воды в катионитах по табличным данным о равновесном количестве воды, гидратирующей различные ионогенные группы, и данным о составе исследуемых катионитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили монофункциональные сульфополистирольные катиониты КУ-2, КРС-8п, КУ-23, СБС-1, карбоксильные катиониты КБ-2, КБ-4, КБ-4П-2, СГ-1, Биокарб-А, Биокарб-М, а также полифункциональные КУ-1 и КС-1 (табл. 1). Предварительно указанные ионообменники очищали от примесей мономеров и ионов металлов по методике [2], а солевые формы их готовили по методике [1].

Равновесное содержание гидратационной воды в набухшем катионите определяли калориметрическим методом, основанным на определении массы воды, кристаллизующейся в ионите при данной температуре (273 K), по энтальпии плавления предварительно образовавшихся (при охлаждении) кристаллов "свободной" воды. Для этого образец набухшего в деионизированной воде катионита помещали в калориметрическую ампулу вакуумной адиабатической установки для измерения теплоемкости [1, 3–7] и охлаждали его до 80 K (12 K). При этом вся "свободная" вода закристаллизовывалась. В последующем процессе ввода энергии в калориметр при 273 K проявлялся скачок теплоемкости (C_P), связанный с расстеклованием системы, и разрыв графика $C_P = f(T)$, соответствующий плавлению закристаллизовавшейся "свободной" воды. По отношению найденной энтальпии плавления массы "свободной" воды в образце ионита к удельной энтальпии плавления индивидуальной воды (332.4 Дж/г при 101.3 кПа [8]) определяли количество "свободной" воды в образце, а разность всего количества воды, введенной в безводный образец ионита, и найденного количества "свободной" воды в нем представляло собой количество гидратационной воды (гидратационная вода в ионите не кристаллизуется и, следовательно, к плавлению отношения не имеет). Полученные таким образом экспериментальные величины количества гидратационной воды в изученных катионитах приведены в наших работах [1, 3–7] и в табл. 2.

Обменную емкость катионитов по тем или иным ионогенным группам определяли методом потенциометрического титрования (табл. 1) по-

Таблица 1. Характеристика изученных катионитов

Катионит	Матрица	Ионогенные группы	ПОЕ × 10^{-3}
КУ-2	Сульфированный сополимер стирола с ДВБ (8 мас. %)	$-SO_3H$	5.0
КУ-23	Химический аналог КУ-2 с макропористой структурой	$-SO_3H$	4.9
СБС-1	Сульфированный сополимер стирола с бутадиеном	$-SO_3H$	2.9
КРС-8п	Сульфированный сополимер стирола с *н*-ДВБ (8 мас. %)	$-SO_3H$	5.1
КБ-2	Полиакриловая кислота, сшитая ДВБ (2 мас. %)	–COOH	11.7
КБ-4	Полиметакриловая кислота, сшитая ДВБ (4 мас. %)	–COOH	9.8
КБ-4П-2	Полиметакриловая кислота, сшитая ДВБ (2.5 мас. %)	–COOH	9.9
СГ-1	Полиметакриловая кислота, сшитая (7 мас. %)	–COOH	9.7
Биокарб-А	Полиакриловая кислота, сшитая ДЭГ (6 мас. %)	–COOH	12.7
Биокарб-М	Полиметакриловая кислота, сшитая (6 мас. %)	–COOH	10.9
КФУА	Продукт поликонденсации феноксиуксусной кислоты, анизола и формальдегида	–COOH	3.3
КУ-1	Продукт поликонденсации *н*-фенолсульфокислоты с формальдегидом	$-SO_3H$	2.3
		–OH	3.0
Резит	Продукт поликонденсации фенола с формальдегидом	–OH	2.8
КС-1	Продукт поликонденсации лигносульфоновых кислот	$-SO_3H$	1.9
		–COOH	0.4
		–OH	2.4

Обозначения: ПОЕ – полная обменная емкость катионита, кг-экв/кг; ДВБ – дивенилбензол, ДТГ – диметакрилат триэтиленгликоля, ДЭГ – диметакрилат этиленгликоля.

дробно описанным в [2]. Однако для полифункционального катионита КС-1, содержащего сульфоксильные ($-SO_3H$), карбоксильные (–COOH) и гидроксильные (–OH) ионогенные группы из-за малого различия констант диссоциации карбоксильных и фенольных групп, указанный метод не позволяет раздельно определить обменную емкость КС-1 по карбоксильным и фенольным группам. Этим методом определяется только полная обменная емкость и емкость по сульфоксильным группам катионита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из приведенных в табл. 2 и полученных нами в [1, 3–7] результатов следует, что равновесное содержание гидратационной воды в водородных формах катионитов практически не зависит от химической природы матрицы ионита, а определяется только природой ионогенных групп ($-SO_3H$, –COOH, –OH).

На основе данных о равновесном количестве гидратационной воды в катионитах и содержании в них ионогенных групп можно рассчитать количество воды, гидратирующей соответствующие ионогенные группы, что и было сделано для сульфоксильных групп($-SO_3H$) по данным для сульфоксильного катионита КРС-8п, для карбоксильных групп (–COOH) по данным для карбоксильного катионита КБ-4П2 и для гидроксильных групп (–OH) по данным для несульфированного аналога катионита КУ-1 – резита. Эти величины для сульфоксильных, карбоксильных и фенольных групп составили 3.9, 3.0 и 1.8 кг-молей воды на кг-экв соответственно ионогенных групп. Полагая вклады в равновесное количество гидратационной воды полифункциональных катионитов, обусловленные ионогенными группами разных видов, аддитивными, а их матрицы – гидрофобными, можно пользоваться уравнениями для расчета неизвестной величины по другим известным

$$\lambda = P_1 n_1 + P_2 n_2, \quad (1)$$

$$P_1 + P_2 + P_3 = 1, \quad (2)$$

где λ – равновесное количество воды, гидратирующей катионит (кг-молей на услов. кг-экв. катионита); P_1, P_2 и P_3 – эквивалентные доли ионогенных групп $-SO_3H$, –COOH и –OH, соответственно, от полной обменной емкости катионита; n_1, n_2 и n_3 – равновесное количество воды (кг-молей), гидратирующей 1 кг-экв. ионогенных групп $-SO_3H$, –COOH и –OH соответственно.

Этим путем рассчитали обменную емкость полифункционального катионита КС-1 по карбоксильным и гидроксильным группам (0.4×10^{-3} и 2.4×10^{-3} кг-экв/кг ионита соответственно), а так-

Таблица 2. Равновесное содержание гидратационной воды в катионитах и обменная емкость их по разным видам групп: SO_3H (I), COOH (II), OH (III)

Катионит	λ_1	λ_2	$E(I) \times 10^{-3}$	$E(II) \times 10^{-3}$	$E(III) \times 10^{-3}$
КРС-8п	3.9		5.1		
КУ-2	4.0	3.9	5.0		
КУ-23	4.0	3.9	4.9		
СБС-1	3.9	3.9	2.9		
КБ-2	3.1	3.0		11.7	
КБ-4	3.0	3.0		9.8	
КБ-4П-2	3.0			9.9	
СГ-1	3.1	3.0		9.7	
Биокарб-А	2.8	3.0		9.7	
Биокарб-М	2.9	3.0		10.9	
КФУА	3.1	3.0		3.3	
Резит	1.8	–			2.8
КУ-1	2.8	(2.7)	2.3		3.0
КС-1	2.9	(2.8)	1.9	(0.4)	(2.4)

Обозначения: λ_1 и λ_2 – экспериментально определенное, кг-молей/услов. кг-экв. ионита. За услов. кг-экв. ионита принята его масса, содержащая 1 кг-экв. ионогенных групп; n – равновесное количество воды (кг-молей), гидратирующей 1 кг-экв. ионогенных групп. Для КРС-8п величина $n(I) = 3.9$, для КБ-4П-2 – $n(II) = 3.0$; для резита – $n(III) = 1.8$. E – обменная емкость катионита; в скобках приведены расчетные величины, полученные исходя из усредненных величин $n_{I,\,ср.} = 3.95$ и $n_{II,\,ср.} = 3.0$.

же равновесное содержание гидратационной воды в нем и в катионите КУ-1 (табл. 2). Сравнение данных о равновесном содержании гидратационной воды, полученных расчетным путем, и данных, экспериментально полученных нами (табл. 2), показывает хорошее совпадение их (в пределах суммарной погрешности методов – 10%) и подтверждает правомочность применения предложенного расчетного метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крылов Е.А.* Термодинамика гидратации органических катионообменных полимеров и получение на их основе биологически активных композиций: Дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: ННГУ, 1997.
2. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.А.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
3. *Крылов Е.А., Рабинович И.Б.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 720.
4. *Крылов Е.А., Рабинович И.Б, Кутырев В.Н.* // Там же. 1985. Т. 59. С. 1303.
5. *Рабинович И.Б., Крылов Е.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 924.
6. *Крылов Е.А.* // Там же. 1999. Т. 73. № 5. С. 811.
7. *Крылов Е.А., Макаров А.В., Рабинович И.Б. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1268.
8. Термические константы веществ. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Вып. 1. С. 144.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 150–151

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.25:532.78

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ И ДЕЗАГРЕГАЦИИ ФТАЛОЦИАНИНА $AlPcS_4$

© 2004 г. В. С. Цыганков, Л. К. Охотникова, А. О. Кучеренко, С. А. Сементин

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону
E-mail: vst@krinc.ru

Поступила в редакцию 02.04.2003 г.

Изучены процессы агрегации и дезагрегации фталоцианина $AlPcS_4$ в различном окружении. Сделано предположение, что агрегация и дезагрегация в мицеллярных растворах определяются соотношением связанной и свободной воды.

Фталоцианины и их аналоги детально изучаются на протяжении многих лет [1]. Но в последнее десятилетие интерес к ним возрос, что объясняется прежде всего применением фталоцианинов в различных областях: электрохимия, оптические системы хранения данных, красители для лазеров, химические сенсоры, фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии (ФДТ) опухолей [2–5].

Фотофизические свойства металлофталоцианина $AlPcS_4$ в свободном и связанном состоянии изучались в водном растворе и микроэмульсионной системе ПАВ/вода/изооктан, при молярных отношениях $W_0 = [H_2O]/[ПАВ]$ [6].

Данная работа посвящена исследованию особенностей процессов агрегации и дезагрегации фталоцианина $AlPcS_4$ в водном растворе и микроэмульсионной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован алюминий фталоцианин тетрасульфированный ($AlPcS_4$) производства Porphyrin Products (Logan, UT). Растворы фталоцианина готовили путем разбавления исходного раствора $AlPcS_4$ в 0.1 М фосфатном буфере (pH 7.4) с концентрацией 10^{-3} М. Для приготовления микроэмульсионных систем использовано поверхностно-активное вещество – диоктилсульфосукцинат натрия Aerosol OT (AOT) (Sigma), изооктан (2,2,4-триметилпентан, 99.9%) (Sigma). Трехкомпонентные системы AOT/изооктан/раствор $AlPcS_4$ с различными W_0 готовились следующим образом: AOT растворялся в изооктане (концентрация AOT в изооктане 0.1 М), затем добавлялось соответствующие количество раствора фталоцианина определенной концентрации.

Времена релаксации T_1 и T_2 были измерены на ЯМР-спектрометре DPX-400 (Bruker), при частоте резонанса ^{27}Al.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Агрегационные и дезагрегационные процессы $AlPcS_4$ в водном растворе зависят от концентрации молекул фталоцианина. На рис. 1 приведены зависимости времен релаксации T_1 и T_2 от концентрации $AlPcS_4$. При концентрации $<10^{-5}$ М наблюдается процесс дезагрегации, сопровождающийся укорочением обоих времен релаксации (рис. 1). Уменьшение концентрации $AlPcS_4$ ниже 10^{-5} М не приводит к дальнейшей дезагрегации.

На рис. 2 приведены зависимости T_1 и T_2 фталоцианина $AlPcS_4$ в мицеллах от W_0. Заметно резкое различие в поведении времен релаксации при различных концентрациях фталоцианина в мицеллах. Такое поведение можно объяснить тем, что физическое состояние воды в мицеллах при различных W_0 определяет поведение молекулы фталоцианина.

Для выяснения физического состояния воды в системах обращенных мицелл был применен метод ЯМР-спектроскопии. Протонный химический сдвиг был получен как функция от W_0 (рис. 3). При различных значениях W_0 наблюдается един-

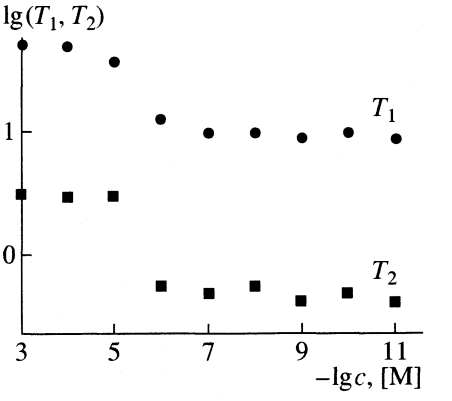


Рис. 1. Времена релаксации T_1 и T_2 водного раствора $AlPcS_4$ разных концентраций.

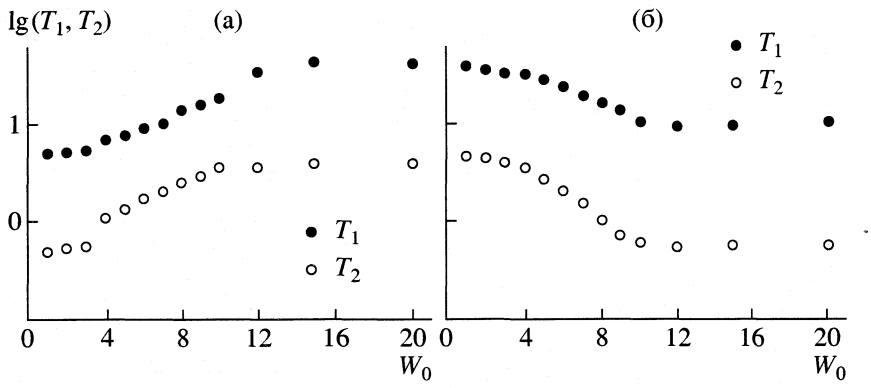


Рис. 2. Зависимости времен T_1 и T_2 водного раствора $AlPcS_4$ (10^{-3} (а), 10^{-7} М (б)) в обращенных мицелах от W_0.

ственный резонансный сигнал поглощения от воды, что позволяет сделать предположение о наличии быстрого обмена между связанной и объемной водой. Доля связанной воды рассчитывалась из следующего соотношения

$$Fb = (sh_obs - sh_fr)/(sh_bound - sh_fr),$$

где Fb – доля связанной воды; sh_fr (*shift free water*) и sh_bound – химические сдвиги для свободной и связанной воды; sh_obs – измеренный химический сдвиг. Для чистой воды химический сдвиг sh_fr = 1600 Гц. При малом содержании воды W_0 = = 1.26 химический сдвиг sh_bound = 1355 Гц, т.е. можно считать, что вся вода является связанной. Приближенные расчеты показывают, что 60% воды можно считать связанной при W_0 = 3.54 и 30% при W_0 = 11 [7].

Из зависимости на рис. 2 видно, что более или менее заметные скачки в значениях T_1 и T_2 наблюдаются при значениях $W_0 > 3$. Для концентрации $AlPcS_4$, равной 10^{-7} М, времена релаксации укорачиваются, для концентрации 10^{-3} М – удлиняются. Из вышеприведенных расчетов следует, что при значениях $W_0 > 3$ доля свободной воды в мицеллах выше 30% (рис. 3). Появление достаточного количества свободной воды приводит к процессам агрегации молекул фталоцианина при концентрации 10^{-3} М и процессам дезагрегации при концентрации 10^{-7} М (рис. 2). При $W_0 \approx 11$ в мицеллах содержится ~70% свободной воды, и дальнейшее повышение содержания свободной воды не приводит к продолжению процессов агрегации–дезагрегации (рис. 2).

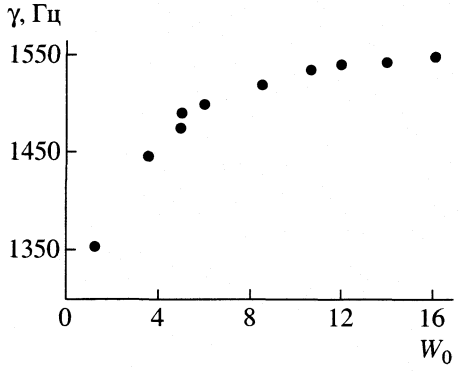


Рис. 3. Зависимость химического сдвига (γ) протонов воды в обращенных мицелах от W_0.

Дезагрегация молекул $AlPcS_4$ в мицеллах при концентрации 10^{-7} М отличается от дезагрегации в растворе, так как в мицеллах изначально молекулы $AlPcS_4$ находятся в дезагрегированном состоянии. Поэтому можно предположить, что при малых значениях W_0 молекулы фталоцианина находятся в структурированном состоянии, которое характеризуется длинными временами релаксации. При концентрации фталоцианина 10^{-3} М повышение содержания свободной воды в мицеллах приводит к тому, что из структурированного состояния молекулы $AlPcS_4$ переходят в агрегированное.

Таким образом, процессы агрегации–дезагрегации зависят от соотношения связанной и свободной воды в мицеллах или, иными словами, свойствами переохлажденной воды в мицеллярных системах [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boyle R.W., Dolphin D.* // Photochemistry and Photobiology. 1996. V. 64. № 3. P. 469.
2. *Иванов А.В.* // Мед. Физика. 1996. № 3. С. 55
3. *Moan J., Anholt H.* // Photochemistry and Photobiology. 1990. V. 51. № 3. P. 379.
4. *Moan J., Iani V., Ma L.W.* // J. of Photochemistry and Photobiology B: Biology// 1998. V. 42. P. 100.
5. *Ma L.W., Bjorklund E., Moan J.* // Cancer Letters. 1999. V. 138. P. 197.
6. *Цыганков В.С., Кучеренко А.О., Сементин С.А., Охотникова Л.К.* // Биофизика. В печати.
7. *Цыганков В.С., Сементин С.А., Кучеренко А.О., Охотникова Л.К.* // Биофизика. 2002. Т. 47. № 5. С. 858.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 152–161

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ ТОМА 77, 2003 г.

Абраменков А.В. 1062–1069 (956–963)
Абросимов В.К. 675–681, 1327–1329 (598–603, 1191–1193)
Абызов А.М. 99–103 (95–99)
Авакянц Г.С. 1516–1519 (1358–1361)
Авдеев М.В. 1445–1450 (1293–1297)
Аверьянов Е.М. 1383–1392 (1237–1246)
Агабеков В.Е. 884–889 (791–796)
Агафонов А.В. 690–693, 1983–1987 (612–615, 1784–1787)
Агеев Е.П. 928–933 (831–835)
Адзерихо И.Э. 355–363, 533–541 (299–306, 468–476)
Азарова О.П. 1663–1667, 2216–2220 (1494–1498, 1999–2003)
Азатян В.В. 449–453, 1432–1438 (385–389, 1282–1287)
Аксенов А.А. 641–647 (565–570)
Акулова Ю.П. 727–731 (648–652)
Александрийский В.В. 2015–2018 (1813–1816)
Александров Ю.А. 255–259 (202–205)
Александров Ю.И. 1759–1763 (1580–1583)
Алексеева О.В. 466–468 (402–404)
Алексеева Ю.П. 1946–1956 (1748–1758)
Алиев Ф.В. 1195–1199 (1069–1073)
Алиханян А.С. 1817–1822, 1938–1942 (1633–1638, 1740–1744)
Алчагиров Б.Б. 1338–1340, 1725–1726 (1202–1203, 1553–1554)
Альпер Г.А. 1174–1177 (1051–1053)
Альтшулер Г.Н. 909–913, 914–916, 1802–1805, 2225–2227 (814–818, 819–821, 1619–1622, 2008–2010)
Альтшулер О.Г. 909–913, 1802–1805 (814–818, 1619–1622)
Амелин А.Н. 906–908 (811–813)
Амерханова Ш.К. 376–378 (319–321)
Амирбеков Э.Н. 1195–1199 (1069–1073)
Андреев В.А. 1797–1801 (1614–1618)
Аникеев В.И. 265–268 (211–214)
Анисимов М.М. 1972–1975, 1976–1978 (1773–1776, 1777–1779)
Антина Е.В. 1002–1006 (896–900)
Антина Л.А. 41–45 (37–41)
Антипенко Э.Е. 657–662 (580–585)
Антоненков Д.А. 99–103 (95–99)
Аристов Ю.И. 1906–1911, 2048–2052 (1715–1720, 1843–1847)
Аристова Н.А. 813–816 (723–726)
Арутюнян М.М. 1547–1550 (1383–1386)
Архипенко Н.В. 1335–1337 (1199–1201)
Арчаков И.Ю. 1159–1165, 1166–1173 (1037–1043, 1044–1050)
Асабина Е.А. 797–802 (707–712)
Асрян Н.А. 1938–1942 (1740–1744)
Асхабов А.М. 2103–2105 (1894–1896)
Афанасьев Б.Н. 727–731 (648–652)
Афанасьев В.Н. 686–689, 1200–1205, 2153–2157 (608–611, 1074–1078, 1937–1941)
Афонин Н.Н. 629–631 (553–555)
Ахремкова Г.С. 77–80, 2036–2040 (73–76, 1832–1836)

Бабкина С.С. 890–894 (797–800)
Бавер А.И. 515–519 (449–453)
Баграташвили В.Н. 1445–1450 (1293–1297)
Баделин В.Г. 803–806 (713–716)
Бадун Г.А. 1088–1094 (981–986)
Баев А.К. 1543–1546 (1379–1382)
Базанов М.И. 1136–1138 (1022–1024)
Базаров И.П. 1007–1013 (901–907)
Балабина Ю.М. 510–514 (444–448)
Балакирев В.Ф. 2094–2096, 2108–2111, 2294–2296, 2303–2304 (1886–1888, 1899–1902, 2070–2072, 2079–2080)
Балмасов А.В. 2081–2083 (1873–1875)
Барановский В.И. 985–990 (879–884)
Барбов А.В. 1500–1504 (1344–1347)
Бардина И.А. 515–519 (449–453)
Бартел Й. 1456–1462 (1303–1309)
Бартенев Г.М. 2266–2276 (2045–2054)
Бацанов С.С. 1532–1534 (1374–1376)
Баширов М.М. 991–996 (885–890)
Безкровная О.Н. 2206–2211 (1990–1995)
Бейлина Д.С. 672–674 (595–597)
Бекулов В.Б. 1338–1340 (1202–1203)
Белаш В.П. 504–509 (439–443)
Белащенко Д.К. 705–713, 1240–1246, 2188–2199 (627–635, 1111–1117, 1972–1983)
Белицкий И.А. 5–8, 1715–1717 (1–4, 1543–1545)
Беляев А.П. 1847–1852 (1661–1665)
Белякова Л.А. 324–328, 902–905 (270–274, 807–810)
Бенько Е.М. 663–666, 829–834, 1032–1035 (586–589, 739–743, 926–929)
Бердинский В.Л. 1693–1699 (1522–1528)
Бережковский А.М. 1426–1431 (1277–1281)
Березин В.М. 2100–2102 (1892–1893)
Березин Г.И. 560–562, 1640–1643 (494–495, 1473–1476)
Березин К.В. 65–69, 121–126 (61–65, 115–120)
Березин М.Б. 278–280, 1002–1006 (224–226, 896–900)
Березкин В.Г. 1095–1103, 1341–1344 (987–995, 1204–1206)
Березовский Г.А. 1178–1182 (1054–1058)
Беседин Д.В. 823–828, 1269–1275 (733–738, 1139–1144)
Бибиков С.Б. 1912–1916 (1721–1724)

Битюцкая Л.А. 787–790 (697–700)
Блохин А.В. 430–435, 791–796 (368–373, 701–706)
Блохина С.В. 274–277, 466–468, 1995–2000 (220–223, 402–404, 1795–1799)
Бобров М.Ф. 59–64, 1351–1359, 2075–2080 (55–60, 1207–1214, 1868–1872)
Боголицын К.Г. 667–671, 1943–1945 (590–594, 1745–1747)
Богуславский А.А. 1145–1146 (1031–1032)
Бойко Н.И. 1041–1045 (935–939)
Бокова М.Н. 663–666, 829–834, 1032–1035 (586–589, 739–743, 926–929)
Болодян И.А. 449–453 (385–389)
Бондарев Н.В. 1783–1789, 1790–1796 (1601–1606, 1607–1613)
Бондарева А.С. 955–958, 1927–1931 (856–859, 1729–1733)
Борисова Н.В. 1812–1816 (1629–1632)
Боровков Н.Ю. 1995–2000 (1795–1799)
Бородулина М.В. 1075–1082 (969–976)
Бочкарев А.В. 700–704, 1351–1359, 2075–2080 (622–626, 1207–1214, 1868–1872)
Бражкин В.В. 967–973 (861–867)
Бродская Е.Н. 742–747, 921–927 (661–665, 825–830)
Бронников С.В. 974–976 (868–870)
Брюхова Е.В. 1145–1146 (1031–1032)
Бузько В.Ю. 1547–1550, 1599–1604 (1383–1386, 1435–1440)
Булавченко А.И. 291–296 (237–242)
Бурдуковская Г.Г. 977–984 (871–878)
Буренкова Л.Н. 1966–1971 (1768–1772)
Буркат Т.М. 1979–1982 (1780–1783)
Бурмистров В.А. 2015–2018 (1813–1816)
Бурылев Б.П. 2300–2302 (2076–2078)
Бутман М.Ф. 610–616, 997–1001 (537–542, 891–895)
Бутусов И.Ю. 787–790 (697–700)
Бутылина Н.А. 232–238 (179–185)
Бухтияров В.И. 1472–1477, 1609–1615 (1319–1323, 1445–1450)
Бучаченко А.А. 583–593 (511–520)
Бучаченко А.Л. 1451–1455, 1693–1699 (1298–1302, 1522–1528)
Бушкова О.В. 9–12 (5–8)
Быков В.И. 1566–1569, 1580–1583, 2149–2152 (1402–1405, 1416–1419, 1933–1936)
Быховский М.Я. 1018–1022 (912–916)

Вакштейн М.С. 137–139, 2241–2245 (131–133, 2023–2026)
Вальковская Т.М. 1917–1918 (1725–1726)
Ван-Чин-Сян Ю.Я. 232–238 (179–185)
Ванин А.А. 921–927 (825–830)
Ванин А.И. 2103–2105 (1894–1896)
Варварин А.М. 324–328 (270–274)
Васильев В.П. 36–40, 594–599, 1046–1049, 2119–2125, 2145–2148 (32–36, 521–526, 940–943, 1905–1910, 1929–1932)
Васильева В.И. 1129–1132, 2256–2261 (1017–1019, 2036–2040)
Васин С.Л. 1118–1122, 1123–1128 (1008–1011, 1012–1016)
Ведмидь Л.Б. 2108–2111, 2303–2304 (1899–1902, 2079–2080)
Веридусова В.В. 422–425 (360–363)
Верлинская Р.М. 1570–1573 (1406–1409)
Веселков А.Н. 2060–2067 (1855–1861)
Веселков Д.А. 2060–2067 (1855–1861)
Веселова М.Н. 1520–1524 (1362–1366)
Вигдорович М.В. 116–120, 946–950 (110–114, 847–851)
Видяев Д.Г. 939–942 (841–843)
Виноградова Н.И. 1104–1107 (996–999)
Владимиров А.В. 690–693, 1983–1987 (612–615, 1784–1787)
Влаев Л.Т. 1574–1579, 2178–2183 (1410–1415, 1962–1967)
Власенко Е.В. 1668–1671 (1499–1502)
Власова Н.Н. 902–905 (807–810)
Вобликова В.А. 1966–1971 (1768–1772)
Волков А.В. 1136–1138 (1022–1024)
Волков В.Л. 605–609 (532–536)
Волков В.Н. 2153–2157 (1937–1941)
Волкова Т.В. 690–693, 1983–1987 (612–615, 1784–1787)
Ворожейкин И.А. 255–259 (202–205)
Воронин Г.Ф. 1874–1883, 2119–2125 (1685–1694, 1905–1910)
Воронцов А.Г. 2001–2005 (1800–1804)
Встовский Г.В. 104–111 (100–106)
Вурал У.С. 1218–1221 (1091–1094)
Высоцкий Б.Д. 767–768 (683–684)
Вьюгин А.И. 278–280, 426–429, 1594–1598 (224–226, 364–367, 1430–1434)

Гаврилова С.А. 402–405 (340–343)
Галкин П.С. 1957–1960 (1759–1762)
Галлямов М.О. 884–889 (791–796)
Гальперн Е.Г. 860–865 (768–773)
Ганичева Н.В. 1330–1332 (1194–1196)
Гао Шенгли 1561–1565 (1397–1401)
Гафаров М.Р. 2030–2035 (1827–1831)
Гвоздева Е.Е. 878–883 (785–790)
Гельчинский Б.Р. 2001–2005 (1800–1804)
Гениева С.Д. 1574–1579, 2178–2183 (1410–1415, 1962–1967)
Герасимов И.Г. 748–752 (666–670)
Герасимюк И.П. 1644–1649 (1477–1481)
Глаголев Н.Н. 104–111 (100–106)
Глазнев И.С. 1906–1911, 2048–2052 (1715–1720, 1843–1847)
Глориозов И.П. 1888–1898 (1699–1708)
Гнусин Н.П. 753–757 (671–674)
Годовиков И.А. 528–532 (462–467)
Годовикова М.И. 528–532, 1505–1508, 1721–1724 (462–467, 1348–1351, 1549–1552)
Голиков Ю.В. 2094–2096, 2294–2296, 2303–2304 (1886–1888, 2070–2072, 2079–2080)
Голованов Р.Ю. 206–210 (154–158)
Головкова Л.П. 902–905 (807–810)
Голубев В.В. 1206–1209 (1079–1082)
Голубина Е.Н. 2286–2290 (2064–2067)
Гонзалез-Куэрво Л. 652–656 (575–579)

Гончаров В.Б. 1231–1239 (1103–1110)
Горбова Н.С. 667–671, 1943–1945 (590–594, 1745–1747)
Горбунова К.В. 2165–2169 (1949–1953)
Гордеев С.К. 1857–1859 (1670–1672)
Гордеева Л.Г. 1906–1911, 2048–2052 (1715–1720, 1843–1847)
Гордиенко О.И. 1932–1937 (1734–1739)
Горовиц Б.И. 239–242 (186–189)
Горшков В.И. 2235–2240 (2018–2022)
Горюнов В.А. 2297–2299 (2073–2075)
Горячева И.Ю. 281–284 (227–230)
Господинов Г.Г. 1574–1579 (1410–1415)
Гостикин В.П. 1023–1027 (917–921)
Грановский Ю.В. 1247–1253 (1118–1123)
Гребенников В.Н. 1113–1117 (1004–1007)
Гречин А.Г. 686–689 (608–611)
Грибков А.И. 1972–1975, 1976–1978 (1773–1776, 1777–1779)
Григоренко Н.А. 553–559 (487–493)
Григорчук О.В. 1129–1132, 2256–2261 (1017–1019, 2036–2040)
Григорьев И.В. 1426–1431 (1277–1281)
Грушова Е.И. 732–735 (653–655)
Губаревич А.В. 2036–2040 (1832–1836)
Гузенко П.Ю. 1857–1859 (1670–1672)
Гусаков А.Г. 430–435 (368–373)
Гуськов В.Н. 1817–1822 (1633–1638)

Даванков В.А. 1677–1682 (1508–1512)
Давыдов А.А. 1188–1194 (1063–1068)
Давыдова О.И. 135–136, 762–763 (129–130, 679–680)
Дакар Г.М. 1054–1057 (948–951)
Данильцев Б.И. 2158–2164 (1942–1948)
Дворянчиков В.И. 1932–1937 (1734–1739)
Девяткина Е.Т. 1472–1477, 1609–1615 (1319–1323, 1445–1450)
Демина О.А. 753–757 (671–674)
Джиоев Т.Е. 1599–1604 (1435–1440)
Дибривный В.Н. 232–238 (179–185)
Дик Т.А. 1551–1555 (1387–1391)
Дикусар Е.А. 232–238 (179–185)
Дильман В.В. 548–552 (482–486)
Дмитриенко С.Г. 2221–2224 (2004–2007)
Додарбеков А. 835–840 (744–749)
Долгоносов А.М. 856–859, 2228–2234 (764–767, 2011–2017)
Долженко В.И. 329–335 (275–280)
Долидович А.Ф. 77–80 (73–76)
Дресвянников А.Ф. 807–812 (717–722)
Дубинов А.Е. 1139–1141 (1025–1027)
Дудоров А.Г. 841–845 (750–754)
Дунаев С.Ф. 1946–1956 (1748–1758)
Дуров В.А. 1210–1217 (1083–1090)
Дьяконов Г.С. 46–51, 2006–2014 (42–47, 1805–1812)
Дьяконов С.Г. 2006–2014 (1805–1812)
Дэвис Д.Б. 2060–2067 (1855–1861)
Дядин Ю.А. 1957–1960 (1759–1762)

Евстигнеев М.П. 2060–2067 (1855–1861)
Егоров Е.Н. 1721–1724 (1549–1552)
Егорова Г.В. 1966–1971 (1768–1772)
Егорова Е.М. 1683–1692 (1513–1521)
Егорова И.В. 99–103 (95–99)
Егорова О.В. 1439–1444 (1288–1292)
Елисеева О.В. 1206–1209 (1079–1082)
Елисеева Т.В. 2175–2177 (1959–1961)
Ельцов С.В. 1783–1789 (1601–1606)
Ельчанинов М.М. 1899–1905 (1709–1714)
Еремеев В.А. 1827–1829 (1642–1644)
Еремин А.Н. 355–363 (299–306)
Еремин В.В. 349–354, 553–559 (293–298, 487–493)
Еремич Д.В. 878–883 (785–790)
Ермакова А. 265–268 (211–214)
Ершов Ю.А. 648–651, 1919–1920 (571–574, 1727)
Ефремова Е.П. 1327–1329 (1191–1193)

Жавнерко Г.К. 884–889 (791–796)
Жавнерко К.А. 884–889 (791–796)
Жатиков П.А. 436–439, 1393–1399 (374–376, 1247–1253)
Жданова К.П. 317–323 (263–269)
Желтухина Г.А. 364–370 (307–313)
Жидкова Л.К. 1367–1374 (1222–1229)
Житнев Ю.Н. 1445–1450 (1293–1297)
Жуковский В.М. 9–12 (5–8)
Жулин В.М. 269–273 (215–219)
Журавлев В.И. 542–547 (477–481)
Журавлева Т.С. 1912–1916 (1721–1724)

Завьялов С.А. 104–111 (100–106)
Задорожный В.П. 131–134 (125–128)
Заев Е.Е. 345–348 (289–292)
Зайцев А.И. 215–224, 1946–1956, 2126–2139 (163–171, 1748–1758, 1911–1924)
Зайцев Б.Е. 563–565 (496–498)
Зайцев Д.Г. 791–796 (701–706)
Зайцев И.А. 748–752 (666–670)
Зайцев Н.К. 364–370 (307–313)
Зайцев П.М. 339–344, 364–370 (284–288, 307–313)
Зайцева И.С. 1783–1789 (1601–1606)
Зайцева Н.Е. 215–224, 1946–1956, 2126–2139 (163–171, 1748–1758, 1911–1924)
Зайцева С.В. 310–316 (256–262)
Зайцевский А.В. 583–593 (511–520)
Зайчиков А.М. 617–622 (543–547)
Закиров Д.Р. 1136–1138 (1022–1024)
Занотто Э.Д. 1823–1826 (1639–1641)
Запороцкова И.В. 496–503, 2262–2265 (431–438, 2041–2044)
Зарипилова М.М. 1932–1937 (1734–1739)
Захарова Г.С. 605–609 (532–536)

Захарова Л.Я. 443–448 (380–384)
Зданович С.А. 310–316 (256–262)
Зеленая А.Э. 396–401 (334–339)
Зеленин О.Ю. 36–40, 594–599, 780–782 (32–36, 521–526, 690–692)
Зеленина Т.Е. 36–40, 594–599 (32–36, 521–526)
Землянухина И.А. 1129–1132 (1017–1019)
Зенкевич И.Г. 92–98, 329–335 (88–94, 275–280)
Зицерман В.Ю. 1426–1431 (1277–1281)
Золотов Ю.А. 2221–2224 (2004–2007)
Зосимов А.В. 657–662, 1036–1040 (580–585, 930–934)
Зубарева Н.А. 1625–1632, 1650–1659 (1460–1466, 1482–1490)
Зуев В.В. 974–976 (868–870)
Зуенко М.А. 1023–1027 (917–921)
Зюсс-Финк Г. 652–656 (575–579)
Зябкина О.А. 648–651 (571–574)
Зяблов А.Н. 2175–2177 (1959–1961)
Зявкина Ю.И. 890–894 (797–800)
Зяпаев А.А. 1806–1811 (1623–1628)

Иванникова В.В. 1490–1495 (1335–1339)
Иванов А.В. 137–139, 934–938, 2241–2245 (131–133, 836–840, 2018–2022, 2023–2026)
Иванов А.И. 297–302 (243–248)
Иванов В.А. 2235–2240 (2018–2023)
Иванов Д.Г. 255–259 (202–205)
Иванов Е.В. 675–681 (598–603)
Иванов С.Н. 1718–1720 (1546–1548)
Иванова А.Н. 1580–1583, 2149–2152 (1416–1419, 1933–1936)
Ивановская В.В. 694–699 (616–621)
Ивановская К.Е. 255–259 (202–205)
Ивановский А.Л. 694–699 (616–621)
Иванчук О.М. 1108–1112 (1000–1003)
Изместьев И.В. 1227–1230 (1099–1102)
Исаев А.Н. 2023–2029 (1821–1826)
Исаева В.А. 1330–1332 (1194–1196)
Исмагилов Д.Р. 1341–1344 (1204–1206)

Кабакова Е.Н. 1783–1789 (1601–1606)
Кабанов А.А. 1961–1965 (1763–1767)
Кабо Г.Я. 430–435, 791–796 (368–373, 701–706)
Казаков В.П. 1303–1308 (1170–1174)
Каичев В.В. 1472–1477, 1609–1615 (1319–1323, 1445–1450)
Калачев В.И. 1432–1438 (1282–1287)
Калиничев А.И. 70–76 (66–72)
Калинкин И.П. 1847–1852 (1661–1665)
Калугин О.Н. 1142–1144, 1463–1467 (1028–1030, 1310–1314)
Камелова Г.П. 30–35, 1375–1382 (26–31, 1230–1236)
Каминский В.А. 548–552 (482–486)
Карасев В.Е. 2184–2187 (1968–1971)
Карасёва Е.И. 1700–1707 (1529–1535)
Карцев В.Н. 142–153, 1456–1462, 1917–1918 (136–145, 1303–1309, 1725–1726)
Карякин Н.В. 30–35, 211–214, 402–405, 422–425, 955–958, 1375–1382, 1927–1931, 2140–2144, 2252–2255 (26–31, 159–162, 340–343, 360–363, 856–859, 1230–1236, 1729–1733, 1925–1928, 2032–2035)
Каюмова Д.Б. 1917–1918 (1725–1726)
Келлерман Д.Г. 1472–1477, 1609–1615 (1319–1323, 1445–1450)
Кештова С.В. 225–231 (172–178)
Кидалов В.В. 1864–1866 (1677–1678)
Кизим Н.Ф. 2286–2290 (2064–2067)
Кийко С.М. 1335–1337 (1199–1201)
Киреев С.Г. 1133–1135 (1020–1021)
Кировская И.А. 1663–1667, 2216–2220 (1494–1498, 1999–2003)
Кирьянов К.В. 797–802 (707–712)
Киселев М.Г. 2019–2022 (1817–1820)
Киселева И.А. 5–8, 1715–1717 (1–4, 1543–1545)
Кисленко В.Н. 1570–1573 (1406–1409)
Клецкий М.Е. 866–877 (774–784)
Клименко И.В. 1912–1916 (1721–1724)
Климова И.Н. 504–509 (439–443)
Клинаев Ю.В. 459–462 (395–398)
Клинов А.В. 46–51, 2006–2014 (42–47, 1805–1812)
Клинский Г.Д. 700–704 (622–626)
Клопов В.И. 206–210 (154–158)
Князев А.В. 211–214, 402–405, 2140–2144 (159–162, 340–343, 1925–1928)
Ковалева Е.Г. 623–628 (548–552)
Ковалева И.А. 1599–1604 (1435–1440)
Ковалева Н.В. 515–519 (449–453)
Коваленко В.В. 1884–1887 (1695–1698)
Ковшик А.П. 1041–1045 (935–939)
Ковшик С.А. 1041–1045 (935–939)
Когновицкая Е.А. 250–254 (197–201)
Кожевников В.Л. 13–20 (9–16)
Козин Л.Ф. 2158–2164 (1942–1948)
Козлов Ю.Н. 652–656 (575–579)
Козлова М.С. 30–35, 1375–1382 (26–31, 1230–1236)
Козлова Н.Б. 2081–2083 (1873–1875)
Колгина В.А. 917–920 (822–824)
Колесник Я.В. 1142–1144 (1028–1030)
Колесов В.П. 2106–2107 (1897–1898)
Колобов П.Ю. 906–908 (811–813)
Коломиец Л.Н. 1104–1107 (996–999)
Колпаков М.Е. 807–812 (717–722)
Кольцова Т.Н. 1938–1942 (1740–1744)
Комаров В.Н. 1367–1374 (1222–1229)
Комиссаров Г.Г. 1516–1519 (1358–1361)
Кондрин М.В. 967–973 (861–867)
Конев Д.В. 87–91 (83–87)
Коновалов А.И. 491–495 (426–430)
Константинова Н.А. 1276–1280 (1145–1148)
Копыл С.А. 1644–1649 (1477–1481)
Копылова В.Д. 906–908 (811–813)
Коренман Я.И. 1276–1280 (1145–1148)

Коробенко В.Н. 1742–1747 (1564–1569)
Королев А.А. 1095–1103 (987–995)
Королев В.П. 682–685, 1718–1720, 2170–2174 (604–607, 1546–1548, 1954–1958)
Королева Л.А. 1490–1495 (1335–1339)
Корольков Д.В. 1616–1619 (1451–1454)
Кортиков В.Е. 1927–1931 (1729–1733)
Кортикова О.В. 211–214, 2140–2144 (159–162, 1925–1928)
Корчагина Е.Н. 1759–1763 (1580–1583)
Корякова О.В. 623–628 (548–552)
Косова Н.В. 1472–1477, 1609–1615 (1319–1323, 1445–1450)
Костенко Н.Б. 2300–2302 (2076–2078)
Костиков Ю.П. 1616–1619 (1451–1454)
Костюк Н.Н. 1551–1555 (1387–1391)
Косяков Д.С. 667–671, 1943–1945 (590–594, 1745–1747)
Котельникова Т.А. 928–933 (831–835)
Котельницкий М.А. 748–752 (666–670)
Котова Д.Л. 112–115, 672–674, 1309–1311 (107–109, 595–597, 1175–1177)
Котова С.Л. 104–111 (100–106)
Кочергина Л.А. 780–782, 783–786, 1046–1049, 2145–2148 (690–692, 693–696, 940–943, 1929–1932)
Кочеткова Е.И. 1605–1608 (1441–1444)
Кочубей В.В. 232–238 (179–185)
Кравченко Т.А. 87–91 (83–87)
Красиков Н.Н. 764–766 (681–682)
Красин В.П. 127–130, 1014–1017 (121–124, 908–911)
Краснощеков С.В. 1260–1263 (1130–1133)
Крицкая Е.Б. 2300–2302 (2076–2078)
Кришталь С.П. 2019–2022 (1817–1820)
Кротов А.Г. 41–45 (37–41)
Крутова О.Н. 2145–2148 (1929–1932)
Крылов Е.А. 2252–2255 (2032–2035)
Крысанов В.А. 87–91 (83–87)
Крысанова Т.А. 1309–1311 (1175–1177)
Крюченкова Н.Г. 1075–1082 (969–976)
Ксенофонтова М.М. 1028–1031 (922–925)
Кубасов А.А. 1496–1499, 1620–1624 (1340–1343, 1455–1459)
Кудин Л.С. 21–29, 610–616, 977–984, 997–1001, 1752–1758 (17–25, 537–542, 871–878, 891–895, 1574–1579)
Кудрявцев Д.Б. 443–448 (380–384)
Кудрявцева Л.А. 443–448, 491–495 (380–384, 426–430)
Кудряшов Н.И. 736–741 (656–660)
Кудряшов С.Ю. 1677–1682 (1508–1512)
Кузнецов Б.В. 1281–1286, 1625–1632 (1149–1154, 1460–1466)
Кузнецов В.А. 1327–1329 (1191–1193)
Кузнецов В.В. 250–254 (197–201)
Кузнецова О.В. 623–628 (548–552)
Кузнецова Т.А. 1075–1082 (969–976)
Кузнецова Т.С. 2106–2107 (1897–1898)
Кузьменко Н.Е. 349–354, 553–559, 2200–2205 (293–298, 487–493, 1984–1989)
Кузьмина Е.А. 199–205 (147–153)
Кузьмич И.В. 1584–1587 (1420–1423)
Кукушкин С.А. 1830–1834, 1857–1859 (1645–1649, 1670–1672)
Куликов Б.А. 454–458 (390–394)
Куликов О.В. 943–945 (844–846)
Куликова Н.В. 454–458 (390–394)
Куликова Т.И. 1297–1302 (1165–1169)
Куприенко Г.Ю. 131–134 (125–128)
Купряжкин А.Я. 841–845 (750–754)
Курамшина Г.М. 469–477 (405–412)
Курасов В.Б. 1835–1838 (1650–1653)
Курбатов В.П. 767–768 (683–684)
Куршев О.И. 1725–1726 (1553–1554)
Курявый В.Г. 2184–2187 (1968–1971)
Кусков И.В. 657–662 (580–585)
Кустов А.В. 682–685, 2170–2174 (604–607, 1954–1958)
Куць В.С. 1644–1649 (1477–1481)
Кушнер Т.М. 2084–2089, 2090–2093 (1876–1881, 1882–1885)

Лавренова Л.Г. 1178–1182 (1054–1058)
Лагунов А.С. 1972–1975, 1976–1978 (1773–1776, 1777–1779)
Лалаян С.С. 1588–1593 (1424–1429)
Ланин С.Н. 1104–1107, 1668–1671 (996–999, 1499–1502)
Ланшина Л.В. 1054–1057 (948–951)
Лапина В.А. 77–80, 2036–2040 (73–76, 1832–1836)
Лапко В.Ф. 1644–1649 (1477–1481)
Лапшев П.В. 943–945 (844–846)
Лапшина Л.Е. 783–786, 1046–1049 (693–696, 940–943)
Ларина В.Н. 30–35, 1375–1382 (26–31, 1230–1236)
Ларионов О.Г. 1104–1107 (996–999)
Латышева Л.Е. 317–323 (263–269)
Лахтин А.А. 13–20 (9–16)
Лебедев Б.В. 967–973 (861–867)
Лебедев Н.Г. 496–503, 2262–2265 (431–438, 2041–2044)
Лебедева Е.Ю. 675–681 (598–603)
Лебедева Н.Ш. 426–429, 762–763, 1594–1598, 1995–2000 (364–367, 679–680, 1430–1434, 1795–1799)
Леванов А.В. 657–662 (580–585)
Левин М.Н. 758–761 (675–678)
Левицкий М.М. 1668–1671 (1499–1502)
Леденков С.Ф. 600–604 (527–531)
Лезов А.В. 1041–1045, 1050–1053 (935–939, 944–947)
Леменовский Д.А. 1445–1450 (1293–1297)
Леонидов И.А. 13–20 (9–16)
Лепский М.В. 1341–1344 (1204–1206)
Лефедова О.В. 41–45, 1023–1027, 1183–1187, 1414–1418 (37–41, 917–921, 1059–1062, 1266–1269)
Лещев С.М. 463–465 (399–401)
Лилин С.А. 2081–2083 (1873–1875)
Лирова Б.И. 9–12 (5–8)
Лифанова Н.В. 542–547 (477–481)
Ломова Т.Н. 310–316 (256–262)
Ломовской В.А. 2266–2276 (2045–2054)
Лопатин С.И. 985–990, 1748–1751 (879–884, 1570–1573)
Лопаткин А.А. 520–523, 1281–1286 (454–457, 1149–1154)

Лось Е.Б. 454–458 (390–394)
Лотник С.В. 1303–1308 (1170–1174)
Лукин М.В. 1500–1504 (1344–1347)
Лукьянов Б.С. 1899–1905 (1709–1714)
Лунин Б.С. 722–726 (643–647)
Лунин В.В. 641–647, 657–662, 663–666, 823–828, 829–834, 1028–1031, 1032–1035, 1036–1040, 1269–1275, 1400–1406, 1445–1450, 1966–1971 (565–570, 580–585, 586–589, 733–738, 739–743, 922–925, 926–929, 930–934, 1139–1144, 1254–1259, 1293–1297, 1768–1772)
Лунина Е.В. 641–647 (565–570)
Луцык В.И. 396–401 (334–339)
Лысенко В.А. 1556–1560 (1392–1396)
Ляпин А.Г. 967–973 (861–867)
Ляшенко Д.Ю. 324–328 (270–274)

Мазо М.А. 2053–2059 (1848–1854)
Майгуров А.А. 297–302 (243–248)
Майдаченко Г.Г. 206–210 (154–158)
Майзлиш В.Е. 1594–1598 (1430–1434)
Макаренко Н.П. 1297–1302 (1165–1169)
Макаров А.В. 2252–2255 (2032–2035)
Максимов И.Л. 1853–1856 (1666–1669)
Макурин Ю.Н. 694–699 (616–621)
Малахов В.В. 2048–2052 (1843–1847)
Малкова А.С. 2097–2099, 2291–2293 (1889–1891, 2068–2069)
Малых Г.Б. 2084–2089 (1876–1881)
Малышенко Н.В. 914–916, 2225–2227 (819–821, 2008–2010)
Малюкова И.В. 1095–1103 (987–995)
Мамлеева Н.А. 1032–1035 (926–929)
Манин Н.Г. 2170–2174 (1954–1958)
Манорик П.А. 1113–1117 (1004–1007)
Мантров С.Н. 2165–2169 (1949–1953)
Марголин А.Д. 1588–1593 (1424–1429)
Маргулис И.М. 1318–1326 (1183–1190)
Маргулис М.А. 1318–1326 (1183–1190)
Маркарян Г.Л. 641–647 (565–570)
Маркин А.В. 967–973 (861–867)
Масалова В.В. 1432–1438 (1282–1287)
Матвеев В.К. 542–547, 1247–1253, 1490–1495 (477–481, 1118–1123, 1335–1339)
Матвеев Н.Н. 758–761 (675–678)
Махновский Ю.А. 1426–1431 (1277–1281)
Махов Е.А. 1966–1971 (1768–1772)
Мацкевич Н.И. 406–412 (344–350)
Машкина Е.С. 787–790 (697–700)
Медвецкий А.В. 2221–2224 (2004–2007)
Мейланов Р.П. 260–264 (206–210)
Мельгунов М.С. 510–514 (444–448)
Мельгунова Е.А. 510–514 (444–448)
Мельник Г.В. 232–238 (179–185)
Мельников Г.В. 281–284, 345–348 (227–230, 289–292)
Мельханова С.В. 2106–2107 (1897–1898)
Мельчакова Л.В. 5–8, 1715–1717 (1–4, 1543–1545)
Мерецкий А.М. 736–741 (656–660)
Метелица Д.И. 355–363, 533–541, 1700–1707 (299–306, 468–476, 1529–1535)
Микушина Ю.В. 623–628 (548–552)
Минакова Т.С. 1070–1074 (964–968)
Мирзоев А.А. 2001–2005 (1800–1804)
Мирочник А.Г. 2184–2187 (1968–1971)
Мисуркин И.А. 1912–1916 (1721–1724)
Мисько Е.Н. 278–280 (224–226)
Митберг Э.Б. 13–20 (9–16)
Митрофанова А.Н. 1028–1031 (922–925)
Митрохин Ю.С. 504–509 (439–443)
Михайлов А.В. 1718–1720 (1546–1548)
Михайлов В.А. 1777–1782 (1595–1600)
Михайлов О.В. 917–920, 1660–1662, 2030–2035, 2212–2215 (822–824, 1491–1493, 1827–1831, 1996–1998)
Михайлова М.Е. 1050–1053 (944–947)
Михаленко И.И. 81–86 (77–82)
Михеев А.Н. 1957–1960 (1759–1762)
Мозговой А.Г. 1333–1334, 1725–1726 (1197–1198, 1553–1554)
Моисеева Е.Н. 890–894 (797–800)
Мойсов Л.П. 2300–2302 (2076–2078)
Молочников Л.С. 623–62 (548–552)
Монтрель М.М. 2068–2074 (1862–1867)
Морева А.А. 1281–1286 (1149–1154)
Морозов В.И. 491–495 (426–430)
Морозов В.П. 1853–1856 (1666–1669)
Мстиславский В.И. 1478–1489 (1324–1334)
Музафаров А.М. 1050–1053 (944–947)
Мурадоглу В. 1218–1221 (1091–1094)
Мурдмаа К.О. 1640–1643 (1473–1476)
Мухин В.М. 1133–1135 (1020–1021)
Мчедлов-Петросян Н.О. 2206–2211 (1990–1995)

Навценя В.Ю. 449–453 (385–389)
Назиев Дж.Я. 991–996 (885–890)
Назиев Я.М. 991–996 (885–890)
Натаровский А.М. 1817–1822 (1633–1638)
Наумов В.Н. 406–412 (344–350)
Небольсин В.Е. 364–370 (307–313)
Некрасов К.А. 841–845 (750–754)
Немцева М.П. 1023–1027, 1183–1187 (917–921, 1059–1062)
Непомнящий А.Б. 1979–1982 (1780–1783)
Нестеренко П.Н. 137–139, 2241–2245 (131–133, 2023–2026)
Нечаев В.В. 65–69, 121–126 (61–65, 115–120)
Никешин В.В. 46–51 (42–47)
Никитин Ю.С. 515–519 (449–453)
Никифоров А.И. 1860–1863 (1673–1676)
Никифоров М.Ю. 1174–1177 (1051–1053)
Николаев В.Н. 1183–1187 (1059–1062)
Николаев П.Н. 1007–1013 (901–907)
Николенко Ю.М. 2184–2187 (1968–1971)
Нилов Д.Ю. 52–58, 303–309, 484–490, 775–779 (48–54, 249–255, 419–425, 685–689)
Нипан Г.Д. 1938–1942 (1740–1744)

Нифталиев С.И. 1276–1280 (1145–1148)
Новиков И.В. 2015–2018 (1813–1816)
Новиков И.И. 1333–1334 (1197–1198)
Новожилов А.Л. 1147–1149 (1033–1035)
Новоселов Н.П. 852–855 (761–763)
Новохатский И.А. 1312–1317 (1178–1182)
Ногтева В.В. 406–412 (344–350)
Носков А.В. 2081–2083 (1873–1875)
Нуждин М.Ю. 1847–1852 (1661–1665)

Овчаренко Е.О. 2256–2261 (2036–2040)
Огородова Л.П. 5–8, 1715–1717 (1–4, 1543–1545)
Одинаев С. 835–840 (744–749)
Окунев Б.Н. 436–439, 1393–1399 (374–376, 1247–1253)
Олексенко Л.П. 1584–1587 (1420–1423)
Ольхович М.В. 274–277, 1995–2000 (220–223, 1795–1799)
Онучак Л.А. 1341–1344, 1677–1682 (1204–1206, 1508–1512)
Орлов А.А. 939–942 (841–843)
Осипов А.В. 1830–1834, 1857–1859 (1645–1649, 1670–1672)
Остапова Е.В. 909–913, 1802–1805 (814–818, 1619–1622)
Островский О.И. 705–713, 1240–1246, 2188–2199 (627–635, 1111–1117, 1972–1983)
Остроухова О.К. 329–335 (275–280)
Охрименко Т.М. 1327–1329 (1191–1193)

Павлечко Е.В. 791–796 (701–706)
Павлова Л.Ф. 566–570, 571–574 (499–503, 504–507)
Павлычева Н.А. 278–280, 426–429, 1995–2000 (224–226, 364–367, 1795–1799)
Пак В.Н. 1979–1982 (1780–1783)
Панченко В.Г. 1463–1467 (1310–1314)
Панченко Ю.Н. 1062–1069 (956–963)
Панюшкин В.Т. 1547–1550, 1599–1604 (1383–1386, 1435–1440)
Парфенюк Е.В. 135–136, 762–763 (129–130, 679–680)
Пахомова Ю.Ю. 349–354, 553–559 (293–298, 487–493)
Пашинкин А.С. 2097–2099, 2291–2293 (1889–1891, 2068–2069)
Пентин И.В. 2119–2125 (1905–1910)
Пентин Ю.А. 469–477, 1490–1495 (405–412, 1335–1339)
Петров А.Н. 199–205 (147–153)
Петров Л.А. 623–628 (548–552)
Петрова О.В. 1594–1598 (1430–1434)
Петьков В.И. 797–802 (707–712)
Пименова С.М. 2106–2107 (1897–1898)
Пиотровская Е.М. 742–747, 921–927 (661–665, 825–830)
Пирогов А.В. 934–938 (836–840)
Пискарев И.М. 813–816 (723–726)
Пичугина Д.А. 2200–2205 (1984–1989)
Платонов И.А. 1341–1341 (1204–1206)
Поволоцкий А.В. 1147–1149 (1033–1035)
Погребной А.М. 21–29, 977–984 (17–25, 871–878)
Полторак О.М. 1520–1524 (1362–1366)
Полушина Г.Е. 1050–1053 (944–947)
Поляков М.Н. 775–779 (685–689)
Полякова Н.В. 2184–2187 (1968–1971)
Полянский Л.Н. 87–91 (83–87)
Попенко Е.Н. 1790–1796 (1607–1613)
Попов В.К. 1445–1450 (1293–1297)
Попов Ю.А. 382–384 (325–327)
Попова О.Ю. 9–12 (5–8)
Попова Т.Л. 291–296 (237–242)
Попова Т.П. 1095–1103 (987–995)
Попович М.П. 1400–1406 (1254–1259)
Поповичева О.Б. 1625–1632 (1460–1466)
Постников В.В. 758–761 (675–678)
Потапов О.В. 1823–1826 (1639–1641)
Потапович М.В. 355–363 (299–306)
Прибылов А.А. 560–562, 1640–1643 (494–495, 1473–1476)
Прокунин С.В. 1108–1112 (1000–1003)
Прусов А.Н. 466–468 (402–404)
Пряхин А.Н. 663–666, 829–834, 1028–1031, 1032–1035 (586–589, 739–743, 922–925, 926–929)
Псху З.В. 81–86, 1439–1444 (77–82, 1288–1292)
Пчелкин В.П. 1633–1639 (1467–1472)
Пчеляков О.П. 1860–1863 (1673–1676)

Рабинович А.Б. 2053–2059 (1848–1854)
Рабинович В.А. 1708–1714 (1536–1542)
Рагимов Д.А. 1041–1045 (935–939)
Раджабова Л.М. 440–442 (377–379)
Радик Н.В. 1551–1555 (1387–1391)
Рангвала Х. 1188–1194 (1063–1068)
Распопин С.П. 1806–1811 (1623–1628)
Растунова И.Л. 1108–1112 (1000–1003)
Расулов А.Р. 440–442 (377–379)
Ратушный В.И. 250–254 (197–201)
Рахманова Т.А. 1625–1632 (1460–1466)
Рачинская Ж.В. 1700–1707 (1529–1535)
Ребров Е.А. 1050–1053 (944–947)
Ревенко А.С. 1864–1866 (1677–1678)
Ревина А.А. 339–344, 364–370, 1683–1692 (284–288, 307–313, 1513–1521)
Резницкий Л.А. 140–141, 243–245, 246–249 (134–135, 190–192, 193–196)
Ренский И.А. 379–381 (322–324)
Ретамосо Рохас М. 566–570, 571–574 (499–503, 504–507)
Рогова О.В. 2060–2067 (1855–1861)
Рогожина Т.С. 632–635 (556–559)
Родникова М.Н. 1456–1462, 1917–1918 (1303–1309, 1725–1726)
Рожкова О.В. 466–468 (402–404)
Рожнова О.И. 112–115, 1309–1311 (107–109, 1175–1177)
Розенкевич М.Б. 1108–1112 (1000–1003)
Роик Н.В. 324–328 (270–274)
Романов А.Н. 1018–1022 (912–916)
Романовский Б.В. 1133–1135 (1020–1021)
Рошаль А.Д. 1899–1905 (1709–1714)
Рощина Т.М. 1650–1659 (1482–1490)
Рощупкин В.В. 1333–1334 (1197–1198)

Рубанов А.С. 77–80 (73–76)
Рубец В.П. 1847–1852 (1661–1665)
Рубцов Э.Р. 250–254 (197–201)
Рудаков А.М. 285–290 (231–236)
Рудаков О.Б. 2246–2251 (2027–2031)
Рудакова А.В. 1070–1074 (964–968)
Рудницкая А.А. 379–381 (322–324)
Русанов А.И. 1736–1741, 1764–1771 (1558–1563, 1584–1590)
Руфов Ю.Н. 1018–1022 (912–916)
Рыбаченко В.И. 1884–1887 (1695–1698)
Рыжкина И.С. 491–495 (426–430)
Рюмцев Е.И. 1041–1045, 1050–1053 (935–939, 944–947)
Рябов М.А. 563–565 (496–498)
Рябов М.В. 1853–1856 (1666–1669)
Рябова В.В. 1200–1205 (1074–1078)
Ряшенцева М.А. 1439–1444 (1288–1292)

Сабитов Д.И. 1966–1971 (1768–1772)
Сабитова Л.В. 1966–1971 (1768–1772)
Савватимский А.И. 1742–1747 (1564–1569)
Саввин Ю.Н. 2206–2211 (1990–1995)
Савельев О.Ю. 1478–1489 (1324–1334)
Савилов С.В. 1036–1040 (930–934)
Савинцев И.В. 2068–2074 (1862–1867)
Саломасова М.А. 382–384 (325–327)
Самонин В.В. 1083–1087, 1287–1291 (977–980, 1155–1159)
Сапожникова Л.А. 909–913, 1802–1805 (814–818, 1619–1622)
Саркисов Г.Н. 1468–1471, 1772–1776 (1315–1318, 1591–1594)
Сафонов М.С. 436–439, 1393–1399 (374–376, 1247–1253)
Сашина Е.С. 852–855 (761–763)
Свеженцова А.А. 902–905 (807–810)
Свешникова Д.А. 260–264 (206–210)
Севастьянов В.И. 1118–1122, 1123–1128 (1008–1011, 1012–1016)
Седишев И.П. 269–273 (215–219)
Селеменев В.Ф. 2175–2177 (1959–1961)
Семейкин А.С. 278–280, 1136–1138 (224–226, 1022–1024)
Семенов Г.А. 985–990 (879–884)
Семин Г.К. 1145–1146 (1031–1032)
Сенявин М.М. 714–721 (636–642)
Сергиевский В.В. 285–290 (231–236)
Серикпаева Д.С. 376–378 (319–321)
Сизов В.В. 742–747 (661–665)
Симонян С.С. 866–877 (774–784)
Синькевич А.В. 463–465 (399–401)
Синько С.В. 469–477 (405–412)
Сковородько С.Н. 1333–1334 (1197–1198)
Скоробогатов Г.А. 1616–1619 (1451–1454)
Славинская Г.В. 1525–1528 (1367–1370)
Слепнева И.Н. 317–323 (263–269)
Слуцкер Е.М. 1287–1291 (1155–1159)
Смирнов А.А. 1752–1758 (1574–1579)
Смирнов А.Д. 478–483, 1254–1259 (413–418, 1124–1129)
Смирнов А.С. 30–35 (26–31)
Смирнов В.В. 1668–1671 (1499–1502)
Смирнов В.И. 803–806, 1327–1329 (713–716, 1191–1193)
Смирнов М.А. 928–933 (831–835)
Смирнова Н.А. 1797–1801 (1614–1618)
Смирнова Н.Н. 967–973 (861–867)
Смоляков В.М. 52–58, 303–309, 484–490, 775–779 (48–54, 249–255, 419–425, 685–689)
Смурный Е.Д. 1888–1898 (1699–1708)
Соколов Д.В. 52–58, 303–309, 484–490, 775–779 (48–54, 249–255, 419–425, 685–689)
Соколова Е.П. 714–721 (636–642)
Соколова Н.П. 1605–1608 (1441–1444)
Соколова Т.Н. 310–316 (256–262)
Солдатов Д.В. 1957–1960 (1759–1762)
Солиев Л. 413–416 (351–354)
Соловова Н.В. 1509–1515 (1352–1357)
Соловьева А.Б. 104–111 (100–106)
Соловьева Н.Д. 459–462 (395–398)
Софронов А.А. 694–699 (616–621)
Спиандорелло Ф.М. 1823–1826 (1639–1641)
Станкевич И.В. 860–865, 1058–1061 (768–773, 952–955)
Стенин Ю.Г. 406–412 (344–350)
Степанов Г.В. 440–442 (377–379)
Степанов Н.Ф. 583–593, 1260–1263, 1496–1499, 1620–1624 (511–520, 1130–1133, 1340–1343, 1455–1459)
Степных С.А. 382–384 (325–327)
Стерхов Н.В. 336–338, 1292–1296, 1672–1676 (281–283, 1160–1164, 1503–1507)
Сторожева Е.Н. 524–527 (458–461)
Стукалина Н.Г. 902–905 (807–810)
Суворов Б.А. 1222–1226 (1095–1098)
Сукач Г.А. 1864–1866 (1677–1678)
Сулейманов Е.В. 422–425 (360–363)
Сунцов Ю.К. 131–134, 951–954, 2297–2299 (125–128, 852–855, 2073–2075)
Сухно И.В. 1547–1550, 1599–1604 (1383–1386, 1435–1440)
Сухоруков Б.И. 2068–2074 (1862–1867)
Сырбу С.А. 206–210 (154–158)
Сэто Р. 860–865, 1058–1061 (768–773, 952–955)

Талицких С.К. 225–231 (172–178)
Тарасенко Ю.А. 1644–1649 (1477–1481)
Тарасова В.Е. 566–570, 571–574 (499–503, 504–507)
Тарун Е.И. 533–541 (468–476)
Тарханова И.Г. 1668–1671 (1499–1502)
Татаренко О.Д. 121–126 (115–120)
Татаринцева Т.Б. 917–920, 1660–1662, 2212–2215 (822–824, 1491–1493, 1996–1998)
Тверитинова Е.А. 1028–1031, 1032–1035 (922–925, 926–929)
Тельбиз Г.М. 1584–1587 (1420–1423)
Терехова И.В. 943–945 (844–846)
Терешин О.Г. 1210–1217 (1083–1090)
Тессман А.Б. 934–938 (836–840)
Тимашев П.С. 104–111 (100–106)

Тимофеев В.В. 1445–1450 (1293–1297)
Тимофеевская В.Д. 2235–2240 (2018–2022)
Титов С.В. 1912–1916 (1721–1724)
Титова С.Г. 2094–2096, 2294–2296 (1886–1888, 2070–2072)
Титушкин И.А. 1118–1122, 1123–1128 (1008–1011, 1012–1016)
Тихий Я.В. 1496–1499, 1620–1624 (1340–1343, 1455–1459)
Тихомиров И.А. 939–942 (841–843)
Тихомирова Т.И. 1088–1094, 2221–2224 (981–986, 2004–2007)
Ткаченко С.Н. 1966–1971 (1768–1772)
Товбин Ю.К. 714–721, 878–883, 1367–1374, 1839–1846, 2053–2059 (636–642, 785–790, 1222–1229, 1654–1660, 1848–1854)
Тойкка А.М. 239–242 (186–189)
Токсваерд С. 2282–2285 (2060–2063)
Толмачев А.М. 528–532, 1075–1082, 1505–1508, 1721–1724 (462–467, 969–976, 1348–1351, 1549–1552)
Торбин С.Н. 722–726 (643–647)
Торгов В.Г. 291–296 (237–242)
Тотчасов Е.Д. 1174–1177 (1051–1053)
Требников А.Г. 1551–1555 (1387–1391)
Трейвус Е.Б. 1988–1994 (1788–1794)
Трефилова А.Н. 700–704, 1351–1359, 2075–2080 (622–626, 1207–1214, 1868–1872)
Тростин А.Н. 274–277 (220–223)
Тюлин В.И. 1247–1253, 1260–1263, 1490–1495 (1118–1123, 1130–1133, 1335–1339)
Тюнина Е.Ю. 1200–1205 (1074–1078)
Тютюнник А.П. 9–12 (5–8)

Уголков В.Л. 1823–1826 (1639–1641)
Удалова О.В. 1018–1022 (912–916)
Украинцева Э.А. 1957–1960 (1759–1762)
Улахович Н.А. 890–894 (797–800)
Улитин М.В. 1500–1504 (1344–1347)
Усачева Т.М. 542–547 (477–481)
Устынюк Л.Ю. 823–828, 1269–1275, 1588–1593 (733–738, 1139–1144, 1424–1429)
Устынюк Ю.А. 823–828, 1269–1275, 1478–1489, 1888–1898 (733–738, 1139–1144, 1324–1334, 1699–1708)
Утегулов Р.Н. 846–851 (755–760)
Ушаков В.М. 1812–1816 (1629–1632)

Фадеев А.Ю. 1650–1659 (1482–1490)
Файн В.Я. 563–565 (496–498)
Файнерман В.Б. 748–752 (666–670)
Федоренко М.А. 1113–1117 (1004–1007)
Федорова О.М. 2094–2096, 2108–2111, 2294–2296 (1886–1888, 1899–1902, 2070–2072)
Федулов Д.М. 339–344, 364–370 (284–288, 307–313)
Фертиков В.В. 87–91 (83–87)
Фетисов А.В. 2277–2281 (2055–2059)
Фиалков Ю.Я. 379–381 (322–324)
Филиппов Д.В. 783–786, 1046–1049 (693–696, 940–943)
Филиппов О.А. 1088–1094 (981–986)
Филиппова С.Е. 246–249 (193–196)
Филонова Е.А. 199–205 (147–153)
Фокин В.М. 1823–1826 (1639–1641)
Фомин В.А. 1333–1334 (1197–1198)
Фрадков А.Л. 1857–1859 (1670–1672)
Фушман Э.А. 1588–1593 (1424–1429)

Халатур П.Г. 225–231 (172–178)
Халдояниди К.А. 1360–1366 (1215–1221)
Хамидуллина Л.А. 1303–1308 (1170–1174)
Харламов В.Ф. 632–635 (556–559)
Харланов А.Н. 641–647 (565–570)
Харченко Г.Ю. 951–954 (852–855)
Харчук В.Г. 623–628 (548–552)
Хасанова Е.М. 2241–2245 (2023–2026)
Хаула Е.В. 1018–1022 (912–916)
Хейдоров В.П. 648–651 (571–574)
Хель В.Х. 70–76 (66–72)
Ховив А.М. 629–631 (553–555)
Хоконов Х.Б. 1338–1340 (1202–1203)
Хомченко Е.О. 285–290 (231–236)
Хомякова В.О. 211–214 (159–162)
Хотимский В.С. 1095–1103 (987–995)
Хохлов А.Р. 225–231 (172–178)

Цаплев Ю.Б. 1529–1531 (1371–1373)
Цветков А.В. 59–64 (55–60)
Целуйкин В.Н. 459–462 (395–398)
Цзя М. 736–741 (656–660)
Цизин Г.И. 1088–1094, 2221–2224 (981–986, 2004–2007)
Цирельсон В.Г. 59–64 (55–60)
Цурко Е.Н. 1790–1796 (1607–1613)
Цурков Н.А. 700–704, 2075–2080 (622–626, 1868–1872)
Цыбенова С.Б. 1566–1569 (1402–1405)
Цыганенко А.А. 524–527 (458–461)

Чебыкин В.В. 1133–1135 (1020–1021)
Челюскина Т.В. 2090–2093 (1882–1885)
Чен Санпинг 1561–1565 (1397–1401)
Ченцов М.С. 1083–1087 (977–980)
Червонная Н.А. 371–375 (314–318)
Червонный А.Д. 371–375 (314–318)
Черепанов В.А. 1860–1863 (1673–1676)
Черепенников М.Б. 430–435 (368–373)
Чернавский П.А. 636–640 (560–564)
Черников В.В. 36–40, 594–599, 783–786, 1046–1049 (32–36, 521–526, 693–696, 940–943)
Чернов А.И. 1333–1334 (1197–1198)
Чернова О.М. 1002–1006 (896–900)
Черновьянц М.С. 866–877 (774–784)
Чернозатонский Л.А. 496–503, 2262–2265 (431–438, 2041–2044)
Чернуков Г.Н. 211–214, 955–958 (159–162, 856–859)

Черноруков Н.Г. 211–214, 402–405, 422–425, 1927–1931, 2140–2144 (159–162, 340–343, 360–363, 1729–1733, 1925–1928)
Чижков В.П. 336–338, 1292–1296, 1672–1676 (281–283, 1160–1164, 1503–1507)
Чимишкян А.Л. 2165–2169 (1949–1953)
Чистякова Г.В. 600–604 (527–531)
Чотий К.Ю. 1884–1887 (1695–1698)
Чочаева А.М. 1338–1340 (1202–1203)
Чуновкина А.Г. 1759–1763 (1580–1583)
Чупахин О.Н. 623–628 (548–552)
Чухрай Е.С. 1520–1524 (1362–1366)

Шабанов О.М. 260–264 (206–210)
Шабарчина Л.И. 2068–2074 (1862–1867)
Шабловский Я.О. 417–421, 1867–1873 (355–359, 1679–1684)
Шакирова О.Г. 1178–1182 (1054–1058)
Шапошник В.А. 1129–1132 (1017–1019)
Шапошников Г.П. 1594–1598 (1430–1434)
Шарапова А.В. 274–277, 1995–2000 (220–223, 1795–1799)
Шарнин В.А. 1330–1332 (1194–1196)
Шатунов П.А. 278–280 (224–226)
Шахбанов К.А. 440–442 (377–379)
Шведенков Ю.Г. 1178–1182 (1054–1058)
Швец А.В. 1584–1587 (1420–1423)
Шебеко Ю.Н. 449–453 (385–389)
Шейман М.С. 30–35, 1375–1382 (26–31, 1230–1236)
Шелудяк Ю.Е. 1708–1714 (1536–1542)
Ши Квижен 1561–1565 (1397–1401)
Шилова Ю.А. 13–20 (9–16)
Шипов А.Э. 329–335 (275–280)
Ширяева В.Е. 1095–1103 (987–995)
Шихова Т.М. 1790–1796 (1607–1613)
Шишмаков А.Б. 623–628 (548–552)
Шкилев В.П. 895–901 (801–806)
Шленский О.Ф. 391–395, 1419–1425 (329–333, 1270–1276)
Шмаков А.Н. 510–514 (444–448)
Шмидт Ф.К. 317–323 (263–269)
Шония Н.К. 1625–1632, 1650–1659 (1460–1466, 1482–1490)
Шорников С.И. 1159–1165, 1166–1173 (1037–1043, 1044–1050)
Шпильрайн Э.Э. 1333–1334 (1197–1198)
Шредер Г. 1884–1887 (1695–1698)
Штыков С.Н. 281–284, 345–348, 1456–1462 (227–230, 289–292, 1303–1309)
Штыкова Л.С. 345–348 (289–292)
Шугуров С.М. 985–990 (879–884)
Шульженко А.В. 1113–1117 (1004–1007)
Шульпин Г.Б. 652–656 (575–579)
Шульц М.М. 1159–1165, 1166–1173 (1037–1043, 1044–1050)

Щербуль Т.В. 583–593 (511–520)

Эльтеков А.Ю. 1264–1268 (1134–1138)
Эльтеков Ю.А. 2041–2047 (1837–1842)
Эльтекова Н.А. 1264–1268, 2041–2047 (1134–1138, 1837–1842)
Эрнандес Сантьяго А. 2060–2067 (1855–1861)
Эюбова С.М. 1195–1199 (1069–1073)

Ювченко А.П. 232–238 (179–185)
Юденко В.И. 112–115 (107–109)
Юзихин О.С. 329–335 (275–280)
Юрков И.И. 349–354 (293–298)
Юрук Х. 1218–1221 (1091–1094)
Юсевич А.И. 732–735 (653–655)
Юсупов Р.А. 2030–2035 (1827–1831)

Ягодовская Т.В. 1036–1040, 1439–1444 (930–934, 1288–1292)
Ягодовский В.Д. 81–86, 566–570, 571–574, 1195–1199, 1439–1444 (77–82, 499–503, 504–507, 1069–1073, 1288–1292)
Яковлев Д.С. 1797–1801 (1614–1618)
Яковлева О.Р. 727–731 (648–652)
Якубович М.Н. 817–822, 1407–1413 (727–732, 1260–1265)
Яминский И.В. 884–889 (791–796)
Ямпольский Ю.П. 1095–1103 (987–995)
Ямщиков Л.Ф. 1806–1811 (1623–1628)
Янг Ксуву 1561–1565 (1397–1401)
Янилкин В.В. 491–495 (426–430)
Янкин А.М. 2108–2111, 2303–2304 (1899–1902, 2079–2080)
Ярошенко И.В. 1312–1317 (1178–1182)
Ясина Л.Л. 1693–1699 (1522–1528)
Яцимирский В.К. 1584–1587 (1420–1423)
Яшин Н.В. 2106–2107 (1897–1898)
Яшин Я.И. 1297–1302 (1165–1169)
Яшкин С.Н. 1509–1515 (1352–1357)

Авторский указатель тома 76, 2002 г. 154–163
Содержание к тому 76 за 2002 г. 164–192
К юбилею Наталии Александровны Смирновой 575 (508)
Член-корреспонденту РАН Л. А. Грибову – 70 лет 959 (860)
К сведению читателей и авторов 960, 1151
Юрий Михайлович Кесслер (1924–2002) 1150 (1036)
Виктор Петрович Колесов (к 80-летию со дня рождения) 1535 (1377)
Яков Иванович Герасимов (К 100-летию со дня рождения) 1727 (1555)
Материалы XIV Международной конференции по химической термодинамике (RCCT2002) и Второго международного симпозиума "Нуклеация и нелинейные проблемы фазовых переходов первого рода" (NPT'2002), 1–5 июля 2002 г., С.-Петербург. Предисловие 1735 (1557)
Вильям Петрович Барабанов (к 70-летию со дня рождения) 2112 (1903)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 1, с. 162–192

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 77 за 2003 г.

Номер 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Калориметрическое изучение природных цеолитов – филлипсита и гармотома
Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, И. А. Киселева, И. А. Белицкий 5

Фазовые равновесия в системах сополимер акрилонитрила и бутадиена–гексафторарсенат лития
О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский, А. П. Тютюнник, О. Ю. Попова 9

Термодинамические и электрические свойства феррата стронция $SrFeO_y$
Ю. А. Шилова, Э. Б. Митберг, А. А. Лахтин, И. А. Леонидов, В. Л. Кожевников 13

Энтальпии образования нейтральных и заряженных компонентов насыщенного пара дихлорида европия
А. М. Погребной, Л. С. Кудин 21

Стандартная энтальпия образования и низкотемпературная теплоемкость этилферроцена
М. С. Козлова, Н. В. Карякин, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина, А. С. Смирнов 30

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термохимическое исследование протолитических равновесий в водных растворах винной кислоты
Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин, В. П. Васильев, В. В. Черников 36

Влияние добавок кислоты и гидроксида натрия на закономерности гидрогенизации 4-аминоазобензола
А. Г. Кротов, О. В. Лефёдова, Л. А. Антина 41

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Применение уравнения Орнштейна–Цернике для флюидов с нецентральным межмолекулярным потенциалом отталкивания
Г. С. Дьяконов, А. В. Клинов, В. В. Никешин 46

Оценка термодинамических свойств алканов с учетом конформационного состава модели
Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков 52

Электронное строение и межатомные взаимодействия в соединениях гексафторидов ксенона $XeF_5^+MF_6^-$ (M = V, Nb, Ta)
А. В. Цветков, М. Ф. Бобров, В. Г. Цирельсон 59

Силовое поле для неплоских колебаний порфина
К. В. Березин, В. В. Нечаев 65

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Моделирование динамики ионного обмена при образовании комплексов на поверхности и в растворе
А. И. Калиничев, В. Х. Хель 70

Адсорбция паров воды и органических веществ на новых меланинсодержащих фитоадсорбентах
А. Ф. Долидович, Г. С. Ахремкова, В. А. Лапина, А. С. Рубанов 77

Обратимая активированная адсорбция газов на металлах
В. Д. Ягодовский, И. И. Михаленко, З. В. Псху 81

Кинетика редокс-сорбции на волокнах и зернах
Т. А. Кравченко, Л. Н. Полянский, Д. В. Конев, В. А. Крысанов, В. В. Фертиков 87

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Критерии оценки последовательностей газохроматографического элюирования изомерных органических соединений
И. Г. Зенкевич 92

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Осаждение наночастиц фуллерена C_{60} на поверхности полистирола из коллоидного раствора
Д. А. Антоненков, И. В. Егорова, А. М. Абызов 99

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотосенсибилизированная генерация синглетного кислорода напыленными слоями тетрафенилпорфирина
А. Б. Соловьева, С. Л. Котова, П. С. Тимашев, С. А. Завьялов, Н. Н. Глаголев, Г. В. Встовский 104

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Особенности динамики сорбции цистеина из растворов, содержащих ароматическую аминокислоту
Д. Л. Котова, О. И. Рожнова, В. И. Юденко 112

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Вязкость и теплопроводность простого двумерного газа
М. В. Вигдорович 116

Силовое поле для плоских колебаний порфина
К. В. Березин, О. Д. Татаренко, В. В. Нечаев 121

Расчет равновесной концентрации компонентов керамических покрытий в расплавах литий–свинец
В. П. Красин 127

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Равновесие жидкость–пар в системах *н*-бутанол–*н*-алкилэтаноаты
Ю. К. Сунцов, Г. Ю. Куприенко, В. П. Задорожный 131

Зависимости кажущихся мольных объемов некоторых дисахаридов от их концентрации в воде
О. И. Давыдова, Е. В. Парфенюк 135

Формирование нисходящего градиента pH внутри колонки с карбоксильным катионообменником
А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко 137

Теплоты реакций O_3 и смесей O_3/CO_2 с NaCl в водных растворах
Л. А. Резницкий 140

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод измерения объемных свойств жидкостей при атмосферном давлении
В. Н. Карцев 142

Авторский указатель тома 76, 2002 г. 154

Содержание к тому 76 за 2002 г. 164

Номер 2

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. Чернорукова, А. В. Князев, О. В. Кортикова, В. О. Хомякова, Г. Н. Чернорукова 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. Талищких, 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. Горовщ, 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

Номер 3

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Описание равновесия для гетерогенных реакций в конденсированных системах при повышенных давлениях
О. Ф. Шленский 391

Расчет конод *T–x–y*-диаграмм по уравнениям изотерм на границах двухфазной области
В. И. Луцык, А. Э. Зеленая 396

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции пентагидратов сульфатов уранила никеля и цинка
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, С. А. Гаврилова, А. В. Князев 402

Энтальпия, энтропия и теплоемкость $YBa_2Cu_3O_{6.90}$ в интервале 100–850 K – регулярные и аномальные вклады
В. Н. Наумов, Н. И. Мацкевич, В. В. Ногтева, Ю. Г. Стенин 406

Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca||SO_4, Cl–H_2O при 25°C в области кристаллизации глауберита
Л. Солиев 413

Электроиндуцированная стереоизомерия глициновых клатратов
Я. О. Шабловский 417

Термодинамические характеристики уранофосфата и ураноарсената стронция и процессов их синтеза
Е. В. Сулейманов, Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, В. В. Веридусова 422

Термодинамические характеристики взаимодействия цинк(II)тетрафенилпорфирина с линейными и циклическими эфирами, альдегидами, кетонами
Н. Ш. Лебедева, Н. А. Павлычева, А. И. Вьюгин 426

Водородная связь в пластических кристаллах адамантанолов и термодинамические параметры их твердофазных переходов
М. Б. Черепенников, Г. Я. Кабо, А. В. Блохин, А. Г. Гусаков 430

Адиабаты-изоэнтропы процесса паровой конверсии метана
М. С. Сафонов, Б. Н. Окунев, П. А. Жатиков 436

Фазовые равновесия жидкость–пар *втор*-бутилового спирта в интервале температур 307.37–535.95 K
Г. В. Степанов, А. Р. Расулов, Л. М. Раджабова, К. А. Шахбанов 440

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние модифицирующих добавок на каталитическую активность супрамолекулярных систем в реакциях гидролиза эфиров фосфоновых кислот в присутствии органических электролитов и полиэлектролитов
Д. Б. Кудрявцев, Л. Я. Захарова, Л. А. Кудрявцева 443

Механизм воздействия аэрозолеобразующих огнетушащих составов на горение газов
В. В. Азатян, И. А. Болодян, Ю. Н. Шебеко, В. Ю. Навценя 449

Диффузионная кинетика растворения монокристаллов иодида цезия в *н*-амиловом спирте
Е. Б. Лось, Б. А. Куликов, Н. В. Куликова 454

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Вязкое течение водных растворов $NiSO_4$ и $NiCl_2$
Н. Д. Соловьева, Ю. В. Клинаев, В. Н. Целуйкин 459

Способ оценки энергий Гиббса сольватации ароматических углеводородов
С. М. Лещев, А. В. Синькевич 463

Структурные и термодинамические характеристики ацетата целлюлозы в неводных средах
О. В. Алексеева, О. В. Рожкова, А. Н. Прусов, С. В. Блохина 466

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Строение и силовые поля соединений $CH_{3-n}Cl_nSiH_3$ (n = 0–3) по спектральным данным и результатам квантово-механических расчетов
Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин, С. В. Синько 469

Расчет молекулярных постоянных для основных электронных состояний гетероядерных двухатомных молекул щелочных металлов
А. Д. Смирнов 478

Аддитивные схемы расчета свойств хлоралканов с учетом внутреннего вращения
Д. В. Соколов, Д. Ю. Нилов, В. М. Смоляков 484

Одноэлектронный перенос в ряду каликс[4]резорцинаренов и их аминометилированных производных в системе АОТ–декан–вода
И. С. Рыжкина, В. В. Янилкин, В. И. Морозов, Л. А. Кудрявцева, А. И. Коновалов 491

Квантово-химический анализ моделей роста однослойных углеродных нанотрубок на полиеновых кольцах
Н. Г. Лебедев, И. В. Запороцкова, Л. А. Чернозатонский 496

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Изменение электронной структуры палладия при адсорбции кислорода по данным фотоэлектронной спектроскопии
В. П. Белаш, И. Н. Климова, Ю. С. Митрохин 504

Адсорбционные и текстурные характеристики пористых композитов, получаемых осаждением углерода на поверхности минеральной мезофазы типа SBA-15
Е. А. Мельгунова, Ю. М. Балабина, А. Н. Шмаков, М. С. Мельгунов 510

Адсорбционные свойства углеродных волокон из гидратцеллюлозы
И. А. Бардина, А. И. Бавер, Н. В. Ковалева, Ю. С. Никитин 515

Автоадсорбция в однокомпонентной двухфазной системе жидкость–пар
А. А. Лопаткин 520

ИК-спектроскопическое исследование адсорбции ацетона на поверхности SiO_2 при низких температурах
Е. Н. Сторожева, А. А. Цыганенко 524

Описание изотерм адсорбции паров на микропористых адсорбентах на основе модели регулярного раствора
М. И. Годовикова, И. А. Годовиков, А. М. Толмачев 528

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Инактивирующее действие ультразвуковой кавитации на уреазу
Е. И. Тарун, И. Э. Адзерихо, Д. И. Метелица 533

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Диэлектрические свойства 2,5-гександиола
Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев 542

О динамике развития неустойчивости Марангони в процессах межфазного теплопереноса в системе жидкость–газ
В. А. Каминский, В. В. Дильман 548

Свойства пространственно-временных распределений ("квантовых ковров") в одномерных ангармонических системах
В. В. Еремин, Н. А. Григоренко, Ю. Ю. Пахомова, Н. Е. Кузьменко 553

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Свойства адсорбата в кристаллических микропористых адсорбентах
Г. И. Березин, А. А. Прибылов 560

Метод пропорционального отклика для отнесения π_1,π^*-полос поглощения ионизированных гидроксиантрахинонов
В. Я. Файн, Б. Е. Зайцев, М. А. Рябов 563

Влияние модифицирования поверхности серебра палладием и хлором на состояние адсорбированного кислорода и его взаимодействия с водородом
Л. Ф. Павлова, М. Ретамосо Рохас, В. Е. Тарасова, В. Д. Ягодовский 566

Влияние модифицирования поверхности серебра палладием и хлором на реакцию прочноадсорбированного кислорода с этиленом
Л. Ф. Павлова, М. Ретамосо Рохас, В. Е. Тарасова, В. Д. Ягодовский 571

ХРОНИКА

К юбилею Наталии Александровны Смирновой 575

Номер 4

Аналитические потенциальные поверхности и диабатические матричные элементы взаимодействия электронных состояний системы атом инертного газа–молекула галогена. Ионно-парные состояния
Т. В. Щербуль, А. В. Зайцевский, А. А. Бучаченко, Н. Ф. Степанов 583

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты
Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин, В. П. Васильев, В. В. Черников 594

Энтальпии и энтропии комплексообразования Cd(II) с этилендиамином в различных растворителях
С. Ф. Леденков, Г. В. Чистякова 600

Парциальные термодинамические функции водорода в сложных гидратированных оксидах ванадия (V) и вольфрама (VI)
В. Л. Волков, Г. С. Захарова 605

Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации Mg_2Si
М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин 610

Энтальпии смешения N,N-дизамещенных амидов муравьиной и уксусной кислот с 1,2-диолами
А. М. Зайчиков 617

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Активность диоксидов элементов в реакции жидкофазного окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона
А. Б. Шишмаков, В. Г. Харчук, О. В. Кузнецова, Ю. В. Микушина, О. В. Корякова, Е. Г. Ковалева, Л. А. Петров, Л. С. Молочников, О. Н. Чупахин 623

Модель формирования оксидной пленки при термическом окислении монокристаллического кремния
А. М. Ховив, Н. Н. Афонин 629

Кинетика и механизм окисления монооксида углерода атомами кислорода на платине
В. Ф. Харламов, Т. С. Рогожина 632

Окисление наночастиц кобальта в кобальт-нанесенных катализаторах
П. А. Чернавский 636

Физико-химические свойства поверхности твердых растворов CeO_2–ZrO_2 и M_2O_3–CeO_2–ZrO_2 (M = Y, La)
А. Н. Харланов, А. А. Аксенов, Г. Л. Маркарян, Е. В. Лунина, В. В. Лунин 641

Кинетика реакции метилурацила с гипохлоритом натрия
В. П. Хейдоров, Ю. А. Ершов, О. А. Зябкина 648

Кинетика и механизм оксигенирования циклогексана пероксидом водорода, катализируемого биядерным комплексом железа
Ю. Н. Козлов, Л. Гонзалез-Куэрво, Г. Зюсс-Финк, Г. Б. Шульпин 652

Выделение хлора при взаимодействии озона с раствором хлорида натрия в присутствии диоксида углерода
В. В. Лунин, А. В. Леванов, И. В. Кусков, А. В. Зосимов, Э. Е. Антипенко 657

Кинетические закономерности озонолиза модельных соединений лигнина в водных растворах
Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 663

Кислотно-основные свойства родственных лигнину фенолов в системе вода–апротонный растворитель
К. Г. Боголицын, Н. С. Горбова, Д. С. Косяков 667

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпия растворения фенилаланина в воде
Д. Л. Котова, Д. С. Бейлина 672

Особенности сольватации газообразных *н*-алканов в H/D-изотопомерах воды
Е. В. Иванов, Е. Ю. Лебедева, В. К. Абросимов 675

Расчет энтальпий переноса растворенных веществ в бинарных смешанных растворителях
А. В. Кустов, В. П. Королев 682

Парциальные характеристики компонентов бинарных жидких систем
В. Н. Афанасьев, А. Г. Гречин 686

Температурная зависимость констант устойчивости комплекса иод–иодид–амилоза
А. В. Владимиров, Т. В. Волкова, А. В. Агафонов 690

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электронное строение новых "смешанных" нанокристаллитов $Ti_{13}MC_{13}$ (M = Sc, V, ..., Cu)
В. В. Ивановская, Ю. Н. Макурин, А. А. Софронов, А. Л. Ивановский 694

Расчет β-факторов с помощью неэмпирических квантово-химических методов
А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, Н. А. Цурков, Г. Д. Клинский 700

Компьютерное моделирование структуры жидких галогенидов: RbBr, CuCl, CuBr, CuI, AgBr
Д. К. Белащенко, О. И. Островский 705

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Кластерный подход при анализе ориентационных состояний адсорбированных молекул "квадратной" формы
Ю. К. Товбин, М. М. Сенявин, Е. П. Соколова 714

Неупругие процессы в гидратированном поверхностном слое кварцевого стекла
Б. С. Лунин, С. Н. Торбин 722

Термодинамические параметры адсорбции поверхностно-активных веществ на границах воздух/раствор и металл/раствор
Б. Н. Афанасьев, Ю. П. Акулова, О. Р. Яковлева 727

Термическая деформация микропористой структуры активированных углеродных волокнистых материалов
А. И. Юсевич, Е. И. Грушова 732

Адсорбция акриловой кислоты на платиново-родиевых электродах различного состава
А. М. Мерецкий, Н. И. Кудряшов, М. Цзя 736

Влияние неоднородности поверхности адсорбента на диффузию метана в микропорах
В. В. Сизов, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская 742

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Модельный расчет динамического поверхностного натяжения водных растворов некоторых белков и биологических жидкостей
И. Г. Герасимов, В. Б. Файнерман, И. А. Зайцев, М. А. Котельницкий 748

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Свойства ионообменных мембран в гетероионной форме
Н. П. Гнусин, О. А. Демина 753

Влияние импульсной магнитной обработки на кристаллизацию и плавление полиэтиленоксида
М. Н. Левин, В. В. Постников, Н. Н. Матвеев 758

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические характеристики взаимодействий L-серина и DL-лейцина с сахарозой в воде
Е. В. Парфенюк, Н. Ш. Лебедева, О. И. Давыдова 762

Влияние постоянного внешнего электрического поля на светопропускание в углеводородной среде
Н. Н. Красиков 764

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Вискозиметр для измерения удельной магнитной восприимчивости растворов
В. П. Курбатов, Б. Д. Высоцкий 767

Номер 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет свойств алкильных монорадикалов с учетом их конформационного состава
Д. Ю. Нилов, Д. В. Соколов, В. М. Смоляков, М. Н. Поляков 775

Стандартные энтальпии образования водных растворов L-валина и продуктов его диссоциации
О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина 780

Стандартные энтальпии образования иминодиянтарной кислоты и продуктов ее диссоциации
Л. А. Кочергина, В. В. Черников, Д. В. Филиппов, Л. Е. Лапшина 783

Неравновесная термодинамика кристаллизации–плавления ионных расплавов
Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, И. Ю. Бутусов 787

Термодинамические свойства циклогексиловых эфиров в состоянии идеального газа
Е. В. Павлечко, Д. Г. Зайцев, Г. Я. Кабо, А. В. Блохин 791

Термодинамические свойства кристаллического пентанатрий цирконий трис(фосфата)
В. И. Петьков, К. В. Кирьянов, Е. А. Асабина 797

Энтальпии растворения глицина в смесях *н*-пропанол–вода и *изо*-пропанол–вода при 298.15 K
В. И. Смирнов, В. Г. Баделин 803

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние дисперсности алюминия на кинетику восстановления ионов железа(III) в водных растворах в присутствии хлорид-анионов
А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков 807

Генерирование озоно-гидроксильной смеси в коронном электрическом разряде
Н. А. Аристова, И. М. Пискарев 813

Молекулярно-массовые распределения продуктов синтеза Фишера–Тропша при росте цепи C–C-связей на двух типах центров
М. Н. Якубович 817

Каталитическая полимеризация этилена на цирконийгидридных центрах, стабилизированных на поверхности SiO_2
Л. Ю. Устынюк, Д. В. Беседин, В. В. Лунин, Ю. А. Устынюк 823

Кинетика и механизм реакций озона с модельными соединениями лигнина в водных растворах
Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 829

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Структурная релаксация и вязкоупругие свойства растворов электролитов
С. Одинаев, А. Додарбеков 835

Температурные осцилляции растворимости и взаимодействие гелия с ионами в катионодефектных кристаллах бромида калия
А. Я. Купряжкин, А. Г. Дудоров, К. А. Некрасов 841

Протолитические равновесия в водных растворах дитиолов
Р. Н. Утегулов 846

Реологические свойства разбавленных растворов фиброина натурального шелка в оксиде N-метилморфолина
Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина 852

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О различии весовых множителей для σ- и π-электронов при расчетах межатомных взаимодействий
А. М. Долгоносов 856

Некоторые соотношения между полными энергиями углеводородных молекул, кластеров углерода и их изоструктурными аналогами со связями B–N
И. В. Станкевич, Е. Г. Гальперн, Р. Сэто 860

Квантово-химический анализ влияния π-сопряженных катионов на устойчивость дииодгалогенид-анионов
С. С. Симонян, М. С. Черновьянц, М. Е. Клецкий 866

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Динамические характеристики адсорбата в узких цилиндрических порах
Ю. К. Товбин, Е. Е. Гвоздева, Д. В. Еремич 878

Особенности упаковки молекул в процессах реорганизации мономолекулярных пленок амфифильных соединений на твердой поверхности
Г. К. Жавнерко, К. А. Жавнерко, В. Е. Агабеков, М. О. Галлямов, И. В. Яминский 884

Адсорбция ионов свинца(II) и кадмия(II) на поверхности нитроцеллюлозной мембраны, модифицированной денатурированной дезоксирибонуклеиновой кислотой
С. С. Бабкина, Н. А. Улахович, Ю. И. Зявкина, Е. Н. Моисеева 890

Метод количественного анализа спектров температурно-программированной десорбции
В. П. Шкилев 895

Адсорбция желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема
Н. Н. Власова, Л. А. Белякова, Л. П. Головкова, А. А. Свеженцова, Н. Г. Стукалина 902

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов переходных металлов различными ионными формами карбоксильного катионита
П. Ю. Колобов, В. Д. Копылова, А. Н. Амелин 906

Взаимодействие каликсаренсодержащих полимеров с растворами гидроксида аммония
Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтшулер 909

Сорбция Ba^{2+} сетчатым полимером на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена
Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко 914

Хемосорбция ионов M(II) (M = Co, Ni, Zn, Cd) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) меди(II)
О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева, В. А. Колгина 917

Моделирование адсорбции метана в углеродных порах разных сечений
А. А. Ванин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская 921

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Закономерности сорбции и хроматографические характеристики удерживания *н*-алканов и изопропанола на полиэлектролитных комплексах хитозана и полиакриловой кислоты
Т. А. Котельникова, М. А. Смирнов, Е. П. Агеев 928

Формирование восходящих внутренних градиентов pH в капиллярной жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой
А. В. Иванов, А. Б. Тессман, А. В. Пирогов 934

Галламно-обменный метод разделения щелочных металлов
И. А. Тихомиров, А. А. Орлов, Д. Г. Видяев 939

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Термодинамика взаимодействия тимина с аминокислотами в воде
П. В. Лапшев, О. В. Куликов, И. В. Терехова 943

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Коэффициенты взаимной диффузии и термодиффузии компонентов бинарной смеси двумерного газа
М. В. Вигдорович 946

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет термодинамических функций жидких *н*-алкилэтаноатов и их бинарных смесей с *н*-бутанолом
Ю. К. Сунцов, Г. Ю. Харченко 951

Термодинамические свойства ураносиликата цезия
Н. В. Карякин, Г. Н. Черноруков, А. С. Бондарева 955

ХРОНИКА

Член-корреспонденту РАН Л. А. Грибову – 70 лет 959

К сведению читателей и авторов 960

Номер 6

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства "димера" фуллерена C_{60}, полученного сжатием фуллерита C_{60}, в области от $T \longrightarrow 0$ до 340 K
А. В. Маркин, Н. Н. Смирнова, Б. В. Лебедев, А. Г. Ляпин, М. В. Кондрин, В. В. Бражкин 967

Статистическая оценка размеров нематика в процессе фазового разделения изотропных жидкостей
В. В. Зуев, С. В. Бронников 974

Состав пара и термодинамические параметры трихлорида лантана
Л. С. Кудин, А. М. Погребной, Г. Г. Бурдуковская 977

Термодинамические характеристики газообразных молибдатов и вольфраматов хрома
С. И. Лопатин, С. М. Шугуров, Г. А. Семенов, В. И. Барановский 985

Теплопроводность бинарных смесей метилового и н-децилового спиртов при высоких давлениях
Я. М. Назиев, М. М. Баширов, Дж. Я. Назиев 991

Масс-спектрометрическое исследование ионной сублимации монокристалла KI
М. Ф. Бутман, Л. С. Кудин 997

Термодеструкция гидробромидов алкилзамещенных α,α-дипирролилметенов, их фурил-, тиенилпроизводных и комплексов с цинком(II)
О. М. Чернова, М. Б. Березин, Е. В. Антина 1002

Расчет теплоемкости систем многих частиц по методу Боголюбова
И. П. Базаров, П. Н. Николаев 1007

Влияние малых добавок лантана на термодинамические характеристики трития в расплавах системы Li–Pb
В. П. Красин 1014

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Термическая генерация синглетного кислорода цеолитами и его роль в окислении олефинов
О. В. Удалова, Е. В. Хаула, М. Я. Быховский, Ю. Н. Руфов, А. Н. Романов 1018

Влияние количества скелетного никеля и давления водорода на скорость и селективность жидкофазной гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола
М. П. Немцева, О. В. Лефедова, В. П. Гостикин, М. А. Зуенко 1023

Кинетические закономерности озонирования малеиновой кислоты
М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, Е. А. Тверитинова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 1028

ИК- и УФ-спектры озонированных фенола и гваякола
Н. А. Мамлеева, Е. М. Бенько, М. Н. Бокова, Е. А. Тверитинова, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин 1032

Низкотемпературное взаимодействие бромистого водорода с озоном
С. В. Савилов, Т. В. Ягодовская, А. В. Зосимов, В. В. Лунин 1036

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диэлектрическая релаксация в расплавах карбосилановых дендримеров с алкилоксицианобифенильными концевыми группами
А. П. Ковшик, Д. А. Рагимов, С. А. Ковшик, Н. И. Бойко, А. В. Лезов, Е. И. Рюмцев 1041

Термодинамика ступенчатой ионизации иминодиянтарной кислоты в водном растворе
В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, В. В. Черников, Д. В. Филиппов, Л. Е. Лапшина 1046

Электрооптические свойства карбосилановых дендримеров с мезогенными концевыми группами в растворе
А. В. Лезов, Г. Е. Полушина, М. Е. Михайлова, Е. А. Ребров, А. М. Музафаров, Е. И. Рюмцев 1050

Молекулярное рассеяние света клатратоподобными структурами в системе вода–2-бутанол–ацетон
Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар 1054

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Соотношения для полных энергий молекул и их ионов
И. В. Станкевич, Р. Сэто 1058

Методы и программы масштабирования квантово-механических силовых полей молекул
Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков 1062

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Текстура дисперсных фторидов щелочно-земельных металлов
А. В. Рудакова, Т. С. Минакова 1070

Описание избыточных изотерм и априорные расчеты равновесий при адсорбции бинарных растворов неэлектролитов на микропористых адсорбентах
А. М. Толмачев, М. В. Бородулина, Н. Г. Крюченкова, Т. А. Кузнецова 1075

Оценка неоднородности пористой структуры промышленных активных углей по кинетическим характеристикам адсорбции
В. В. Самонин, М. С. Ченцов 1083

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Сорбционное концентрирование органических соединений на гидрофобных сорбентах в динамических условиях
О. А. Филиппов, Т. И. Тихомирова, Г. А. Бадун, Г. И. Цизин 1088

Оценка коэффициентов диффузии органических сорбатов в политриметилсилилпропине методом капиллярной газовой хроматографии
В. Г. Березкин, А. А. Королев, И. В. Малюкова, Т. П. Попова, В. Е. Ширяева, В. С. Хотимский, Ю. П. Ямпольский 1095

Применение ВЭЖХ для определения сорбционных констант равновесия и их зависимости от давления и температуры
Н. И. Виноградова, Л. Н. Коломиец, С. Н. Ланин, О. Г. Ларионов 1104

Скорость переноса воды через сульфокатионитовую мембрану МФ-4СК
М. Б. Розенкевич, И. Л. Растунова, О. М. Иванчук, С. В. Прокунин 1108

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Пьезокварцевое микровзвешивание в неоднородном магнитном поле – новый метод изучения магнитных свойств материалов
В. Н. Гребенников, П. А. Манорик, А. В. Шульженко, М. А. Федоренко 1113

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетика адгезии тромбоцитов человека на поверхность твердых тел
И. А. Титушкин, С. Л. Васин, В. И. Севастьянов 1118

Электронно-микроскопический анализ взаимодействия тромбоцитов с поверхностью биоматериалов
С. Л. Васин, И. А. Титушкин, В. И. Севастьянов 1123

Облегченная диффузия аминокислот в анионообменных мембранах
В. И. Васильева, В. А. Шапошник, И. А. Землянухина, О. В. Григорчук 1129

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Адсорбция паров воды на силикагеле, модифицированном тетрафенилпорфирином
С. Г. Киреев, Б. В. Романовский, В. М. Мухин, В. В. Чебыкин 1133

Стандартные энтальпии сгорания и образования медного комплекса тетраметил-тетраэтилпорфина в кристаллическом состоянии
Д. Р. Закиров, М. И. Базанов, А. В. Волков, А. С. Семейкин 1136

Об энергетически выгодном расположении трех зарядов на сфере
А. Е. Дубинов 1139

Структурные особенности сольватации и ассоциации $LiClO_4$ в метаноле
О. Н. Калугин, Я. В. Колесник 1142

Полевые постоянные частот ЯКР ^{35}Cl в комплексе $Cl_4Sn \cdot 2POCl_3$
Г. К. Семин, А. А. Богуславский, Е. В. Брюхова 1145

Структурные характеристики расплавленных галогенидов щелочных металлов
А. Л. Новожилов, А. В. Поволоцкий 1147

ХРОНИКА

Юрий Михайлович Кесслер (1924–2002) 1150

К сведению читателей и авторов 1151

Номер 7

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств твердых фаз системы Al_2O_3–SiO_2
С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, М. М. Шульц 1159

Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств муллита
С. И. Шорников, И. Ю. Арчаков, М. М. Шульц 1166

Вязкость и термодинамические свойства систем алкан-1-ол + *н*-алкан
Е. Д. Тотчасов, М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер 1174

Фазовые переходы в комплексах гексафторсиликата и перрената железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом
Г. А. Березовский, О. Г. Шакирова, Ю. Г. Шведенков, Л. Г. Лавренова 1178

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Промежуточные продукты и последовательность их превращений в реакции гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола
О. В. Лефедова, В. Н. Николаев, М. П. Немцева 1183

Механизм взаимодействия сероводорода с серной кислотой
А. А. Давыдов, Х. Рангвала 1188

Каталитическое превращение бутена-1 и бутена-2 на ферритсодержащих катализаторах шпинельной структуры
С. М. Эюбова, Э. Н. Амирбеков, Ф. В. Алиев, В. Д. Ягодовский 1195

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Гидратация L-треонина и N-ацетил-L-треониламида в растворах
В. Н. Афанасьев, Е. Ю. Тюнина, В. В. Рябова 1200

Концентрационные зависимости парциальных объемов, вязкости и электропроводности растворов солей лития в алифатических спиртах
О. В. Елисеева, В. В. Голубев 1206

Надмолекулярная структура и физико-химические свойства системы 1,4-диоксан–метанол и 1,4-диоксан–этанол
В. А. Дуров, О. Г. Терешин 1210

Избыточные мольные объемы смесей эпихлоргидрин/ацетон (хлороформ) при 291.15 и 296.15 K
Х. Юрук, У. С. Вурал, В. Мурадоглу 1218

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О влиянии электроотрицательности заместителя в соединениях ряда COR_1R_2 (R_i = F, Cl, Br) на полярность карбонильной связи
Б. А. Суворов 1222

Определение параметров состояния либрационной подсистемы колебаний молекул в кристалле гексахлорбензола по данным ЯКР ^{35}Cl
И. В. Изместьев 1227

Реакции ионов Re^+, Re_2^+ и ReO_x^+ с малыми молекулами углеводородов в газовой фазе
В. Б. Гончаров 1231

Компьютерное моделирование структуры расплава $ZnCl_2$ по дифракционным данным
Д. К. Белащенко, О. И. Островский 1240

Новые инвариантные соотношения для молекулярных постоянных двухатомных молекул
В. И. Тюлин, Ю. В. Грановский, В. К. Матвеев 1247

Расчет молекулярных постоянных для основных и возбужденных электронных состояний молекул CuAg и CuAu
А. Д. Смирнов 1254

Оценка точности определения масштабирующих множителей квантово-механического гармонического силового поля многоатомной молекулы методом статистического анализа
С. В. Краснощеков, В. И. Тюлин, Н. Ф. Степанов 1260

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция и хроматография альбумина и рибонуклеазы нанопористыми кремнеземными адсорбентами
А. Ю. Эльтеков, Н. А. Эльтекова 1264

Гидрогенолиз С–С-связей алканов на цирконийгидридных центрах, стабилизированных на поверхности SiO_2. Теоретическое исследование методом функционала плотности
Л. Ю. Устынюк, Д. В. Беседин, В. В. Лунин, Ю. А. Устынюк 1269

Распределение галогенбензойных кислот в системе водно-солевой раствор–гидрофильный растворитель
Я. И. Коренман, Н. А. Константинова, С. И. Нифталиев 1276

Дифференциальные и интегральные теплоемкости бензола, адсорбированного на фторированном углеродном волокне
А. А. Лопаткин, А. А. Морева, Б. В. Кузнецов 1281

Адсорбционные свойства фуллереновых саж
В. В. Самонин, Е. М. Слуцкер 1287

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Интерпретация сходства между хроматографией и методом Крэга для случая тонкого разделения компонентов исходной бинарной смеси
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 1292

Влияние структуры арильных производных элементов IV группы на их удерживание в ВЭЖХ
Т. И. Куликова, Н. П. Макаренко, Я. И. Яшин 1297

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Температурное тушение фотолюминесценции иона уранила в жидких, переохлажденных и твердых водных растворах серной кислоты
С. В. Лотник, Л. А. Хамидуллина, В. П. Казаков 1303

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Закономерности сорбции фенилаланина и цистеина на сульфокатионите КУ-2 × 8 в растворе в присутствии цвиттерлитов
Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, О. И. Рожнова 1309

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Полуэмпирические температурные зависимости физико-химических свойств жидких металлов в приповерхностных слоях с учетом кластерной адсорбции
И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко 1312

Измерение излученной и поглощенной акустической мощности при кавитации сравнительным калориметрическим методом
М. А. Маргулис, И. М. Маргулис 1318

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Энтальпии плавления и растворения в смесях этанол–вода и ацетоне при 298.15 K L(–)-, DL-хлорамфениколов, D(+)-, DL-камфор и L(–)-, DL-ментолов
В. К. Абросимов, В. И. Смирнов, В. А. Кузнецов, Т. М. Охрименко, Е. П. Ефремова 1327

Комплексообразование никеля(II) с глицином в водно-изопропанольном растворе
В. А. Исаева, В. А. Шарнин, Н. В. Ганичева 1330

Плотность калий-цезиевых расплавов в интервале 330–1155 K
И. И. Новиков, Э. Э. Шпильрайн, В. В. Рощупкин, В. А. Фомин, С. Н. Сковородько, А. Г. Мозговой, А. И. Чернов 1333

Объемные свойства бинарных растворов этилендиамина и моноэтаноламина
Н. В. Архипенко, С. М. Кийко 1335

Поверхностное натяжение сплавов олово–литий
Б. Б. Алчагиров, А. М. Чочаева, В. Б. Бекулов, Х. Б. Хоконов 1338

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Использование межфазного равновесия в системе газ–нелетучая жидкость для получения газового потока, содержащего микроконцентрации летучих соединений
В. Г. Березкин, И. А. Платонов, М. В. Лепский, Д. Р. Исмагилов, Л. А. Онучак 1341

Номер 8

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β-факторов) для ионных кристаллов
А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, М. Ф. Бобров 1351

T–x_1–x_2-Диаграммы состояния тройных систем с нонвариантным равновесием четырех жидких фаз
К. А. Халдояниди 1360

Локальные коэффициенты теплопроводности инертных газов и жидкостей в узких щелевидных порах
Ю. К. Товбин, Л. К. Жидкова, В. Н. Комаров 1367

Термодинамические функции производных ферроцена
Н. В. Карякин, М. С. Козлова, М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. Н. Ларина 1375

Изменение температуры фазового перехода нематик–изотропная жидкость в гомологических рядах каламитных жидких кристаллов
Е. М. Аверьянов 1383

Предельные термодинамические циклы каталитического окисления метана
М. С. Сафонов, Б. Н. Окунев, П. А. Жатиков 1393

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Моделирование микроразряда в озонаторе теплопроводным стержнем
В. В. Лунин, М. П. Попович 1400

Влияние гидрогенолиза этилена на молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша
М. Н. Якубович 1407

Кинетика гидрогенизации 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола в квазистационарных условиях
О. В. Лефедова 1414

О правомерности некоторых допущений в теории горения конденсированных систем
О. Ф. Шлёнский 1419

Кинетика геминальной рекомбинации в полости
И. В. Григорьев, Ю. А. Махновский, А. М. Бережковский, В. Ю. Зицерман 1426

Зависимости кинетических характеристик горения водорода от природы функциональных групп в молекулах ингибиторов
В. В. Азатян, В. И. Калачев, В. В. Масалова 1432

Влияние плазмохимической обработки меднориевых нанесенных на сибунит катализаторов на их дегидрирующую активность
З. В. Псху, М. А. Ряшенцева, Т. В. Ягодовская, В. Д. Ягодовский, О. В. Егорова 1439

Кинетика термического разложения озона, растворенного в суб- и сверхкритическом диоксиде углерода
В. В. Тимофеев, Д. А. Леменовский, Ю. Н. Житнев, В. В. Лунин, М. В. Авдеев, В. К. Попов, В. Н. Баграташвили 1445

Обратимы ли химические превращения в фермент-субстратном комплексе? Опыт фракционирования изотопов в ферментативных реакциях
А. Л. Бучаченко 1451

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Внутреннее давление бинарных водных растворов диаминов, моноэтаноламина и диолов
В. Н. Карцев, М. Н. Родникова, С. Н. Штыков, Й. Бартел 1456

Интерпретация концентрационной зависимости электропроводности в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью с учетом образования ионных пар и тройников
О. Н. Калугин, В. Г. Панченко 1463

Оценка структурных показателей критического состояния на основе интегральных уравнений теории жидкостей
Г. Н. Саркисов 1468

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние нестехиометрии на электронное строение сверхстехиометрических оксидов $Li_{1+x}CoO_2$ ($0 < x \leq 0.1$)
В. В. Каичев, Н. В. Косова, Е. Т. Девяткина, В. И. Бухтияров, Д. Г. Келлерман 1472

Аналитическое представление производных спектральной интенсивности по параметрам в динамическом ЯМР
О. Ю. Савельев, В. И. Мстиславский, Ю. А. Устынюк 1478

Расшифровка колебательной структуры УФ-спектров на примере молекул бензойного ряда
Л. А. Королева, В. В. Иванникова, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин 1490

Моделирование взаимодействия простых молекул с дефектами кристаллической решетки цеолита методом функционала плотности
Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов 1496

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Влияние добавок метанола на теплоты адсорбции водорода на пористом никеле из водно-щелочных сред
М. В. Лукин, А. В. Барбов, М. В. Улитин 1500

Расчет коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах
А. М. Толмачев, М. И. Годовикова 1505

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Жидкостная хроматография производных адамантана
Н. В. Соловова, С. Н. Яшкин 1509

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Вклад векторной и броуновской компонент в перенос энергии от возбужденного светом хлорофилла в реакционный центр
Г. С. Авакянц, Г. Г. Комиссаров 1516

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Адсорбция и каталитическая активность гематина на полярных и неполярных носителях
О. М. Полторак, М. Н. Веселова, Е. С. Чухрай 1520

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние вида коиона на эффективность регенерации высокоосновного анионита солещелочными растворами
Г. В. Славинская 1525

Стартовые реакции в системе люминол–гипохлорит
Ю. Б. Цаплев 1529

О ковалентных рефракциях металлов
С. С. Бацанов 1532

ХРОНИКА

Виктор Петрович Колесов (к 80-летию со дня рождения) 1535

Номер 9

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические параметры растворов алкилов элементов подгруппы цинка
А. К. Баев 1543

Влияние иона Mg^{2+} на термодинамические характеристики комплексообразования редкоземельных элементов с *н*-масляной кислотой в водных растворах по данным калориметрического титрования
М. М. Арутюнян, И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, В. Т. Панюшкин 1547

Растворимость и состав твердых фаз в системе *трис*-пивалоилтрифторацетонат неодима–дибензоилметан–этанол
Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, А. Г. Требников, Н. В. Радик 1551

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе барий–медь–неодим
В. А. Лысенко 1556

Стандартные энтальпии образования твердых комплексов нитрата хрома и гистидина
Янг Ксуву, Чен Саньпинг, Гао Шенгли, Ши Квижен 1561

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Модель термокинетических осцилляций на поверхности катализатора
В. И. Быков, С. Б. Цыбенова 1566

Кинетика растворения меди в водном растворе олигомера винилацетата, 2-*трет*-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-ина, малеинового ангидрида и N-винилпирролидона
В. Н. Кисленко, Р. М. Верлинская 1570

Кинетика дегидратации некоторых селенитов в неизотермическом режиме
Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева, Г. Г. Господинов 1574

Влияние буферных стадий на критические эффекты каталитических реакций
В. И. Быков, А. Н. Иванова 1580

Адсорбционные и каталитические свойства медьсодержащих цеолитов Cu/ZSM-5 и Cu/ERI в реакции окисления монооксида углерода
В. К. Яцимирский, Л. П. Олексенко, Г. М. Тельбиз, А. В. Швец, И. В. Кузьмич 1584

Строение и энергетические характеристики аддуктов, образующихся в каталитической системе $Cp_2TiMeCl/(AlMeCl_2 + H_2O)$
Э. А. Фушман, Л. Ю. Устынюк, А. Д. Марголин, С. С. Лалаян 1588

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Спектральное и термогравиметрическое исследование сольватации спиртом карбоксизамещенных цинк(II)фталоцианинов
О. В. Петрова, Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников 1594

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Сольваты в системе формамид–вода по данным протонной магнитной релаксации
И. В. Сухно, В. Т. Панюшкин, В. Ю. Бузько, Т. Е. Джиоев, И. А. Ковалева 1599

Особенности взаимодействия монооксида углерода
с полиметаллическими наносистемами, включающими родий,
палладий и металлы подгруппы Iб
Е. И. Кочеткова, Н. П. Соколова 1605

Влияние нестехиометрии на изменение электронного строения
кобальтита лития при химической деинтеркаляции $Li_{1+x}CoO_2$ ($0 \le x \le 0.1$)
В. В. Каичев, Н. В. Косова, Е. Т. Девяткина, В. И. Бухтияров, Д. Г. Келлерман 1609

Модель колебательного квантового туннелирования электронов
в высокотемпературных сверхпроводниках
Д. В. Корольков, Ю. П. Костиков, Г. А. Скоробогатов 1616

Взаимодействие воды с простыми молекулами в поле
дефектов кристаллической решетки цеолита
Я. В. Тихий, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов 1620

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Структурные изменения частиц сажи при адсорбции воды
*Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова, Н. А. Зубарева,
О. Б. Поповичева, Н. К. Шония* 1625

Гидрофобность координационных комплексов ненасыщенных
липидов с ионами серебра
В. П. Пчелкин 1633

Идентификация агрегатного состояния аргона, адсорбированного
цеолитом NaA в сверхкритической области
Г. И. Березин, А. А. Прибылов, К. О. Мурдмаа 1640

Сорбционно-восстановительное взаимодействие
тетрахлороаурат-ионов с активными углями
Ю. А. Тарасенко, В. Ф. Лапко, С. А. Копыл, В. С. Куць, И. П. Герасимюк 1644

Адсорбционные свойства и смачиваемость лиофобных
кремнийорганических монослоев на кремнеземе
Т. М. Рощина, Н. К. Шония, Н. А. Зубарева, А. Ю. Фадеев 1650

Сорбция ионов *d*-элементов желатин-иммобилизованным
гексацианоферратом(II) никеля(II)
О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева 1660

Химический состав и кислотно-основные свойства
поверхности системы InSb–ZnSe
И. А. Кировская, О. П. Азарова 1663

Адсорбционные свойства иммобилизованных
на кремнеземе полимедьорганосилоксанов
*Е. В. Власенко, М. М. Левицкий, С. Н. Ланин,
И. Г. Тарханова, В. В. Смирнов* 1668

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамическая концепция идеального каскада экстракторов
В. П. Чижков, Н. В. Стерхов 1672

Расчет стандартных термодинамических функций сорбции
в газожидкостной хроматографии
Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, В. А. Даванков 1677

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

О механизме взаимодействия кверцетина
с ионами серебра в обратных мицеллах
Е. М. Егорова, А. А. Ревина 1683

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Электрон-ядерные магнитные взаимодействия и химическая реакционная способность в слабых магнитных полях
В. Л. Бердинский, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко 1693

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кинетика инактивации глюкозо-6-фосфат-дегидрогеназы в растворах низкочастотным ультразвуком
Ж. В. Рачинская, Е. И. Карасёва, Д. И. Метелица 1700

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О значениях критических индексов системы жидкость–газ
В. А. Рабинович, Ю. Е. Шелудяк 1708

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические свойства природных цеолитов жисмондин-гарронитовой группы
Л. П. Огородова, Л. В. Мельчакова, И. А. Киселева, И. А. Белицкий 1715

Энтальпии растворения бензолсульфофторида в бинарных смесях вода – изопропиловый спирт, вода – *трет*-бутиловый спирт, вода – ацетонитрил
А. В. Михайлов, В. П. Королев, С. Н. Иванов 1718

Методы описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов растворов, адсорбированных в микропорах
А. М. Толмачев, М. И. Годовикова, Е. Н. Егоров 1721

Экспериментальное определение плотности расплавленных свинца и висмута при температурах до 800 K
Б. Б. Алчагиров, А. Г. Мозговой, О. И. Куршев 1725

ХРОНИКА

Яков Иванович Герасимов (К 100-летию со дня рождения) 1727

Номер 10

Материалы XIV Международной конференции по химической термодинамике (RCCT2002) и Второго международного симпозиума "Нуклеация и нелинейные проблемы фазовых переходов первого рода" (NPT'2002), 1–5 июля 2002 г., С.-Петербург. Предисловие 1735

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Нанотермодинамика
А. И. Русанов 1736

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Свойства жидкого циркония до 4100 K
В. Н. Коробенко, А. И. Савватимский 1742

Термодинамические свойства газообразных солей кислородсодержащих кислот
С. И. Лопатин 1748

Энтальпии сублимации трихлорида неодима в форме мономерных и димерных молекул
Л. С. Кудин, А. А. Смирнов 1752

Проблемы прецизионного измерения энтальпий сгорания природного газа
Ю. И. Александров, Е. Н. Корчагина, А. Г. Чуновкина 1759

ТЕОРИЯ ФЛЮИДНЫХ СИСТЕМ. РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ

Уравнение состояния молекулярного флюида
А. И. Русанов 1764

Применение корреляционных функций для описания стабильных, метастабильных и аморфных состояний
Г. Н. Саркисов 1772

Термодинамика экстракции и сольватация молекул
В. А. Михайлов 1777

Влияние среды на комплексообразование катионов с краун-эфирами
Н. В. Бондарев, Е. Н. Кабакова, С. В. Ельцов, И. С. Зайцева 1783

Термодинамические функции диссоциации и сольватации α-аланина в смешанном растворителе пропан-2-ол–вода
Е. Н. Цурко, Н. В. Бондарев, Т. М. Шихова, Е. Н. Попенко 1790

Влияние молекулярной структуры поверхностно-активных веществ на их параметры агрегации: результаты термодинамического моделирования
Д. С. Яковлев, В. А. Андреев, Н. А. Смирнова 1797

Термодинамические функции образования супрамолекулярных структур в полимерах на основе производных тетра(метил-*о*-резорцилметана)
Г. Н. Альтшулер, Е. В. Остапова, Л. А. Сапожникова, О. Г. Альтшулер 1802

Закономерности изменения термодинамических свойств расплавов редкоземельных металлов с легкоплавкими *p*- и *d*-металлами
Л. Ф. Ямщиков, А. А. Зяпаев, С. П. Распопин 1806

Термодинамический и кинетический параметры стеклования щелочноборатных и щелочносиликатных расплавов
В. М. Ушаков, Н. В. Борисова 1812

Термодинамические свойства твердого раствора ZnTe–CdTe при 899 K
А. С. Алиханян, В. Н. Гуськов, А. М. Натаровский 1817

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. НУКЛЕАЦИЯ. НАНОХИМИЯ

Кинетика кристаллизации твердых растворов в стекле стехиометрического состава $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2$
В. М. Фокин, О. В. Потапов, В. Л. Уголков, Э. Д. Занотто, Ф. М. Спиандорелло 1823

Модель фазовых превращений в многокомпонентных упругих средах
В. А. Еремеев 1827

Кинетика нуклеации в точке эвтектики и механизм образования доменной структуры
С. А. Кукушкин, А. В. Осипов 1830

Параметры распределения зародышей при гомогенной конденсации в динамических условиях
В. Б. Курасов 1835

Кривые расслаивания и динамические характеристики адсорбата в узкопористых системах
Ю. К. Товбин 1839

Эффекты упорядочения ансамбля дисперсных частиц в слабом поле упругих напряжений подложки при конденсации из паровой фазы в резко неравновесных условиях
А. П. Беляев, В. П. Рубец, И. П. Калинкин, М. Ю. Нуждин 1847

Кинетика массопереноса при пространственно-неоднородном распределении зерен в металлических системах
М. В. Рябов, В. П. Морозов, И. Л. Максимов 1853

Влияние нелинейных реакций получения углерода на зарождение пор в углеродных наноматериалах
С. К. Гордеев, П. Ю. Гузенко, С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, А. Л. Фрадков 1857

Изменение морфологии поверхности и параметра поверхностной решетки пленки германия на кремнии в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии
А. И. Никифоров, В. А. Черепанов, О. П. Пчеляков 1860

Структура и люминесценция пленок GaN, полученных методом радикало-лучевой эпитаксии на пористых подложках GaAs(111)
В. В. Кидалов, Г. А. Сукач, А. С. Ревенко 1864

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Влияние однопараметрических полиморфных превращений на термокинетические свойства кристаллических соединений
Я. О. Шабловский 1867

Новые возможности термодинамического расчета и построения диаграмм состояний гетерогенных систем
Г. Ф. Воронин 1874

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Константы скорости и равновесия N-, O-ацильного переноса
В. И. Рыбаченко, К. Ю. Чотий, В. В. Коваленко, Г. Шредер 1884

Исследование окислительного присоединения метана и фторметана к атомам и нульвалентным фосфиновым комплексам никеля, палладия и платины методом функционала плотности
Е. Д. Смурный, И. П. Глориозов, Ю. А. Устынюк 1888

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электронное строение и спектральные свойства производных гетарилфенантроимидазолов
А. Д. Рошаль, Б. С. Лукьянов, М. М. Ельчанинов 1899

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция воды сульфатами натрия, меди и магния, диспергированными в мезопорах силикагеля и оксида алюминия
Л. Г. Гордеева, И. С. Глазнев, Ю. И. Аристов 1906

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Температурная зависимость электропроводности углеродных моноволокон на основе гидратцеллюлозы
Т. С. Журавлева, И. В. Клименко, С. Б. Бибиков, И. А. Мисуркин, С. В. Титов 1912

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Об упругости пространственной сетки водородных связей в жидкостях
М. Н. Родникова, Т. М. Вальковская, В. Н. Карцев, Д. Б. Каюмова 1917

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Г.Г. Комиссарова "Фотосинтез: физико-химический подход"
Ю. А. Ершов 1919

Номер 11

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства моногидрата ураносиликата рубидия
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. С. Бондарева, В. Е. Кортиков 1927

Фазовое равновесие метилового спирта в области критической точки
В. И. Дворянчиков, О. И. Гордиенко, М. М. Зарипилова 1932

Фазовые равновесия в системе Bi_2O_3–SnO_2
Н. А. Асрян, Т. Н. Кольцова, А. С. Алиханян, Г. Д. Нипан 1938

Термодинамические параметры кислотной ионизации фенолов гваяцильного ряда в системе вода–диметилсульфоксид
К. Г. Боголицын, Д. С. Косяков, Н. С. Горбова 1943

Термодинамические свойства и аморфизация расплава Ni–P
А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева, Ю. П. Алексеева, С. Ф. Дунаев 1946

Давление пара пиридина –"гостя" и термодинамические параметры диссоциации соединений включения состава $[MPy_4(NCO)_2] \cdot 2Py$, M = Mn, Fe, Co, Ni
Э. А. Украинцева, Д. В. Солдатов, Ю. А. Дядин, П. С. Галкин, А. Н. Михеев 1957

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Механизм и кинетика термического разложения известняка
А. А. Кабанов 1961

Цементсодержащие катализаторы в реакциях разложения озона и окисления монооксида углерода и метана
Г. В. Егорова, В. А. Вобликова, С. Н. Ткаченко, Л. Н. Буренкова, Л. В. Сабитова, Е. А. Махов, Д. И. Сабитов, В. В. Лунин 1966

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диэлектрические свойства жидкокристаллических *н*-алкилоксибензилиден-*п*-*н*-бутиланилинов в статическом магнитном поле
М. М. Анисимов, А. И. Грибков, А. С. Лагунов 1972

Диэлектрическая проницаемость жидкокристаллических *н*-алкилоксибензилиден-*п*-*н*-бутиланилинов во вращающемся магнитном поле
М. М. Анисимов, А. И. Грибков, А. С. Лагунов 1976

Диффузия водных растворов фенола и дигидроксибензолов через пористые стеклянные мембраны
В. Н. Пак, А. Б. Непомнящий, Т. М. Буркат 1979

Концентрационные зависимости констант устойчивости триодидных комплексов в водных растворах циклодекстринов, амилозы и глюкозы
А. В. Агафонов, Т. В. Волкова, А. В. Владимиров 1983

Связь мольной изобарной теплоемкости водно-солевых растворов с флуктуациями концентрации
Е. Б. Трейвус 1988

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Взаимодействие фуллерена C_{60} с β-бензилнафталином в циклогексене
С. В. Блохина, Н. Ю. Боровков, Н. Ш. Лебедева, М. В. Ольхович, Н. А. Павлычева, А. В. Шарапова 1995

Анализ межатомного пространства в структуре жидкого цезия
А. Г. Воронцов, А. А. Мирзоев, Б. Р. Гельчинский 2001

Расчет термодинамических свойств молекулярных флюидов с использованием многочастичных потенциалов взаимодействия
С. Г. Дьяконов, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов 2006

Диэлектрические свойства 4-пентилокси- и 4-гептилокси-4'-цианобифенилов и их эвтектической смеси
В. В. Александрийский, И. В. Новиков, В. А. Бурмистров 2015

Структура водородно-связанных кластеров в суб- и сверхкритическом метаноле
С. П. Кришталь, М. Г. Киселев 2019

Концертный механизм переноса протона по цепи Н-связей
А. Н. Исаев 2023

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Ионный обмен при контакте фаз водный раствор электролита–наноструктурированная агар-иммобилизованная металлосульфидная матрица
Р. А. Юсупов, М. Р. Гафаров, О. В. Михайлов 2030

Свойства поверхности ультрадисперсных алмазов
А. В. Губаревич, Г. С. Ахремкова, В. А. Лапина 2036

Параметры функции удерживания алкилбензолов нанопористым углеродным сорбентом
Н. А. Эльтекова, Ю. А. Эльтеков 2041

Сорбционные свойства хлорида кальция, диспергированного в порах силикагеля
Л. Г. Гордеева, И. С. Глазнев, В. В. Малахов, Ю. И. Аристов 2048

Подвижность флюида в щелевидной микропоре: модель решеточного газа и молекулярно-динамическое моделирование
М. А. Мазо, А. Б. Рабинович, Ю. К. Товбин 2053

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исследование равновесных ассоциированных форм гомодимера этидия в водном растворе методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии
А. Н. Веселков, М. П. Евстигнеев, А. Эрнандес Сантьяго, О. В. Рогова, Д. А. Веселков, Д. Б. Дэвис 2060

Конформационное состояние ДНК в мультислойной пленке с катионным амфифилом
Л. И. Шабарчина, М. М. Монтрель, И. В. Савинцев, Б. И. Сухоруков 2068

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из раствора
А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, М. Ф. Бобров, Н. А. Цурков 2075

Фрактальные свойства поверхности вольфрама по данным импедансной спектроскопии границы раздела металл–раствор
А. В. Носков, А. В. Балмасов, Н. Б. Козлова, С. А. Лилин 2081

Системы бензол–перфторбензол–спирты с двумя тройными азеотропами при различных давлениях
Т. М. Кушнер, Г. Б. Малых 2084

Основные типы эволюции тройной биазеотропии в трехкомпонентных системах при изменении давления
Т. В. Челюскина, Т. М. Кушнер 2090

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Гетерогенные равновесия в системах Ho–Mn–O и Er–Mn–O на воздухе
О. М. Федорова, С. Г. Титова, Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев 2094

Теплоемкость твердого фосфида галлия
А. С. Пашинкин, А. С. Малкова 2097

Испарение летучего компонента из суперионных полупроводников переменного состава
В. М. Березин 2100

Обоснование асимптотической зависимости поверхностного натяжения от радиуса частицы в макроскопической теории дисперсионных сил
А. И. Ванин, А. М. Асхабов 2103

О стандартных энтальпиях образования нитроциклопропана и нитроспиропентана
С. М. Пименова, С. В. Мельханова, В. П. Колесов, Н. В. Яшин, Т. С. Кузнецова 2106

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Статический метод исследования гетерогенных равновесий
А. М. Янкин, В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, О. М. Федорова 2108

ХРОНИКА

Вильям Петрович Барабанов (к 70-летию со дня рождения) 2112

Номер 12

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Условия термодинамической устойчивости твердого раствора в системе теллурид ртути–теллурид кадмия
Г. Ф. Воронин, И. В. Пентин, В. П. Васильев 2119

Термодинамические свойства расплава и фазовые равновесия в системе никель–цирконий
А. И. Зайцев, Н. Е. Зайцева 2126

Термодинамические характеристики уранобората лития
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, О. В. Кортикова 2140

Термодинамические параметры ступенчатой диссоциации D,L-α-Аланил-D,L-валина в водном растворе
В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, О. Н. Крутова 2145

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Критические условия изменения кинетики двухцентровых каталитических реакций
В. И. Быков, А. Н. Иванова 2149

Кинетика и механизм переноса протона от 4-нитрофенилнитрометана к триэтиламину
В. Н. Волков, В. Н. Афанасьев 2153

Кинетика и механизм растворения серебра в растворах тиосемикарбазида
Л. Ф. Козин, Б. И. Данильцев 2158

Влияние среды на скорость взаимодействия N,N'-дифенилмочевины со спиртами
С. Н. Мантров, К. В. Горбунова, А. Л. Чимишкян 2165

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения бромидов тетраэтил- и тетрабутиламмония в системе вода–формамид
А. В. Кустов, Н. Г. Манин, В. П. Королев 2170

Кажущиеся молярные объемы и реологические свойства аминокислот в водных растворах
А. Н. Зяблов, Т. В. Елисеева, В. Ф. Селеменев 2175

Зависимость электропроводности водных растворов селенита натрия от температуры и концентрации
Л. Т. Влаев, С. Д. Гениева 2178

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Обратимые температурные изменения ЭПР- и рентгеноэлектронных спектров анион-радикального комплекса тербия(III) с 1,10-фенантролином, обладающего термолюминесценцией
А. Г. Мирочник, Н. В. Полякова, В. Г. Курявый, Ю. М. Николенко, В. Е. Карасев 2184

Компьютерное моделирование структуры жидких хлоридов щелочно-земельных металлов по дифракционным данным
Д. К. Белащенко, О. И. Островский 2188

Неадиабатический расчет энергий ровибронных термов и колебательных волновых функций $3s$, $3d^3\Lambda_g^+$ электронных состояний комплекса H_2
Н. Е. Кузьменко, Д. А. Пичугина 2200

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поведение монослоев полиамидокислоты на субфазе, содержащей ионы свинца при различных значениях pH
О. Н. Безкровная, Н. О. Мчедлов-Петросян, Ю. Н. Саввин 2206

Хемосорбция ионов M(II) (M = Co, Ni, Cu, Zn, Cd) желатин-иммобилизованным гексацианоферратом(II) железа(III)
О. В. Михайлов, Т. Б. Татаринцева 2212

Закономерности и механизм адсорбции оксида углерода на пленках твердых растворов и бинарных соединений системы InSb–ZnSe
И. А. Кировская, О. П. Азарова 2216

Сорбция восстановленной молибденокремниевой кислоты на модифицированном силикагеле и органополимерных сорбентах
А. В. Медвецкий, Т. И. Тихомирова, Г. И. Цизин, С. Г. Дмитриенко, Ю. А. Золотов 2221

Кинетика сорбции Ba^{2+} сетчатым полимером на основе С-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена
Г. Н. Альтшулер, Н. В. Малышенко 2225

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние газа-носителя на хроматографическое разделение изотопозамещенных молекул метана
А. М. Долгоносов 2228

Термодинамические функции обмена ионов Ca^{2+}–Mg^{2+} на карбоксильном катионите КБ-4 и иминодиацетатном полиамфолите АНКБ-50
В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, В. И. Горшков 2235

Способ формирования внутренних градиентов pH в хроматографической колонке с карбоксильным катионообменником
А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, П. Н. Нестеренко, Е. М. Хасанова 2241

Влияние состава на элюирующую способность бинарных подвижных фаз в нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии
О. Б. Рудаков 2246

Оценка чисел гидратации ионов по данным о равновесном содержании гидратационной воды в соответсвующих ионных формах органических катионитов
Е. А. Крылов, Н. В. Карякин, А. В. Макаров 2252

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимное влияние аминокислоты и моносахарида при диффузии через сульфокатионообменную мембрану
В. И. Васильева, О. В. Григорчук, Е. О. Овчаренко 2256

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Моделирование процесса роста углеродных нанотрубок на основе полусферы фуллерена
И. В. Запороцкова, Н. Г. Лебедев, Л. А. Чернозатонский 2262

Молекулярные механизмы стеклования неорганических стекол
Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской 2266

Образование электростатического заряда в ходе восстановления $YBa_2Cu_3O_{6.8}$
А. В. Фетисов 2277

Нуклеация в присутствии газа-носителя
С. Токсваерд 2282

Среднечастотное волновое движение жидкостей при спонтанной поверхностной конвекции
Н. Ф. Кизим, Е. Н. Голубина 2286

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоемкость селенида цинка
А. С. Пашинкин, А. С. Малкова 2291

Гетерогенные равновесия в системах Mn–Ln–O (Ln = Sm, Eu, Gd) на воздухе
Ю. В. Голиков, В. Ф. Балакирев, С. Г. Титова, О. М. Федорова 2294

Корреляционные зависимости термодинамических свойств жидких замещенных углеводородов различных гомологических рядов
Ю. К. Сунцов, В. А. Горюнов 2297

Термодинамические свойства расплавов бромидных систем $PbBr_2$–$CdBr_2$ и $PbBr_2$–$CdBr_2$–KBr
Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов, Е. Б. Крицкая, Н. Б. Костенко 2300

Термическая диссоциация $LuMnO_3$
В. Ф. Балакирев, Л. Б. Ведмидь, А. М. Янкин, Ю. В. Голиков 2303

В 2003 Г. БЫЛ ИЗДАН ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ НОМЕР

Russian Journal of Physical Chemistry

CHEMICAL THERMODYNAMICS, NUCLEATION, AND PHASE TRANSITIONS

Phase Transitions and Phase Equilibria

Quasi-Particles, Random Fields, and Phase Transitions in Classical Statistical Mechanics
A. Yu. Zakharov S1

Frozen-in Disorder in Condensed Phases
H. Suga S7

Why Are Melts Supercoolable?
P. Demo, A. M. Sveshnikov, K. Nitsch, M. Rodová, and Z. Kožíšek S17

Semigrand Canonical Monte Carlo Simulation with the Gibbs–Duhem Integration Technique: Formulation for Alloy Phase Diagrams and Attempt on $In_xGa_{1-x}N$/GaN
A. Mori, B. B. Laird, Y. Kangawa, T. Ito, and A. Koukitu S21

Second-Order Type Symmetry Breaking Preceding the First Order Incommensurate-to-α Phase Transition in Quartz
D. A. Semagin, S. V. Dmitriev, K. Abe, and T. Shigenari S30

A Study of Strain-Mediated Transitions by the Discrete-Atom Method
J. K. Lee S34

Strong First Order Phase Transitions Studied by Raman and Fluorescence Spectroscopy
T. Shigenari and K. Abe S40

The Development and Current Status of Lattice-Fluid Equations of State
K.-P. Yoo, B. H. Park, and C. S. Lee S47

Correlation of the Solubility of Low-Volatile Organic Compounds in Near- and Supercritical Fluids
T. Kraska, J. Jurtzik, D. Tuma, and G. M. Schneider S51

An Uncommon Type of High-Pressure Four-Phase Equilibria in the System Carbon Dioxide + Water + 1-Hexanol
A. Beier, G. Kuranov, K. Stephan, and H. Hasse S58

A Model of the Initial Stage of Formation of Methane Hydrate
P. P. Bezverkhii, V. G. Martynets, and E. V. Matizen S62

Solutions, Melts, and Liquid Crystals

Structural Investigations of Solvated Ions in Two-Component Solvent Mixtures
H. Ohtaki and K. Ozutsumi S66

The Thermodynamics of Molecular Recognition in Supramolecular Systems Based on Calyxarenes
A. I. Konovalov, V. V. Gorbachuk, and I. S. Antipin S82

Solution Thermodynamics of Mixed Nonionic/Ionic and Ionic/Ionic Surfactant Micelles
J. C. Eriksson, M. Bergström, and M. Persson S87

Isopycnic Focusing: Myth or Reality?
J. Janča, M. Špirkova, and J. Stejskal S95

Dynamic Phase Diagram of a Lamellar Lyomesophase
C. Oliviero, L. Coppola, R. Gianferri, and I. Nicotera S105

Comparative Dielectric Investigations on Bent Core Molecules Showing the B_1 and B_2 Phases
H. Kresse, G. Dantlgraber, and C. Tschierske S109

The Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Melts Based on Aluminum and Germanium
E. A. Beloborodova S113

The Thermodynamic Properties of Chloride Melts Containing Differently Charged Samarium and Europium Ions
A. V. Novoselova, V. A. Khokhlov, and V. Yu. Shishkin S119

Electrical Conductivity of Supercooled Halide Melts
A. M. Sveshnikov, P. Demo, K. Nitsch, M. Rodová, and Z. Kožíšek S125

Nonequilibrium Systems and Nucleation

Chemical Thermodynamics Far from Equilibrium: Is It Possible to Develop It?
V. N. Parmon S128

Finite Size Effects on Surface Excess Quantities: Application to Crystal Growth and Surface Melting of Epitaxial Layers
P. Müller S135

Some Additional Comments on the Nucleation Theorem
J. W. P. Schmelzer S143

Nucleation of Crystals in Lithium–Silicate Glasses
V. M. Fokin, N. S. Yuritsyn, O. V. Potapov, B. A. Shakhmatkin, N. M. Vedishcheva, V. L. Ugolkov, and A. G. Cherepova S146

Kinetics of Nucleation at Low Supersaturations
V. B. Korsakov and R. A. Suris S149

The Helmholtz Energy of a Multicomponent Nucleus
V. Kurasov S154

Surface Tension in Small Droplets and Nanocrystals
V. M. Samsonov, A. N. Bazulev, and N. Yu. Sdobnyakov S158

Hierarchy of Nano- and Microdefects at the Surface of Loaded Metals
V. I. Vettegren', A. Ya. Bashkarev, V. N. Svetlov, and G. I. Morozov S163

Dynamic Effects Accompanying Diffusional Homogenization in Thin Films
N. F. Morozov, D. A. Indeitsev, and Yu. A. Mochalova S167

Identification of Limiting Factors for the Mass Transport Process through a Solid Body
A. V. Shapurko, K. E. Nietering, and R. E. Soltis S171

Thermally Activated Rupture in Homogenous Brittle Materials
S. Santucci, L. Vanel, A. Guarino, R. Scoretti, and S. Ciliberto S176

General Problems of Thermodynamics

Relativity and Temperature
I. Avramov S179

The Magic Square for Thermodynamic Relationships
L. Pogliani S183

Сдано в набор 24.07.2003 г. Подписано к печати 12.11.2003 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.9 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 364 экз. Зак. 7911

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099, Москва, Шубинский пер., 6