

Том 78, Номер 7

ISSN 0044-4537
Июль 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 7 2004 Июль

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

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. Полтораки,
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@maik.ru

Москва
Издательство “Наука”

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

© Российская академия наук, 2004 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2004 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 7, 2004

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

Предисловие	1159
Молекулярные параметры гидратированных бислов ненасыщенных фосфатидилхолинов <i>А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти, Н. К. Балабаев</i>	1160
Молекулярно-динамическое изучение свойств упорядочения связей ненасыщенных липидов в монослоях <i>В. В. Корнилов, А. Л. Рабинович, Н. К. Балабаев</i>	1166
Влияние гидратной воды на динамические свойства боковых групп аминокислотных остатков в белковых кристаллах <i>Р. И. Артюх, Г. С. Качалова, Н. Ф. Ланина, В. П. Тимофеев</i>	1170
Ориентационная динамика и диэлектрический спектр воды <i>А. К. Лященко, Т. А. Новскова</i>	1174
Особенности строения растворов вода–спирт–кетон при большом содержании воды <i>О. В. Гринева, А. И. Абрамович</i>	1181
Каталитические свойства обращенной мицеллярной системы додецилсульфат натрия–бутанол–вода <i>А. Р. Ибрагимова, Ф. Г. Валеева, Л. Я. Захарова, Л. А. Кудрявцева, Н. М. Азанчеев, С. Н. Штыков, Л. С. Штыкова, И. В. Богомолова</i>	1185
Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях <i>Ю. И. Сухарев, В. В. Авдин, В. А. Потемкин, А. А. Лымарь</i>	1191
Эффективные потенциалы взаимодействия между нанообъектами <i>В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, С. Д. Муравьев, В. В. Дронников</i>	1197
Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера <i>В. М. Самсонов, В. В. Дронников, О. А. Мальков</i>	1203
Молекулярно-динамическое моделирование соударения аэрозольной наноклапты, содержащей супрамолекулы, с поверхностью твердого тела <i>В. М. Самсонов, В. В. Дронников, С. Д. Муравьев</i>	1208
Исследование строения молекулы CH_3NO в низших электронных состояниях многоконфигурационными <i>ab initio</i> методами <i>Е. К. Долгов, И. В. Долгова, В. А. Батаев, В. И. Пупышев, И. А. Годунов</i>	1213

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамическая модель пиролиза углеводов под высоким давлением при контролируемом химическом потенциале водорода <i>Е. Н. Яковлев</i>	1220
Условия образования алмаза из термообработанной фенолформальдегидной смолы при давлениях 2.0–4.0 ГПа <i>Е. Н. Яковлев</i>	1228

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Окислительное модифицирование шунгитов <i>Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, Н. А. Тихонов, Н. Н. Рожкова, В. С. Рожкова, В. В. Лунин</i>	1232
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние концентрации солей и температуры на характеристическую вязкость водных растворов полиэтиленоксида

М. А. Сибилева, Э. В. Тарасова 1240

Оптимальные концентрационные условия определения тепловых эффектов реакций образования валинатов комплексов никеля(II) в водном растворе

О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина, В. П. Васильев 1245

Электропроводность водных растворов хлорида додециламидоэтилдиметилбензиламмония

Т. Л. Смирнов, Н. Н. Кочурова 1250

Зависимость энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты в водных растворах KCl при 298 К от ионной силы

И. В. Сухно, М. М. Арутюнян, В. Ю. Бузько, В. А. Климова 1254

Концентрационная зависимость электропроводности расплавленных солевых смесей

О. И. Ребрин, Р. Ю. Щербаков, А. А. Сафонов 1257

Некоторые закономерности ионной диссоциации комплексов соединений алюминия с электронодонорами

А. Д. Марголин, Э. А. Фушман, Л. Ю. Устынюк, С. С. Лалаян 1262

Расчет объемов активации термических превращений триметилсилил(кумил)пероксида методом сплайн-аппроксимации

В. М. Жулин, О. Б. Рудаков, В. Л. Антоновский 1272

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Уширение электронных спектров молекул 4-диметиламинобензонитрила в полярных растворах

В. И. Томин, К. Хубиш 1277

Относительная стабильность кето-енольных таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила: неэмпирический расчет

С. П. Иванов, С. Л. Хурсан 1283

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Состояние воды в ионообменных мембранах, сорбировавших полиэлектролиты

О. В. Перегончая, В. В. Котов, С. А. Соколова, Д. Л. Котова, И. В. Кузнецова 1289

Термодинамические параметры адсорбции бутилового спирта на границе воздух/раствор при разных температурах

Б. Н. Афанасьев, Е. А. Александрова 1295

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Термодинамическая интерпретация элементарного акта разделения эквимольной бинарной смеси

В. П. Чижков, В. Н. Бойцов 1301

Влияние структуры замещенных орто-бензохинонов на их удерживание в ВЭЖХ

Т. И. Куликова, Н. П. Макаренко, Н. О. Дружков 1304

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Инициирование химических реакций под действием электрического разряда в системе твердый диэлектрик–газ–жидкость

Н. А. Аристова, И. М. Пискарев, А. В. Ивановский, В. Д. Селемир, Г. М. Спиоров, С. И. Шлепкин 1309

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Взаимодействие миоглобина и альбуминов с додецилбензилсульфонатом натрия

Хонг-Вен Гао, Ронг Шен, Я-Лей Жанг 1315

Особенности гидратации аскорбиновой кислоты

Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Е. Г. Давыдова

1322

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Динамика взаимодействия пузырьков в кавитационном облаке

И. М. Маргулис, М. А. Маргулис

1326

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние электрического поля на кинетику контактного
плавления бинарных эвтектических систем

Х. Т. Шидов, К. А. Гетажеев, Т. А. Орквасов

1338

Тепловые эффекты взаимодействия масляной кислоты
и хлорида магния в водных растворах

М. М. Арутюнян, В. Т. Панюшкин

1340

Термохимические характеристики системы этиленгликоль–тетраметилмочевина

В. Г. Цветков, М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, И. А. Кузнецова

1342

ХРОНИКА

Елена Николаевна Гурьянова (1911–2004)

1344

Сдано в набор 21.01.2004 г.

Подписано к печати 20.05.2004 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.8 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 362 экз.

Зак. 8430

Учредитель: Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 78, No. 7, 2004

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

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

Foreword	1159
Molecular Parameters of Hydrated Bilayers of Unsaturated Phosphatidylcholines <i>A. L. Rabinovich, P. O. Ripatti, and N. K. Balabaev</i>	1160
A Molecular Dynamics Study of the Bond Ordering in Monolayers of Unsaturated Lipids <i>V. V. Kornilov, A. L. Rabinovich, and N. K. Balabaev</i>	1166
Effect of Hydration Water on the Dynamic Properties of the Side Groups of Amino Acid Residues in Protein Crystals <i>R. I. Artyukh, G. S. Kachalova, N. F. Lanina, and V. P. Timofeev</i>	1170
The Orientation Dynamics and Dielectric Spectrum of Water <i>A. K. Lyashchenko and T. A. Novskova</i>	1174
The Special Features of the Structure of Water–Alcohol–Ketone Solutions Rich in Water <i>O. V. Grineva and A. I. Abramovich</i>	1181
Catalytic Properties of the Sodium Dodecylsulfate–Butanol–Water Reverse Micellar System <i>A. R. Ibragimova, F. G. Valeeva, L. Ya. Zakharova, L. A. Kudryavtseva, N. M. Azancheev, S. N. Shtykov, L. S. Shtykova, and I. V. Bogomolova</i>	1185
Structural Unit Formation in Oxyhydrate Gels of Zirconium and Rare-Earth Elements under Nonequilibrium Conditions <i>Yu. I. Sukharev, V. V. Avdin, V. A. Potemkin, and A. A. Lyamar'</i>	1191
Effective Interaction Potentials between Nanoobjects <i>V. M. Samsonov, A. N. Bazulev, S. D. Murav'ev, and V. V. Dronnikov</i>	1197
The Size Dependence of the Melting Temperature of Nanocrystals <i>V. M. Samsonov, V. V. Dronnikov, and O. A. Mal'kov</i>	1203
Molecular Dynamics Modeling of the Collision of an Aerosol Nanosized Droplet Containing Supramolecules with the Surface of a Solid <i>V. M. Samsonov, V. V. Dronnikov, and S. D. Murav'ev</i>	1208
A Study of the Structure of the CH ₃ NO Molecule in the Lower Electronic States by Multiconfiguration <i>Ab Initio</i> Methods <i>E. K. Dolgov, I. V. Dolgova, V. A. Bataev, V. I. Pupyshev, and I. A. Godunov</i>	1213

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

A Thermodynamic Model of the Pyrolysis of Hydrocarbons at High Pressure and Controlled Chemical Potential of Hydrogen <i>E. N. Yakovlev</i>	1220
The Conditions of Diamond Formation from Thermally Treated Phenol-Formaldehyde Resin at Pressures of 2.0–4.0 GPa <i>E. N. Yakovlev</i>	1228

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Oxidative Modification of Schungites <i>G. I. Emel'yanova, L. E. Gorlenko, N. A. Tikhonov, N. N. Rozhkova, V. S. Rozhkova, and V. V. Lunin</i>	1232
---	------

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Influence of the Concentration of Salts and Temperature
on the Intrinsic Viscosity of Aqueous Solutions of Polyethylene Oxide

M. A. Sibileva and E. V. Tarasova 1240

The Optimal Concentration Conditions for the Determination of the Heat Effects
of Reactions with the Formation of Nickel(II) Valinate Complexes in Aqueous Solution

O. Yu. Zelenin, L. A. Kochergina, and V. P. Vasil'ev 1245

The Electrical Conductivity of Aqueous Solutions
of Dodecylamidoethyldimethylbenzylammonium Chloride

T. L. Smirnov and N. N. Kochurova 1250

The Ionic Strength Dependence of the Enthalpy of Dissociations
of *n*-Butyric Acid in Aqueous Solutions of KCl at 298 K

I. V. Sukhno, M. M. Arutyunyan, V. Yu. Buz'ko, and V. A. Klimova 1254

The Concentration Dependence of the Electrical Conductivity of Molten Salt Mixtures

O. I. Rebrin, R. Yu. Shcherbakov, and A. A. Safonov 1257

Some Regularities of the Ionic Dissociation of Complexes of Aluminum Compounds with Electron Donors

A. D. Margolin, E. A. Fushman, L. Yu. Ustynyuk, and S. S. Lalayan 1262

Spline-Approximation Calculations of Activation Volumes
for Transformations of Trimethylsilyl(cumenyl) Peroxide

V. M. Zhulin, O. B. Rudakov, and V. L. Antonovskii 1272

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Band Broadening in the Electronic Spectra of 4-Dimethylaminobenzonitrile in Polar Solvents

V. I. Tomin and K. Khubish 1277

The Relative Stability of the Keto–Enol 5-Hydroxy-6-methyluracil Tautomers:
Ab Initio Calculations

S. P. Ivanov and S. L. Khursan 1283

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

State of Water in Ion-Exchange Membranes Sorbing Polyelectrolytes

O. V. Peregonchaya, V. V. Kotov, S. A. Sokolova, D. L. Kotova, and I. V. Kuznetsova 1289

The Thermodynamic Parameters of Butanol Adsorption
at an Air/Solution Interface at Various Temperatures

B. N. Afanas'ev and E. A. Aleksandrova 1295

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Thermodynamic Interpretation of an Elementary Step
in the Separation of an Equimolar Binary Mixture

V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov 1301

Effect of the Structure of Substituted *ortho*-Benzoquinones on Their Retention in HPLC

T. I. Kulikova, N. P. Makarenko, and N. O. Druzhkov 1304

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Initiation of Chemical Reactions with an Electric Discharge in a Solid Dielectric–Gas–Liquid System

N. A. Aristova, I. M. Piskarev, A. V. Ivanovskii, V. D. Selemir, G. M. Spirov, and S. I. Shlepkin 1309

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

A Novel Investigation of the Interaction of Proteins with Sodium Dodecylbenzene Sulfonate

Hong-Wen Gao, Rong Shen, and Ya-Lei Zhang 1315

Specific Features of the Hydration of Ascorbic Acid

T. A. Krysanova, D. L. Kotova, V. F. Selemenov, and E. G. Davydova 1322

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Interaction Dynamics of Bubbles in a Cavitation Cloud

I. M. Margulis and M. A. Margulis

1326

SHORT COMMUNICATIONS

Effect of an Electric Field on the Kinetics of Contact Melting in Binary Eutectic Systems

Kh. T. Shidov, K. A. Getazheev, and T. A. Orkvasov

1338

Heat Effects of Interaction of Butyric Acid and Magnesium Chloride in Aqueous Solutions

M. M. Arutyunyan and V. T. Panyushkin

1340

Thermochemical Parameters of the Ethylene Glycol—Tetramethylurea System

V. G. Tsvetkov, M. N. Rodnikova, D. B. Kayumova, and I. A. Kuznetsova

1342

CHRONICLE

Elena Nikolaevna Gur'yanova (1911–2004)

1344

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Традиционные Симпозиумы и Семинары по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул проводятся, начиная с 1971 г. В числе их первых организаторов были А.И. Китайгородский, А.В. Киселев, В.Г. Дашевский – замечательные ученые, оставившие яркий след в российской науке. Первоначально Симпозиумы (более представительные форумы) чередовались с Семинарами; в 2002 г. было решено в дальнейшем ограничиться организацией Симпозиумов (последний XIV Семинар состоялся в 2001 г. в Плесе Ивановской области, см. ЖФХ № 11 за 2002 г.).

XI Симпозиум, организованный сотрудниками Саратовского и Московского государственных университетов, проходил 14–18 октября 2002 г. в Саратове. В его программу были включены 42 устных доклада и 75 стендовых сообщений (состоялись шесть заседаний с устными докладами, две стендовые сессии, три заседания вечернего клуба).

Публикуемая подборка материалов охватывает основные темы Симпозиума (еще один блок статей будет опубликован в “Журнале структурной химии”, № 3 за 2004 г.).

В последние годы значительную (и притом возрастающую) роль в исследовании систем, строение которых в основном определяется межмолекулярными взаимодействиями, играют расчетно-теоретические методы, объединяемые понятием компьютерного моделирования. В числе лидеров этого направления – ветераны Симпозиумов А.Л. Рабинович и Н.К. Балабаев, статьями которых открывается номер. Ряд докладов, и соответственно статей, подготовленных для настоящего выпуска, посвящены изучению динамики молекул или их частей (работа А.К. Лященко и Т.А. Новсковой). Как обычно, значительное внимание в докладах, представленных на XI Симпозиуме, уделено строению и свойствам воды и водных систем (кроме уже упомянутых работ это статья О.В. Гри-

невой и А.И. Абрамович и статья группы авторов из Казани (А.Р. Ибрагимова и др.) и Саратова (С.Н. Штыков и др.)).

К сожалению, в тематике Симпозиумов пока не получили достаточного развития исследования неравновесных систем, поэтому особое значение имеет работа челябинских ученых, посвященная структуре оксигидратных гелей (Ю.И. Сухарев и др.). В серии работ В.М. Самсонова с соавторами обсуждены актуальнейшие проблемы, связанные с нанобъектами.

Традиционно одно из заседаний Симпозиума было посвящено исследованию молекул в газовой фазе с помощью экспериментальных и расчетных методов (доклады сотрудников Химического факультета МГУ И.А. Годунова, В.А. Батаева, Л.В. Вилкова и сотрудников СГУ В.В. Нечаева и К.В. Березина). Эта тема представлена в настоящей подборке статьей Е.К. Долгова и соавт.

Важное место среди представленных докладов заняли работы, посвященные различным аспектам исследования биологических молекул и систем. В номере опубликованы статьи А.Л. Рабиновича с соавт., в которых продолжено изучение моно- и бислоев липидов методом молекулярной динамики, а также статья Р.И. Артюх с соавт. о состоянии боковых групп аминокислотных остатков в белковых кристаллах.

Значительный интерес участников Симпозиума к биотематике обусловил выбор места проведения следующего XII Симпозиума – он пройдет с 14 по 18 июня 2004 г. в Пущино (Московская область).

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

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРАТИРОВАННЫХ БИСЛОЕВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФАТИДИЛХОЛИНОВ

© 2004 г. А. Л. Рабинович*, П. О. Рипатти*, Н. К. Балабаев**

Российская академия наук

*Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск

**Институт математических проблем биологии, Московская область, Пушино

E-mail: rabinov@krc.karelia.ru

Методом молекулярной динамики исследованы пять гомогенных гидратированных бислоев ненасыщенных фосфатидилхолинов (ФХ): 18:0/18:1 ω 9cis ФХ, 18:0/18:2 ω 6cis ФХ, 18:0/18:3 ω 3cis ФХ, 18:0/20:4 ω 6cis ФХ и 18:0/22:6 ω 3cis ФХ. (Расчетная ячейка бислоя ФХ содержала 96 липидных молекул данного вида и 2304 молекулы воды (48 молекул ФХ на монослой и 24 молекулы H₂O на молекулу липида); общее количество атомов в расчетной ячейке – от 19968 до 20544. Рассчитаны величины среднеквадратичных флуктуаций всех атомов молекул ФХ относительно их средних положений, ориентационные функции распределения всех связей цепей относительно нормали к поверхности бислоя, параметры порядка связей C–C и C–H в углеводородных цепях, распределения плотности атомов и групп атомов относительно этой нормали.

Природные мембранные системы достаточно разнообразны, сложны, гетерогенны. В частности, молекулы липидов, образующие основу бислоев, различаются и головными полярными группами, и составом углеводородных цепей: количеством звеньев, степенью ненасыщенности, конфигурацией двойных связей, их расположением в цепи [1]. В последние годы интенсивно развиваются методы компьютерной имитации различных моделей молекулярных систем, с помощью которых удастся получить о них весьма детальную информацию (в ряде случаев едва ли достижимую экспериментальными методами). В настоящей работе методом молекулярной динамики (МД) проведено исследование свойств гомогенных гидратированных бислоев, состоящих из молекул фосфатидилхолинов (ФХ) с ненасыщенными углеводородными цепями: 18:0/18:1 ω 9cis ФХ, 18:0/18:2 ω 6cis ФХ, 18:0/18:3 ω 3cis ФХ, 18:0/20:4 ω 6cis ФХ и 18:0/22:6 ω 3cis ФХ.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Основная идея метода МД для системы многих взаимодействующих частиц в рамках классической механики состоит в решении системы уравнений движения для этих частиц. Для каждого бислоя ФХ была задана расчетная ячейка в виде прямоугольного параллелепипеда с периодическими по X, Y и Z граничными условиями. Ячейка содержала 96 липидных молекул данного вида и 2304 молекулы воды: по 48 молекул ФХ на монослой и по 24 молекулы H₂O на молекулу липида; общее количество атомов в расчетной ячейке – от 19968

до 20544 (рис. 1). Исходными конфигурациями для бислоев были кристаллоподобные структуры: углеводородные цепи молекул липидов находились в *транс*-конформациях, вытянутых вдоль оси Z (нормали к поверхности бислоя). Все атомы системы рассматривались как взаимодействующие материальные частицы. Математическая модель системы уже использовалась [2–4]. Имитация молекул воды проведена с помощью модели TIP3P [5] с параметрами геометрии и значениями парциальных зарядов согласно [5], силовыми константами согласно [6]. Химическое строение молекул ФХ при моделировании воспроизведено строго, явно учтены все атомы водорода.

Потенциальная энергия $U_{\text{ФХ}}$ бислоя была представлена суммами

$$U_{\text{ФХ}} = \sum \left(\sum U_b + \sum U_a + \sum U_t + \sum U_{\text{оор}} + \right. \\ \left. + \sum \sum U_{\text{vdw}} + \sum \sum U_e \right) + \sum \sum (U_{\text{vdw}} + U_e),$$

где суммирование первых скобок ведется по отдельным молекулам ФХ и воды, а вторых – по всем парам атомов из разных молекул. Слагаемые энергии $U_{\text{ФХ}}$ включают энергию валентных связей каждой молекулы $\sum U_b = \sum K_l(l - l_0)^2$ и ее валентных углов $\sum U_a = \sum K_\theta(\theta - \theta_0)^2$; торсионную энергию $\sum U_t = \sum K_\phi[1 + \delta \cos(n_0\phi)]$; энергию неплоских отклонений атомов, примыкающих к

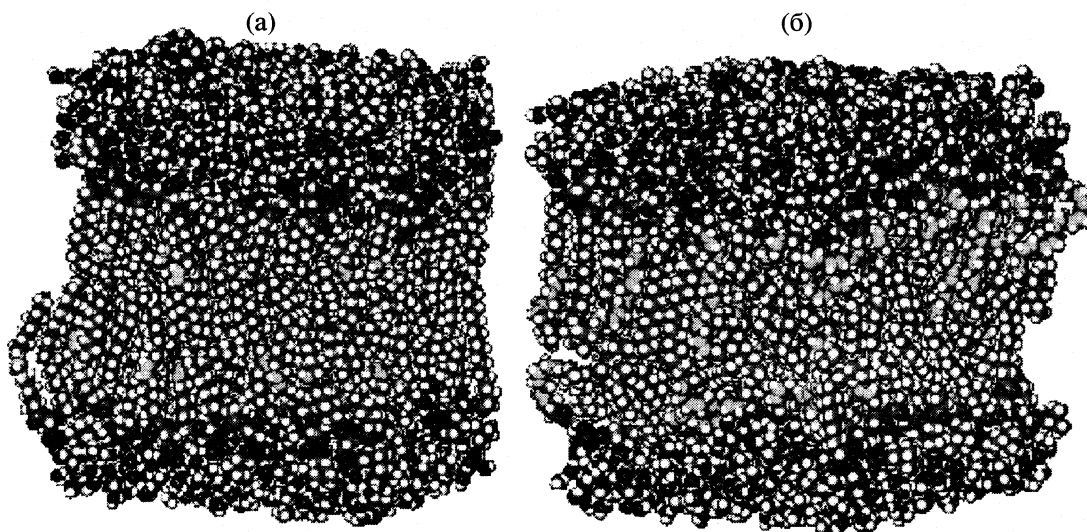


Рис. 1. Типичный вид гидратированных бислоев 18:0/18:1ω9cis ФХ (а) и 18:0/22:6ω3cis ФХ (б) в процессе построения траекторий методом МД.

двойным связям C=C и C=O, $U_{\text{оор}} = \sum K_{\phi}[1 - \cos 2\phi]$; энергию ван-дер-ваальсовых взаимодействий

$$\sum \sum U_{\text{vdw}} = \sum \sum U_{\text{LJ}}(r_{ij})W_{\text{vdw}}(r_{ij}),$$

где $U_{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6]$ (потенциал Леннарда-Джонса), а $W_{\text{vdw}}(r_{ij})$ – функция переключения с параметрами R_{on} , R_{off} :

$$W_{\text{vdw}}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} \leq R_{\text{on}}, \\ \frac{(R_{\text{off}}^2 - r_{ij}^2)^2 (R_{\text{off}}^2 - 3R_{\text{on}}^2 + 2r_{ij}^2)}{(R_{\text{off}}^2 - R_{\text{on}}^2)^3}, & R_{\text{on}} < r_{ij} < R_{\text{off}}, \\ 0, & r_{ij} \geq R_{\text{off}} \end{cases}$$

и электростатическую энергию

$$\sum \sum U_e = \sum \sum q_i q_j / (\epsilon r_{ij}) W_e(r_{ij}),$$

где $W_e(r_{ij})$ – экранирующая функция с радиусом R_e ,

$$W_e(r_{ij}) = \begin{cases} (1 - r_{ij}/R_e)^2, & r_{ij} \leq R_e, \\ 0, & r_{ij} > R_e. \end{cases}$$

Здесь l – длина связи, θ – валентный угол, ϕ – торсионный угол, Φ – угол неплоских отклонений; l_0 , θ_0 – равновесные валентные связи и углы; K_l , K_{θ} , K_{ϕ} , K_{Φ} – силовые постоянные; n_0 – целое число; $\delta = \pm 1$; r_{ij} – расстояние между атомами i и j , разделенными тремя и более валентными связями; ϵ_{ij} , σ_{ij} – параметры потенциалов Леннарда-Джонса для пар атомов i, j . В расчетах использованы комбинационные правила: $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$; q_i ,

q_j – парциальные заряды на атомах i, j ; ϵ – диэлектрическая постоянная. Параметры для расчета энергий валентных связей, углов, торсионных углов избраны согласно [6] (что близко к набору [7]), учтены также данные [8, 9]; парциальные заряды заимствованы из [7] с учетом значений для ненасыщенных цепей [10]; параметры потенциала Леннарда-Джонса – из [11]; значения $\epsilon = 1$, $R_{\text{on}} = 0.9$ нм, $R_{\text{off}} = 1.05$ нм, $R_e = 1.05$ нм.

Уравнения движения для частиц использовали в виде (NPT-ансамбль):

$$dr_{i,\alpha}/dt = v_{i,\alpha} + \chi_{\alpha} \beta_p (P_{\alpha} - P_{\alpha,\text{ref}}) r_{i,\alpha},$$

$$m_i dv_{i,\alpha}/dt = -\partial U / \partial r_{i,\alpha} + \sum_k f_{k,\alpha} \delta(t - t_k),$$

где $i = 1, 2, \dots, N$; N – число атомов, m_i – их массы; $\alpha = \{X, Y, Z\}$; $r_{i,\alpha}$ и $v_{i,\alpha}$ – координаты и скорости атома i ; χ_{α} , β_p – параметры, P_{α} – компоненты давления; $P_{\alpha,\text{ref}}$ – давление баростата (1 атм.); $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака, t – время. Был использован столкновительный термостат [12]: взаимодействие со средой моделировалось импульсными столкновениями атомов системы с виртуальными частицами массы m_0 с силой удара

$$f_k = 2 \frac{m_0 m_i}{m_0 + m_i} (v_0 - v_i),$$

где скорость частицы $v_{0,\alpha}$ выбирается из распределения Гаусса

$$P(v_0) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_0 v_0^2}{2k_B T_{\text{ref}}} \right),$$

а моменты времени, в которые происходят удары, образуют пуассоновский поток случайных со-

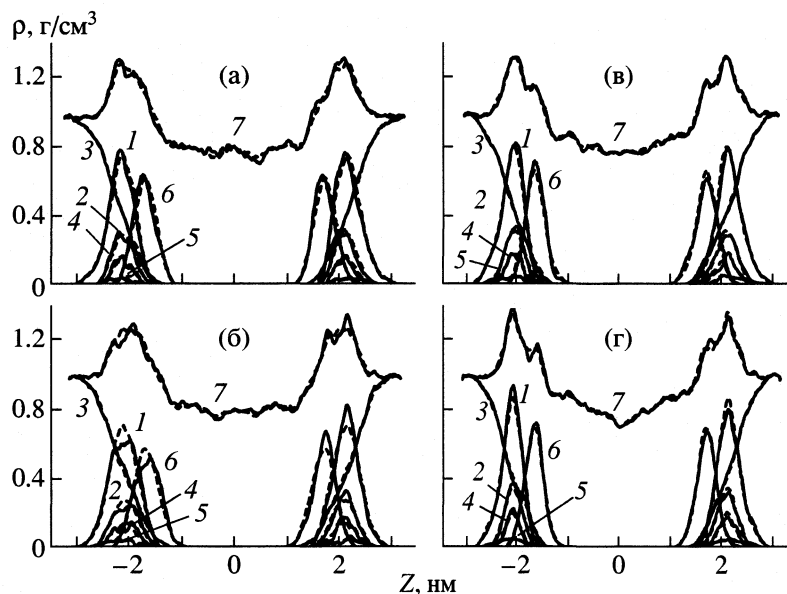


Рис. 2. Распределения плотности групп атомов вдоль нормалей Z к поверхностям гидратированных бислоев 18:0/18:1 ω 9cis ФХ (а), 18:0/18:2 ω 6cis ФХ (б), 18:0/20:4 ω 6cis ФХ (в) и 18:0/22:6 ω 3cis ФХ (г). Представлены данные для: атомов головных групп ФХ (1), четырех атомов кислорода фосфатных групп PO_4 (2), воды (3), атомов фосфора Р (4), атомов азота N (5), атомов глицерина и двух групп $\text{O}=\text{C}$ ацилов (6), суммарной плотности системы – атомов липидных молекул и воды (7). Штриховые линии соответствуют данным, усредненным по обоим монослоям.

бытий, определяемый частотой ударов λ (k_B – постоянная Больцмана). Температура термостата $T_{\text{ref}} = 303$ К выше экспериментальных температур фазового перехода гель – жидкий кристалл для всех рассмотренных ФХ [13]. Интегрирование уравнений движения проведено с помощью алгоритма Верле [14, 15], шаг интегрирования 0.001 пс. Релаксация бислоев ФХ проведена в два этапа: первые ~400 пс – при $P_{Z,\text{ref}} = 1$ атм и фиксированных площадях на одну молекулу липида, значения которых были избраны равными экспериментальным для водных дисперсий ФХ при 303 К [16], последующие ~200 пс – в условиях $P_{X,\text{ref}} = P_{Y,\text{ref}} = P_{Z,\text{ref}} = 1$ атм, в результате чего исходные площади несколько уменьшились. Затем в этих же условиях ($P_{\alpha,\text{ref}} = 1$ атм, $\alpha = \{X, Y, Z\}$) были построены расчетные траектории длиной ~1000 пс, по которым и проводилось вычисление всех средних характеристик бислоев; запись конфигураций осуществляли через 0.05 пс. Средние значения площади на одну липидную молекулу по траектории составили 0.6134 nm^2 для бислоя 18:0/18:1 ω 9cis ФХ, 0.6242 nm^2 для 18:0/18:2 ω 6cis ФХ, 0.6170 nm^2 для 18:0/18:3 ω 3cis ФХ, 0.6525 nm^2 для 18:0/20:4 ω 6cis ФХ и 0.6624 nm^2 для бислоя 18:0/22:6 ω 3cis ФХ, что согласуется с экспериментом [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вычислены величины среднеквадратичных флуктуаций всех атомов молекул ФХ относи-

тельно их средних положений, ориентационные функции распределения всех связей цепей относительно нормали к поверхности бислоя, параметры порядка связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{N}$ в углеводородных цепях, распределения плотности атомов и групп атомов относительно нормали к поверхности бислоя (атомов С, О, N, Р, глицерина, воды, групп $\text{C}=\text{O}$).

Профили плотности ряда групп атомов в четырех из пяти бислоев представлены на рис. 2. Отметим, что молекулы воды проникают в бислой достаточно глубоко, вплоть до областей локализации групп $\text{C}=\text{O}$ ацилов, но в центральной части бислоев их нет. Профили суммарной плотности имеют два максимума, отвечающих положениям фосфатных групп, и минимум (или плато) в центре бислоя. Положение центра бислоя вдоль нормали ($Z = 0$) вычисляли в каждой точке траектории как середину между Z -координатами векторов Р–N первого и второго монослоев, усредненными по всем молекулам ФХ соответствующего монослоя. Центрами векторов Р–N считали середины расстояний между атомами Р и N. Средние расстояния вдоль осей Z между векторами Р–N в монослоях оказались равны 4.39 нм для бислоя 18:0/18:1 ω 9cis ФХ, 4.27 нм для 18:0/18:2 ω 6cis ФХ, 4.28 нм для 18:0/18:3 ω 3cis ФХ, 4.26 нм для 18:0/20:4 ω 6cis ФХ и 4.28 нм для бислоя 18:0/22:6 ω 3cis ФХ. Средние расстояния вдоль нормалей между атомами фосфора d_{PP} в двух монослоях равны соответственно 4.27, 4.18, 4.19, 4.14 и 4.18 нм. Распределение плотности атома N шире, чем таковое для атома Р, распределения головных групп и глицерина

слабо перекрываются. Полученные результаты коррелируют с экспериментальными данными и результатами других компьютерных экспериментов. Так, согласно данным по рентгеновскому рассеянию, $d_{pp} = 4.05$ нм (± 0.1 нм) для бислоя 18:0/18:0 ФХ при 333 К [18] и $d_{pp} = 4.04$ нм для бислоя 18:1/18:1 ФХ [19]. Согласно МД-экспериментам для бислоя 16:0/18:2 ФХ при 321 К (площадь на липидную молекулу 0.7056 нм²) расстояние $d_{pp} = 4.16$ нм [20], а для бислоя 18:1/18:1 ФХ при 296 К (площадь на молекулу 0.593 нм²) расстояние $d_{pp} = 4.25$ нм [10].

Для анализа и сравнения рассчитанных ориентационных функций распределения $\rho(\beta)$ связей углеводородных цепей липидов (β – угол между связью и нормалью к поверхности бислоя), для каждой функции $\rho(\beta)$ были вычислены угол $\beta^{\max}$, отвечающий максимуму $\rho(\beta)$, и ширина $\delta\beta$ на половине ее высоты; $\delta\beta$ характеризует величину угловых флуктуаций соответствующей связи вокруг наиболее вероятного ее положения $\beta^{\max}$. Для связей С–Н всех цепей нескольких бислоев флуктуации $\delta\beta_{CH}$ представлены на рис. 3. Характер их зависимостей от номера связи показывает, что в исследованных бислоях ФХ наблюдается “эффект уширения”, который ранее был выявлен в свободных олигомерных цепях [21–23], в монослоях диацилглицеролипидов (ДГ) [24, 25], в бислоях ДГ [26]. А именно, величины $\delta\beta_{CH}$ связей С–Н у CH_2 -групп, расположенных между двойными связями, существенно больше, чем у связей С–Н при двойных связях $C=C$.

Далее оказалось, что зависимости среднеквадратичных пространственных флуктуаций (RMS) атомов углерода цепей во всех исследованных бислоях ФХ от номера углеродного атома вдоль по цепи обнаруживают $C=C$ -эффект, подобный таковому в бислоях ДГ [26]: величина RMS атомов С, образующих двойные связи, больше, чем у соседних атомов С групп CH_2 . Эти результаты (в совокупности с данными [3, 4]) позволяют сделать вывод о том, что “эффект уширения” и “ $C=C$ -эффект” являются характерными свойствами ненасыщенных цепей природных липидов (связанными с особенностями внутренних вращений в таких цепях), и должны проявляться в различных системах. Высокая гибкость природных полиненасыщенных цепей [1] – одно из следствий этих свойств.

На рис. 4 приведены значения RMS_z атомов С каждой цепи бислоев ФХ вдоль нормали Z для каждого монослоя в зависимости от средних значений Z -координат этих атомов С. Оказалось, что средние Z -положения центров одного – трех концевых атомов С насыщенных ($sn - 1$) цепей противоположных монослоев изученных бислоев ФХ могут перекрываться (концевые атомы одного монослоя проникать в другой), тогда как аналогичного перекрывания для ненасыщенных ($sn - 2$) це-

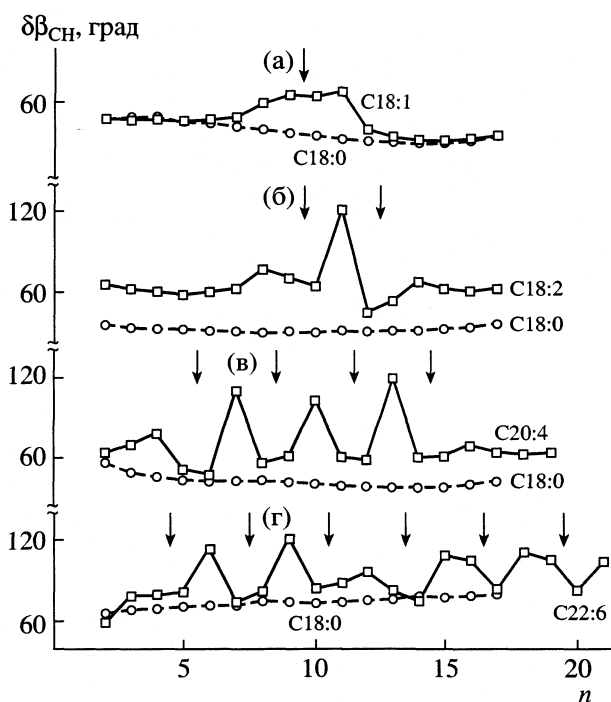


Рис. 3. Значения ширины $\delta\beta_{CH}$ на половине высоты ориентационных функций распределения связей С–Н углеводородных цепей бислоев ФХ относительно нормали к бислоям (результаты моделирования методом МД); n – номер атома углерода, стрелками обозначены положения двойных связей в цепях, а–г – см. рис. 2.

пей не отмечено. Подобный эффект проявлялся и в бислоях ДГ [26]. Так, перекрылись один–два концевых углеродных атома $sn - 1$ цепей в бислое 18:0/18:1 $\omega 9cis$ ФХ, три атома в бислое 18:0/18:2 $\omega 6cis$ ФХ, один атом в бислое 18:0/18:3 $\omega 3cis$ ФХ, два–три атома в бислое 18:0/20:4 $\omega 6cis$ ФХ, один атом в бислое 18:0/22:6 $\omega 3cis$ ФХ.

Зависимость величины области перекрывания по Z и количества перекрывающихся атомов С ($sn - 1$ цепей) от степени ненасыщенности и числа атомов С в $sn - 2$ цепях немонотонна. Здесь вполне просматривается аналогия с хорошо известными немонотонными зависимостями (от степени ненасыщенности и длины цепи ацилов) и других характеристик: площади, приходящейся на молекулу липида [27, 28], плотности упаковки углеводородных цепей между собой [29], температуры плавления липидов [13]. В принципе, факты взаимопроникновения углеводородных цепей противоположных монослоев отмечались и в реальном эксперименте: например, в насыщенных липидных бислоях с углеводородными цепями разных длин [30]. Разумно предположить, что от взаимодействия Ван-дер-Ваальса между цепями липидов зависит стабильность бислоя, причем рассматриваются взаимодействия не только между цепями одного и того же монослоя [31, 32], но и

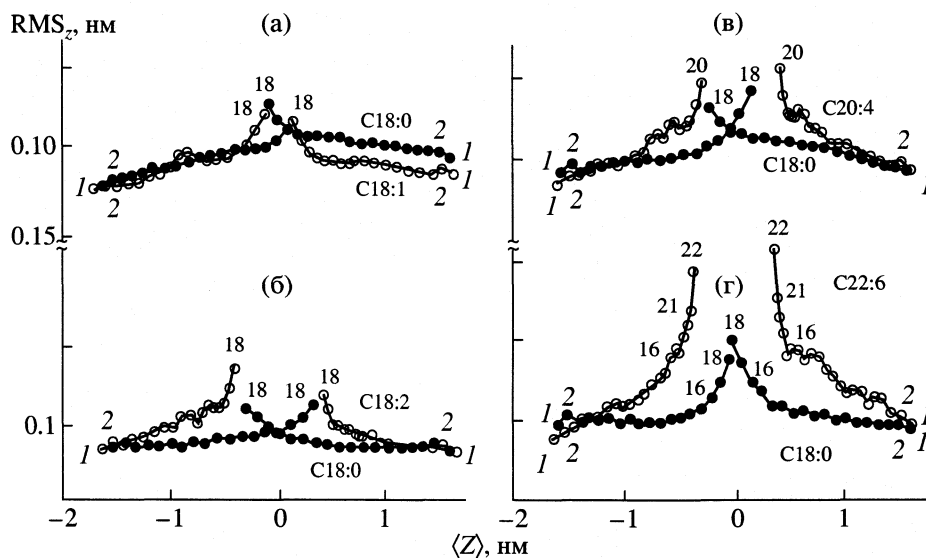


Рис. 4. Среднеквадратичные флуктуации вдоль нормали Z атомов углерода в цепях липидов обоих монослоев в бислоях ФХ в зависимости от средних значений Z -координат этих атомов. Расчет методом МД, числа на кривых – номер атома углерода, а–г – см. рис. 2.

противоположных. Важность взаимодействия цепей противоположных монослоев для повышения стабильности бислоя наиболее ярко проявляется в строении мембран термофильных археобактерий [33], в которых концы цепей этих монослоев даже химически сшиты между собой. Следовательно, степень ненасыщенности $sn-2$ цепей липидов в бислоевой системе, помимо других функций [1], может быть средством регулирования степени взаимопроникновения насыщенных $sn-1$ цепей липидов противоположных монослоев, “сцепления” последних. Толщина углеводородной области бислоя ФХ (как и ДГ [26]) определяется при этом главным образом насыщенными $sn-1$ углеводородными цепями; для бислоев ФХ справедливы и остальные выводы работы [26].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-33181, 01-04-48050) и ИНТАС (код проекта 01-0067).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович А.Л., Punamtu П.О. // Успехи совр. биологии. 1994. Т. 114. № 5. С. 581.
2. Rabinovich A.L., Balabaev N.K. // Proc. SPIE. 2001. V. 4348. P. 215.
3. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K., Leermakers F.A.M. // Ibid. 2002. V. 4627. P. 141.
4. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K., Leermakers F.A.M. // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. № 1. P. 011909-1.
5. Jorgensen W.L., Chandrasekar J., Madura J.D. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 926.
6. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 19. P. 5179.
7. Stouch T.R., Ward K.B., Altieri A., Hagler A.T. // J. Comput. Chem. 1991. V. 12. № 8. P.1033.
8. Флору П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
9. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
10. Feller S.E., Yin D., Pastor R.W., Mackerell A.D. (Jr.) // Biophys. J. 1997. V. 73. № 5. P. 2269.
11. Schlenkrich M., Brickmann J., MacKerell A.D.(Jr.), Karplus M. // Biological Membranes / Ed. by K. Merz, (Jr.), B. Roux. Boston: Birkhauser, 1996. P. 31.
12. Balabaev N.K., Lemak A.S. // Molecular Simulation. 1995. V. 15. P. 223.
13. Koynova R., Caffrey M. // Biochim. Biophys. Acta. 1998. V. 1376. P. 91.
14. Allen M.P., Tildesley P.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 385 p.
15. Sadoski R.J. Molecular Simulations of Fluids. Theory, Algorithms and Object-Orientation. Amsterdam etc., Elsevier, 1999. 523 p.
16. Separovic F., Gawrisch K. // Biophys. J. 1996. V. 71. № 2. P.274.
17. Koenig B.W., Strey H.H., Gawrisch K. // Ibid. 1997. V. 73. № 4. P. 1954.
18. Lewis B.A., Engelman D.M. // J. Mol. Biol. 1983. V. 166. P. 211.
19. Wiener M.C., White S.H. // Biophys. J. 1992. V. 61. № 2. P. 434.
20. Hyvönen M.T., Rantala T.T., Ala-Korpela M. // Ibid. 1997. V. 73. № 6. P. 2907.
21. Рабинович А.Л., Punamtu П.О. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 681.
22. Рабинович А.Л., Punamtu П.О. // Докл. АН. 1999. Т. 364. № 2. С. 264.

23. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Биол. мембраны. 1999. Т. 16. № 5. С. 563.
24. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // J. Biol. Phys. 1999. V. 25. № 2. P. 245.
25. Корнилов В.В., Рабинович А.Л., Балабаев Н.К. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2018.
26. Рабинович А.Л., Рипатти П.О., Балабаев Н.К. // Там же. 2002. Т. 76. № 11. С. 2023.
27. Evans R.W., Tinoco J. // Chem. Phys. Lipids. 1978. V. 22. P. 207.
28. Evans R.W., Williams M.A., Tinoco J. // Biochem. J. 1987. V. 245. P. 455.
29. Applegate K.R., Glomset J.A. // J. Lipid Res. 1991. V. 32. № 10. P. 1645.
30. O'Leary T.J., Levin I.W. // Biochim. Biophys. Acta. 1984. V. 776. № 2. P. 185.
31. Litman B.J., Lewis E.N., Levin I. W. // Biochemistry. 1991. V. 30. P. 313.
32. Niebylski C.D., Salem N., (Jr). // Biophys. J. 1994. V. 67. № 6. P. 2387.
33. Sprott G.D., Meloche M., Richards J.C. // J. Bacteriology. 1991. V. 173. № 12. P. 3907.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
УПОРЯДОЧЕНИЯ СВЯЗЕЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛИПИДОВ
В МОНОСЛОЯХ

© 2004 г. В. В. Корнилов*, А. Л. Рабинович**, Н. К. Балабаев*

Российская академия наук

*Институт математических проблем биологии, Московская область, Пушкино

**Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск

E-mail: rabinov@krc.karelia.ru

Методом молекулярной динамики изучены свойства пяти гомогенных монослоев, состоящих из молекул диацилглицеролипидов разной степени ненасыщенности. Проанализированы параметры порядка связей углеводородных цепей. Компьютерные эксперименты проведены с использованием различных статистических ансамблей (с целью изучения зависимости исследуемых характеристик от условий моделирования), и при разных температурах (с целью изучения влияния температурного фактора на характеристики углеводородных цепей с разным количеством двойных связей).

Исследованию структурной организации, физико-химических свойств и функций биологических мембран традиционно уделяется большое внимание. Вместе с тем экспериментальных исследований свойств таких важных компонентов, как липиды с ненасыщенными и полиненасыщенными углеводородными цепями, широко распространенными в природе, сравнительно немного [1–7]. С другой стороны, результаты экспериментальных работ дают иногда лишь опосредованные сведения о конформационных свойствах таких молекул.

В последние годы все большее значение приобретают методы имитационного моделирования молекулярных систем [8–14]. При этом одним из ключевых остается вопрос о достоверности результатов, полученных в ходе компьютерного эксперимента, а также об их зависимости от выбранной модели молекулярного объекта или от условий моделирования.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Методом молекулярной динамики (основы метода изложены в [15–18]) проведено исследование шести различных гомогенных монослоев, составленных из модельных молекул диацилглицеролипидов (ДГ, рис. 1). В структуре каждой из молекул ДГ было принято единственное упрощение по сравнению с реальным строением фосфолипидов: полярная головная группа в положении 3 глицеринового остатка была аппроксимирована эффективным атомом. В положении 1 располагался остаток стеариновой кислоты 18:0, а в положении 2 в разных молекулах ДГ – остатки стеариновой 18:0, олеиновой 18:1($n - 9$)*cis*, линоле-

вой 18:2($n - 6$)*cis*, линоленовой 18:3($n - 3$)*cis*, арахидоновой 20:4($n - 6$)*cis* или докозагексаеновой 22:6($n - 3$)*cis* жирных кислот.

Потенциальная энергия липидных слоев вычислена в виде суммы энергий отдельных молекул, энергии межмолекулярного взаимодействия, энергий взаимодействия (“гидрофильных” и “гидрофобных”) всех молекул с эффективной поверхностью монослоя; эта поверхность аппроксимирована плоскостью. Математическая модель молекулы ДГ и липидного монослоя, параметры потенциалов подробно описаны в работе [19]. Движение всех атомов системы описывалось уравнениями классической механики Ньютона, интегрирование уравнений движения осуществлялось согласно алгоритму Верле [20].

В отличие от работы [19], моделирование проводилось не только в ансамбле NAT, когда фиксировались температура T и средние площади A на молекулу, но и (для монослоев 18:0/18:2($n - 6$)*cis* ДГ и 18:0/22:6($n - 3$)*cis* ДГ) в ансамбле NPT, т.е. фиксировались температура и латеральное давление P . Расчетная ячейка каждого из моделируемых монослоев содержала 48 одинаковых молекул ДГ определенного типа. Периодические граничные условия были наложены в латеральных направлениях X и Y . Релаксация систем и построение расчетных траекторий осуществлялись с шагом численного интегрирования уравнений движения 0.001 пс. Температура термостата Берендсена [21] была принята равной 326 К для монослоя 18:0/18:0 ДГ и 303 К для пяти монослоев ненасыщенных ДГ. Кроме того, все монослои ненасыщенных ДГ исследованы также и при 283 К. В ансамбле NAT значения площадей на молекулу бы-

ли фиксированы: $65.4 \text{ \AA}^2$ для монослоя 18:0/18:0 ДГ, $66.6 \text{ \AA}^2$ – 18:0/18:1($n - 9$)*cis* ДГ, $67.3 \text{ \AA}^2$ – 18:0/18:2($n - 6$)*cis* ДГ, $66.6 \text{ \AA}^2$ – 18:0/18:3($n - 3$)*cis* ДГ, $70.6 \text{ \AA}^2$ – 18:0/20:4($n - 6$)*cis* ДГ и $71.6 \text{ \AA}^2$ – 18:0/22:6($n - 3$)*cis* ДГ, как в экспериментальной работе [22] для водных дисперсий фосфатидилхолинов с тем же жирнокислотным составом. В целом условия моделирования монослоев ДГ во всех случаях отвечали жидкокристаллическому состоянию реальных фосфолипидных бислоев. Длина вычисленных траекторий движения составляла 1 нс для каждого из монослоев, моделируемых в условиях ансамбля NAT, и по 4 нс для монослоев 18:0/18:2($n - 6$)*cis* ДГ и 18:0/22:6($n - 3$)*cis* ДГ в ансамбле NPT. Расчеты проведены с помощью программного комплекса PUMA (ИМПБ РАН, Пушкино).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для всех перечисленных выше монослоев и условий моделирования вычислены и проанализированы профили параметров порядка связей С–Н и С–С углеводородных цепей молекул, $S = (1/2)(3\langle\cos^2\beta\rangle - 1)$, где β – угол между связью и нормалью к поверхности бислоя. Оказалось, что профили параметра порядка $-S_{\text{CH}}$ воспроизводят качественно одинаковые закономерности в различных ансамблях и при разных температурах термостата (рис. 2). Другими словами, выявленные ранее [19, 23–29] закономерности носят общий характер: профили $-S_{\text{CH}}$ для насыщенных цепей имеют участок плато и градиент по направлению к свободному концу цепи, а для ненасыщенных цепей – характерные прогибы в местах локализации двойных связей. Аналогичные профили параметров порядка наблюдаются и в экспериментальных работах [1–7]. При этом важно отметить, что данные реального эксперимента для профиля $|S_{\text{CH}}|$ полиненасыщенной цепи в слоях (имеющиеся к тому же лишь для цепи с шестью двойными связями [7]) опубликованы позже теоретических предсказаний, которые уже получены для цепей с тремя–шестью двойными связями [19, 23–26, 28].

Однотипными в различных ансамблях и при разных температурах термостата оказались и профили параметра порядка S_{CC} связей С–С: в насыщенных цепях они зигзагообразны, а во всех *cis*-ненасыщенных меняются немонотонно: параметр S_{CC} двойной связи значительно более высок, чем у обеих простых связей, к ней примыкающих (рис. 3) [19, 23, 24, 27, 29].

На рис. 4 приведены графики температурных коэффициентов параметров порядка связей С–Н. Оказалось, что изменения S_{CH} при изменении T неравномерны вдоль по цепи. Для 18:0 наиболее чувствительна к температуре часть углеводородной цепи, ближайшая к голове липидной молекулы. Интересно отметить, что изменения dS_{CH}/dT

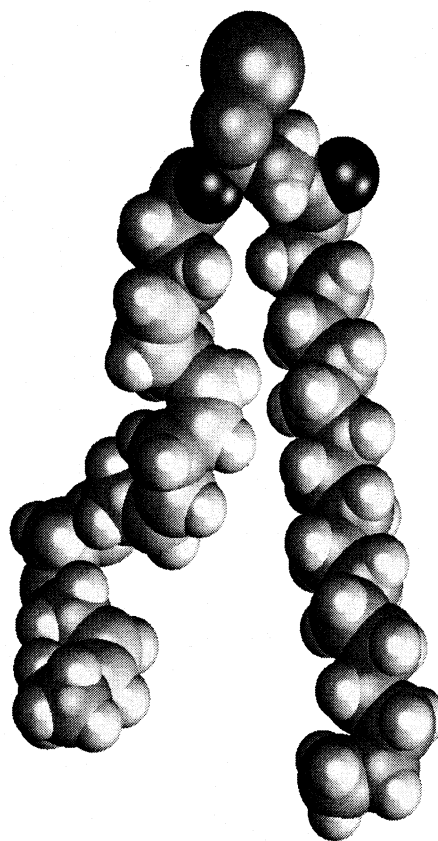


Рис. 1. Молекула диацилглицеролипида 18:0/22:6($n - 3$)*cis*.

вдоль ненасыщенных цепей более резки по сравнению с 18:0, но параметры порядка S_{CH} в полиненасыщенной цепи 22:6 в среднем менее чувствительны к температуре, чем таковые в цепи 18:2. Качественно результат, полученный для dS_{CH}/dT насыщенной цепи 18:0, согласуется с экспериментальным [30]; данные реального эксперимента для dS_{CH}/dT ненасыщенных цепей отсутствуют.

Таким образом, модель монослоев, состоящих из молекул липидов, головная часть которых аппроксимирована эффективным “атомом”, а глицериновый остаток и углеводородные цепи воспроизведены в строгом соответствии с химическим строением, вполне пригодна для исследования ряда равновесных свойств углеводородных цепей липидов биомембран. Благодаря такому упрощению удастся добиться значительного сокращения процессорного времени молекулярно-динамического расчета и провести в итоге большее число компьютерных экспериментов в разных условиях. Характерные, качественные свойства упорядочения связей в углеводородных цепях, входящих в состав липидных молекул различных слоев в жидкокристаллическом состоянии, в первую очередь оп-

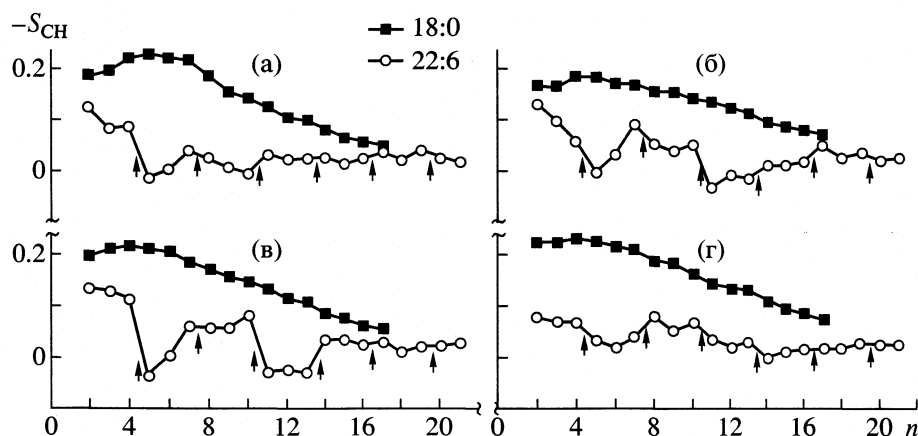


Рис. 2. Профили параметров порядка $-S_{CH}$ углеводородных цепей липидов монослоя 18:0/22:6($n-3$)*cis* ДГ при 283 К (а, б) и 303 К (в, г) в условиях фиксированной площади на молекулу (ансамбля NAT, а, в) и фиксированного давления (ансамбля NPT, б, г). Стрелки указывают положения двойных связей (n – номер атома углерода, $n=1$ соответствует атому группы C=O углеводородной цепи).

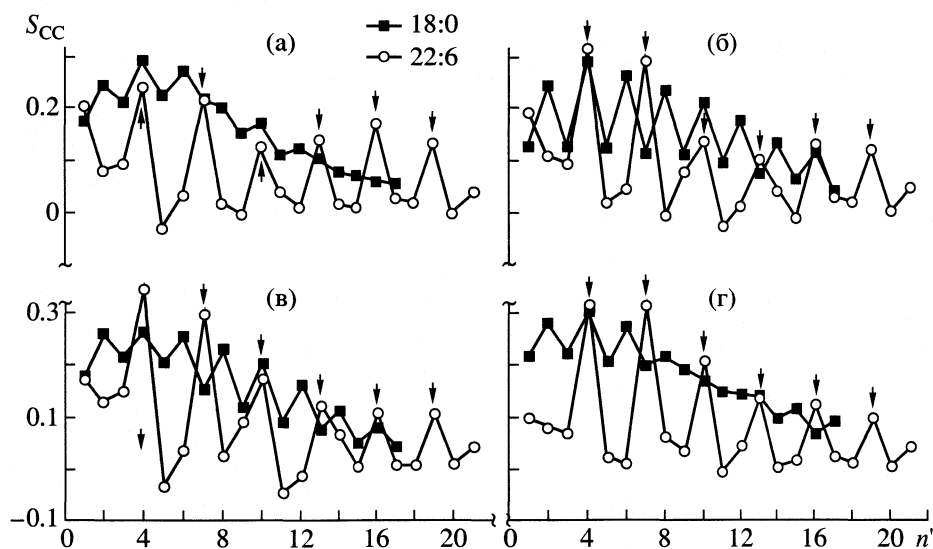


Рис. 3. Профили параметров порядка S_{CC} углеводородных цепей липидов монослоя 18:0/22:6($n-3$)*cis* ДГ; n' – номер связи; $n'=1$ соответствует связи между атомами С групп C=O и CH₂; остальные обозначения см. рис. 2.

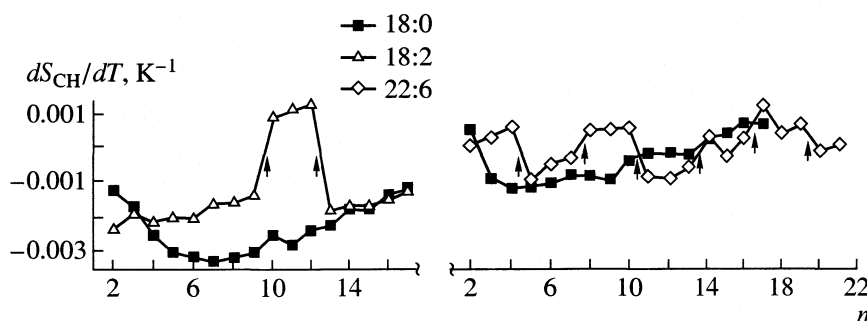


Рис. 4. Температурные коэффициенты параметров порядка связей C–H для монослоев 18:0/18:2($n-6$)*cis* ДГ и 18:0/22:6($n-3$)*cis* ДГ. Обозначения и нумерация атомов см. рис. 2.

ределяются химической структурой этих цепей, и лишь во вторую – условиями моделирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 00-03-33181) и ИНТАС (код проекта № 01-0067).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seelig J., Waespe-Sarčević N. // *Biochemistry*. 1978. V. 17. № 16. P. 3310.
2. Seelig A., Seelig J. // *Ibid.* 1977. V. 16. P. 45.
3. Gally H.U., Pluschke G., Overath P., Seelig J. // *Ibid.* 1979. V. 18. P. 5605.
4. Baenziger J.E., Jarrell H.C., Hill R.J., Smith I.C.P. // *Ibid.* 1991. V. 30. № 4. P. 894.
5. Rajamoorthi K., Brown M.F. // *Ibid.* 1991. V. 30. P. 4204.
6. Dratz E.A., Deese A.J. // *Health Effects of Polyunsaturated Fatty Acids in Seafoods* // Ed. by A.P. Simopoulos, R.R. Kifer, R.E. Martin, N.Y.: Acad. Press, 1986. P. 319.
7. Huber T., Rajamoorthi K., Kurze V.F. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 2. P. 298.
8. Pastor R.W. // *Current Opinion in Structural Biology*. 1994. V. 4. P. 486.
9. Tieleman D.P. // *Biochim. Biophys. Acta*. 1997. V. 1331. P. 235.
10. Merz K.M., (Jr.) // *Current Opinion in Structural Biology*. 1997. V. 7. P. 511.
11. Rabinovich A.L., Ripatti P.O. // *Proc. SPIE*. 1998. V. 3345. P. 202.
12. Рабинович А.Л., Рупамму П.О. // *Журн. физ. химии*. 1998. Т. 72. № 4. С. 681.
13. Рабинович А.Л., Рупамму П.О. // *Биол. мембраны*. 1999. Т. 16. № 5. С. 563.
14. Saiz L., Klein M.L. // *Acc. Chem. Res.* 2002. V. 35. P. 482.
15. van Gunsteren W.F., Berendsen H.J.C. // *Biochem. Soc. Trans.* 1982. V. 10. P. 301.
16. van Gunsteren W.F. // *Mathematical Frontiers in Computational Chemical Physics* // Ed. by D.G. Truhlar. The IMA Volumes in Mathematics and its Applications: N.Y., Springer, 1988. V. 15. P. 136.
17. van Gunsteren W.F. // *Molecular Simulation*. 1989. V. 3. P. 187.
18. Балабаев Н.К. // *Метод молекулярной динамики в физической химии*. М.: Наука, 1996. С. 258.
19. Корнилов В.В., Рабинович А.Л., Балабаев Н.К. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 11. С. 2018.
20. Verlet L. // *Phys. Rev.* 1967. V. 159. P. 98.
21. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al. // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684.
22. Separovic F., Gawrisch K. // *Biophys. J.* 1996. V. 71. P. 274.
23. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // *J. Biol. Physics*. 1999. V. 25. № 2. P. 245.
24. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // *Proc. SPIE*. 1999. V. 3687. P. 175.
25. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // *Ibid.* 2000. V. 4064. P. 144.
26. Рабинович А.Л., Рупамму П.О., Балабаев Н.К. // *Журн. физ. химии*. 2000. Т. 74. № 11. С. 1990.
27. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // *Proc. SPIE*. 2001. V. 4348. P. 207.
28. Rabinovich A.L., Balabaev N.K. // *Ibid.* 2001. V. 4348. P. 215.
29. Kornilov V.V., Rabinovich A.L., Balabaev N.K. // *Ibid.* 2002. V. 4627. P. 129.
30. Holte L.L., Peter S.A., Sinnwell T.M., Gawrisch K. // *Biophys. J.* 1995. V. 68. № 6. P. 2396.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ ГИДРАТНОЙ ВОДЫ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОКОВЫХ ГРУПП АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ В БЕЛКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

© 2004 г. Р. И. Артюх*, Г. С. Качалова*, Н. Ф. Ланина*, В. П. Тимофеев**

Российская академия наук

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Московская область, Пущино

****Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта, Москва**

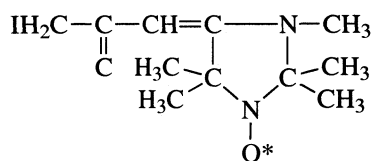
На основании анализа спектров ЭПР тетрагональных кристаллов спин-меченного по His15 лизоцима при разных значениях влажности показано снижение интенсивности спектров без смещения их положения. В интервале относительной влажности от 100 до 75% установлено резкое изменение параметров спектра и более плавное в области 75–40%. Проведено моделирование экспериментальных спектров ЭПР с введением двумерного гауссова распределения (разброса) ориентаций NO-группы спин-метки по всем возможным динамическим состояниям системы, которое позволило объяснить anomальное уширение спектров ЭПР при уменьшении влажности кристалла белка. Показано, что при 100%-ной влажности гауссово распределение узкое, а с уменьшением влажности уширяется с сохранением положения максимума. Выявлено резкое изменение значений дисперсий гауссова распределения и разрешения дифракционного поля рентгенограмм тетрагональных спин-меченных кристаллов лизоцима в интервале от 100 до 75% относительной влажности, которые при дальнейшем снижении влажности до 40% практически не изменяются. На основании результатов исследования дегидратации кристаллов лизоцима сделан вывод о том, что увеличение разброса ориентаций боковых групп аминокислотных остатков в белке по динамическим состояниям системы есть следствие нарушения сетки водородных связей, создаваемых молекулами гидратной воды в кристаллах белка.

Гидратация белковой поверхности оказывает значительное влияние на стабильность, динамику и функциональные свойства белка [1–5]. По данным ЯМР [4, 6], нейтронной дифракции [3], флуоресценции [2] и других методов снижение степени гидратации белка сопровождается увеличением ширины вероятностного распределения конформаций боковых цепей по всем возможным конформационным состояниям белка. В данной работе представлены результаты исследования спин-меченых тетрагональных кристаллов лизоцима при разных значениях относительной влажности (ОВ). Применение метода спин-метки для исследования обусловлено тем, что спектр ЭПР спин-метки чувствителен к изменению как статических, так и динамических характеристик локального белкового окружения вокруг модифицированного спин-меткой аминокислотного остатка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали фиксированные глутаровым альдегидом тетрагональные кристаллы лизоцима из белка куриных яиц фирмы “Sigma”, модифицированного нами [7]

по N_ε His15 спин-меткой, структурная формула которой имеет следующий вид:



Тетрагональные спин-меченые кристаллы лизоцима пространственной группы $P4_32_1$ выращивали согласно методике [8]. На рис. 1 представлена карта электронной плотности в области расположения спин-метки в молекуле лизоцима, полученный методом рентгеноструктурного анализа тетрагонального кристалла спин-меченого лизоцима с разрешением 0.14 нм [9]. Содержание гидратной воды в кристаллах белка в интервале относительной влажности от 100 до 40% изменяли путем их насыщения парами раствора хлорида кальция разной концентрации. О физическом состоянии кристалла белка и подвижности спин-метки на His15 при разных значениях влажности судили по рентгенограммам кристаллов и их спектрам ЭПР. Спектр ЭПР кристаллов белка регистрировали на ЭПР-спектрометре E-104A "Varian" при следующих условиях: мощность СВЧ 2–5 мВт, амплитуда ВЧ-модуляции 1, 2 и 2.5 Гс, развертка поля

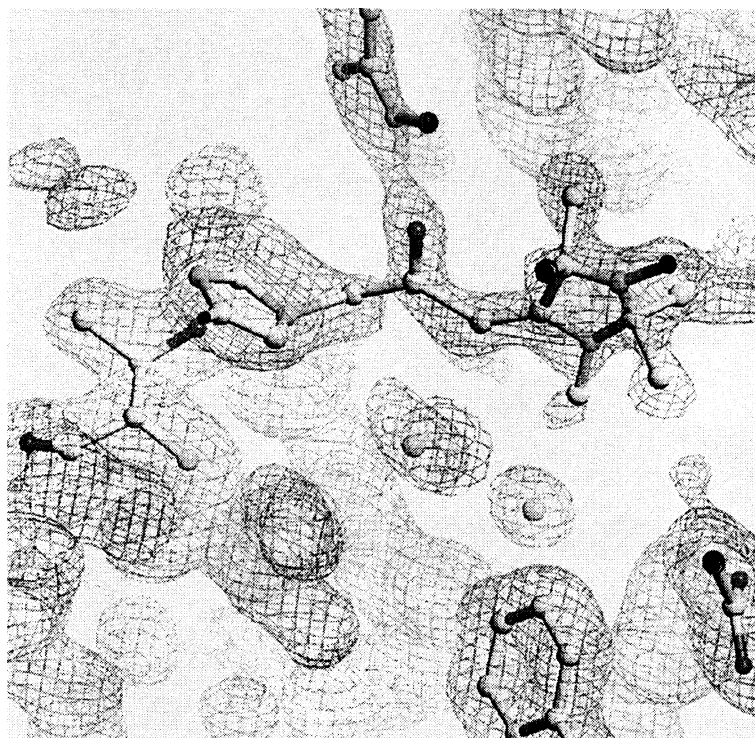


Рис. 1. Пространственное расположение в молекуле лизоцима спин-метки SL, ковалентно связанной с His15.

100 Гс за 8 мин при постоянной времени 0.128 с. Измерения проводили при 20–23°C.

Поскольку форма спектра ЭПР спин-меченого кристалла зависит от его ориентации в магнитном поле, то необходимо было предварительно определить ориентацию кристаллографических осей кристалла белка относительно рентгеновского капилляра по прецессионным рентгенограммам $hk0$, $h0l$ и $0kl$. Кристалл лизоцима, ориентированный в рентгеновском капилляре всегда кристаллографической осью c вдоль капилляра, помещали в кварцевую трубку ЭПР прибора. Методика ориентации кристаллов и система их уравнивания парами хлорида кальция подробно описаны нами ранее [7, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 выборочно представлены только четыре спектра ЭПР тетрагонального кристалла спин-меченого лизоцима (Lyz–His15–SL) для четырех значений ОВ. При этом кристалл ориентирован так, что вектор магнитного поля $\mathbf{H}$ лежит в плоскости ab , а ось a параллельна $\mathbf{H}$. Ранее [7] нами из зависимости формы спектра ЭПР тетрагонального кристалла Lyz–His15–SL от ориентации кристаллографических осей относительно направления магнитного поля было установлено, а позже [9] из рентгеноструктурного анализа этих кристаллов подтверждено, что Z -ось нитроксидов в кристалле ориентирована вдоль кристаллографи-

ческих осей a и b . Как видно из рис. 2, представленные спектры ЭПР являются суперпозицией двух разных по форме спектров от взаимно перпендикулярных наиболее вероятных положений нитроксидов NR_a и NR_b , вклад которых в центральную компоненту спектра обозначен как I_a и I_b . Дегидратация кристалла вызывает уменьшение интенсивности компонент I_a и I_b , и их отношение также претерпевает изменение. На рис. 3 представлена зависимость изменения интенсивности центральной компоненты спектра ЭПР, отражающей вклад всех нитроксидов в кристалле, от влажности в интервале от 100 до 40%. Резкое падение интенсивности от 0.98 до 0.38 наблюдается в интервале ОВ от 100 до 75% и плавное снижение почти до нуля происходит в интервале от 75 до 40%. Двухстадийный характер зависимости в исследуемом интервале влажности наблюдали и при исследовании сухого и гидратированного интактного лизоцима методом ^{13}C ЯМР при магическом угле [4]. Зависимость изменения интенсивности метиленовых резонансов от неполярных и полярных аминокислотных остатков имела вид, аналогичный изменению интенсивности спектра ЭПР в кристаллах Lyz–His15–SL в интервале влажности от 100 до 40%. Самые большие изменения в распределении изотропных химических сдвигов происходили при связывании воды к полярным боковым цепям и пептидным группам при уровне гидратации 0.25–0.28 г H_2O /г белка и завершались конденсацией воды на неполярных группах белка при

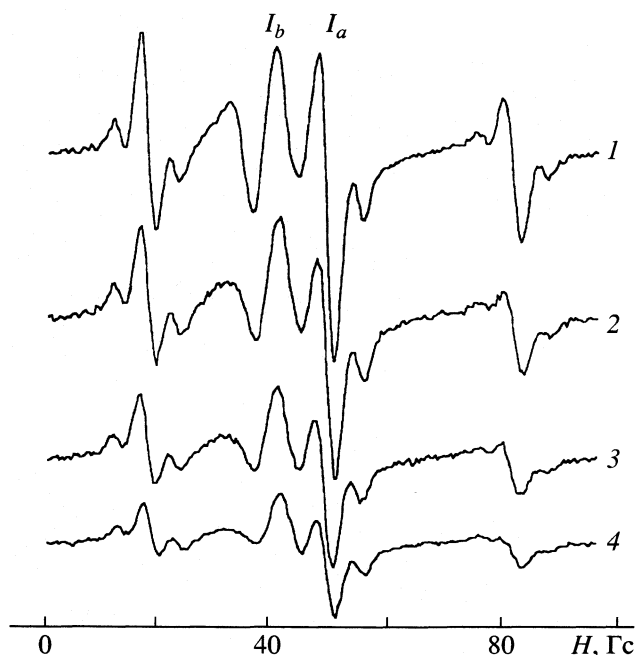


Рис. 2. Спектры ЭПР тетрагональных кристаллов лизоцима при определенной ориентации кристаллографических осей относительно направления магнитного поля и разных значениях относительной влажности: 1 – 97, 2 – 75, 3 – 60, 4 – 40%. Кристалл ориентирован осями *b* и *c* перпендикулярно полю, осью *a* – параллельно.

0.38 г H₂O/г белка [4]. Этот уровень гидратации охватывает область ОВ от 80 до 95% согласно изотермам десорбции воды в тетрагональных кристаллах лизоцима, представленным в работе [10].

Как видно из рис. 2, компоненты спектров ЭПР кристаллов Lyz–His15–SL более узкие при высоких значениях ОВ и значительно уширяются при снижении влажности до 40%. Объяснить наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР позволило их моделирование. Удовлетворительное совпадение модельного и экспериментального спектров ЭПР кристаллов белка достигается методом моделирования, разработанным В.П. Тимофеевым и подробно изложенным в работах [7, 11, 12]. На рис. 4 представлены экспериментальные и модельные спектры ЭПР при двух крайних значениях влажности (100 и 40%). Динамические характеристики

Таблица 1. Исходные параметры главных компонент магнитных тензоров для спин-метки SL и их частично-усредненные величины, полученные при $\alpha = 65^\circ$, $S = 0.70$, $\kappa = -0.5$

<i>i</i>	<i>A_i</i> , Гс	$\bar{A}_i$, Гс	<i>g_i</i>	$\bar{g}_i$
X	6.0	6.49	2.0097	2.00861
Y	5.1	6.92	2.0063	2.00699
Z	35.2	32.89	2.0022	2.00260

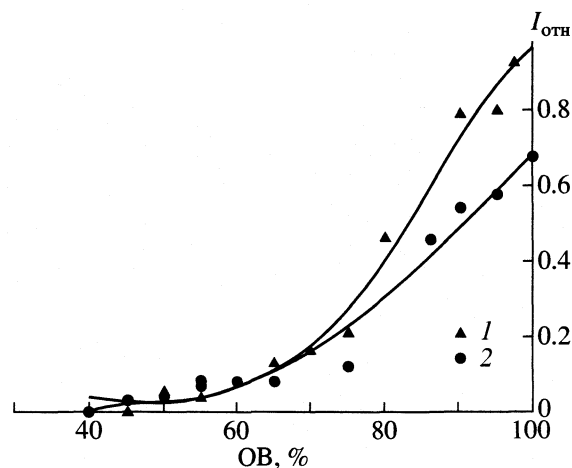


Рис. 3. Изменение суммарной интенсивности компонент *I_b* и *I_a* спектра ЭПР кристалла Lyz–His15–SL при дегидратации (1) и регидратации (2); $I_{отн} = 1 - (I_{100\%} - I)/(I_{100\%} - I_{40\%})$; $I = \max I_b - \min I_a$.

спин-метки, использованные для построения модельных спектров, представлены в табл. 1 и 2.

Совпадение спектров достигается выбором наиболее вероятных кластеров из всего набора возможных состояний спин-метки согласно гауссову распределению [7]. Каждый кластер характеризуется своим частичным усреднением магнитных тензоров за счет быстрой переориентации нитроксидов. Поскольку каждый спектр ЭПР является суперпозицией спектров спин-меток с ориентацией Z-оси нитроксидов вдоль осей *a* и *b*, то, подобрав дисперсии σ_b и σ_a (смотри табл. 2) для 97% ОВ, получено хорошее совпадение модельного и экспериментального спектров ЭПР (рис. 4а). Новый подбор дисперсий и небольшое увеличение ширины индивидуальной линии дает хорошее совпадение спектров при 40% ОВ (рис. 4б). Моделирование показало, что наблюдаемое экспериментальное уширение спектра при дегидратации пропорционально увеличению ширины гауссова распределения. При 97% ОВ (рис. 4а) это распределение узкое, а с уменьшением влажности оно становится широким с сохранением положения максимума, соответствующего наиболее вероятному состоянию.

Таким образом, процесс дегидратации приводит к возрастанию дисперсионного уширения спектров, отражающего увеличение числа состояний метки вследствие изменения динамики локального водного и белкового окружения метки в интервале от 100 до 40% влажности. Этот вывод полностью соответствует результатам ЯМР-исследования гидратации лизоцима [4], которые свидетельствуют о том, что с ростом гидратации увеличивается разрешение в спектрах за счет уменьшения ширины распределения химических сдвигов, которое отражает сужение распределения по конформационным состояниям белка.

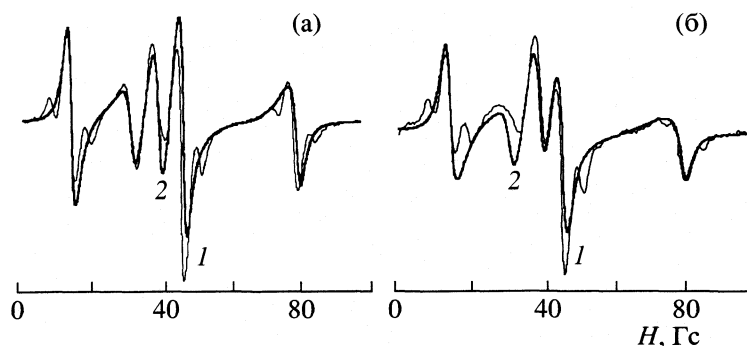


Рис. 4. Спектры ЭПР кристалла Lyz-His15-SL при 97 (а) и 40% ОВ (б); 1 – эксперимент, 2 – расчет. Модельный спектр – суперпозиция с весом 0.5 двух спектров молекул лизоцима, отличающихся ориентацией Z-оси нитроксила NR_a и NR_b в элементарной ячейке кристалла (табл. 2).

Об изменении физического состояния кристалла белка при дегидратации судили по изменению параметров кристаллической ячейки. Наблюдалось значительное уменьшение объема ячейки (на 20%) в интервале ОВ от 100 до 75% и только на 7% при дальнейшем снижении влажности до 40%. Анализ рентгенограмм кристаллов при разных значениях влажности показал, что величина дифракционного поля при 100% соответствует 0.23 нм, а при снижении влажности до 75% дифракционное поле уменьшалось до 0.6 нм. Уменьшение дифракционного поля свидетельствует о появлении разупорядоченности в кристаллах. Дальнейшее снижение влажности до 40% не изменяет величины дифракционного поля. Регидратация до исходной влажности приводит к увеличению дифракционного поля до 0.25 нм, что свидетельствует о неполном устранении разупорядоченности в кристалле после его регидратации. Возможно, разупорядоченность в кристалле является причиной различия интенсивностей спектров ЭПР исходного кристалла и восстановленного до 100%-ной влажности после его дегидратации (рис. 3).

На основании полученных экспериментальных данных и модельных расчетов можно сделать следующие выводы. В интервале от 100 до 40% влажности процесс дегидратации лизоцима имеет двухстадийный характер. Первая стадия (100–75% ОВ), характеризуемая резким изменением наблюдаемых параметров (уширение спектра ЭПР, отражающее уширение гауссова распределения состояний спин-метки, увеличение дифракционного поля

кристалла белка и уменьшение объема кристаллической ячейки), обусловлена как удалением основной массы объемной воды, изменением сетки водородных связей, образуемых молекулами воды, так и статической разупорядоченностью (поворот молекул белка как целого на ~5 град). Вторая стадия (75–40% ОВ) характеризуется незначительным изменением регистрируемых параметров, которое связано с удалением оставшейся объемной воды и изменением положения молекул слабосвязанной воды в ближайшем окружении метки.

Регидратация кристаллов лизоцима имеет также двухстадийный характер. Изменение регистрируемых параметров свидетельствует о сохранении некоторой разупорядоченности в кристалле после его регидратации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rupley J.A., Careri G. // Adv. Prot. Chem. 1991. V. 41. P. 37.
2. Shan N.K., Ludescher R.D. // Photochem. Photobiol. 1993. V. 58. P. 169.
3. Bon C., Lehmann M.S., Wilkinson C. // Acta Crystallogr. D. Biol. Crystallogr. 1999. V. 55. P. 978.
4. Gregory R.B., Gangoda M., Gilpin R.K., Su W. // Biopolymers 1993. V. 33. P. 513.
5. Vitkup D., Ringe D., Petsko G.A., Karplus M. // Nat. Struct. Biol. 2000. V. 7. P. 34.
6. Kennedy S.D., Bryant R.G. // Biopolymers. 1990. V. 29. P. 1801.
7. Артюх Р.И., Качалова Г.С., Ланина Н.Ф. и др. // Молекуляр. биология. 1999. Т. 33. С. 542.
8. Steinrauf L.K. // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 77.
9. Артюх Р.И., Качалова Г.С., Ланина Н.Ф. и др. // Биофизика. 2002. Т. 47. С. 795.
10. Morozov V.N., Morozova T.Ya., Kachalova G.S., Myachin E.T. // Int. J. Biol. Macromol. 1988. V. 10. P. 329.
11. Timofeev V.P., Samarianov B.A. // Appl. Magn. Reson. 1993. V. 4. P. 523.
12. Timofeev V.P., Samarianov B.A. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1005. V. 2. P. 2175.

Таблица 2. Параметры моделирования (град) спектра ЭПР кристаллов спин-меченого лизоцима при двух значениях влажности

ОВ, %	δ , Гс	NR_a		NR_b	
		$\theta(\sigma_\theta)$	$\varphi(\sigma_\varphi)$	$\theta(\sigma_\theta)$	$\varphi(\sigma_\varphi)$
97	1.9	1 (13)	20 (26)	90 (13)	45 (26)
40	2.1	1 (21)	1 (45)	90 (21)	90 (45)

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 537.226.11.2

ОРИЕНТАЦИОННАЯ ДИНАМИКА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СПЕКТР ВОДЫ

© 2004 г. А. К. Лященко*, Т. А. Новскова**

Российская академия наук

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

**Институт радиотехники и электроники, Фрязино

Предложена молекулярно-кинетическая модель для описания спектров поглощения и комплексной диэлектрической проницаемости жидкой воды во всей области ориентационной поляризации (до 800 см^{-1}). На основе разработанной схемы “ограниченных ротаторов” ($OP_1/OP_2/\dots/OP_n$) рассмотрены спектральные отличия H_2O и D_2O и объяснена природа поглощения воды в дальней ИК- и субмиллиметровой областях спектра.

Ориентационная поляризация проявляется в спектрах поглощения (α) и комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) воды [1–4]. Известно, что в дальней ИК-области в спектрах воды наблюдаются немонотонные зависимости $\epsilon'(v)$ и $\epsilon''(v)$ и появляются два максимума коэффициента поглощения $\alpha(v)$ (при ~ 190 и 680 см^{-1}). Вследствие большого изотопного сдвига при переходе от H_2O к D_2O (от 680 до 505 см^{-1}) высокочастотная полоса приписывается вращательным колебаниям или либрациям молекул воды. Небольшой сдвиг максимума поглощения полосы при $\sim 190\text{ см}^{-1}$ (до 180 см^{-1}) позволяет отнести ее к “заторможенным трансляциям” молекул воды. Модель индуцированной поляризации объясняет появление этой полосы [4]. Ее наличие следует также из компьютерных расчетов методом молекулярной динамики, причем и для моделей H_2O с “жестким” распределением зарядов, где поляризационные эффекты не учитываются [5–7]. Другие интерпретации полосы вблизи 200 см^{-1} приписывают ее к вращению молекул воды, не связанных Н-связями [1, 8–10]. Однако в таком случае плохо объясняется малая величина изотопного сдвига. При этом компромиссный вариант [11] полностью не снимает проблемы.

В сантиметровой области спектра ϵ^* в воде выделяется основной дебаевский релаксационный процесс с временем релаксации τ_D и низкочастотным пределом данной области дисперсии, соответствующим значению статической диэлектрической проницаемости ϵ_s . Таким образом, в воде отсутствуют добавочные процессы релаксации на низких частотах. Значение высокочастотного предела ϵ_∞ существенно превышает величину оптического показателя преломления $n_\infty^2 = 1.78$. В воде эта величина значительно больше, чем во льду ($\epsilon_\infty = 3.5$) и в других дипольных жидкостях [1]. По разным расчетам $\epsilon_\infty = 4.1\text{--}6.0$ при $293\text{--}298\text{ К}$

[1, 12–14]. По одним данным дебаевская область дисперсии простирается до 100 [15, 16], 120 ГГц [12, 13] или даже более высоких частот [1], по другим [14, 17] – отклонения появляются уже при $80\text{--}90\text{ ГГц}$.

Наиболее неопределенными являются данные спектров ϵ^* и α в области от 3 до 100 см^{-1} [16]. Согласно [18, 19], в спектре поглощения появляется добавочная полоса при $\approx 50\text{ см}^{-1}$. Она соответствует полосе в КР- и спектре рассеяния нейтронов. В то же время по экспериментальным данным [20] такая полоса не проявляется в спектре α . Измерения [21] свидетельствуют о появлении максимума при $\approx 30\text{ см}^{-1}$, который по другим данным отсутствует. Отмечается также возможность появления добавочного поглощения при $\approx 10\text{ см}^{-1}$ [18, 21]. Интерпретация [14, 17], проведенная совместно с данными ϵ^* в миллиметровом диапазоне, предполагает существование в воде второй дебаевской области релаксации при $\approx 150\text{ ГГц}$, где при 298 К значение $\tau_D \approx 1.1\text{ пс}$ (при этом $\tau_{D1} = 8.38\text{ пс}$, $\epsilon_{\infty 1} = 6.32$, $\epsilon_{\infty 2} = 4.57$).

Для более последовательной интерпретации данных как в этой, так и в других областях необходимо рассмотрение всего спектра ориентационной поляризации, а не отдельных его частей. Это может быть сделано в рамках теории линейного диэлектрического отклика на слабое электромагнитное воздействие.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА

Для описания связи элементарных движений молекул с экспериментальными спектрами ϵ^* и α во всем интервале частот в случае воды и других жидкостей использовались различные приближения [22]. Среди них схемы ограниченных ротаторов – обобщенной диффузии (ОР/ОД), гибридная модель и ряд ее производных [8–11, 23, 24]. Во всех

этих моделях рассматривается диэлектрический отклик, который включает две составляющие, характеризующие взаимодействие с полем излучения в случае: 1) периодического вращательного движения диполя (через комплексную функцию $E_1(z)$, отражающую суммарный отклик для всех частиц ансамбля по всем энергиям); 2) коллективного движения, определяемого случайными стохастическими переориентациями через индуцированное полем распределение диполей по ориентациям и скоростям.

Полученные зависимости связывают характеристики элементарных движений молекул с временем τ_D , отражающим коллективную реакцию всей системы (в схемах А, В [10, 24]) или набором τ_D (в схеме С [10]). При этом рассматриваются два вида движений молекул: свободное вращение и либрации, в результате которых молекулярный диполь совершает вращательные колебания на эквипотенциальной поверхности. При упругих соударениях молекулы с соседними частицами меняется на противоположную и остается неизменной по величине ее скорость. Эта ситуация сохраняется некоторое время τ_1 , в течение которого молекула остается в неизменном окружении одних и тех же соседних частиц. В случае свободного вращательного движения в течение времени τ_2 остается постоянной не только скорость, но и направление движения молекулярного диполя.

Однако свободные вращения частиц вряд ли могут быть в значительной степени реализованы в жидком состоянии для молекул большого размера и сложной формы, а также молекул с направленными взаимодействиями. Поэтому была предложена [25] модель OP_1/OP_2 , в которой ориентационные движения молекул связаны с их поворотами на фиксированные малые (β_1) и большие (β_2) углы. В этой модели в зависимости от соотношения величин $\beta_{1,2}$ и $\tau_{1,2}$ в жидкостях возможны два состояния молекул. Пусть $\tau_{1,2} = m\tau$, где τ – среднее время одного пробега частицы между стенками потенциальной ямы в секторе качаний 2β , а m – некоторый коэффициент. Тогда в случае $m > 1$ частица колеблется в потенциальной яме, и ее диполь усредняет позицию, отвечающую среднему положению вектора на рис. 1а. При $m < 1$ его время нахождения в этом положении меньше, чем требуемое для одного пробега между стенками ямы. Ясно, что указанное усреднение в этом случае отсутствует. Доли двух состояний молекул отражаются в концентрациях, которые отвечают двум разным структурно-динамическим подсистемам жидкостей [25–27].

Для описания спектров простых дипольных жидкостей оказалось достаточным рассмотрение предельно упрощенного варианта элементарных движений молекул. Рассматривается только вращение относительно центра тяжести молекулы,

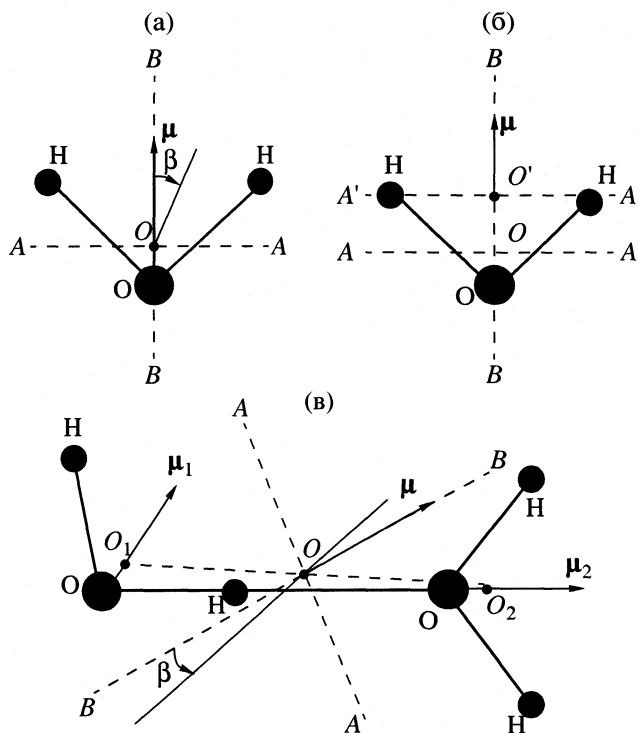


Рис. 1. Схемы вращательного движения молекул воды, отвечающие их поворотам на дискретный угол β . Ось $B-B$ совпадает с направлением дипольного момента, ось $C-C$ перпендикулярна плоскости рисунка; а – вращение относительно центра тяжести O молекулы вокруг осей $A-A$ и $C-C$; б – вращение относительно “перенесенной” оси $A'-A'$; в – движение димера из молекул H_2O (расположенных в плоскости рисунка), который колеблется относительно центра тяжести димера O и осей $A-A$ и $C-C$, ось $B-B$ отвечает направлению суммарного дипольного момента.

причем для симметричных и асимметричных (относительно направления дипольного момента) волчков вводится эффективный момент инерции $I_k = I_{11}I_{12}/(I_{11} + I_{12})$ (I_{11}, I_{12} – моменты инерции относительно осей, перпендикулярных направлению дипольного момента). Тем самым различия движений, связанные с тремя моментами инерции относительно главных осей, оцениваются очень приближенно (не говоря уже о более тонких деталях, обусловленных переходами между вращательными уровнями молекул).

Усложнение элементарных движений возможно при переходе от простых дипольных жидкостей к воде и другим системам, в которых реализуется трехмерная сетка Н-связей. В этом случае можно допустить движения молекул вокруг отдельных осей I_{11}, I_{12} , отдельных Н-связей и др. На рис. 1 схематически представлены примеры движений молекул воды, которые могут быть рассмотрены в схемах OP_1/OP_2 или $OP_1/OP_2/\dots/OP_n$. Кроме простейшего варианта здесь указаны также более сложные случаи.

Параметры моделей $OP_1/OP_2/\dots/OP_n$ для воды при 298 К

τ_D , пс	OP_i	$I \times 10^{40}$, г см ²	k_μ	β^0	τ , пс	R , %	m	g	G
OP ₁ /OP ₂									
10.3 (D ₂ O)	OP ₁	2.776	1.57	17.6	1.90	68.1	47.2	1.14	3.57
	OP ₂	9.63		32.3	0.307	31.9	2.23		
8.25 (H ₂ O)	OP ₁	1.516	1.48	19.5	1.80	62.0	53.6	1.30	3.17
	OP ₂	9.63		33.7	0.271	38.0	1.92		
	OP ₁	1.516	1.45	19.5	0.376	64.2	11.5	1.34	3.06
	OP ₂	9.63		33.3	0.376	35.8	2.64		
OP ₁ /OP ₂ /OP ₃									
	OP ₁	1.516	1.49	19.5	1.8	61.1	54.5	1.28	3.21
	OP ₂	9.63		33.7	0.49	35.4	3.65		
	OP ₃	9.63		110	0.25	3.5	0.56		

Примечание. Параметры, использованные при расчете для D₂O: $\epsilon_s = 77.0$ [36], $n_\infty^2 = 1.78$, $\rho = 1.1042$ г/см³, $I_A = 1.8384 \times 10^{-40}$ г см², $I_B = 3.834 \times 10^{-40}$ г см², $I_C = 5.6698 \times 10^{-40}$ г см² [3]; для H₂O: $\epsilon_s = 78.4$ [2, 36], $n_\infty^2 = 1.78$, $\rho = 0.998$ г/см³, $I_A = 1.022 \times 10^{-40}$ г см², $I_B = 1.9187 \times 10^{-40}$ г см², $I_C = 2.9376 \times 10^{-40}$ г см² [2, 3]. Величина m рассчитывалась по формуле из [25].

На рис. 1б приведен пример простого вращательно-трансляционного движения молекулы H₂O. Это движение эквивалентно вращению не относительно оси, проходящей через центр тяжести молекулы, а относительно оси, проходящей через ее атомы водорода (движение в “решетке”). Момент инерции вращения молекулы H₂O относительно этой оси можно рассчитать. Его значение приведено в таблице вместе с другими молекулярными параметрами, использованными при расчете диэлектрических спектров. На рис. 1в приведен модельный вариант конфигурации, для которой возможно “коллективное” движение нескольких молекул воды. Он представляет простейший случай движения димера как целого. Момент инерции I_k вращения димера вокруг центра тяжести данного фрагмента можно оценить. В простейшем варианте, когда молекулы находятся в плоскости рисунка, $I_A = 12.24$ г см², $I_B = 92.21$ г см², $I_C = 108.45$ г см², $I_k = 99.0$ г см². В указанных более сложных случаях и (или) их комбинациях также можно рассмотреть разные виды частиц, когда $m > 1$ и $m \leq 1$.

Теоретические соотношения, связывающие параметры молекулярных движений и характеристики спектров, приведенные в [25] для простейшего варианта модели OP_1/OP_2 , в более общем случае должны быть записаны для нескольких фракций молекул (или их групп) с разными моментами инерции. В результате рассмотрение простейших вращений дипольных молекул обобщается на случай трансляционно-вращательного движения молекул или их ассоциатов.

В схеме $OP_1/OP_2/\dots/OP_n$ используются спектральные функции L_L от разных аргументов z_j :

$z_j = x_j + iy_j$, $x_j = \eta_j \omega$, $y_j = \eta_j / \tau_j$, $\eta_j = (I_j / 2k_B T)^{1/2}$, где $j = 1, 2, \dots, n$, z – нормированная комплексная частота, $\omega = 2\pi c\nu$ – круговая частота, c – скорость света, ν – волновое число в вакууме, $\tau_j = \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$,

$$L_L = \sum_{n=1}^{\infty} s_n L_n(z_n),$$

$$L_n(z) = 1 + z^2 \exp(-z^2) E_1(-z^2), \quad z_n = z_L f / n,$$

$$f = 2\beta/\pi, \quad s_n = \frac{8f^2}{\pi^2} \left[\sin\left(\frac{\pi}{2}(n-f)\right) / (n^2 - f^2) \right]^2,$$

$$E_1(z) = \int_z^{\infty} e^{-t} \frac{dt}{t}.$$

Коэффициенты s_n соответствуют фурье-гармоникам периодических качаний диполя в угловом секторе шириной 2β , t – постоянная интегрирования. Модель ОР характеризует взаимодействие с полем излучения $E(\omega)$ регулярного движения диполя, причем период колебаний зависит от энергии диполя.

Для ансамбля молекул, в котором молекулы подсистем имеют разные моменты инерции и (или) разные дипольные моменты, формула для комплексной диэлектрической восприимчивости $\chi^* = \chi' + i\chi''$ имеет вид:

$$\chi^*(\omega) = \frac{g \sum_j G_j(\omega + i/\tau_j) L_j(z_j)}{g\omega + i \sum_j \frac{Q_j}{\tau_j} (1 + g x_j z_j) L_j(z_j)}. \quad (1)$$

Фактор корреляции Кирквуда характеризует корреляцию ориентаций окружающих диполей:

$$g = (\epsilon_s - n_\infty^2)(2\epsilon_s + n_\infty^2)/12\pi\epsilon_s G,$$

где нормированная концентрация $G = \sum_j G_j$, $G_j = \mu_j^2 N_j / 3k_B T$, $Q_j = G_j / \sum_j G_j$, $R_j = N_j / \sum_j N_j$, N_j – концентрация молекул подансамбля j , $\mu = k_\mu \mu_0 (n_\infty^2 + 2)/3$, где μ_0 – дипольный момент изолированной молекулы, k_μ – поправочный коэффициент, учитывающий изменение электрического дипольного момента молекулы в жидкости.

В случае нескольких дебаевских процессов (схема С [10]) формула (1) преобразуется к виду:

$$\chi = \sum_j \chi_j = \sum_j \frac{g G_j z_j L_j(z_j)}{g x_j + i y_j (1 + g x_j z_j) L_l(z_j)}. \quad (2)$$

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ определяется уравнением: $(\epsilon^* - n_\infty^2)(2\epsilon^* + n_\infty^2) = 12\pi\epsilon^* \chi^*$. Поглощение $\alpha(\nu) = 4\pi\nu \text{Im}\{(\epsilon^*(\nu))^{1/2}\}$. Время дебаевской релаксации τ_D можно связать с параметрами модели R_j , β_j , τ_j :

$$\tau_D = g \sum_j G_j [1 - y_j^2 L(iy_j)] / \sum_j \frac{G_j}{\tau_j} L(iy_j).$$

Так как параметры R_j , β_j , τ_j заранее неизвестны, их подбор ведется таким образом, чтобы максимально точно описать спектры α и ϵ^* во всем интервале частот и получить значение τ_D .

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

С использованием приведенных соотношений были рассмотрены разные варианты движения молекул для конкретных моделей на рис. 1. Самый простой случай представляет вращение относительно центра тяжести молекулы, находящейся в тетраэдрическом фрагменте из других молекул воды. Для доли R_1 таких частиц возможны либрации, соответствующие вращению диполя на относительно малые углы β_1 (рис. 1а). В случае четырех Н-связей у молекулы воды, находящейся в единой сетке, в большой степени затруднены свободное вращение или повороты на большие углы вокруг осей, проходящих через центр тяжести молекулы H_2O . Такая возможность появляется только при разрыве (или сильном искажении) четырех (или, по крайней мере, трех) связей, однако, это требует достаточно больших энергетических затрат.

Энергетически более выгодный вариант движения молекул воды в исходном тетраэдрическом фрагменте представляет вращение вокруг

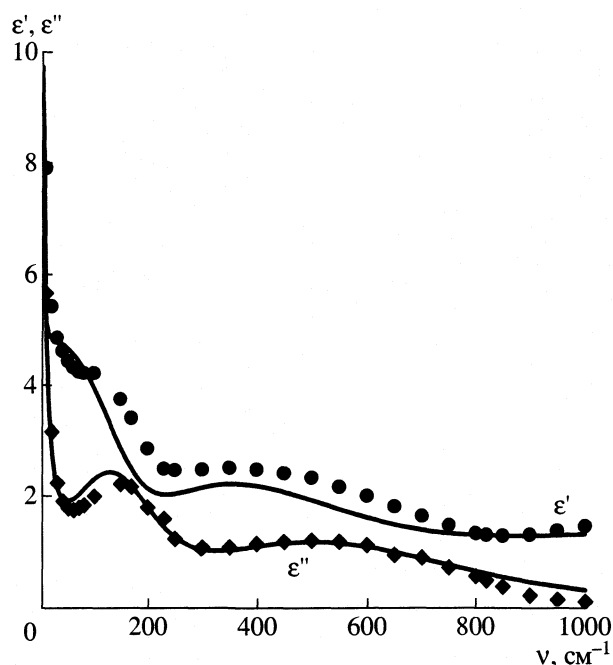


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' жидкой воды; линии – расчет по схеме OP_1/OP_2 с параметрами, приведенными в таблице, точки – расчет на основании экспериментальных данных [29].

оси, проходящей через протоны молекулы воды. Это требует разрыва только двух Н-связей. Благодаря наличию большого свободного объема такое движение молекулы не затрагивает соседних участков тетраэдрической сетки. Этот вариант соответствует вращению вокруг “перенесенной” оси (рис. 1б). Элементарное движение таких молекул воды (их доля $R_2 = 1 - R_1$) включает заторможенные трансляцию и вращение на фиксированный угол β_2 вокруг оси $A'-A'$. Такая схема элементарных движений молекул H_2O соответствует предложенной модели структуры воды, подтверждаемой данными компьютерного моделирования методом Монте-Карло [26–28].

При указанных в таблице молекулярных характеристиках по схеме OP_1/OP_2 был проведен расчет спектров α и ϵ^* при 298 К (рис. 2–4). Были подобраны параметры, при которых во всем интервале частот наблюдается хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных спектров [3, 12, 16, 29–34]. Как видно из таблицы, величина R_1 , характеризующая долю совершенных тетраэдрических конфигураций, достаточно велика. Расчет по схеме проводился для случая $\tau_1 \neq \tau_2$. При этом значения τ_1 определяются неточно. Если принять, что $\tau_1 = \tau_2$ или τ_1 и τ_2 пропорциональны долям R_1 и R_2 , также достигается согласие с экспериментом, значения τ_1 для воды несколько меньше в двух последних случаях (таблица). Уменьшается также значение

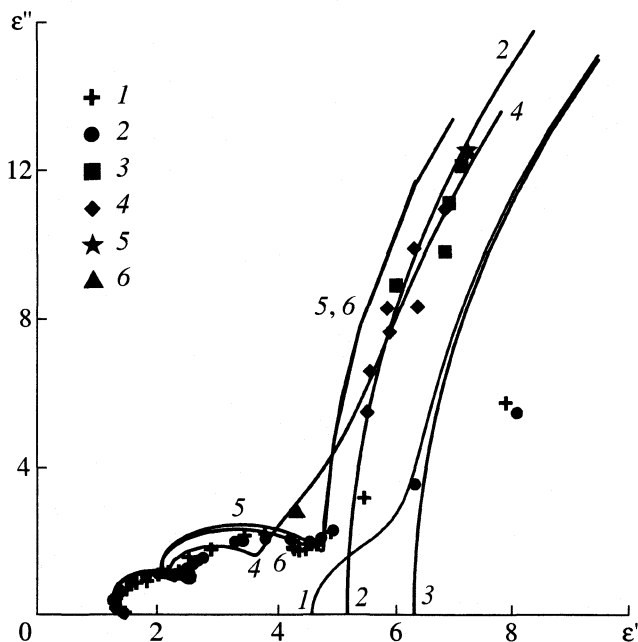


Рис. 3. Зависимости ϵ'' от ϵ' для жидкой воды. Точки – экспериментальные данные: 1 – [29] (300 К), 2 – [30], 3 – [31, 32], 4 – [17], 5 – [12, 13] (298 К), 6 – [33] (293 К). Линии – зависимости на основе экспериментальных данных при 298 К: 1 и 3 – для двух дебаевских областей [14, 16], 2 – для одной дебаевской области [12, 13], 4 – расчет по эмпирической формуле Либе [34] для температур 293–303 К, 5 и 6 – расчеты по схемам OP_1/OP_2 и $OP_1/OP_2/OP_3$.

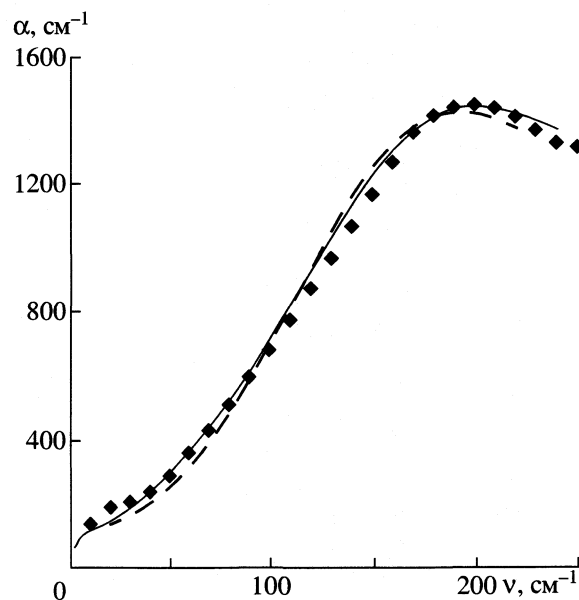


Рис. 4. Варианты расчета коэффициента поглощения α жидкой воды при $\nu \leq 200 \text{ см}^{-1}$ по схемам OP_1/OP_2 (пунктир) и $OP_1/OP_2/OP_3$ (сплошная линия); точки – экспериментальные данные [29].

m_1 , характеризующее совершенные тетраэдрические конфигурации. Однако во всех случаях $m_1 > 1$.

Для D_2O расчет хорошо воспроизводит экспериментальные спектры [1, 3, 35, 36] ϵ^* , α и k (k – мнимая часть комплексного показателя преломления). Таким образом, удастся описать переход от H_2O к D_2O . В обоих случаях низкочастотная часть аппроксимируется одним экспоненциальным процессом дебаевского типа. Следует отметить, что согласие с экспериментом не может быть достигнуто в расчете для модели, предполагающей свободное вращение молекулы воды относительно “перенесенной” оси (по схеме OP/OD). Расчет по формуле (2) также показывает, что в случае двух указанных типов элементарных движений в соответствии с экспериментом нельзя получить две разные дебаевские области ($\tau_1 = 8.38$ при $\epsilon_\infty = 6.32$ и $\tau_2 = 1.1$ пс при $\epsilon_\infty = 4.57$ [14, 17]).

Так как в расчете спектральных характеристик доли R_1 и R_2 не могут быть сильно изменены, только небольшие вклады других движений частиц допустимы в общей интерпретации (~3–5%). С другой стороны, в исходной схеме, где учитываются только два состояния, не рассматривается возможность переходов между ними. Такие переходы не могут идти мгновенно, поэтому должна появиться некоторая доля частиц (R_3), по крайней

мере, еще в одном состоянии, и время τ_3 , которое, по-видимому, должно быть сопоставимо со временем свободного пробега ($m \leq 1$). В простейшем случае таким молекулам отвечает добавочная длина пробега после отражения от стенки потенциальной ямы (т.е. движение на угол $\beta_3 > \beta_2$). В таком предельном варианте не частица, а остальная система проходит через потенциальный барьер [37]. Сама частица сохраняет свободное движение до следующей “стенки”. Такие молекулы определяют составляющую OP_3 .

В модели $OP_1/OP_2/OP_3$ был проведен более детальный расчет спектров ϵ^* и α во всем интервале частот. Подобранные параметры приведены в таблице. Теоретические зависимости хорошо соответствуют экспериментальным (рис. 3, 4). Сравнение результатов расчетов для двух- и трехфракционной схем показывает, что вклад третьей фракции невелик. В то же время при соответствующих значениях R_3 , β_3 и τ_3 она определяет появление в спектре α добавочного поглощения при $\approx 50 \text{ см}^{-1}$, о котором упоминалось выше.

Проявление квазирезонансного процесса на более низких частотах ($< 50 \text{ см}^{-1}$) возможно, только если в схеме OP рассматривается частица (или группа частиц) со значительно большим моментом инерции. Такой вариант может быть представлен димером из молекул воды (рис. 1в). Расчет по схеме OP был сделан для простой модели димера, где суммарный дипольный момент $\mu = 3.26 \text{ D}$, эффективный момент инерции $I_k = 99.0 \times 10^{-40} \text{ г см}^2$. Повороты отдельных молекул воды

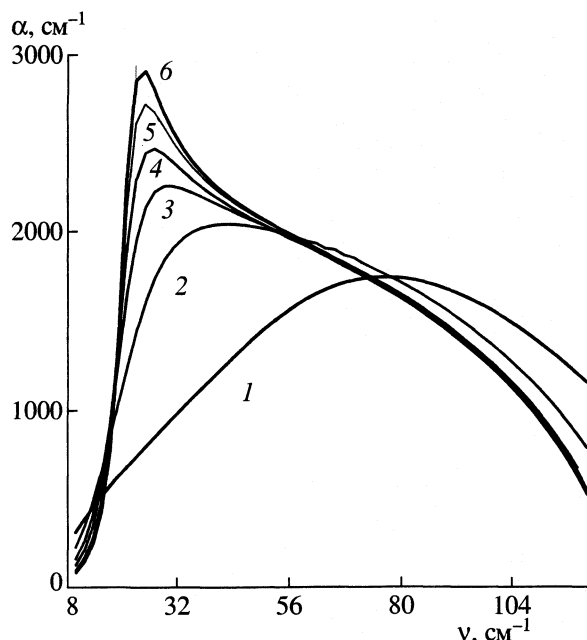


Рис. 5. Коэффициенты поглощения α в модельной системе, где осуществляются повороты димера воды как целого. Расчет по схеме ОР при $\tau = 0.1$ пс, $I_k = 99.0 \times 10^{-40}$ г см² и углах $\beta = 30.0^\circ$ (1), 59.8° (2), 89.6° (3), 119.4° (4), 149.2° (5), 179° (6).

относительно друг друга не рассматривались, так как поправки к величине I_k будут невелики.

На рис. 5 приведены расчетные зависимости α в системе, где реализуются повороты димера как целого на различные углы β_4 . При увеличении угла β_4 до 179° , максимум полосы α возрастает и смещается к низким частотам (вплоть до 24 см⁻¹). В то же время для описания экспериментальных данных пока нет необходимости введения данной дополнительной составляющей в субмиллиметровой области спектра (в пределах точности эксперимента). Это видно из рис. 2–4. Таким образом, вклад такого процесса не может быть значительным в жидкой воде. С использованием формулы (2) также можно учесть добавочные коллективные дебаевские процессы, о которых упоминалось выше. Расчеты показывают, что их вклад должен быть мал (если они действительно есть). Однако в таком случае непонятно, почему соответствующие им элементарные процессы не усредняются с другими (так же как в остальных рассмотренных вариантах).

Состояние экспериментальных исследований в настоящее время не позволяет дать более детализированную картину ориентационных процессов в жидкой воде в диапазоне 1 – 200 см⁻¹. В то же время модель ОР₁/ОР₂/ОР₃ оказывается достаточной для интерпретации спектров во всей области ориентационной поляризации. Ее простота позволяет объединить рассмотрение воды и других жидкос-

тей с дипольными взаимодействиями. Соответственно общая модель может быть применена к водным растворам в широкой области концентраций от 0 до 100% второго компонента. Такие исследования были начаты [38] и будут продолжены в ближайшее время.

Авторы благодарят П.М. Зоркого за обсуждение работы и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hasted J.B. Aqueous Dielectrics. L.: Chapman & Hall. 1973.
2. Eisenberg D., Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. Oxford: Clarendon Press, 1969.
3. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
4. Water A. Comprehensive Treatise. / Ed. by F. Franks. N.Y.; L.: Plenum Press, 1972. V. 1.
5. Волошин В. П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. и др. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 31.
6. Andersen J., Ullo J., Yip S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 3. P. 1726.
7. Stillinger F.H. // Sci. 1980. V. 209. № 4455. P. 451.
8. Gaiduk V., Kalmykov Yu. // J. Mol. Liquids. 1987. V. 34. P. 1.
9. Gaiduk V., Tseitlin B. // Adv. Chem. Phys. 1994. V. 87. P. 125.
10. Gaiduk V., Novskova T., Brekhovskikh V. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1991. V. 87. № 4. P. 559.
11. Gaiduk V., Tseitlin B., Briskina Ch., Crothers D. // J. Mol. Structure. 2002. V. 606. P. 9.
12. Kaatz U., Uhlenhof V. // Z. Phys. Chem. Neue-Folge. 1981. B. 126. S. 151.
13. Kaatz U., Pottel R., Schafer M. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 5623.
14. Buchner R., Bartthel J., Stanber J. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 306. P. 57.
15. Mattar K.E., Buckmaster H.A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 1464.
16. Ellison W.J., Lamkaouchi K., Moreay J.M. // J. Mol. Liq. 1996. V. 68. № 2–3. P. 171.
17. Bartthel J., Buchner R., Mangherer M. Electrolyte Data Collection, Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions. / Ed. by G. Kreysa. Chemistry Data Series. V. 12. Frankfurt: Dechema, 1995.
18. Hasted J.B., Husain S.K., Frescura F.A.M., Birch J.R. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. № 6. P. 622.
19. Madden P.A., Impey R.W. // Ibid. 1986. V. 123. № 6. P. 502.
20. Zoidis E., Yarwood J., Beshard M. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 2. P. 220.
21. Vij J. K., Hufnagel F. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 155. № 2. P. 153.

22. Коффи У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. М.: Мир, 1987. 380 с.
23. Новскова Т.А., Лященко А.К., Гайдук В.И. // Хим. физика. 1999. Т. 18. № 3. С. 36.
24. Lyashchenko A.K., Novskova T.A., Gaiduk V.I. // J. Mol. Liquids. 2001. V. 94. P. 1.
25. Лященко А.К., Новскова Т.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 1965.
26. Лященко А.К., Дуняшев В.С. // Журн. структур. химии. 2003. № 5.
27. Lyashchenko A.K., Dunyashev V.S. // J. Mol. Liquids. 2003. № 106.
28. Lyashchenko A.K., Dunyashev V.S., Novskova T.A. // Abstr. 5th Liquid Matter Conference. Konstanz.: University of Konstanz. 2002. P. 60.
29. Downing H.D., Williams D. // J. Geophys. Res. 1975. V. 80. № 12. P. 1656.
30. Золотарев В.М., Михайлов В.А., Альперович Л.И., Попова С.И. // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 27. С. 790.
31. Lyashchenko A.K., Zasetky A.Yu. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61.
32. Засецкий А.Ю., Лященко А.К. М., 1999. 62 с. – Деп. ВИНТИ 06.07.99. № 2181-В99.
33. Гайдук В.И., Либерман В.М., Аплеталин В.Н., Мериакри В.В. // Радиотехника и электроника. 1999. Т. 44. С. 234.
34. Liebe H.J., Hufford G.A., Manabe T. // Intern. J. Infrared & Millimeter Waves. 1991. V. 12. № 7. P. 659.
35. Afsar M.N., Hasted J.B. // J. Opt. Soc. Am. 1977. V. 67. № 7. P. 902.
36. Malmberg C.G. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1958. V. 60. № 6. P. 609; 1956. V. 56. № 1. P. 1.
37. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
38. Lyashchenko A.K., Lileev A.S., Novskova T.A., Khar-kin V.S. // J. Mol. Liq. 2001. V. 93. P. 29.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.78

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ РАСТВОРОВ ВОДА–СПИРТ–КЕТОН ПРИ БОЛЬШОМ СОДЕРЖАНИИ ВОДЫ

© 2004 г. О. В. Гринева, А. И. Абрамович

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

Проанализированы построенные на основе экспериментальных данных для системы вода–этанол–ацетон в богатой водой области концентрационные зависимости адиабатической сжимаемости (интервал температур 10–40°C) и кинематической вязкости (20–40°C). Обсуждены общие особенности свойств и структуры водных растворов органических веществ в области большого содержания воды. Уточнена предложенная ранее схема изменения строения растворов вода–спирт–кетон при увеличении концентрации неводных компонентов.

В работе [1] на основе данных о значениях скорости звука при двух температурах (25 и 40°C) для нескольких растворов вода–этанол–ацетон и вода–этанол–гексаметилтриамидофосфат была предположена аддитивность клатратообразования в растворах, содержащих два органических компонента: молекулы двух неводных компонентов не взаимодействуют между собой и независимо формируют клатратоподобные структуры. Особенности концентрационных зависимостей адиабатической сжимаемости в богатой водой области, характерные для исследованных впоследствии тройных систем (вода–*втор*-бутанол–ацетон [2], вода–изопропанол–ацетон [3], вода–изопропанол–метилэтилкетон [4]), хорошо согласуются с этим предположением. Кроме того, в работе [3] было обнаружено, что при некоторой мольной доле изопропанола $x^{\text{н}}$ динамическая вязкость растворов вода–изопропанол–ацетон остается практически постоянной при изменении концентрации ацетона от 0 до ~6 мол. %.

Примечателен не сам факт одинаковой вязкости растворов с различным содержанием компонентов (для многокомпонентных систем это тривиально), а то обстоятельство, что в данном случае в растворах с одинаковой вязкостью мольная доля одного из компонентов постоянна. Было отмечено также, что при 20°C значение $x^{\text{н}}$ примерно соответствует концентрации, при которой наблюдается минимум адиабатической сжимаемости в системе вода–изопропанол ($x^{\text{бmin}}$). В работе [3] было предположено, что при мольной доле изопропанола $x^{\text{н}}$ образуется достаточно прочная клатратоподобная структура, которая содержит полости, подходящие по размеру для молекул ацетона, но не для молекул изопропанола. Однако дальнейшее исследование вязкости тройных систем привело нас к заключению [4], что определяющее значение, по всей видимости, имеет не раз-

мер молекул, а химическая природа компонентов. Оказалось, что и для системы вода–изопропанол–метилэтилкетон характерно сохранение почти постоянного значения динамической и кинематической вязкости растворов при увеличении концентрации кетона от 0 до ~5 мол. % и мольной доле спирта $x^{\text{н}}$ и $x^{\text{в}}$ соответственно (при одной и той же температуре величины $x^{\text{н}}$ и $x^{\text{в}}$ достаточно близки), причем концентрация изопропанола в растворах с одинаковой вязкостью примерно одинакова для обеих тройных систем.

С целью более подробного изучения особенностей строения растворов вода–спирт–кетон в богатой водой области в настоящей работе исследован ряд бинарных и тернарных растворов для системы вода–этанол–ацетон: определены величины скорости звука¹ (частота 5.5 МГц, погрешность прибора ± 0.05 м/с, общую погрешность измерений мы оцениваем как ± 0.1 м/с для растворов с содержанием неводных компонентов ≤ 5 –6 мол. % и ± 0.2 м/с для остальных растворов, интервал температур 10–40°C), плотности ρ (точность ± 0.0001 г/см³, 15–40°C) и кинематической вязкости ν (точность $\pm 0.1\%$, 20–40°C); рассчитаны значения адиабатической сжимаемости ($\beta_s = (\rho \nu^2)^{-1}$).

Отметим, что эти свойства для бинарных систем вода–этанол и вода–ацетон определяли неоднократно, однако данные разных авторов нередко сильно различаются (в качестве примера на рис. 1 приведены концентрационные зависимости скорости звука при 25°C для системы вода–эта-

¹ Авторы выражают признательность сотруднику ВНИИФТРИ (Зеленоград) Владимиру Андреевичу Белогольскому за помощь в увеличении точности наших измерений скорости звука (создание установки для измерения скорости звука по методу [5]).

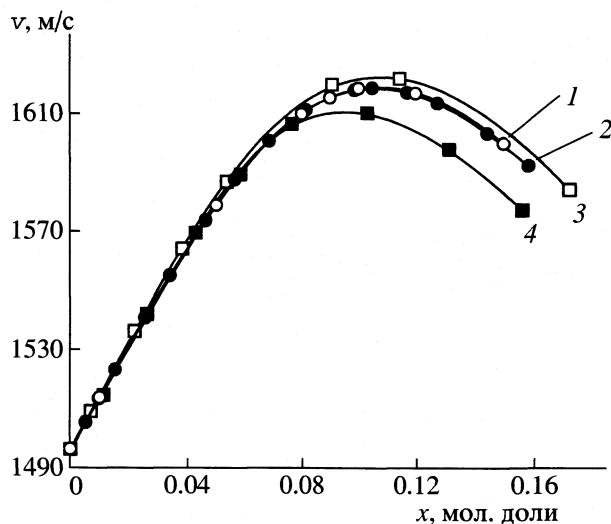


Рис. 1. Зависимости скорости звука v от концентрации этанола для системы вода–этанол при 25°C: 1 – данная работа, 2 – [6], 3 – [7], 4 – [8].

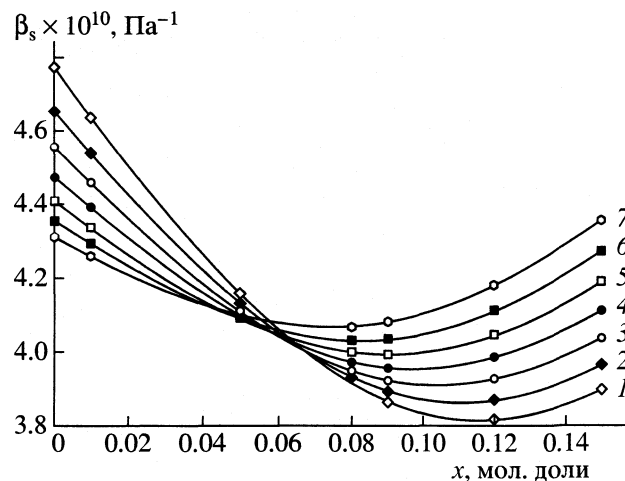


Рис. 2. Зависимости адиабатической сжимаемости β_s от концентрации этанола для системы вода–этанол при различных температурах: 1 – 10, 2 – 15, 3 – 20, 4 – 25, 5 – 30, 6 – 35, 7 – 40°C.

нол), поэтому мы сочли целесообразным выполнить собственные измерения. Для нескольких растворов вода–этанол–ацетон ранее были определены значения скорости звука v и плотности [9], но способ представления этих данных не позволяет ими воспользоваться.

Известно, что для водных растворов органических веществ характерно наличие экстремумов на концентрационных зависимостях многих физико-химических свойств в области достаточно малого содержания неводного компонента (например, $v(x)$ часто имеет максимум, а $\beta_s(x)$ – минимум). По мнению ряда исследователей [10–12], еще одна особенность акустических свойств многих бинарных водных систем состоит в том, что скорость звука и адиабатическая сжимаемость имеют постоянные значения в некотором интервале температур Δt_v (Δt_β) при определенных концентрациях x_v (x_β), т.е. изотермы $v(x)$ и $\beta_s(x)$, полученные при разных температурах, пересекаются в одной точке. Поскольку структурочувствительным параметром является адиабатическая сжимаемость, далее мы будем обсуждать именно ее особенности. Авторы [13] трактовали свои данные о $\beta_s(x)$ для водных растворов 1,6-гександиола немного противоречиво. С одной стороны, они полагали, что общая точка пересечения изотерм $\beta_s(x)$ существует, а с другой стороны, отмечали ее явную зависимость от температуры, по их мнению, свидетельствующую об особом (нетипичном) строении данных растворов. Однако внимательное рассмотрение литературных данных и увеличение точности собственных экспериментальных результатов позво-

лили нам сделать вывод, что именно постепенное смещение точки пересечения кривых $\beta_s(x)$ в область меньшего содержания неводного компонента при увеличении температуры очень характерно для бинарных и тернарных водных растворов [14].

На рис. 2 представлены зависимости $\beta_s(x)$, полученные нами для системы вода–этанол при разных температурах. Видно, что действительно происходит постепенное смещение точки пересечения соседних кривых (например, $x_\beta = 6.7$ мол. % для интервала 10–20°C, и $x_\beta = 4.45$ мол. % для интервала 30–40°C). Аналогичный характер пересечения кривых $\beta_s(x)$ наблюдается для системы вода–ацетон и тройных растворов вода–этанол–ацетон при фиксированном содержании одного из неводных компонентов. Однако, анализируя зависимости $\beta_s(x)$, не следует упускать из вида следующее, очень важное, на наш взгляд, обстоятельство. Уникальность акустических свойств жидкой воды состоит в том, что температурный коэффициент сжимаемости ($d\beta_s/dT$) отрицателен при обычных условиях. Это общеизвестный факт, но заметно реже упоминают о том, что выше некоторой температуры ($\sim 65^\circ\text{C}$) значение $d\beta_s/dT$ становится положительным (как у остальных жидкостей). Построив зависимости $d\beta_s/dT$ от температуры для воды и ряда водных растворов органических веществ, мы убедимся в том, что с увеличением концентрации неводных компонентов происходит постепенное смещение температуры смены знака $d\beta_s/dT$ (эту температуру можно назвать температурой инверсии t_{inv}) к более низким значениям.

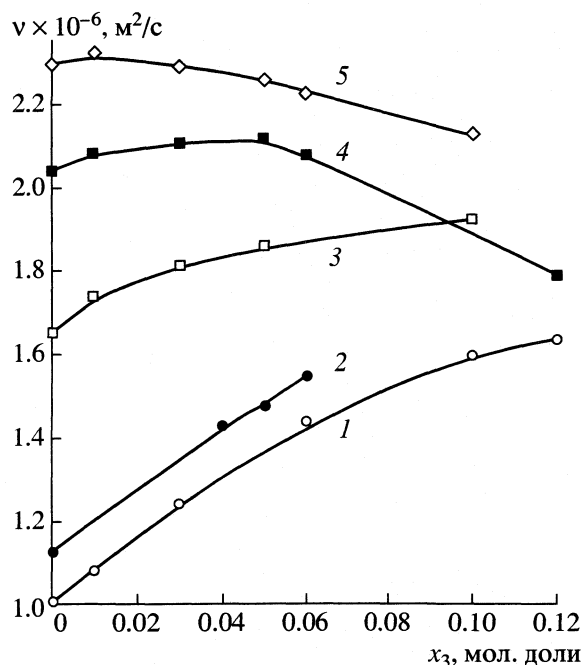


Рис. 3. Зависимости кинематической вязкости ν растворов вода–этанол–ацетон от концентрации ацетона при 20°C и фиксированной мольной доле этанола: 1 – 0, 2 – 0.01, 3 – 0.05, 4 – 0.08, 5 – 0.10.

На рис. 3, 4 приведены зависимости кинематической вязкости растворов вода–этанол–ацетон от концентрации ацетона при фиксированной мольной доле этанола. Видно, что при небольшом содержании этанола увеличение концентрации ацетона сопровождается возрастанием вязкости, характерным для бинарной системы. С увеличением мольной доли спирта рост ν при увеличении концентрации кетона становится менее выраженным, и при некоторой мольной доле этанола (~0.09) вязкость растворов остается постоянной при изменении мольной доли ацетона от 0.01 до 0.05 (20°C). При повышении температуры приблизительно постоянное значение вязкости сохраняется в более широком диапазоне концентраций ацетона (рис. 4). Заметим, что как и в случае систем с изопропанолом, концентрация x^v равна концентрации $x^{\beta\min}$ для системы вода–этанол при некоторой температуре (в данном случае при ~30°C), однако, по всей видимости, этим совпадениям не следует придавать особого значения. Примечательно уже то, что есть примерное соответствие между x^v и $x^{\beta\min}$, поскольку в бинарных системах особенности вязкости (максимум) наблюдаются обычно при существенно более высоком содержании неводного компонента, чем концентрации, соответствующие особенностям большинства других физико-химических свойств.

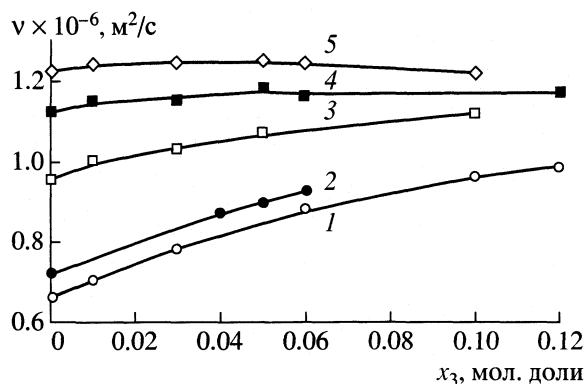


Рис. 4. Зависимости кинематической вязкости ν растворов вода–этанол–ацетон от концентрации ацетона при 40°C и фиксированной мольной доле этанола; обозначения см. рис. 3.

Одно из возможных объяснений совокупности имеющихся данных состоит в следующем. Небольшие добавки органических веществ в воду вызывают локальные изменения исходного водного каркаса (характерная для тройных растворов “аддитивность клатратообразования” обусловлена именно тем, что каждая молекула органического вещества сама себе формирует “полость”), но как таковой водный каркас при этом продолжает существовать. Заметное нарушение такого каркаса происходит при повышении температуры и увеличении концентрации неводных компонентов. Если концентрация растворенных веществ меньше некоторого предельного значения, то каждому значению x соответствует своя температура инверсии, при которой происходит смена знака $d\beta/dT$. При большем содержании неводных компонентов заметно возрастает доля включенных в каркас органических молекул (хотя, вероятно, даже при малых концентрациях отдельные молекулы неводных компонентов могут встраиваться в водный каркас), поэтому во всей области существования этих растворов температурный коэффициент сжимаемости положителен. Максимальной прочности данные структуры достигают при мольной доле неводных компонентов $x^{\beta\min}$. Достаточно прочные водородные связи спирта позволяют включить в структуры с водно-спиртовым каркасом заметное количество молекул кетона без заметного нарушения каркаса, что находит отражение в приблизительно постоянном значении вязкости тройных растворов вода–спирт–кетон при некоторой мольной доле спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дакар Г.М., Хахимов П.А., Корицова М.Л. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 200.
2. Дакар Г.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 656.

3. Дакар Г.М., Гринева О.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 862.
4. Дакар Г.М., Гринева О.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 11. С. 1945.
5. Белогольский В.А., Оводов Г.И., Саморукова Л.М., Левцов В.И., Власов Ю.Н. // Заявка на изобр. № 92000526, дата публ. 20.12.1996. Б.И. № 5.
6. Kiyohara O., Benson G. // J. Solut. Chem. 1981. V. 10. № 4. P. 281.
7. Lara J., Desnoyers J.E. // Ibid. 1981. V. 10. № 7. P. 465.
8. Jerie K., Baranowski A., Ernst S., Glinski J. // Acta Phys. Pol. A. 1986. V. 69. № 1. P. 81.
9. Голик А.З., Рындич Н.А., Нужный В.М., Галаган Ю. // Укр. хим. журн. 1962. Т. 28. № 4. С. 506.
10. Endo H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1973. V. 46. № 4. P. 1106.
11. Endo H. // Ibid. 1973. V. 46. № 6. P. 1586.
12. Jerie K., Baranowski A., Rosenfeld B. et al. // Acta Phys. Pol. A. 1984. V. 66. № 2. P. 167.
13. Jerie K., Baranowski A., Glinski J., Przybylski J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246. № 2. P. 343.
14. Grineva O.V. // Uzb. J. Phys. 2003. V. 5. № 2–3. P. 132.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.128

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЩЕННОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ–БУТАНОЛ–ВОДА

© 2004 г. А. Р. Ибрагимов*, Ф. Г. Валеева*, Л. Я. Захарова*, Л. А. Кудрявцева*,
Н. М. Азанчеев*, С. Н. Штыков**, Л. С. Штыкова**, И. В. Богомолова**

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

**Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского
E-mail: lucia@iopc.knc.ru, shtykovsn@info.sgu.ru

Проведен сравнительный анализ кинетических данных и результатов исследования полярности поверхностного слоя. Показано, что эффективность гидролиза О-этил-О-*n*-нитрофенилэтилфосфоната в обращенной мицеллярной системе додецилсульфат натрия–бутанол–вода определяется как полярностью микроокружения реагентов, так и эффектом концентрирования соединений в наногрегатах.

Принципиальное отличие микрогетерогенных мицеллярных сред от гомогенных водных, неводных и водно-органических растворов состоит в том, что определяющую роль в них играет локальный эффект, т.е. изменение свойств среды вблизи сольбилизированной частицы [1]. Кроме того, в мицеллярных системах возникают особые условия для межмолекулярного взаимодействия реагентов, сочетающие уникальные свойства водной среды и неводного растворителя.

Постоянный интерес к исследованию каталитического эффекта мицеллярных систем на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) стимулируется их прикладной и фундаментальной значимостью [2–4]. Биоподобная структура мицеллярных систем [5] может быть использована для моделирования ферментативного катализа [6], процессов мембранного переноса в клетках живых организмов [7]. Применение таких систем позволяет повысить эффективность методов разделения, концентрирования и определения веществ [1], а также препаративного и промышленного синтезов [8].

Каталитическая активность трехкомпонентных систем, содержащих обращенные мицеллы ПАВ, особенно систем, в которых неполярным компонентом является спирт, а не углеводород, исследована мало (в отличие от систем, содержащих прямые мицеллы). Имеющиеся в литературе данные, как правило, носят качественный характер и получены для систем бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ)–алкан–вода [4]. Ранее нами была изучена реакционная способность О-этил-О-*n*-нитрофенилэтилфосфоната (1) в системе додецилсульфат натрия (ДДС)–*n*-гексанол–вода (I) в широком интервале изменения параметров $W = [H_2O]/c$ и $Z = c_m/c$ [9, 10], где c и c_m – концентрации додецилсульфата натрия и масла.

Было обнаружено, что за счет благоприятного микроокружения реагентов, сольбилизованных в мицеллах, скорость реакции гидролиза значительно возрастает (максимальное ускорение реакции достигало 40 раз). Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности системы I и оценке ее связи с микрополярностью среды в зоне реакции с помощью сольватохромного зонда $E_T(30)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сольватохромный зонд $E_T(30)$ “Serva” использовали без дополнительной очистки. Исходный раствор реагента (1×10^{-3} М) готовили растворением точной навески в *n*-бутаноле. Концентрация зонда в мицеллярных системах составляла 1×10^{-4} М. О-этил-О-*n*-нитрофенилэтилфосфонат (1) синтезировали по методике [11]. Коммерческие препараты додецилсульфата натрия (“Tokyo Kasei” и “Sigma”), содержащие ~99.9 % основного вещества, использовали без дополнительной очистки. Спирт очищали согласно [12]. Для приготовления всех растворов использовали бидистиллированную воду. Мицеллярные системы готовили путем смешения всех компонентов с последующим встряхиванием до образования прозрачного раствора. Для трехкомпонентных систем параметры W и Z изменяли аналогично работе [13] ($W = 9.8$ –37, $Z = 5$ –22), в четырехкомпонентных микроэмульсиях параметр $\sigma = c_6/c$ (c_6 – концентрация бутанола) поддерживали равным 4, как в работе [14]. Исследуемые системы во всем интервале концентраций при 25°C оставались макроскопически однофазными и прозрачными в соответствии с диаграммами состава [15].

Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения $E_T(30)$ в видимой и УФ-

областях спектра измеряли на спектрофотометре HP 8452A фирмы "Hewlett-Packard". Использовали кварцевые кюветы толщиной 1 см ("Perkin-Elmer"). Используя экспериментальные значения длин волн максимумов спектров поглощения зонда, рассчитывали величину эмпирического параметра E_T , ккал/моль = $2.859 \times 10^{-3} \nu$, где ν – частота, см⁻¹. Погрешность определения максимума длины волны поглощения составляла ± 1 нм.

Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе Srescord M-400 по изменению поглощения *n*-нитрофенолят-аниона при 400 нм. Наблюдаемые константы скорости (k_{obs}) определяли, пользуясь уравнением $\ln(A_{\infty} - A) = -k_{\text{obs}}t + \text{const}$, где A и A_{∞} – оптическая плотность раствора в момент времени t и по окончании реакции. Расчет проводили методом взвешенных наименьших квадратов, при этом использовали среднеарифметические значения результатов трех измерений, различающиеся не более, чем на 5%. Спектры ЯМР ³¹P регистрировали на спектрометре Bruker MSL-400 (161.97 МГц). Химические сдвиги регистрировали относительно внешнего эталона (H₃PO₄).

Количественный анализ кинетики гидролиза субстрата проводили на основе псевдофазной модели, согласно которой реагенты могут распределяться между всеми псевдофазами, и в общем случае реакция может протекать одновременно в каждой из трех фаз. Предположения и допущения, лежащие в основе данной модели, детально обсуждены ранее [16]. Для реакций, преимущественно протекающих в поверхностном слое, использовали уравнение [17]:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_i K_s K_{\text{OH}} [\text{OH}]_t}{(K_s + Z)(K_{\text{OH}} + W)c}, \quad (1)$$

где k_i , с⁻¹ – константа скорости второго порядка, если концентрация нуклеофила выражена в виде мольного соотношения [OH]/[ПАВ]; k_i связана с традиционными константами псевдопервого порядка k'_i , (с⁻¹) и второго порядка $k_{2,i}$, (М⁻¹ с⁻¹) следующими соотношениями:

$$k_i = k'_i \frac{[\text{OH}]}{[\text{ПАВ}]}, \quad k_{2,i} = k_i V,$$

где V – мольный объем ПАВ; $[\text{OH}]_t$ – общая концентрация OH⁻, М; K_s и K_{OH} – константы распределения субстрата и нуклеофила между водной фазой и мицеллой ПАВ. Используя линейаризованную форму уравнения (1):

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}c} = \frac{K_{\text{OH}} + W}{k_i K_{\text{OH}} [\text{OH}]} + \frac{K_{\text{OH}} + W}{k_i K_s K_{\text{OH}} [\text{OH}]} Z, \quad (2)$$

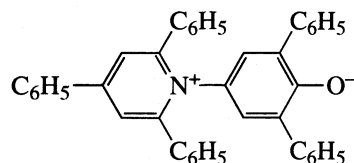
рассчитывали значения K_s , K_{OH} , k_i , $k_{2,i}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования решали две задачи, первая из которых – оценка места локализации реагентов в обращенной мицелле, т.е. зоны протекания реакции гидролиза **1**. Для этого сравнивали микрополярность в микроокружении компонентов реакции гидролиза и зонда $E_T(30)$ и значения pK_a диссоциации *n*-нитрофенола в различных средах. Вторая задача состояла в исследовании реакционной способности фосфоната **1** и оценке факторов (микрополярность или концентрирование реагентов в мицелле), определяющих каталитический эффект обращенных мицелл системы **1**. Для этого были сопоставлены константы скорости гидролиза субстрата **1** и изменение параметра E_T молекулярного спектрального зонда $E_T(30)$.

Микрополярность поверхностного слоя мицелл

Как было отмечено выше, микрополярность поверхностного слоя обращенных мицелл **1** исследовали с помощью сольватохромного зонда $E_T(30)$, формула которого имеет вид



Выбор указанного зонда обусловлен двумя причинами. Во-первых, он наиболее чувствителен к изменению полярности среды по сравнению с другими спектроскопическими зондами [18]. Во-вторых, его молекула содержит диссоциированную гидроксигруппу, связанную с бензольным кольцом, и аналогичный фрагмент присутствует в молекуле *n*-нитрофенола, являющегося продуктом гидролиза **1**. Вероятно, именно взаимодействие кислорода гидроксигруппы со средой определяет изменение в электронных спектрах как *n*-нитрофенола, так и зонда $E_T(30)$, поэтому изменение параметра $E_T(30)$ при варьировании W и Z было нами использовано для интерпретации кинетики реакции.

Зависимости параметра E_T от c , [H₂O] и величины W показаны на рис. 1 и 2. Видно, что с ростом c и [H₂O] величина E_T линейно увеличивается, т.е. полярность микроокружения зонда в обоих случаях растет. Поскольку растворимость зонда в воде очень мала (7.2×10^{-6} М) [19], его гидрофобные молекулы могут локализоваться либо в зоне поверхности раздела мицеллы, либо в бутанольной среде. Сравнение значений параметра $E_T(30)$ в *n*-бутаноле (50.2), воде (63.1) [18] и изучаемых нами обращенных мицеллах (52.7–53.4) свидетельствует о том, что зонд, по всей видимости, локализован в зоне межфазной поверхности раздела мицеллы.

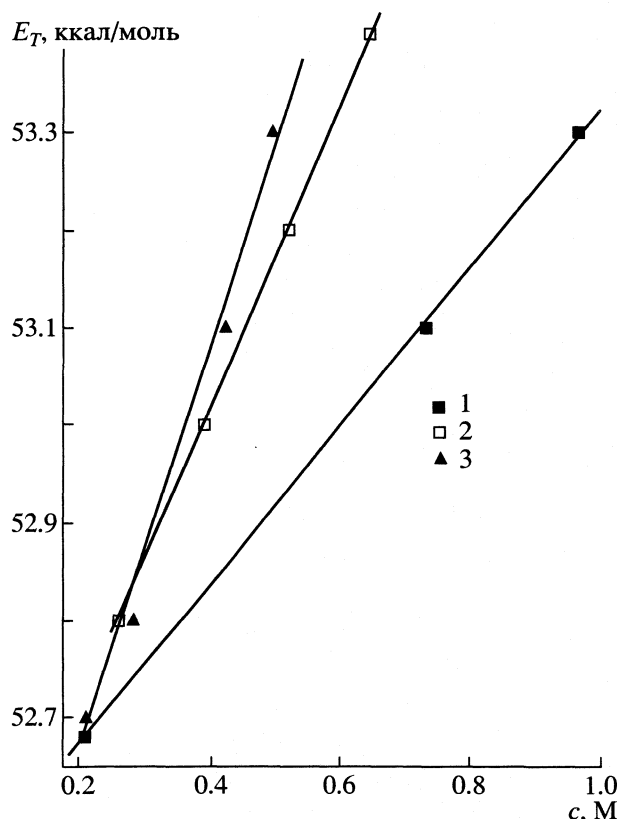


Рис. 1. Зависимость параметра E_T от концентрации ПАВ в системе додецилсульфат натрия–*n*-бутанол–вода (I) при различных значениях W : 1 – 9.8, 2 – 16.0, 3 – 28.0.

Увеличение полярности с ростом концентрации ПАВ и воды может быть связано либо с небольшим смещением зонда к центру водного ядра мицеллы, либо с увеличением концентрации воды в области его локализации. Как следует из рис. 1, влияние концентрации додецилсульфата натрия тем сильнее, чем больше величина W . Напротив, влияние концентрации воды на величину E_T выражено слабее при большем значении W (рис. 2).

Как видно из рис. 3, константа скорости гидролиза 1 в обращенных мицеллах при одних и тех же условиях (0.01 М NaOH) имеет промежуточное значение между константами в *n*-бутаноле (0.0046 с⁻¹) и воде (0.0016 с⁻¹), т.е. фосфонат 1 также локализуется в зоне поверхности раздела обратной мицеллы.

Из сравнения кислотных свойств *n*-нитрофенола, являющегося продуктом гидролиза 1, в различных средах, следует, что и это вещество локализуется в межфазном слое обратной мицеллы. В работе [20] на примере обращенной мицеллярной системы АОТ – декан – вода отмечено, что при локализации *n*-нитрофенола в водной микрофазе эффективное значение константы кислотной диссоциации было бы равно $pK_{a,эф} = 7.14$, а в меж-

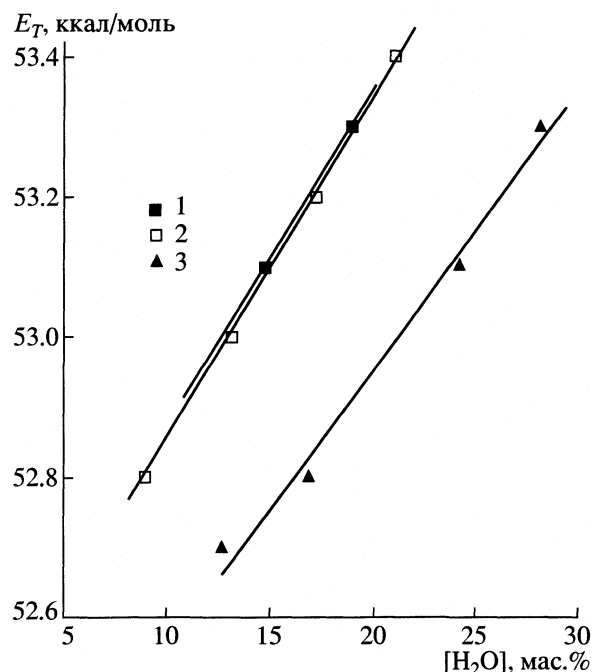


Рис. 2. Зависимость параметра E_T от содержания воды в системе I при различных значениях W ; 1–3 – см. рис. 1.

фазном слое $pK_{a,эф} = 11.5$. Данные других авторов [21] свидетельствуют, что константа диссоциации *n*-нитрофенола может в значительной степени изменяться при варьировании всех параметров, характеризующих состав мицеллярной системы (W , Z , $[NaOH]$).

На рис. 4 представлены спектры поглощения *n*-нитрофенола, полученные в обращенных мицеллах I, при различной концентрации щелочи. Эффективное значение pK_a рассчитано с использованием известного уравнения:

$$pH = pK_{a,эф} - \lg([HInd]/[Ind^-]), \quad (3)$$

где $[Ind^-]$ – концентрация основной (ионизированной) формы соединения, а $[HInd]$ – концентрация кислотной формы, рассчитанные из спектров поглощения *n*-нитрофенола в буферных растворах при различных pH.

Анализ полученных значений $pK_{a,эф}$ *n*-нитрофенола при различных параметрах системы показывает, что в обращенной мицеллярной системе I его кислотные свойства ослабевают, в частности, величина $pK_{a,эф}$ при переходе от водного раствора к мицеллярному увеличивается до 11.55 (для значения $W = 15$). Согласно [21], эти данные отвечают локализации *n*-нитрофенола в поверхностном слое и связаны с уменьшением полярности среды в микроокружении солубилизованного *n*-нитрофенола.

Таким образом, исходное соединение и продукты реакции гидролиза, а также зонд $E_T(30)$ ло-

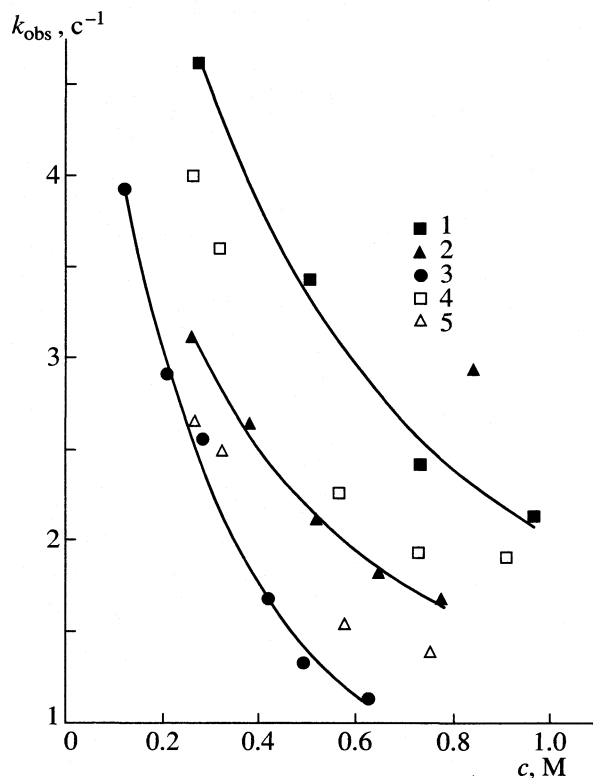


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза **1** от концентрации ПАВ в системах **1** (1–3) и **1** + декан (4, 5) при различных значениях W (0.01 M NaOH, 25°C): 1, 4 – 9.8; 2, 5 – 16.0; 3 – 28.0; 4, 5 – $\sigma = 4$.

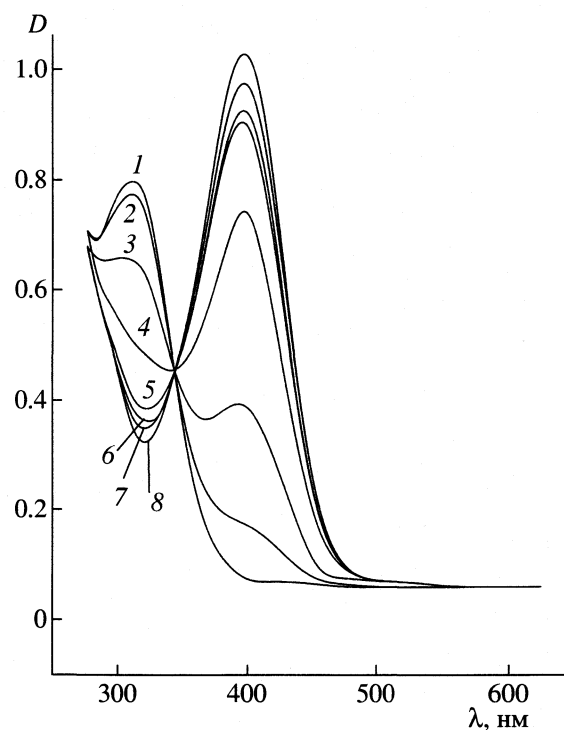
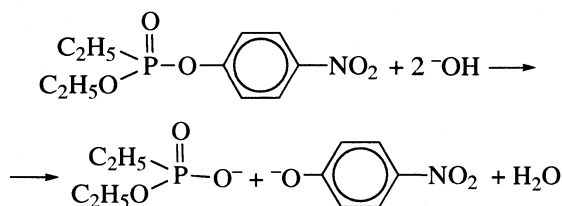


Рис. 4. Спектры поглощения *n*-нитрофенола в системе **1** при различных концентрациях щелочи: 1 – 0, 2 – 0.0058, 3 – 0.0063, 4 – 0.0066, 5 – 0.0068, 6 – 0.0071, 7 – 0.0074, 8 – 0.0079 M NaOH; $c = 0.30$ M, $W = 15$, 25°C.

кализованы в одной и той же области, а именно в зоне поверхности раздела обращенной мицеллы. Это означает, что изменения, наблюдаемые при варьировании W и Z , будут обусловлены изменением свойств указанного межфазного слоя.

Каталитические свойства мицелл

На рис. 3 приведены зависимости наблюдаемой константы скорости щелочного гидролиза **1**



от концентрации ПАВ для различных значений W . Кинетика гидролиза субстрата в водных растворах в отсутствие ПАВ описана в работе [22]. Сравнение ЯМР ^{31}P -спектров продуктов реакции в водных растворах и системах додецилсульфат натрия – алканол – вода свидетельствует о том, что химический сдвиг ^{31}P фосфорсодержащего продукта (О-этилэтилфосфоновой кислоты) не изменяется ($\delta = 14.8$ м.д.) при переходе от водных рас-

творов к мицеллярным и при замене *n*-бутанола на *n*-гексанол, т.е. гидролиз субстрата является преобладающим направлением реакции.

Из рис. 3 следует, что практически для всех составов исследованных обращенных мицелл на основе *n*-бутанола и додецилсульфата натрия наблюдается катализ гидролиза субстрата по сравнению с водой. Максимальное ускорение реакции гидролиза $(k_{\text{obs}}/k_w)_{\text{max}}$ равнялось трем. Сравнение каталитической активности систем на основе *n*-гексанола $(k_{\text{obs}}/k_w)_{\text{max}} \approx 40$ [9] и *n*-бутанола $(k_{\text{obs}}/k_w)_{\text{max}} \approx 3$ свидетельствует о том, что использование в обращенных мицеллах более полярного спирта значительно снижает эффективность катализа. Сопоставление этих результатов с данными по изменению E_T (рис. 1, 2) позволяет предположить, что повышение полярности микроокружения реагентов при замене *n*-гексанола на *n*-бутанол приводит к уменьшению реакционной способности.

С увеличением концентрации додецилсульфата натрия, воды и величины W наблюдаемая константа скорости гидролиза субстрата в обращенных мицеллах уменьшается. Видно (рис. 3), что та же тенденция наблюдается и при переходе от тройных обращенных мицелл к четырехкомпонентным, причем уменьшение k_{obs} в четырехком-

понентной системе происходит более резко. Эти изменения согласуются с концепцией Ингольда–Хьюза [23] об уменьшении реакционной способности соединений в ион-молекулярных реакциях при увеличении полярности среды. Таким образом, при трактовке каталитического эффекта в обращенной мицеллярной системе и его изменения при варьировании W одним из основных факторов следует признать изменение полярности среды в зоне реакции, влияющее на межмолекулярные взаимодействия в системе.

Другим существенным фактором мицеллярного катализа является концентрирование компонентов реакции в мицеллярной микрофазе. При увеличении W и концентрации ПАВ происходит увеличение размера обращенных мицелл, и может проявляться эффект разбавления реагентов.

При сравнении вклада каждого из возможных факторов влияние полярности среды оценивали из характера изменения параметра $E_T(30)$ (рис. 1 и 2). Дополнительную информацию дает анализ кинетических данных (таблица) в рамках псевдофазного подхода с использованием уравнения (1). При анализе данных в рамках псевдофазного подхода (уравнение 1)), исходили из предположения, что реакция гидрофобного субстрата и гидрофильного нуклеофила (каким является гидроксид-ион), протекает в поверхностном слое. Из рис. 5 видно, что зависимости обратных величин k_{obs} от параметра Z практически линейны (коэффициенты корреляции больше 0.9). Таким образом, уравнение (1) выполняется, и исходная гипотеза верна. Установлено, что значения констант связывания компонентов реакции мало изменяются при варьировании параметра W . Это еще раз подтверждает, что реакция гидролиза протекает в поверхностном слое и согласуется с данными по протолитическим свойствам n -нитрофенола (рис. 4).

Можно констатировать, что перенос реакции из водного раствора в менее полярный поверхностный слой, образованный додецилсульфатом натрия и n -бутанолом, уменьшает константу скорости второго порядка $k_{2,i}$ (таблица). Ранее было показано, что для обратных мицелл на основе n -гексанола реакционная способность фосфоната в межфазном слое, характеризуемая константой $k_{2,i}$ повышается в 20 раз по сравнению с водой [9]. Как уже упоминалось, такое различие между эффектом обратных мицелл на основе n -бутанола и n -гексанола может быть обусловлено меньшим различием между полярностью водного раствора и поверхностного слоя системы I вследствие большего содержания в нем воды.

Достаточно большая величина константы связывания субстрата позволяла ожидать значительного каталитического эффекта, который, однако, не достигается из-за плохого связывания гидроксид-ионов (таблица) вследствие их электростатического

Количественный анализ кинетических данных (рис. 3) для систем додецилсульфат натрия–бутанол–вода (I) и I + декан (II) по уравнению (1)

Система	K_S	K_{OH}	k_i, c^{-1}	$k_{2,i}, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$k_{2,i}/k_{2,w}$
I	155	0.94	0.23	0.09	0.6
II	30	70	0.46	0.173	1.1

отталкивания от анионных головных групп ПАВ. Учитывая неблагоприятное влияние полярного мицеллярного микроокружения ($k_{2,i}/k_{2,w} < 1$), следует признать, что небольшой по величине каталитический эффект может быть обусловлен и локальным возрастанием концентраций реагентов в поверхностном слое. Вероятно, в отличие от системы додецилсульфат натрия – n -гексанол – вода, в мицеллах на основе n -бутанола фактор концентрирования может играть и доминирующую роль. Подтверждением этого может служить снижение каталитического эффекта при переходе от трех- к четырехкомпонентной системе, несмотря на то,

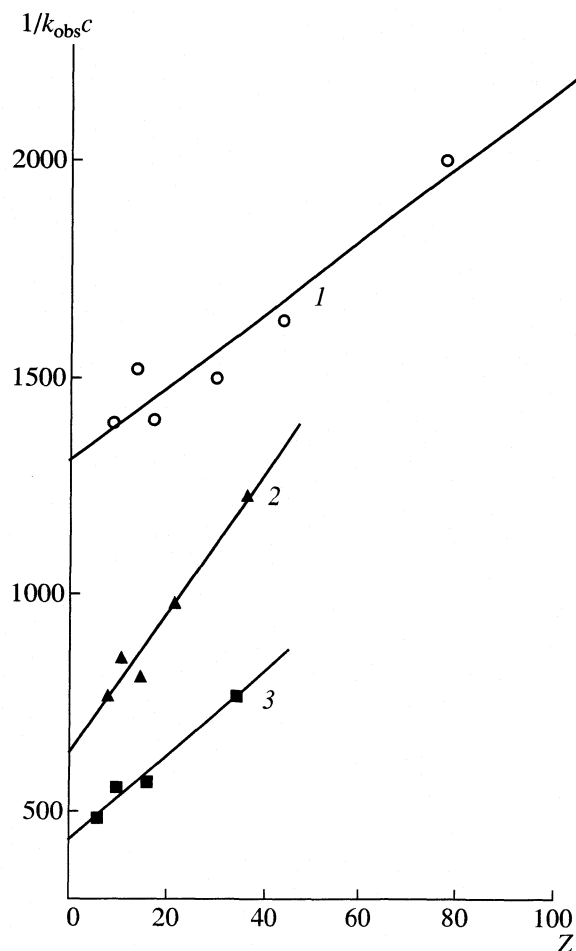


Рис. 5. Кинетические данные для системы I (расчет по уравнению (2); 1–3 – см. рис. 1).

что величина $k_{2,i}$ возрастает. Вероятно, результирующий эффект в этом случае обусловлен уменьшением константы связывания субстрата.

Таким образом, сравнительный анализ кинетических данных и результатов изучения полярности поверхностного слоя показал, что уменьшение эффективности гидролиза фосфоната **1** в обращенной мицеллярной системе додецилсульфат натрия–спирт–вода при варьировании состава может быть связано как с увеличением полярности микроокружения реагентов, так и с эффектом разбавления реагентов. При замене *n*-гексанола более полярным *n*-бутанолом наблюдаемая константа скорости реакции k_{obs} уменьшается. В обращенных мицеллах на основе *n*-бутанола в отличие от системы с гексанолом, наблюдается также уменьшение константы скорости второго порядка $k_{2,i}$ по сравнению с $k_{2,w}$ в воде (таблица).

Как видно, при изменении локальной полярности эффективная константа скорости k_{obs} и константа скорости второго порядка $k_{2,i}$, характеризующая истинную реакционную способность соединений в поверхностном слое, изменяются не симбатно. Возможно, причина этого – высокая обводненность межфазного слоя и незначительное изменение полярности микроокружения реагентов при переносе реакции гидролиза из воды в поверхностный межфазный слой мицелл на основе *n*-бутанола. С другой стороны, с равным основанием можно предположить, что понижение k_{obs} с ростом концентрации ПАВ и воды в системе обусловлено не повышением полярности микроокружения, а эффектом разбавления реагентов в связи с возрастанием удельной доли дисперсной фазы.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32649).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.
2. Fendler J.H. // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 877.
3. Schwuger M.J., Stickdorn K., Schomacker R. // Ibid. 1995. V. 95. P. 849.
4. Structure and Reactivity in Reverse Micelles /Ed. by M.P. Pileni. Amsterdam: Elsevier, 1989.
5. Menger F.M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. B. 30. S. 1086.
6. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Выс. школа, 1977.
7. Fendler J.H. // J. Membrane Sci. 1987. V. 30. P. 323.
8. Gonzaga F., Perez E., Rico-Lattes I., Lattes A. // New J. Chem. 2001. V. 25. P. 151.
9. Zakharova L.Y., Shagidullina R.A., Valeeva F.G., Kudryavtseva L.A. // Mendeleev Commun. 1999. V. 9. № 5. P. 201.
10. Захарова Л.Я., Валеева Ф.Г., Шагидуллина Р.А., Кудрявцева Л.А. // Изв РАН. Сер. хим. 2000. № 10. С. 1712.
11. Toy D.F., Rattenbury K.H. // US Patent No 2922810. 1960.
12. Лабораторная техника органической химии /Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. 751 с.
13. Valiente M., Rodenas E. J. // Phys. Chem. 1991. V. 95. № 8. P. 3368.
14. Bisal S., Bhattacharya P.K., Moulik S.P. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 1. P. 350.
15. Roux-Desgranges G., Roux A.H., Grolier J-P.E., Viallard A. // J. Solut. Chem. 1982. V. 11. P. 357.
16. Stilbs P. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 87. P. 385.
17. Garsia-Rio L., Leis J.R., Pena M.E., Iglesias E. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 13. P. 3437.
18. Reichardt Ch. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim: VCH, 1988.
19. Tada E.B., Novaki L.P., El Seoud O.A. // Langmuir. 2001. V. 17. № 3. P. 652.
20. Menger F.M., Saito G. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 4376.
21. Hung H.C., Chang G.G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1999. P. 2177.
22. Лошадкин Н.А. // Токсичные эфиры кислот фосфора. М.: Мир, 1964. 460 с.
23. Ингольд К. // Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1055 с.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 546.654–3:541.18+547+532.783+532.14

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЕЙ ЦИРКОНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2004 г. Ю. И. Сухарев*, В. В. Авдин*, В. А. Потемкин**, А. А. Лымарь*

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

**Челябинский государственный университет

E-mail: sucharev@water.susu.ac.ru, wik22@inbox.ru

Показано, что в полимерных матрицах оксигидратных гелей развиваются процессы, приводящие к направленному структурообразованию с формированием спиралевидных агломератов. На основе предложенных схем неравновесных реакций структурообразования проведено комбинированное моделирование, включающее формально-кинетическое рассмотрение, разработку генетического алгоритма формирования полимерной цепи с учетом эффекта растворителя, а также серию квантово-химических расчетов. Выявлены основные структурные единицы полимерных цепей гелей оксигидратов циркония и редкоземельных элементов. Обсуждены причины периодического изменения структуры и свойств этих систем.

Гидроксидные гели переходных элементов широко известны как неорганические полимерные сорбенты. Свежеполученные гели обладают хорошими сорбционными свойствами [1, 2], однако, считается, что данные системы не воспроизводимы вследствие неравновесности начального периода структурообразования. Поэтому для синтеза сорбентов на основе оксигидратных гелей с воспроизводимыми характеристиками используют методы приведения их к равновесному состоянию (старению) путем автоклавной, механической обработки, электролиза, термообработки и т.п. Подобный подход частично решает проблему воспроизводимости, но приводит к существенному снижению сорбционных характеристик и селективности сорбентов. Кроме того, остаются неисследованными стадии формирования, структурообразования оксигидратов, протекающие при получении гелевой системы.

Для исследования стадий структурообразования геля предложен ряд методик синтеза [1, 3–6], позволяющих увеличить время начальной стадии формирования геля, т.е. задержать неравновесные процессы, протекающие в этот период. Такие приемы как аппликационный синтез, медленное осаждение с последующим длительным изотермическим высушиванием при варьировании pH синтеза, времени и скорости смешения реагентов позволяют замедлить стадии структурообразования на несколько месяцев, а иногда и лет, что дает возможность детального изучения подобных систем. Воздушно-сухие оксигидраты, хранящиеся на воздухе в течение нескольких лет, незначительно изменяют сорбционные и термолитические характеристики. На рис. 1 представлены кри-

вые дифференциального термического анализа (ДТА) исходных образцов оксигидрата лантана и аддуктов, выдержанных в течение полугода на воздухе, в дистиллированной воде и в растворе собственной соли (0.04 моль/л).

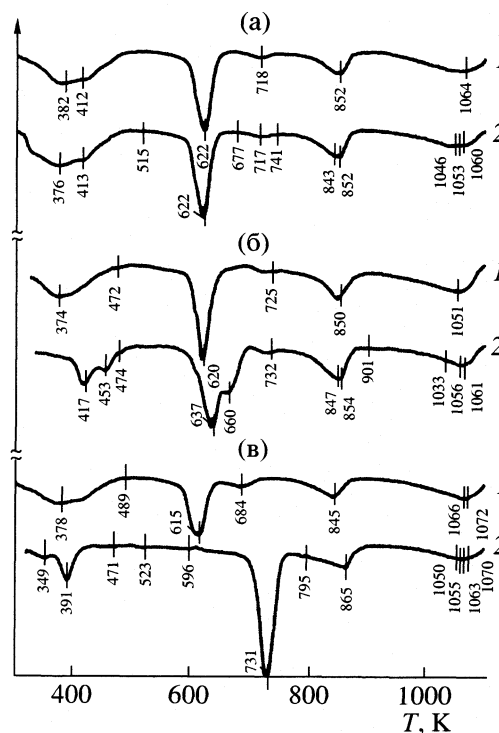


Рис. 1. Кривые ДТА гелей оксигидратов лантана, выдержанных в течение полугода: а – на воздухе, б – под водой, в – в сорбате (0.04 моль/л); 1 – исходные образцы, 2 – после выдержки.

Исследование сорбционных характеристик показывает, что разброс значений, обычно наблюдающийся в свежеполученных гелях, не случаен, а подчиняется строгим закономерностям. Так, изотерма сорбции ионов Y^{3+} на геле оксигидрата циркония воспроизводится в десятках экспериментов и имеет вид, представленный на рис. 2. Периодический характер сорбции подтверждается и рядом других экспериментальных результатов [7], в которых определены количественные эмпирические закономерности процессов [8].

Кинетические изотермы сорбции также имеют периодический характер. На рис. 3 показаны динамические и статические изотермы, имеющие хорошо воспроизводимый вид во многих экспериментах и на различных гелях. Для одного и того же геля воспроизводимость формы кривой очень высока: коэффициент корреляции между парами параллельных экспериментов не ниже 0.904.

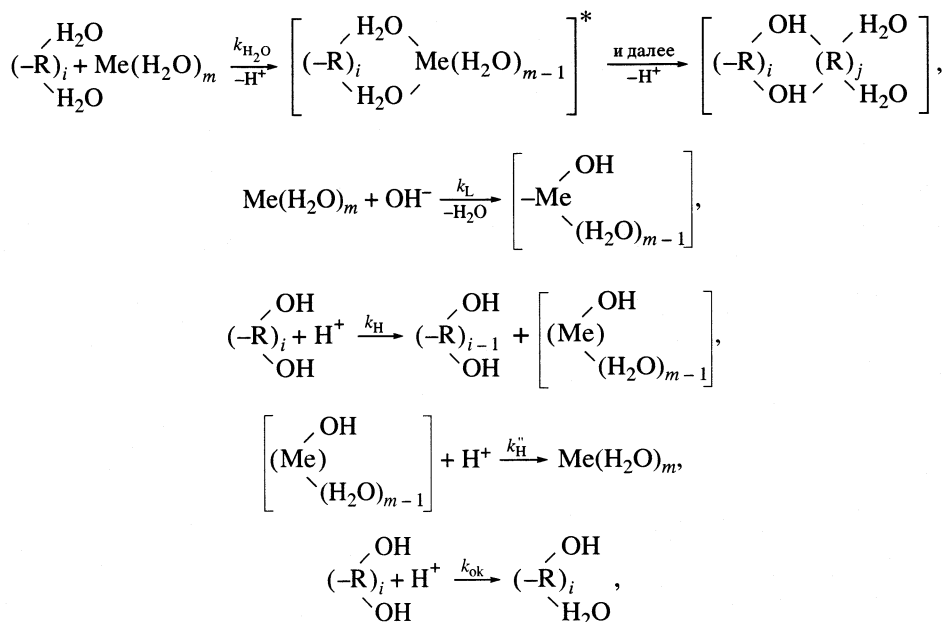
Статическая изотерма, показанная на рис. 3б, является усреднением результатов трех независимых экспериментов. Нижняя кривая на данном рисунке представляет собой зависимость содержания воды в геле (вычисленного по данным термогравиметрии) от времени взаимодействия геля с сорбатом. И если амплитуда колебаний сорбции катионов лантана с течением времени уменьшается, то амплитуда колебаний содержания воды в геле является неубывающей.

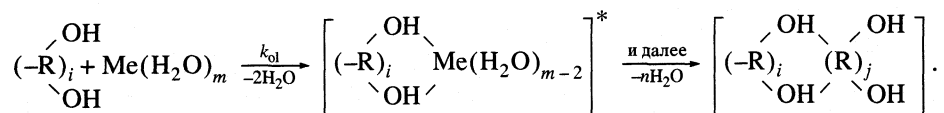
Другое проявление периодического характера структурообразования гелей – периодическое возникновение и исчезновение окраски при помещении некоторых образцов в водную среду [9, 10]. При этом так же, как и для сорбционных свойств,

прослеживается строгая взаимосвязь оптических и структурно-морфологических характеристик оксигидратных гелей [11].

Причиной подобных периодических изменений с течением времени может быть конкуренция процессов полимеризации и деструкции фрагментов геля. Такая же динамическая картина конкуренции процессов, вероятно, характерна и для многих других систем, однако, в гелях вследствие их высокой вязкости данные процессы протекают достаточно медленно на измеримом временном интервале. В воздушно-сухом состоянии процессы в системе “замораживаются”: перестройка структуры возможна лишь за счет обмена молекулами воды, количество которой в большинстве случаев составляет 8–15 моль на моль оксида. При помещении в дистиллированную воду обменные процессы ускоряются, но тоже незначительно, так как концентрация ионов металла находится на низком уровне, определяемом произведением растворимости. В растворах собственных солей (нитратных и хлоридных) концентрация моно- и полигидроксиокомплексных ионов металла увеличивается, и реакции полимеризации – деструкции протекают значительно быстрее.

С учетом полимерного строения оксигидратных гелей могут быть предложены схемы неравновесных реакций, которые осуществляются через жидкую фазу путем деструкции фрагментов геля, перехода их в раствор, последующей диффузии к активным центрам полимеризации, вторичной направленной сополимеризации с матрицей геля, а также процессов гидратации–дегидратации [12]:





Кинетические уравнения, описывающие данные процессы имеют вид:

$$G_{\text{Me}} = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} A_0(s) \frac{\exp[-(l-s)^2/4D_{\text{Me}}t]}{(D_{\text{Me}}t)^{1/2}} \cos \gamma t ds + \int_{-\infty}^{+\infty} B_0 \frac{\exp[-(l-s)^2/4D_{\text{H}}t]}{(D_{\text{H}}t)^{1/2}} \sin \gamma t ds \right\} \exp[-(a_{11} + a_{22})t/2],$$

$$H^+ = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(s) \frac{\exp[-(l-s)^2/4D_{\text{Me}}t]}{(D_{\text{Me}}t)^{1/2}} \cos \gamma t ds + \int_{-\infty}^{+\infty} D_0 \frac{\exp[-(l-s)^2/4D_{\text{H}}t]}{(D_{\text{H}}t)^{1/2}} \sin \gamma t ds \right\} \exp[-(a_{11} + a_{22})t/2],$$

где G_{Me} и H^+ – текущие концентрации ионов гидратированных матрицеобразующих единиц и ионов оксония в маточном растворе соответственно, l – пространственная координата, t – время, $\gamma^2 = +k_{\text{H}}''(k_{\text{H}} + k_{\text{H}}'' + k_{\text{ок}})$, $A_0(s)$, $B_0(s)$, $C_0(s)$, $D_0(s)$ связаны соотношениями:

$$A_0 = \frac{a_{12}}{\lambda_1 - a_{11}} C_0, \quad B_0 = \frac{a_{12}}{\lambda_2 - a_{11}} D_0,$$

$$A_0 = \left(G_{\text{Me}} \frac{\lambda_2 - a_{11}}{a_{12}} - H^+ \right) / \text{Det},$$

$$B_0 = \left(H^+ - \frac{\lambda_1 - a_{11}}{a_{12}} G_{\text{Me}} \right) / \text{Det},$$

$$\text{Det} = \frac{\lambda_2 - a_{11}}{a_{12}} \frac{\lambda_1 - a_{11}}{a_{12}} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{a_{12}},$$

$$\lambda_1 = (a_{11} + a_{22})/2 + i\gamma, \quad \lambda_2 = (a_{11} + a_{22})/2 - i\gamma,$$

$$\gamma = [-4a_{12}a_{21} - (a_{11} - a_{22})^2]^{1/2}/2,$$

$$a_{11} = -k_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{L}} - k_{\text{ол}}, \quad a_{12} = k_{\text{H}}'',$$

$$a_{21} = -(k_{\text{H}} + k_{\text{H}}'' + k_{\text{ок}}), \quad a_{22} = k_{\text{H}_2\text{O}} - k_{\text{L}}.$$

Решение кинетических уравнений относительно концентраций мономерных единиц и ионов гидроксония имеет вид периодических функций колебаний концентрации с затуханием [13–15]. Таким образом, экспериментально полученные периодические изменения во времени объясняются характером процессов, протекающих в геле.

Так как подход мономерных звеньев к центрам полимеризации имеет диффузионный характер, то производные концентрации по времени могут

быть заменены на производные по координате в соответствии со вторым законом Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right).$$

Решение уравнений при подобной замене имеет вид периодических функций колебаний концентрации по координатам, что предполагает наличие некоторой периодической упорядоченности в структуре гелей. Действительно, микроскопические исследования показывают, что частицы геля имеют структуру с упорядоченностью в виде спирали Архимеда (рис. 4).

Механизм формирования спиралевидных образований в оксигидратных гелях может быть объяснен следующим образом. Фрагменты, формирующие полимерную цепь, имеют вид анизотропных палочкообразных частиц с ионным характером концевых групп и наличием потенциальных центров образования водородных связей в боковой части. Взаимодействие таких фрагментов осуществляется преимущественно по принципу “голова к хвосту” при участии молекулы воды по схеме:

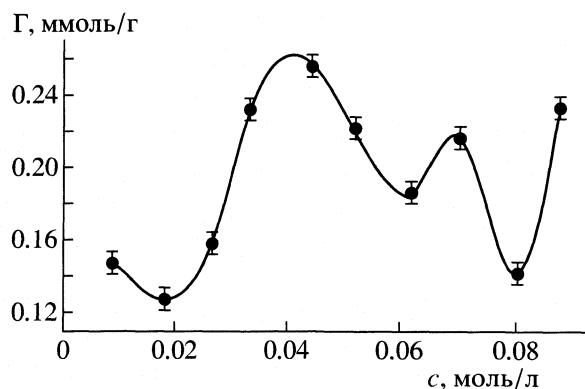
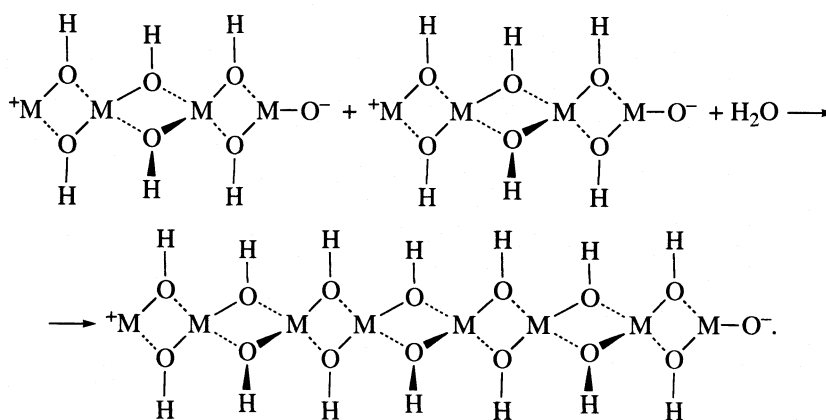


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов Y^{3+} на геле оксигидрата циркония.



Образованию спиралевидных структур может способствовать наличие водородных связей между фрагментами, подобно тому, как это осуществляется в полипептидах и ДНК. При этом важную структурирующую роль выполняют молекулы воды как мостики между витками спирали [16]. Молекулярно-динамическое моделирование полимеризации фрагментов геля по принципу “голова к хвосту” показало [14], что действительно возможно образование спирали (рис. 5а), если соотношение энергии водородных связей и кулоновского взаимодействия находится в диапазоне от 1 : 4 до 1 : 28 [17]. Согласно нашим расчетам, именно такие соотношения характерны для фрагментов гелей большинства редкоземельных элементов. Образование водородных связей обуславливает некоторый поворот соседних частиц, что приводит к формированию витка спирали. Образующиеся микроспираль взаимодействуют между собой и выстраиваются также спиралеобразно, образуя надструктуру, представленную на рис. 5а. Данная

спираль в качестве структурных элементов включает более мелкие спирали, которые, в свою очередь, состоят из еще более мелких, т.е. каждый малый участок макроспираль является ее уменьшенной копией (с точностью до погрешности моделирования). Подобные явления известны для квазикристаллических фаз. В случае более слабых кулоновских взаимодействий образуется неупорядоченный клубок (рис. 5б). При более сильных кулоновских взаимодействиях образуются линейные цепочки полимера.

Следует отметить, что координированные молекулы воды присутствуют даже в первичных образованиях и во всех последующих надструктурах. Важным следствием этого обстоятельства является то, что при деструкции геля (например, при нагреве) разрушение должно развиваться в обратном порядке: вначале разрушаются наиболее крупные образования, далее – составляющие

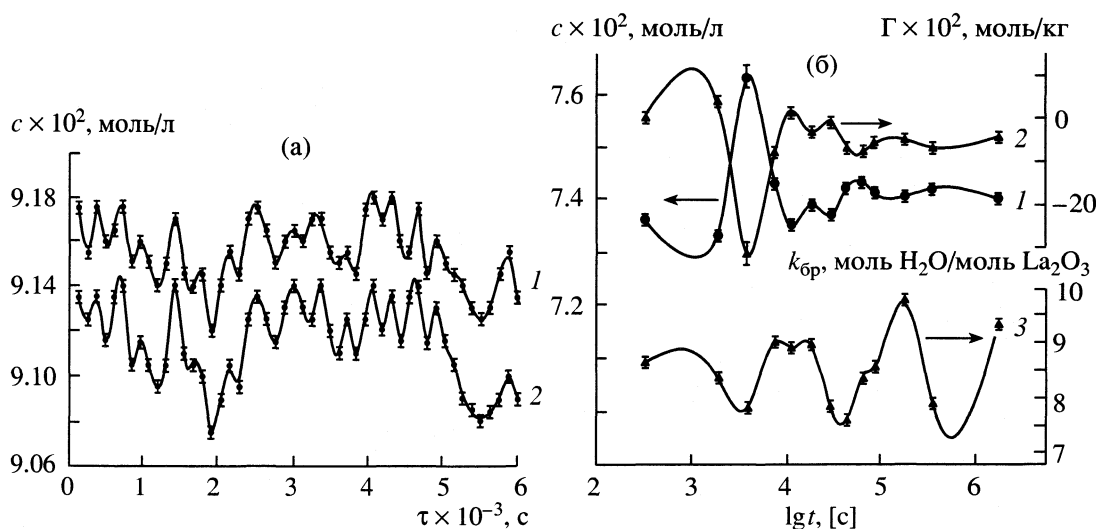


Рис. 3. Динамические (а) и статические (б) изотермы сорбции ионов La^{3+} на геле оксигидрата лантана.



Рис. 4. Спиралевидные образования, обнаруженные в оксигидратных гелях (увеличение $\times 200$).

их агрегаты, затем – структурные элементы последних и т.д. Такой дискретный характер деструкции обуславливает наличие нескольких пиков в областях дегидратационных максимумов на кривых ДТА (рис. 1).

Для более детального исследования процесса структурообразования в рамках генетического алгоритма Меч [18] проведено моделирование малых агломератов мономерных частиц оксигидратов редкоземельных элементов и их конгломератов с молекулами воды. Оценка энтальпий образования в дальнейшем производилась в рамках полуэмпирического квантово-химического приближения ZINDO/1. Моделирование показало возможность наличия в гелевой фазе нескольких близких по энергии структур. Уже для димеров оксигидрата циркония $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_2$ таких структур обнаружено семь. Структурное разнообразие и различие в энтальпиях образования частиц возрастает с увеличением степени полимеризации. На рис. 6 показаны энтальпии образования для рассчитанных нами низкомолекулярных частиц оксигидратов циркония $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$ и иттрия $[\text{YO}(\text{OH})]_n$.

Расчет более крупных агломератов (до степени полимеризации $n = 20$) показал возможность формирования линейных и спиралевидных структур, из которых при дальнейшей полимеризации возникают образования, представленные на рис. 5 и зафиксированные экспериментально. Исходя из результатов моделирования можно предположить, что основой структуры оксигидратных гелей являются додекамеры, представленные на рис. 7, и другие фрагменты, аналогичные им по строению и близкие по степени полимеризации. Из таких фрагментов состоят более крупные агломераты, рассчитанные нами.

Наличие нескольких близких по энтальпии образования альтернативных структурных элементов оксигидратных гелей и неравновесный характер данных систем определяют чувствительность оксигидратов к различным возмущениям, что объясняет классические представления о принципиальной невоспроизводимости структуры и свойств коллоидных систем. Однако вполне определенный (описанный выше) механизм процессов структурообразования уменьшает количество возможных состояний. По-видимому, именно это обстоятельство дает возможность управления структурообразованием гелевых оксигидратных систем [1, 3–6].

Таким образом, показано, что в оксигидратных гелях протекают процессы направленного структурообразования с формированием спиралевидных полимерных частиц. Выявлены основные структурные элементы и причины, обуславливающие периодический характер структурообразования. Предложен механизм формирования макро-

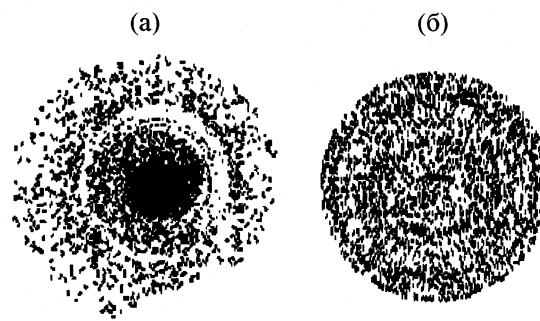


Рис. 5. Формирование спиралевидных и сфероидальных образований в оксигидратных гелях по результатам молекулярно-динамического моделирования [14].

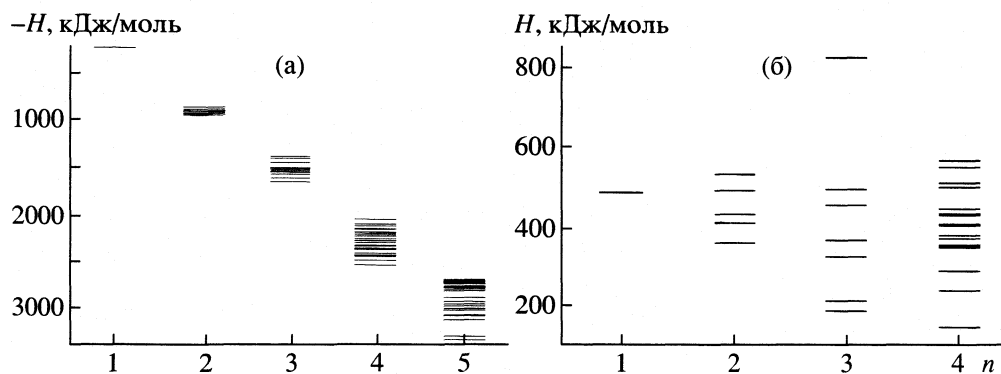


Рис. 6. Энтальпии образования полимерных частиц оксигидрата циркония (а) и иттрия (б).

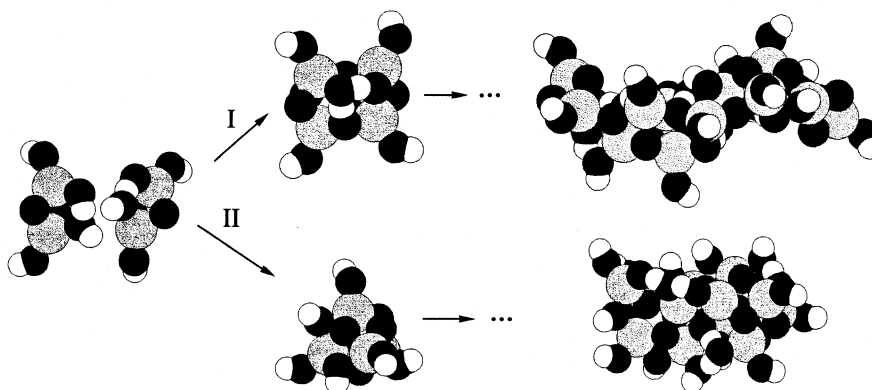


Рис. 7. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей.

структур и формально-кинетическое описание динамики периодического изменения свойств оксигидратных гелей переходных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Челябинской области (коды проектов № 01-03-96407, 01-03-96421).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат, 1987. 120 с.
2. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 217 с.
3. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44. № 7. С. 1071.
4. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. // Там же. 2001. Т. 46. № 6. С. 893.
5. Сухарев Ю.И., Ленн Я.Н. // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 12. С. 1562.
6. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. // Коллоидный журнал. 1999. Т. 61. № 2. С. 247.
7. Авдин В.В., Сухарев Ю.И. // Изв. Челябинск. науч. центра УрО РАН. 2000. № 4(9). С. 86.
8. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Потёмкин В.А. // Деп. в ВИНТИ. 15.04.98. № 1152.
9. Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А., Авдин В.В. // Изв. Челябинск. науч. центра УрО РАН. 2000. № 2(7). С. 55.
10. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Крупнова Т.Г., Кузнецова В.А. // Там же. 2000. № 2(7). С. 67.
11. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Гришинова Н.А. // Там же. 2001. № 2(11). С. 79.
12. Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А., Курмаев Э.З. и др. // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 6. С. 855.
13. Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А. и др. // Математическое моделирование. 1999. Т. 11. № 12. С. 1720.
14. Sukharev Yu.I., Potemkin V.A., Markov B.A. // Colloid and Surfaces. A. 2001. V. 194. P. 75.
15. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Antonenko I.V. // Chem. Phys. Letters. 2002. V. 356: 1–2. P. 55.
16. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. // Перспективные химические технологии и материалы: Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф. Пермь: Изд-во ПермГТУ, 1997. С. 153.
17. Levine D., Steinhardt P.J. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. № 2. P. 596.
18. Гришина М.А., Барташевич Е.В., Потёмкин В.А., Белик А.В. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 6. С. 1128.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.6:541.8

ЭФФЕКТИВНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МЕЖДУ НАНООБЪЕКТАМИ

© 2004 г. В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, С. Д. Муравьев, В. В. Дронников

Тверской государственный университет

Рассмотрена проблема возможности и целесообразности получения и применения эффективных модельных потенциалов, описывающих взаимодействие двух нанообъектов, включая супрамолекулы. Потенциал взаимодействия между двумя сферическими однородными нанообъектами исследован на основе термодинамической теории возмущений. Уточнены некоторые положения теории Гамакера. Получено согласие результатов расчетов силы адгезии между двумя нанокляпями воды в среде гексана с термодинамической теорией Дерягина. Потенциальные кривые, отвечающие взаимодействию двух модельных молекул, состоящих из центральной “головки” и четырех “хвостов”, получены на основе молекулярно-динамического моделирования. Сделан вывод о невозможности получения универсального эффективного потенциала, описывающего взаимодействие нанообъектов различного типа.

Для исследования свойств газов и жидкостей, например, для нахождения второго вириального коэффициента, а также для объяснения и анализа ряда экспериментально наблюдающихся закономерностей необходимо знать силу взаимодействия между молекулами и соответственно вид потенциала межмолекулярного взаимодействия. В принципе задача нахождения потенциала взаимодействия между молекулами, в том числе многоатомными, может быть решена на основе квантовомеханических расчетов. Однако для сложных многоатомных молекул такие расчеты затруднительны. Наиболее результативным оказался подход, основывающийся на использовании атом-атомных потенциалов [1]. Одним из простейших модельных потенциалов, полученных суммированием атом-атомных взаимодействий, является потенциал сферической оболочки [2]

$$\Phi_0(r) = CP^{(9)}/r_0 - DP^{(3)}/r_0, \quad (1)$$

где C и D – константы, $P^{(N)} = (r_0 + d)^{-N} - 2r_0^{-N} + (r_0 - d)^{-N}$, r_0 – расстояние между центрами оболочек, d – диаметр оболочки, по которой распределены силовые центры, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Леннарда-Джонса:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon_0[(a/r)^{12} - (a/r)^6], \quad (2)$$

где r – расстояние между силовыми центрами, a – их эффективный диаметр, ε_0 – энергетический параметр (глубина потенциальной ямы).

В [3] потенциал взаимодействия между сферически симметричными молекулами типа CH_4 и CCl_4 находился суммированием вкладов, отвечающих взаимодействию центральных атомов, обо-

лочек и взаимодействию между центральными атомами и оболочками молекул.

В ряде случаев, например, при компьютерном моделировании систем, состоящих из сложных молекул, использование атом-атомных потенциалов позволяет обойтись без решения задачи нахождения потенциала, описывающего взаимодействие молекул в целом. Однако при переходе к системам, состоящим из нанообъектов и содержащим от сотен до тысяч атомов или молекул, знание потенциалов взаимодействия малых объектов в целом приобретает принципиальное значение. В ряде случаев потенциалы взаимодействия супрамолекулярных объектов могут быть найдены на основе тех же подходов, что и потенциал взаимодействия более простых молекул. Так, в работе [4] потенциал взаимодействия между молекулами фуллерена C_{60} рассчитывался суммированием вкладов леннарда-джонсовского взаимодействия атомов углерода. Такой подход соответствует использованию потенциала сферических оболочек (1).

Однако в целом проблема потенциала взаимодействия нанообъектов остается практически не исследованной, хотя взаимодействию более крупных частиц размером от долей до нескольких микрометров большое внимание уделяется в коллоидной химии, в основном в связи с проблемой стабильности коллоидов [5]. Задача нахождения части потенциала, описывающей притяжение между двумя одинаковыми сферическими леннарда-джонсовскими частицами радиуса R , центры которых находятся на расстоянии r , была решена

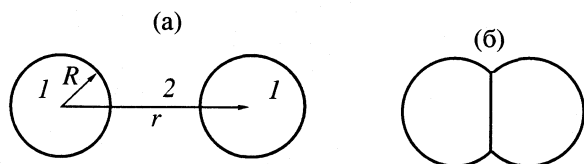


Рис. 1. К задаче нахождения потенциала взаимодействия двух однородных сферических нанообъектов: а – $r > 2R$; б – $r < 2R$.

Г. Гамакером еще в 1937 г. Если в полученном им потенциале [6]

$$\Phi_{\text{прит}} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4R^2}{r^2} \right] \quad (3)$$

перейти к приведенному значению расстояния $r_r = r/R$, то потенциал (3) можно переписать в виде универсальной функции r_r :

$$\frac{\Phi_{\text{прит}}}{A} = -\frac{1}{6} \left[\frac{2}{r_r^2 - 4} + \frac{2}{r_r^2} + \ln \frac{r_r^2 - 4}{r_r^2} \right]. \quad (4)$$

Очевидно, в том или ином приближении потенциал Гамакера должен описывать взаимодействие нанокapель и твердых наночастиц, которые адекватно отвечают модели однородной сферы. В (3) и (4) $A = \pi^2 n^2 b$ – константа Гамакера ($n = N/V$ – концентрация молекул в малых объектах, $b = 4\epsilon_0 a^6$ – коэффициент при r^{-6} в потенциале Леннарда-Джонса).

Потенциал Гамакера (3), (4) описывает взаимодействие двух сферических частиц в вакууме. Гипотеза [5], в соответствии с которой, взаимодействие в среде будет в $\tilde{\epsilon}$ раз меньше, чем в вакууме ($\tilde{\epsilon}$ – диэлектрическая проницаемость среды), не является адекватной (см. ниже). Б.В. Дерягиным был предложен остроумный метод нахождения силы взаимодействия f между двумя сферическими частицами, исходя из взаимодействия плоских поверхностей [7, 8]:

$$f = -\pi R F(H_0), \quad (5)$$

где $F(H_0)$ – энергия Гельмгольца взаимодействия двух плоских поверхностей в расчете на единицу площади, причем значение $F(0)$, отвечающее контакту (адгезии), выражается через межфазное натяжение $\sigma_{12}^{(\infty)}$, отвечающее плоской границе раздела:

$$F(0) = 2\sigma_{12}^{(\infty)} - \sigma_{11}^{(\infty)}, \quad (6)$$

где $\sigma_{11}^{(\infty)}$ – энергия Гельмгольца единицы поверхности контакта двух тел. В [8] предполагается, что $\sigma_{11}^{(\infty)} \equiv 0$ в случае двух жидких капель и при-

близительно равно нулю при “хорошем контакте” твердых частиц.

Вывод о том, что $\sigma_{11}^{(\infty)} \approx 0$, а также пропорциональность между f и R были подтверждены в работе [9], в которой экспериментально исследовалось взаимодействие между стеклянными шариками радиусом 1 мм с метилированной поверхностью. В этой же работе было показано, что сила взаимодействия в среде не уменьшается, как это предполагалось в [5], а увеличивается.

В 80–90-х гг. прошлого столетия в коллоидной химии доминировала [10] так называемая макроскопическая теория ван-дер-ваальсовских сил, разработанная И.Е. Дзялошинским, Е.М. Лифшицем и Л.П. Питаевским [11]. Она адекватно описывает влияние среды на взаимодействие двух частиц, но вообще не учитывает дискретную (атомную) структуру вещества и соответственно может быть применима лишь в случае, когда размер малого объекта больше характерного молекулярного размера.

Таким образом, проблема потенциала взаимодействия нанообъектов представляется весьма актуальной. Как будет показано в данной работе, в значительной степени она может быть решена на основе методов и подходов, предложенных ранее для случаев взаимодействия молекул и малых частиц микронного размера.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ СФЕРИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Метод, основывающийся на термодинамической теории возмущений (ТТВ) и использованный в [12] для нахождения поверхностного натяжения нанокapель и межфазного натяжения в наномульсии вода–гексан, может быть распространен на случай, когда два нанообъекта сферической формы 1, выделенные из соответствующей массивной материнской фазы, находятся в среде 2 (рис. 1). В соответствии с ТТВ, избыточная энергия Гельмгольца рассматриваемой системы Ψ (по сравнению с энергией Гельмгольца тех же сферических объемов, находящихся в массивной материнской фазе), может быть найдена как энергия возмущения $\langle \Delta U \rangle_0$, рассчитываемая по невозмущенному распределению Гиббса. В данном случае

$$\Psi = \langle \Delta U \rangle_0 = U_{11}(r) + U_{12}(r), \quad (7)$$

где $U_{11}(r)$ – энергия взаимодействия двух сферических частиц, находящихся на расстоянии r друг от друга, $U_{12}(r)$ – энергия взаимодействия сферической частицы (материнская фаза 1) с окружающей ее средой 2. При записи (7) учтено, что энергия взаимодействия U_{12} в равной степени относится к

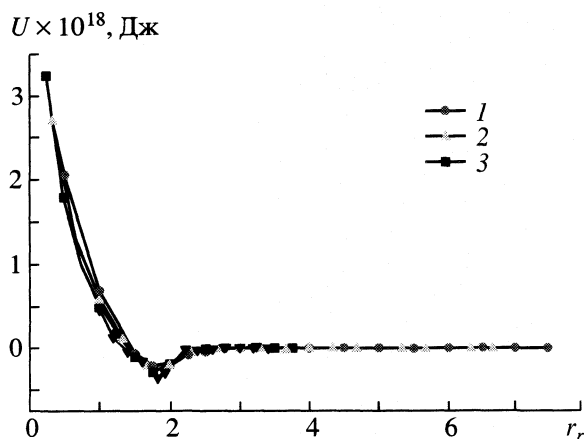


Рис. 2. Потенциальная кривая для энергии U_{11} системы из двух нанокapлей воды в вакууме как функция приведенного расстояния $r_r = r/R$ между центрами сфер при $R^* = 2$ (1), 3 (2) и 4 (3).

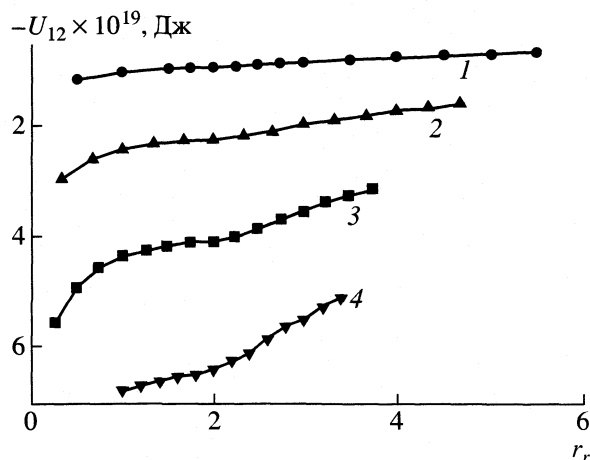


Рис. 3. Энергия U_{12} подсистемы нанокapля воды–среда (гексан) как функция приведенного расстояния r_r между двумя нанокapлями воды при $R^* = 2$ (1), 3 (2), 4 (3) и 5 (4).

фазам 1 и 2, и соответственно множитель “2” перед членом $U_{12}(r)$ отсутствует. При $r \rightarrow \infty$ имеем $\Psi \rightarrow \Psi(\infty) = 2\sigma_{12}(R)4\pi R^2$. Соответственно парный потенциал взаимодействия двух наночастиц можно определить как вариантную, т.е. зависящую от r , часть энергии Гельмгольца Ψ :

$$\Phi(r) = \Psi(r) - \Psi(\infty). \quad (8)$$

В развитие работы [12], в которой рассчитывается межфазное натяжение в системе нанокapля воды–гексан, исследовалась энергия системы, представленной двумя нанокapлями воды в среде гексана. Взаимодействие между нанокapлями описывалось потенциалом Штокмайера. Учитывая требование невозмущенности функции распределения, а, следовательно, и потенциала межмолекулярного взаимодействия, энергию U_{12} находили без учета поляризации молекул гексана в поле нанокapлей воды. В отличие от молекул наночастицы существенно деформируемы и соответственно могут сближаться на расстояние, меньшее их первоначального диаметра $2R$. В данной работе сближение частиц на расстояние $r < 2R$ учитывалось срезанием шарового сегмента с одной из частиц (рис. 1б). Удаление вещества на периферию малого объекта не учитывалось, поскольку предполагалось, что радиус объекта R превышает радиус действия парного потенциала. Зависимость $U_{11}(r)$ представлена на рис. 2. Ее вариантная часть $\Phi_{11}(r) = U_{11}(r) - U_{11}(\infty)$ отвечает потенциалу взаимодействия двух нанокapлей воды, находящихся в вакууме. Анализ результатов, представленных на рис. 2, позволил выявить следующие особенности поведения потенциальной кривой $U_{11}(r)$:

1) результат Гамакера, в соответствии с которым $\Phi_{11}(r)/A$ является универсальной функцией r_r ,

и не зависит от размера малого объекта, адекватен лишь в качестве первого приближения;

2) по сравнению с принятым атом-атомным потенциалом (потенциалом Леннард-Джонса), минимум потенциальной функции $U_{11}(r_r)$ смещается в область значений, меньших эффективного диаметра частицы $D_r = 2R/R = 2$;

3) несмотря на возможность заметной деформации слипшихся частиц, потенциальная функция $U_{11}(r_r)$ имеет выраженную ветвь, описывающую отталкивание и отвечающую $U_{11}(r) > 0$.

Зависимости $U_{12}(r_r)$, соответствующие различным значениям $R^* = R/a$, представлены на рис. 3. Видно, что в данном случае потенциальные кривые различаются в большей степени. Максимальная сила притяжения между малыми объектами отвечает максимальным значениям коэффициентов наклона $U_{11}/\Delta r_r$ и $U_{12}/\Delta r_r$ потенциальных кривых. Максимум $U_{11}/\Delta r_r$ отвечает $r_r = 2$, т.е. начальному контакту (адгезии) между частицами.

Если исключить из рассмотрения участок, отвечающий $r_r < 1$, т.е. случай, когда само понятие потенциала взаимодействия двух рассматриваемых частиц теряет смысл, то из рис. 3 видно, что максимальные значения коэффициента наклона $U_{12}/\Delta r_r$ потенциальной кривой $U_{12}(r)$ отвечают $r_r = 3$.

Для силы взаимодействия между двумя частицами имеем

$$f = \frac{\Delta U}{\Delta r} = \frac{1}{R} \frac{\Delta U}{\Delta r_r}. \quad (9)$$

Если бы взаимодействие между двумя малыми объектами точно описывалось потенциалом Гамакера (3), то сила взаимодействия f уменьшалась бы обратно пропорционально R . Однако, поскольку $\Delta U_{11}(r_r)$ зависит от R , то зависимость f от R^* имеет

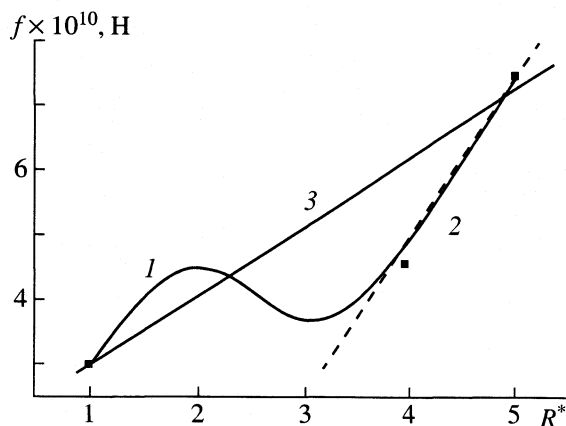


Рис. 4. Сила адгезии между двумя нанокляпями воды в гексане как функция приведенного радиуса нанокляпи $R^* = R/a$: 1 – кривая, аппроксимирующая результаты численных расчетов (точки на графике); 2 – прямая, адекватно описывающая участок зависимости при $3 \leq R^* \leq 5$; 3 – прямая, описывающая в первом приближении весь интервал изменения R^* ($1 \leq R^* \leq 5$).

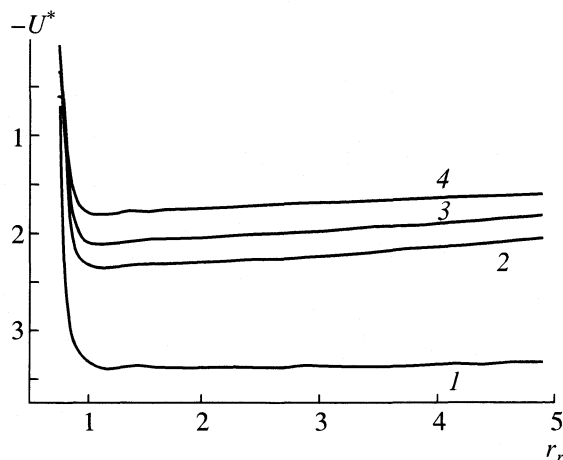


Рис. 5. Потенциальные кривые, полученные на основе усреднения результатов молекулярно-динамических экспериментов (система из двух модельных супрамолекул) при $T^* = 0.65$ (1), 1.5 (2), 2 (3) и 3.5 (4).

довольно сложный характер (кривая 1 на рис. 3), однако, при $R^* \geq 3$ функция $f(R)$ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью (линия 2 на рис. 4), что согласуется с теорией Дерягина. Вместе с тем, в некотором грубом приближении линейная зависимость (прямая 3) может описывать все найденные расчетные точки. При $R^* = 5$ из рис. 4 находим $f = 7.3 \times 10^{-10}$ Н. Сопоставим полученный результат с расчетом на основе формулы Дерягина (5). Для границы раздела вода–гексан $\sigma_{12} = 60$ мДж/м² [13], соответственно $f = \pi R \sigma_{12} = 2.5 \times 10^{-10}$ Н, что согласуется по порядку величины со значением, найденным из рис. 4. При расчете по формуле Дерягина (5) использовалось значение эффективного диаметра молекулы воды $a_1 = 2.65 \times 10^{-10}$ м [14]. Таким образом, теория Дерягина дает адекватные результаты для силы адгезии между малыми объектами нанометрового диапазона.

Потенциальные кривые $U_{11}(r_r)$ и $U_{12}(r_r)$ получены в допущении, что малые объекты однородны, однако, приведенные выше результаты останутся справедливыми и в том случае, если однородной модели будет отвечать лишь оболочка частицы, толщина которой превышает радиус действия парного потенциала.

НАХОЖДЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ДВУМЯ МОДЕЛЬНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ТИПА МИЦЕЛЛЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО- ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Даже при учете взаимной деформации, область применимости рассмотренной выше модели, отвечающей взаимодействию двух однородных сферических объектов, весьма ограничена. Вместе с тем

представляет интерес исследовать проблему возможности и целесообразности использования эффективных парных потенциалов, адекватно описывающих взаимодействие двух супрамолекулярных объектов, не соответствующих модели однородного шара.

В данной работе на основе изотермической молекулярной динамики были получены потенциальные кривые, описывающие взаимодействие двух модельных молекул, каждая из которых состоит из центральной “головки” и отходящих от нее четырех “хвостов”, состоящих из шести взаимодействующих центров. Участок такой цепи между соседними взаимодействующими центрами можно интерпретировать как сегмент Куна. Рассматриваемая нами модельная молекула воспроизводит в некотором приближении стабильную мицеллу, звездообразную молекулу, а также предельный случай дендримера, имеющего лишь “ветви” первого порядка.

Использованная нами программа является модификацией программы, разработанной нами ранее для моделирования процесса растекания нанокляпи по поверхности твердого тела [15–17]. В данном случае вместо нанокляпи рассматриваются две модельных супрамолекулы в отсутствие внешнего по отношению к ним силового поля. Предполагается, что энергетические параметры “головок” ϵ_h и “хвостов” ϵ_t одинаковы ($\epsilon = \epsilon_h = \epsilon_t$). Вместе с тем исследованы два случая, отвечающие различному соотношению между эффективными диаметрами “головки” a_h и “хвоста” a_t : 1) $a = a_h = a_t$; 2) $a_h = 3a_t$, т.е. “головка” в 3 раза крупнее, чем взаимодействующие центры, входящие в “хвосты”.

Результаты моделирования для случая 1 представлены на рис. 5, 6. На рис. 5 представлены ус-

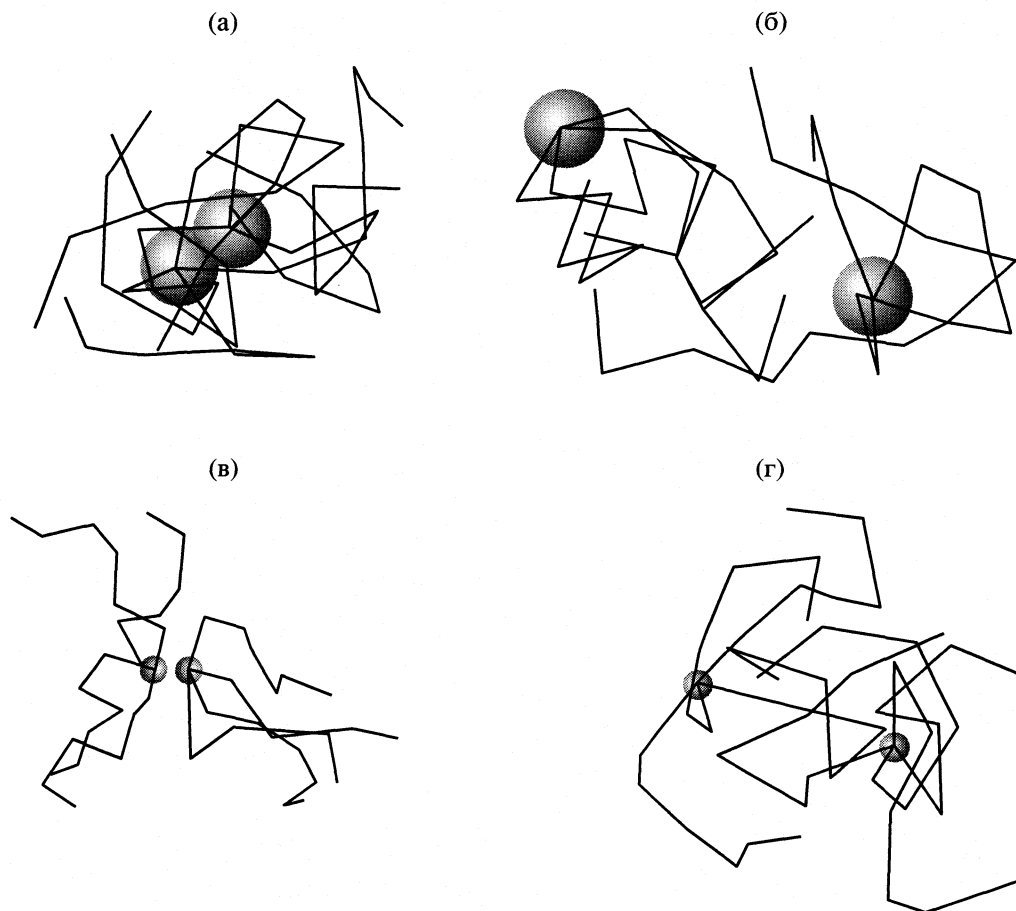


Рис. 6. Конфигурации системы из двух модельных супрамолекул, отвечающие низкой (а, б – $T^* = 0.65$) и высокой (в, г – $T^* = 3.5$) температуре; а – случай малого расстояния между “головками” ($r_r = 0.76$); б, г – случай большого расстояния ($r_r = 5.0$), в – $r_r = 2.1$.

редненные потенциальные кривые, т.е. зависимости приведенной энергии $U^* = U/kT$ от приведенного расстояния $r_r = r/a$ между “головками” при различных приведенных температурах $T^* = kT/\epsilon$. Потенциальные кривые получены усреднением результатов ста компьютерных экспериментов. Анализ этих кривых позволяет сделать следующие выводы.

1. В целом потенциальные кривые, описывающие взаимодействие супрамолекул данного типа, имеют тот же вид, что и исходный потенциал, описывающий притяжение и отталкивание взаимодействующих центров (в данном случае – потенциал Леннарда-Джонса).

2. Вместе с тем, потенциалы, описывающие взаимодействие модельных молекул, являются эффективными, поскольку существенно зависят от температуры.

3. Положение минимума потенциалов, описывающих взаимодействие между модельными молекулами, отвечает $r_r \approx 1$, т.е. соответствует эффективному диаметру взаимодействующего центра.

Вывод о заметном влиянии температуры на характер взаимодействия между малыми объектами подтверждают конфигурации, представленные на рис. 6а–6в. Видно, что при низкой температуре ($T^* = 0.65$) притяжение “хвостов” компенсирует отталкивание между “головками”. При высокой температуре (рис. 6в) имеет место сильное отталкивание как между “головками”, так и между “хвостами”, что приводит к сдвигу минимума потенциальной кривой $U^*(r_r)$ в сторону больших значений r_r . Из рис. 6б и 6г видно, что притяжение между молекулами на больших расстояниях определяется притяжением между взаимодействующими центрами, входящими в их “хвосты”.

На рис. 7 показан начальный участок потенциальной кривой $U^*(r_r)$, отвечающий случаю 2 ($a = a_t = a_h/3$). Видно, что положение минимума отвечает $r_r \approx 3$, т.е. расстоянию, равному диаметру “головки”. Следовательно, эффективный размер модельных молекул рассматриваемого типа определяется эффективным диаметром их “головок”.

Таким образом, подход, связанный с получением и применением усредненных модельных потен-

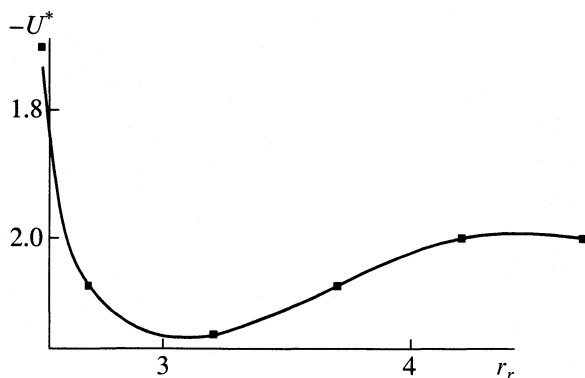


Рис. 7. Начальный участок потенциальной кривой, отвечающий случаю, когда $a_h = 3a_r$.

циалов, описывающих взаимодействие нанообъектов, включая супрамолекулы, в ряде случаев может быть достаточно эффективным. Вместе с тем, характер взаимодействия между сложными молекулами и супрамолекулами должен существенно зависеть от их строения, состава и взаимной ориентации. Поэтому получение универсальных парных потенциалов, адекватно описывающих взаимодействие нанообъектов различного типа, в том числе супрамолекул, и при различных условиях (например, при различных температурах), не представляется возможным.

Авторы выражают признательность за дискуссию П.М. Зоркому.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
2. De Rocco A.G., Hoover W.G. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 916.
3. Алибеков Б.Г., Петрик Г.Г., Гаджиева З.Р. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 8. С. 1974.
4. Girifalco L.A. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 2. С. 858.
5. Наука о коллоидах. Т. 1. / Под ред. Г.Р. Кройта. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. Гл. 6.
6. Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. P. 1058.
7. Дерягин Б.В. // Коллоидн. журн. 1934. Т. 69. С. 155.
8. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
9. Яминский В.В., Амелина Е.А., Шукин Е.Д. // Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979. С. 13.
10. Дерягин Б.В., Чурсеев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
11. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. // УФН. 1961. Т. 73. С. 381.
12. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2073.
13. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
14. Бретишайдер С. Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия, 1966.
15. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Кириллова М.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 501.
16. Samsonov V.M., Muravyev S.D., Dronnikov V.V. // Vacuum. 2001. V. 161. № 2-4. P. 339.
17. Самсонов В.М., Дронников В.В., Муравьев С.Д. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2068.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.6:541.8

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ
НАНОКРИСТАЛЛОВ ОТ ИХ РАЗМЕРА

© 2004 г. В. М. Самсонов, В. В. Дронников, О. А. Мальков

Тверской государственный университет

Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера исследована на основе термодинамического подхода, а также с использованием методов молекулярно-динамического моделирования. Предложена формула, описывающая зависимость температуры плавления от размера малых кристаллов и учитывающая, в отличие от классической формулы Томсона, метастабильный характер равновесия между кристаллическим ядром и оболочкой расплава. Получено удовлетворительное согласие термодинамических результатов для малых кристаллов аргона с данными молекулярно-динамического моделирования плавления леннард-джонсовских нанокристаллов. В отличие от термодинамики с помощью метода молекулярной динамики предсказано существование локального максимума температуры плавления для нанокристалла, содержащего 1000 молекул.

В последние годы проблема количественного прогнозирования фазового состояния очень малых частиц приобретает особую актуальность в связи с рядом фундаментальных и прикладных проблем, в том числе в связи с развитием нанотехнологии, включая наноэлектронику. Температура плавления наночастиц T_m имеет принципиальное значение для процессов порошковой металлургии, пайки с использованием высокодисперсных порошков, определения оптимального температурного интервала нормального функционирования рабочих элементов микросхем.

Термодинамическую часть данной работы можно рассматривать как дальнейшее развитие подхода, заложенного в начале 80-х гг. В.П. Скриповым и сотр. [1–3]. Однако наша интерпретация ряда факторов, определяющих зависимость температур плавления и кристаллизации от размера частиц, отличается от выводов, сделанных в указанных выше работах, в которых нелинейность зависимости T_m от обратного радиуса R^{-1} объясняется, прежде всего, влиянием поверхностных гетерофазных флуктуаций. В частности, нами показано, что нелинейность зависимости $T_m(R^{-1})$ является следствием метастабильности системы нанокристалл–расплав, а также температурной зависимости межфазного натяжения на границе между кристаллом и расплавом.

Уже в 90-х гг. было установлено, что зависимость температуры плавления кристаллов щелочных металлов от числа атомов N имеет локальные максимумы [4]. Соответствующие значения N были названы магическими числами. В [4] существование магических чисел объясняется большой устойчивостью конфигураций с заполненными

электронными оболочками кластеров. Однако существование магических чисел предсказывается теоретически и для кластеров аргона [5], исходя из представления о “лукообразных (onion-like)” оболочках с икосаэдрической симметрией.

Вместе с тем ранние молекулярно-динамические работы, посвященные моделированию кластеров аргона [6–8], максимумов на кривой $T_m(N)$ не выявили. В данной работе на основе молекулярно-динамического моделирования плавления леннард-джонсовской частицы было установлено, что кривая $T_m(N)$ имеет один достаточно хорошо воспроизводимый максимум при $N = 1000$. Соответственно максимум имеет и зависимость $T_m(R^{-1})$. Примечательно также, что хотя термодинамическая кривая $T_m(R^{-1})$ для аргона такого рода максимума не имеет, она коррелирует с ходом зависимости $T_m(R^{-1})$, найденной на основе молекулярно-динамического эксперимента.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ПЛАВЛЕНИЯ НЕЛЕТУЧЕЙ
НАНОЧАСТИЦЫ

Следуя [3], будем исходить из того, что плавление малой частицы должно начинаться с ее поверхности. В [3] соответствующая модель – модель жидкой оболочки – обосновывается тем, что поверхностное натяжение жидкости σ_l всегда меньше поверхностного натяжения соответствующего кристалла σ_s . Энергия Гиббса $G = G^{(v)} + G^{(s)}$ системы кристалл–оболочка расплава–химически инертная газовая среда (рис. 1) складывается из объемного ($G^{(v)} = \sum \mu_i N_i$) и поверхностного ($G^{(s)} = \sum \sigma_{ij} A_{ij}$) вкладов. Здесь μ_i – химический потенциал i -й фазы (на одну молекулу или атом); A_{ij} – площадь поверх-

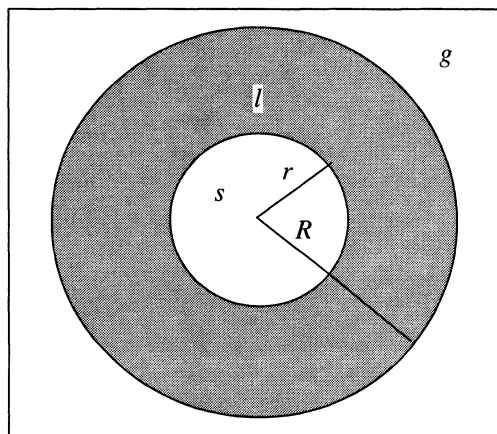


Рис. 1. Геометрическая модель исследуемой системы; s – кристаллическое ядро радиуса r ; l – оболочка расплава с внешним радиусом R , g – газовая фаза.

ности, разделяющей объемные фазы i и j , σ_{ij} – удельные поверхностные энергии Гиббса, совпадающие при выборе эквимолекулярных поверхностей с соответствующими поверхностными натяжениями. В дальнейшем предполагается, что расплав является нелетучим, и соответственно роль химически инертного и не растворимого в расплаве газа сводится лишь к созданию некоторого внешнего (по отношению к малому объекту) давления P . Для вариационной части энергии Гиббса рассматриваемой системы имеем

$$G(r) = (\mu_s - \mu_l) \frac{1}{v_s} \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma_{sl} 4\pi r^2 + \sigma_l 4\pi R^2, \quad (1)$$

где v_i – удельный объем i -й фазы (на одну молекулу или на атом), R – радиус внешней поверхности частицы, r – радиус кристаллического ядра, (индексы l и s отвечают расплаву и кристаллу соответственно).

В данной работе перегрев и переохлаждение не учитываются, соответственно температура $T_s = T_l = T$. Далее, поскольку в общем случае $P \neq P_s \neq P_l$, химические потенциалы целесообразно привести к давлению газа P :

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P + \Delta P, T) \approx \mu_i(P, T) + v_i \Delta P_{lg}, \quad (2)$$

где $\Delta P_{lg} = P_l - P = 2\sigma_l/R + \partial\sigma_l/\partial R$. Поскольку зависимость поверхностного натяжения от размера частиц проявляется при гораздо меньших R , чем зависимость T_m , в данной работе положим $\partial\sigma_l/\partial R = 0$. В кристаллическом ядре относительно жидкой оболочки также имеется избыточное давление $\Delta P_{sl} = P_s - P_l = 2\sigma_{sl}/r$, соответственно $\Delta P_{sg} = P_s - P = \Delta P = 2\sigma_{sl}/r + R$. Таким образом,

$$\mu_s(P_s, T) = \mu_s(P, T) + v_s \left(\frac{2\sigma_{sl}}{r} + \frac{2\sigma_l}{R} \right). \quad (3)$$

Подставляя (2) и (3) в уравнение для энергии Гиббса, получим

$$G(r) = (\mu_s - \mu_l) \frac{1}{v_s} \frac{4}{3} \pi r^3 + \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{2\sigma_{sl}}{r} + \frac{2\sigma_l}{R} \right) - \frac{8}{3} \pi r^3 \frac{v_l \sigma_l}{v_s R} + \sigma_{sl} 4\pi r^2.$$

Условие стационарности системы имеет вид

$$\frac{\partial G}{\partial r} = 4\pi r^2 \mu_s \frac{1}{v_s} + \frac{16}{3} \pi r \sigma_{sl} + 8\pi r^2 \frac{\sigma_l}{R} - 4\pi r^2 \mu_l \frac{1}{v_s} - 8\pi r^2 \frac{v_l \sigma_l}{v_s R} + 8\pi r \sigma_{sl} = 0$$

или

$$\Delta\mu_{sl} = \mu_s - \mu_l = \left(\frac{10\sigma_{sl}}{3r} + \frac{2\sigma_l v_l}{R} \right) v_s - 2 \frac{\sigma_l v_l}{R} = 0.$$

Таким образом, равновесие исследуемой системы, т.е. постоянство величины r , определяющей положение фронта кристаллизации, является метастабильным, поскольку не означает полного термодинамического равновесия границы раздела s и l , при котором $\mu_s(P_s, T) = \mu_l(P_l, T)$.

На кривой равновесия массивных фаз s и l

$$\mu_s^{(0)}(P_0, T_0) = \mu_l^{(0)}(P_0, T_0),$$

где T_0 – макроскопическая температура равновесия фаз S и l , совпадающая с макроскопической температурой плавления. Учитывая далее, что $\Delta\mu^{(0)} = \mu_s^{(0)} - \mu_l^{(0)} = 0$, имеем

$$\Delta\mu_{sl} = \int_{T_0}^T \frac{T(s_l - s_s)}{T} dT + (v_s - v_l)(P - P_0),$$

где s_i и v_i – удельные энтропия и объем для i -й фазы. После несложных преобразований для случая $\Delta P = 0$, т.е. когда отсутствует дополнительное (по отношению к P_0) давление, получим выражение

$$T = T_0 \exp \left\{ \frac{1}{\lambda_0} \left[(v_l - v_s) \frac{2\sigma_l}{R} - \frac{10\sigma_{sl}}{3r} v_s \right] \right\}, \quad (4)$$

определяющее температуру равновесия между кристаллическим ядром и окружающим его собственным расплавом. Здесь λ_0 – макроскопическая удельная теплота фазового перехода. При $\Delta T = T - T_0 \ll T_0$ формула (4) переписывается в виде

$$\lambda_0 \frac{\Delta T}{T_0} = (v_l - v_s) \left[\Delta P + \frac{2\sigma_l}{R} \right] - \frac{10\sigma_{sl}}{3r} v_s. \quad (4')$$

Следует отметить, что поскольку температура равновесия между кристаллическим ядром и обо-

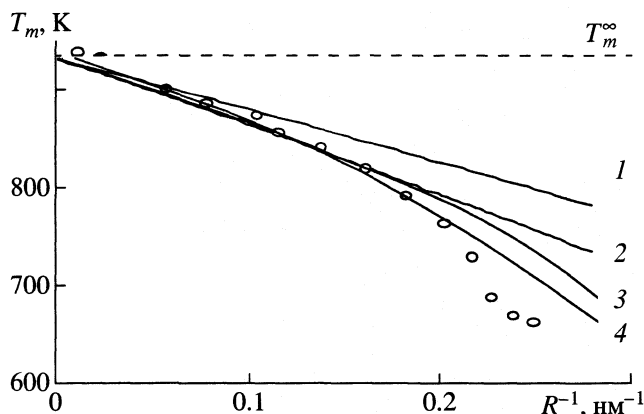


Рис. 2. Зависимости температуры плавления частиц алюминия от обратного радиуса R^{-1} ; 1 – формула Томсона (6); 2 – расчеты по формуле (5); 3 – расчет с учетом зависимости σ от T ; 4 – с учетом зависимости σ от T и наличия жидкой оболочки расплава толщиной 1 нм.

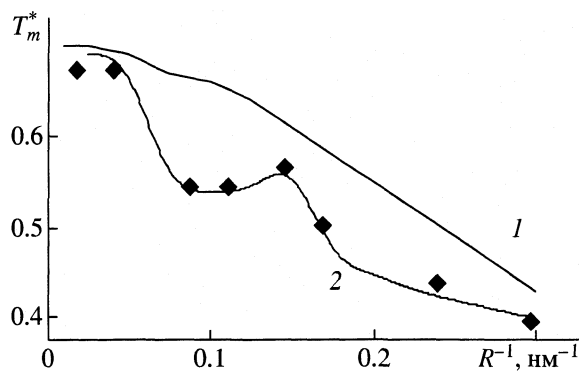


Рис. 3. Зависимости T_m^* от обратного радиуса нанокристалла R^{-1} : 1 – термодинамический расчет по формуле (5), 2 – молекулярно-динамический эксперимент.

лочкой расплава зависит от r , то не существует одной определенной температуры кристаллизации малой частицы. В свою очередь, температуру плавления $T_m(R)$ следует определить как предельное значение $T(r)$, отвечающее $r = R$ (или $r = R - h$, если исходить из допущения о наличии внешнего слоя толщиной h , образовавшегося в результате предплавления). При $r = R$ формула (4) примет вид

$$T_m = T_0 \exp \left\{ \frac{1}{\lambda_0} \left[(v_l - v_s) \frac{2\sigma_l}{R} - \frac{10\sigma_{sl}}{3R} v_s \right] \right\}. \quad (5)$$

При $(T_0 - T_m)/T_0 \ll 1$ формула (5) переходит в линейную зависимость T_m от R^{-1}

$$\lambda_0 \frac{T_0 - T_m}{T_0} = \frac{10\sigma_{sl}}{3R} v_s - (v_l - v_s) \frac{2\sigma_l}{R}, \quad (5')$$

отличающуюся от классической формулы Томсона [3]

$$\lambda_0 \frac{T_0 - T_m}{T_0} = \frac{2\sigma_{sl}}{R} v_s \quad (6)$$

значением множителя у первого члена правой части и наличием в (5') второго слагаемого, учитывающего разность давлений в жидкой оболочке и окружающей ее газовой среде и обычно выступающего в роли небольшой поправки к первому члену.

Имеющиеся экспериментальные данные по зависимости температуры плавления от размера частиц относятся лишь к металлическим системам. Поэтому с экспериментом [9] были сопоставлены результаты расчетов по формулам (4) и (6) для нанокристаллов алюминия (рис. 2). Следуя

[3], межфазное натяжение σ_{sl} оценивали по формуле

$$\sigma_{sl} = \sigma_s - \sigma_l, \quad (7)$$

отвечающей правилу Антонова. Соотношение (7) должно выполняться в качестве первого приближения для границы раздела кристалл–расплава, поскольку известно, что капли собственного расплава на поверхности кристалла имеют малую кривизну ($\theta = 10^\circ - 30^\circ$) [10]. Необходимые для расчетов значения плотности и поверхностного натяжения расплава были взяты из монографии [11], поверхностного натяжения твердого алюминия – из обзора [12], теплоты плавления – из [13], плотность твердого алюминия – из [14].

Из рис. 2 видно, что кривая 2, отвечающая формуле (5), лучше согласуется с экспериментом [9], чем кривая 1, соответствующая формуле Томсона (6). Согласие с экспериментом улучшается, если учесть температурную зависимость σ_l и σ_s (кривая 3), а также необходимость наличия оболочки расплава конечной толщины для того, чтобы эксперимент мог зафиксировать начало процесса плавления. Кривая 4 построена в предположении, что толщина указанного слоя отвечает двум периодам решетки.

Результаты расчета приведенной температуры плавления $T_m^* = kT_m/\epsilon$ кристаллов аргона по формуле (5) представлены на рис. 3. Здесь k – постоянная Больцмана, ϵ – энергетический параметр парного потенциала. Необходимые для расчетов значения T_0 и λ_0 взяты из [13], плотности расплава – из [15], а плотности кристалла и поверхностного натяжения жидкости – из [16]. Поскольку данные о поверхностных характеристиках аргона в твердом состоянии отсутствуют, то

поверхностное натяжение кристалла σ_s , оценивалось по поверхностному натяжению жидкости σ_l на основе формулы [17]

$$\sigma_{sl} = \sigma_s \lambda_0 / \lambda_{\text{sub}},$$

где λ_{sub} – удельная теплота сублимации. Как видно из рис. 3, нелинейность зависимости $T_m^*(R^{-1})$ для молекулярного кристалла (в данном случае аргона) является более выраженной, чем для металлических частиц, причем на зависимости $T_m^*(R^{-1})$ можно выделить два излома и соответственно три линейных участка, один из которых отвечает асимптотическому значению $T_0^* = 0.65$.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

Поскольку экспериментальные зависимости температуры плавления от размера молекулярных систем отсутствуют, целесообразно сопоставить термодинамические результаты с данными компьютерного эксперимента. Температура плавления леннард-джонсовских нанокристаллов исследовалась нами на основе метода изотермической молекулярной динамики. С этой целью используется модификация программы для молекулярно-динамического моделирования эволюции малого объекта в поле твердой поверхности [18–22]. Моделируется эволюция свободной наночастицы в отсутствие внешнего поля. Используемый нами подход к определению температуры плавления аналогичен по своей методологии калориметрическим лабораторным экспериментам по обнаружению фазовых переходов первого рода. Для каждого значения радиуса малого объекта R исследуется зависимость потенциальной части внутренней энергии системы U от температуры T . Фазовый переход обнаруживается по излому на соответствующей калорической кривой (или пику на зависимости производной от внутренней энергии по температуре). Ввиду большого объема и трудоемкости соответствующих расчетов нами использован еще один прием, также позаимствованный из лабораторного эксперимента: вместо проведения большого числа компьютерных экспериментов, отвечающих отдельным фиксированным температурам, образец (в данном случае – малый объект) очень медленно нагревается таким образом, чтобы соответствующий процесс можно было считать равновесным. Тогда в результате одного компьютерного эксперимента можно получить зависимости $U(T)$ и $U'(T)$. Окончательные калорические

кривые получаются путем статистического усреднения.

Зависимость T_m^* от R^{-1} , полученная на основе молекулярно-динамического моделирования, представлена на рис. 3. Видно, что она имеет локальный максимум при $R^{-1} = 0.15$. Это значение R^{-1} отвечает числу молекул $N = 1000$, которое, следовательно, можно рассматривать как единственное магическое число, предсказываемое нашими молекулярно-динамическими экспериментами. Примечательно, что обнаруженный нами и достаточно хорошо воспроизводимый максимум отвечает одному из изломов на термодинамической зависимости $T_m^*(R^{-1})$ (кривая 1 на рис. 3). Пока этот максимум не имеет адекватного теоретического объяснения. Расчет радиальной функции распределения не выявил заметного отличия результатов, отвечающих $N = 900, 1000$ и 1100 .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 5. С. 1024.
2. Коверда В.П., Скоков В.Н., Скрипов В.П. // Там же. 1981. Т. 51. № 6. С. 1238.
3. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 567 с.
4. Schmidt M., Kusche R., Haberland H., Issendorff von B. // Nature. 1998. V. 393. P. 238.
5. Wales D.J., Berry R.S. // J. Chem. Phys. 1990. № 92. P. 4473.
6. Briant C.L., Burton J.J. // Ibid. 1975. № 63. P. 2045.
7. Eters R.D., Danilovic R., Kaelberer J. // Ibid. 1977. № 66. P. 5112.
8. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
9. Дик А.А., Скоков В.Н., Коверда В.П. // Термодинамические свойства метастабильных систем и кинетика фазовых превращений. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1985. С. 27.
10. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наук. думка, 1983. С. 190.
11. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
12. Хоконов Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1994. С. 190.

13. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 308 с.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
15. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства газов и жидкостей. М.: Наука, 1963.
16. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
17. Щербаков Л.М. // Коллоидн. журн. 1961. Т. 23. № 2. С. 215.
18. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Халатур П.Г. // Там же. 1998. Т. 60. № 3. С. 401.
19. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Кириллова М.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 501.
20. Summ B.D., Samsonov V.M. // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160. № 2. P. 63.
21. Samsonov V.M., Muravyev S.D., Dronnikov V.V. // Vacuum. 2001. V. 161. № 2–4. P. 339.
22. Самсонов В.М., Дронников В.В., Муравьев С.Д. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2068.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 532.6:546.22

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОУДАРЕНИЯ АЭРОЗОЛЬНОЙ НАНОКАПЛИ, СОДЕРЖАЩЕЙ СУПРАМОЛЕКУЛЫ, С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТВЕРДОГО ТЕЛА

© 2004 г. В. М. Самсонов, В. В. Дронников, С. Д. Муравьев

Тверской государственный университет

На основе метода изотермической молекулярной динамики проведено моделирование соударения между аэрозольной наноклейкой и твердой поверхностью. Исследованы два случая: 1) наноклейка простого леннард-джонсовского флюида представлена 412 мономерами; 2) к мономерам добавлены три модельные супрамолекулы, состоящие из центральной “головки” и четырех “хвостов”, каждый из которых представлен шестью взаимодействующими центрами. Установлено, что присутствие таких молекул стабилизирует наноклейку и препятствует ее распаду при соударении с твердой поверхностью.

Ранее [1–4] нами моделировалось растекание нанометровых капель простых и полимерных жидкостей по поверхности твердого тела. Для того, чтобы процесс взаимодействия между малым объектом и подложкой можно было рассматривать как растекание, капля осторожно помещалась на поверхность твердого тела. Иными словами, начальному состоянию малой сферической капли должен соответствовать минимальный зазор между подложкой и ближайшими к ней молекулами капли. С одной стороны, современный уровень науки позволяет осуществить такую начальную конфигурацию в лабораторном эксперименте и нанотехнологии. Однако обычно применение наночастиц не связано с созданием идеальных условий для их первоначального контакта с твердыми поверхностями.

В большинстве случаев взаимодействие между аэрозольными наночастицами и твердыми поверхностями в природе и технологических процессах не соответствует тем идеальным условиям, которые отвечают процессу растекания, не осложненному другими сопутствующими процессами [5]. Принятая в данной работе начальная конфигурация системы отвечает аэрозольной наноклейке, находящейся на значительном удалении от поверхности твердого тела (~30 эффективных молекулярных диаметров) и движущейся в сторону подложки с небольшой начальной скоростью. Эволюция такой системы имеет достаточно сложный характер. Ее начальная стадия отвечает частичному испарению капли в процессе движения в сторону твердой поверхности. Более поздние стадии отвечают перекомденсации молекул капли на подложке, соударению между каплями и подложкой (аналог макроскопического гидродинамического удара [6]). Распространение молекул нано-

частицы по твердой поверхности может соответствовать процессу растекания.

В данной работе показано, что присутствие в наноклейке нескольких модельных молекул, представленных взаимодействующим центром (“головкой”) и отходящими от него “хвостами”, существенно влияет на эволюцию малого объекта, выступая в роли стабилизирующего фактора. Модельная молекула такого типа воспроизводит, в некотором приближении, стабильную супрамолекулу типа мицеллы, звездообразную молекулу и простейший дендример.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Начальной конфигурации исследуемой системы отвечает малая сферическая капля, помещенная на приведенном расстоянии $H_0^* = 35$ от континуальной поверхности твердого тела. Все приведенные расстояния измеряются в эффективных диаметрах мономеров a_m ($H_0^* = H_0/a_m$). В данной работе проведено сравнительное исследование двух случаев: 1) наноклейка состоит из $N = 412$ мономеров и не содержит супрамолекул; 2) к N мономерам добавляются 3 супрамолекулы, состоящие из “головки” с диаметром $a_h = 3a_m$ и четырех “хвостов”, представленных шестью взаимодействующими центрами ($a_i = a_m$). Здесь и в дальнейшем величины, относящиеся к “головкам”, обозначаются нижним индексом h , а к “хвостам” – индексом t . Все взаимодействия в подсистеме капля–пар описываются потенциалом Леннард-Джонса

$$\Phi(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}[(a_{\alpha\beta}/r)^{12} - (a_{\alpha\beta}/r)^6], \quad (1)$$

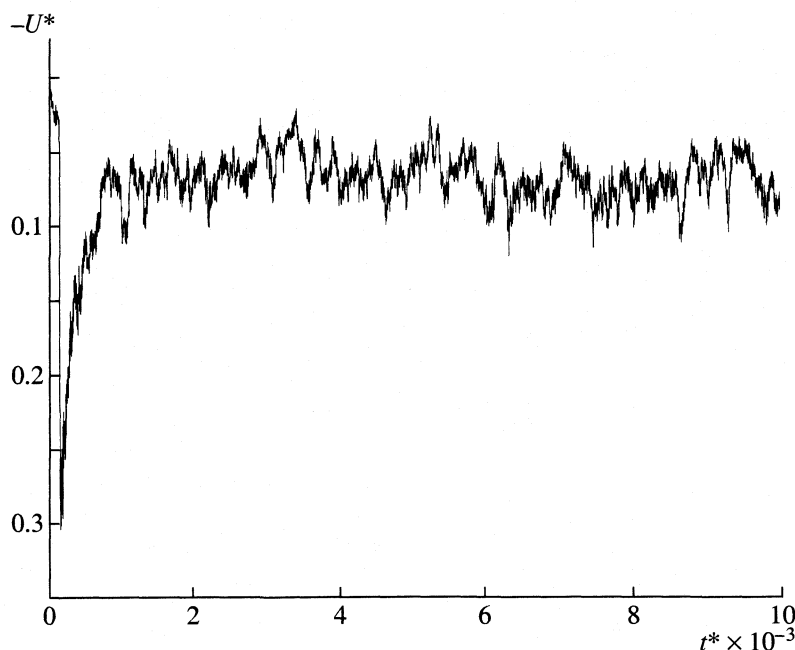


Рис. 1. Зависимость приведенной энергии взаимодействия U^* между подсистемой нанокляпа-пар и поверхностью твердого тела.

где $\alpha, \beta = m, h, t$. При описании “перекрестных взаимодействий” ($\alpha \neq \beta$) используются обычно рекомендуемые формулы [7]

$$\epsilon_{\alpha\beta} = (\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta})^{1/2}, \quad a_{\alpha\beta} = (a_{\alpha} + a_{\beta})/2.$$

Первоначально капля релаксирует в пределах некоторого заданного сферического объема радиуса R_0 . В случае нанокляпи, состоящей лишь из мономеров, ее начальный эффективный радиус R_0 определяется из условия $N = n_m a_m^3 R_0^{*3}$, причем использованное нами значение приведенной плотности $n_m a_m^3 = 0.9$ отвечает массивной фазе простого флюида в окрестности температуры плавления $T^* = kT/\epsilon_m = 0.65$ (здесь T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана). Значение $N = 412$ отвечает $R_0^* \approx 5$.

После завершения процесса релаксации капле сообщается небольшой импульс, направленный в сторону подложки и снимается ограничение, отвечающее ее механической ($V = \text{const}$) и химической ($N = \text{const}$) изоляции. Начальная скорость движения капли отвечает расстоянию a_m , проходимому за 1 пс. Достигая расстояния $\sim 10a_m$ от подложки, капля начинает ускоряться под действием силы притяжения, действующей со стороны твердого тела. В процессе моделирования нами использовался потенциал твердого полупространства, полученный в допущении, что подложка также является лоннард-джонсовской системой. Вывод потенциала подложки и проблема выбора значений

его приведенного энергетического параметра $\epsilon_s^* = \epsilon_s/\epsilon_m$ подробно обсуждались нами в [1]. В данной работе рассмотрены два случая выбора значений параметра ϵ_s^* : 1) $\epsilon_s^* = 0.5$ отвечает низкоэнергетической, т.е. слабо притягивающей и плохо смачиваемой поверхности; 2) $\epsilon_s^* = 2$ – высокоэнергетической.

Эволюция нанокляпи в поле твердой поверхности моделировалась с использованием метода изотермической молекулярной динамики (алгоритм скоростей Верле). Один элементарный шаг эволюции системы отвечает 0.005 пс. Термостатирование осуществлялось с использованием термостата Берендсена [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из последовательных конфигураций системы, отвечающих эволюции нанокляпи простого флюида в поле низкоэнергетической поверхности ($\epsilon_s^* = 0.5$), видно, что на начальной стадии движения в сторону подложки имеет место испарение капли, затем происходит соударение между каплей и твердой поверхностью, которое стимулирует процесс растекания, причем наблюдается полное смачивание, т.е. формирование островкового бислоя. Образование островковой пленки сопровождается резким уменьшением энергии взаимодействия $U^* = U/NkT$ между подсистемой “малая капля – пар” и твердым телом (резкий минимум на рис. 1).

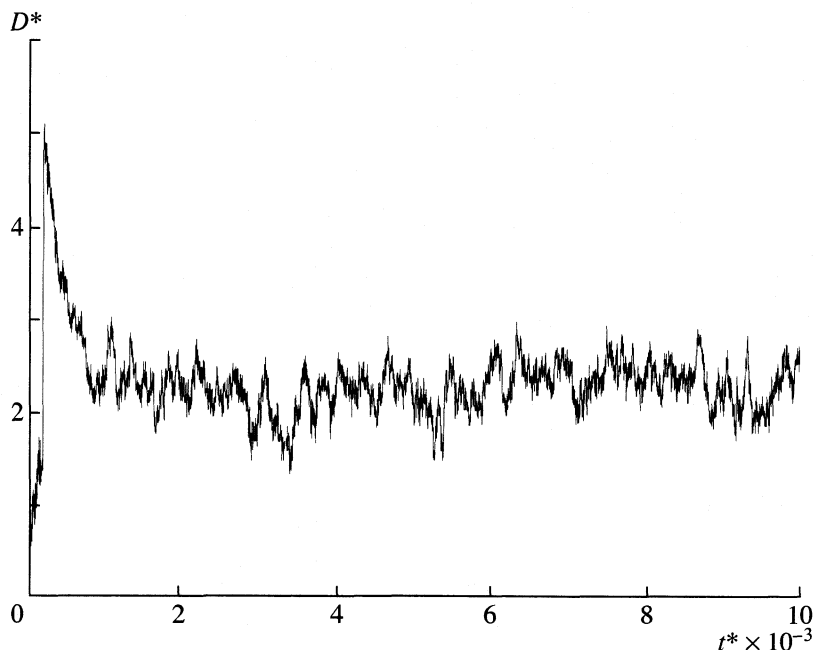


Рис. 2. Приведенный диаметр смоченной площади как функция приведенного времени эволюции системы, отвечающей рис. 1.

Минимуму U отвечает пик (максимум) на зависимости диаметра первого моно слоя D^* от времени эволюции системы t^* (рис. 2). Однако островковая пленка, образовавшаяся в результате соударения с твердой поверхностью, не является устойчивой и соответственно распадается. Периодическое образование и распад двумерных кластеров на месте соударения между каплями и подложкой объясняют колебания функций $U^*(t^*)$ и $D^*(t^*)$ от-

носительно очень малых по абсолютной величине значений U^* и D^* .

Конечное состояние описанной выше системы принципиально отличается от случая растекания нанокapли того же размера по низкоэнергетической подложке с тем же значением $\epsilon_s^* = 0.5$ [1–3], когда имеет место ограниченное смачивание, т.е. формируется стабильная нанокapля с равновесным краевым углом $\sim 90^\circ$.

При движении нанокapли в сторону высокоэнергетической поверхности ($\epsilon_s^* = 2$) имеет место заметная пере конденсация молекул еще до момента соударения. После соударения растекание происходит уже по сформировавшемуся моно слою. В данном случае ($\epsilon_s^* = 2$) конечная конфигурация аналогична обычному растеканию по подложке с тем же значением ϵ_s^* [1–3].

Добавление в каплю лишь трех модельных супрамолекул, описанных выше, принципиально меняет характер взаимодействия между нанокapлями и низкоэнергетической твердой поверхностью с $\epsilon_s^* = 0.5$. В частности, существенно уменьшается испарение капли при ее движении в сторону твердой поверхности. Кроме того, в отличие от случая, отвечающего капле, представленной лишь мономерами, конечная конфигурация нанокapли, содержащей супрамолекулы, стабильна и отвечает неполному смачиванию низкоэнергетической поверхности (рис. 3). Более высокая стабильность промежуточных и конечной конфигураций

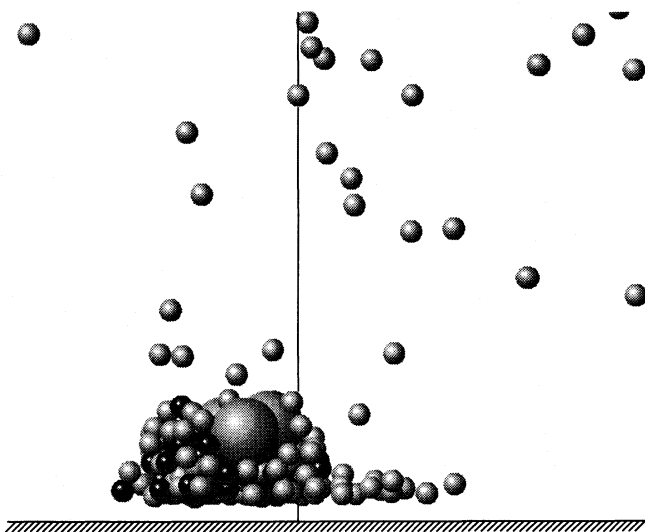


Рис. 3. Конечная конфигурация нанокapли, содержащей модельные супрамолекулы, после соударения с низкоэнергетической поверхностью.

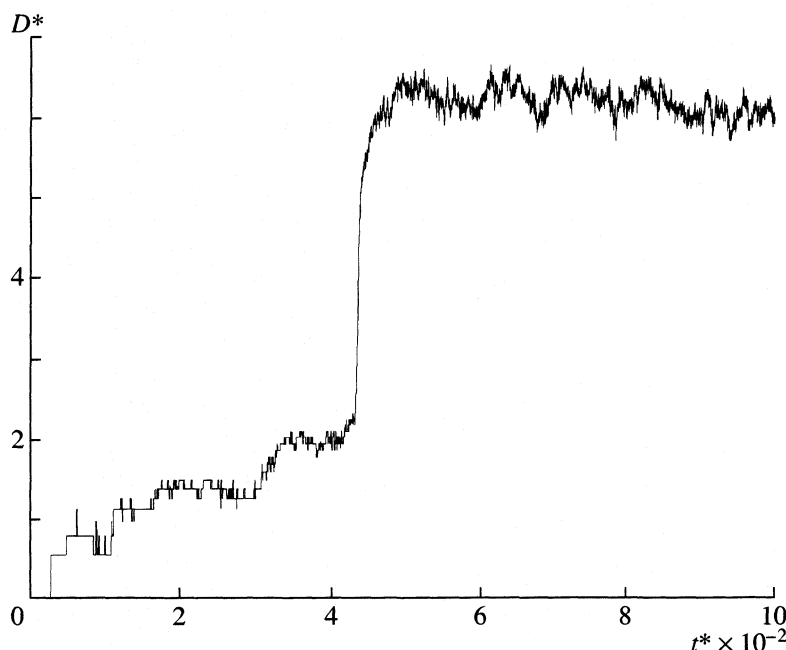


Рис. 4. Приведенный диаметр смоченной площади как функция приведенного времени эволюции системы.

проявляется в более резком переходе к асимптотическому значению $D^* = 10$ диаметра смоченной площади D^* (рис. 4).

На высокоэнергетической поверхности ($\epsilon_s^* = 2$) нанокля, содержащая супрамолекулы, формирует более компактную, чем в отсутствие супрамолекул, структуру, отвечающую неполному смачиванию с равновесным краевым углом $\sim 45^\circ$ (рис. 5). На рис. 3 и 5 видны некоторые головки супрамолекул, “всплывающие” на поверхность капли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в данной работе, открывают некоторые дополнительные возможности управления стабильностью/нестабильностью нанометровых аэрозольных капель. Выше было показано, что соударение нанокля, отвечающей модели простого леннард-джонсовского флюида, с низкоэнергетической твердой поверхностью приводит к распаду наночастицы до отдельных молекул. Возможно, этот эффект может быть использован при разработке форсунок, предназначенных для предельно высокого диспергирования жидкостей.

Однако основной результат данной работы сводится к тому, что присутствие в аэрозольной нанокля нескольких более крупных молекул, в том числе супрамолекул, отвечающих рассмотренной выше модели, выступает в роли стабилизирующего фактора, препятствующего испарению нанокля и ее распаду при соударении с твердой поверхностью. Следует особо отметить, что доля

взаимодействующих центров, принадлежащих модельным молекулам, составляет лишь 15% от общего числа взаимодействующих центров.

Стабилизирующее действие супрамолекул типа мицеллы открывает некоторые дополнительные возможности для повышения эффективности фильтров, предназначенных для улавливания аэрозолей. В настоящее время существует два типа фильтров для аэрозолей: пористые фильтры (сита) и фильтры Петрянова, работа которых ос-

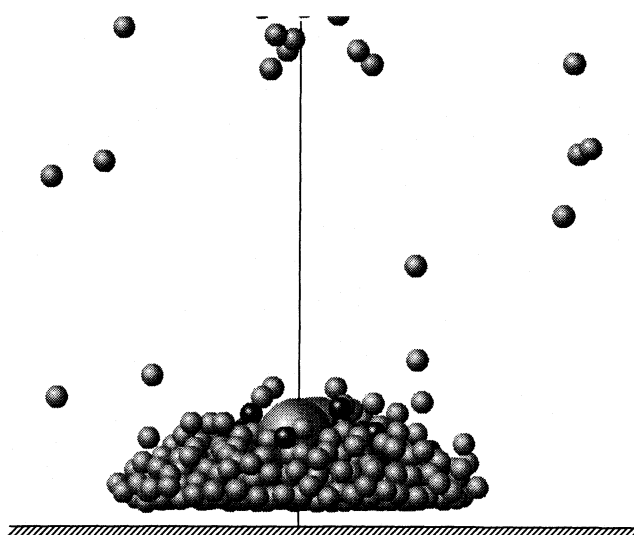


Рис. 5. Конечная конфигурация нанокля, содержащей модельные супрамолекулы, после соударения с высокоэнергетической поверхностью.

новывается на межмолекулярном взаимодействии и электрическом притяжении между аэрозольными частицами и волокнами диаметром от долей до нескольких микрометров. Хотя, согласно [5], фильтры Петрянова способны задерживать и самые маленькие частицы, даже молекулярные кластеры, этот вывод может быть справедлив только в том случае, если проходящие через фильтр нанообъекты сохраняют свою стабильность, т.е. не распадаются до отдельных молекул. В данной работе было показано, что предварительное добавление молекул или супрамолекул рассматриваемого типа в жидкость, подвергающуюся затем диспергированию, может существенно повысить эффективность их улавливания фильтрами, принцип работы которых основывается на межмолекулярном взаимодействии между малым объектом и поверхностью твердого тела.

По-видимому, стабилизирующий эффект может быть также обусловлен твердыми наночастицами, присутствующими в каплях природных и искусственных аэрозолей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Халатур П.Г. // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 3. С. 401.
2. Самсонов В.М., Муравьев С.Д., Кириллова М.А. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 501.
3. Samsonov V.M., Muravyev S.D., Dronnikov V.V. // Vacuum. 2001. V. 161. № 2–4. P. 339.
4. Самсонов В.М., Дронников В.В., Муравьев С.Д. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2068.
5. Петрянов-Соколов И.В., Сутугин А.Г. Аэрозоли. М.: Наука, 1989. С. 117.
6. Гегузин Я.Е. Капля. М.: Наука, 1973. С. 75–79.
7. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1983.
8. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gasteren W.F. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.

МАТЕРИАЛЫ XI СИМПОЗИУМА ПО МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЮ И КОНФОРМАЦИЯМ МОЛЕКУЛ

УДК 541.634

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ CH_3NO
В НИЗШИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ
МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫМИ *ab initio* МЕТОДАМИ

© 2004 г. Е. К. Долгов, И. В. Долгова, В. А. Батаев, В. И. Пупышев, И. А. Годунов

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

Методами квантовой химии высокого уровня (CASSCF, MC-QDPT2, MR-CI, MR-AQCC, MR-AQCC-LRT) получены вертикальные и адиабатические энергии переходов между основным и шестью низшими возбужденными электронными состояниями молекулы нитрозометана (CH_3NO). Рассмотрены изменения в строении молекулы нитрозометана при различных электронных возбуждениях, проведение сравнения результатов, получаемых различными методами.

Относительно точные расчеты строения даже небольших молекул в возбужденных электронных состояниях стали возможны совсем недавно благодаря развитию современной вычислительной техники и, как следствие этого, реализации мощных вычислительных конструкций (примеры таких расчетов см. [1, 2]). В этой области квантовой химии накоплено сравнительно мало опыта, поэтому исследования органических молекул, содержащих хромофорные группы, представляют большой интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию строения молекулы нитрозометана (CH_3NO) – первого члена гомологического ряда алифатических нитрозосоединений. Ранее с помощью различных методов квантовой химии мы провели расчеты строения этой молекулы в основном (S_0) [3] и в первых возбужденных синглетном (S_1) и триплетном (T_1) электронных состояниях [4]. Сравнение наших результатов с данными, полученными из анализа микроволновых спектров [5, 6] и $S_1 \leftarrow S_0$ -вибронного спектра [7], показало, что многоконфигурационный метод самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), а также расчеты с использованием методов с несколькими исходными конфигурациями позволяют получать достоверную информацию, по меньшей мере, полуколичественного характера. Наши расчеты [3, 4] свидетельствуют, что при электронном возбуждении молекулы нитрозометана в S_1 - и T_1 -состояния происходят значительные изменения в ее строении: равновесная конформация меняется от заслоненной к скошенной, удлиняется связь NO и увеличивается угол CNO. Эти данные согласуются с экспериментальными оценками изменений геометрических параметров молекулы при $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждении [7].

В работе [4] мы также изучали строение электронной волновой функции молекулы CH_3NO и в других возбужденных состояниях с помощью ме-

тода CASSCF. В настоящей работе различными многоконфигурационными методами, более полно, чем CASSCF, учитывающими электронную корреляцию, получены равновесные геометрические параметры симметричных (группа C_s) конформаций (заслоненной и скошенной) молекулы нитрозометана в состояниях S_0 – S_3 и T_1 – T_3 и описаны изменения в строении этой молекулы при электронном возбуждении. Кроме того, оценены вертикальные и адиабатические энергии электронных переходов и представлены результаты, дополняющие данные [3, 4].

СХЕМЫ РАСЧЕТА

В качестве стартового приближения в представленных ниже расчетах использовался метод CASSCF, после чего применялись следующие приближения с несколькими исходными конфигурациями:

1) теория возмущений второго порядка MR-MP2 [8] и ее вариант MC-QDPT2 [9, 10];

2) метод конфигурационного взаимодействия – MR-CI [11], а также методы, приближенно обеспечивающие размерную согласованность схемы MR-CI – MR-AQCC [2], MR-AQCC-LRT [12] и поправка Попла MR-CI + Q [13].

Использовались программные комплексы GAMESS(US) [14] и COLUMBUS [15–18].

В наших расчетах применялись корреляционно согласованные орбитальные базисные наборы cc-pVDZ и cc-pVTZ [19]. Ранее было показано (см., например, [20]), что при достаточно полном учете электронной корреляции для систем, содержащих атомы первого и второго периодов, насыщение в ряду базисов типа cc-pVNZ относительно равновесных геометрических параметров обычно наблюдается уже при $N = T$ или Q . При этом использование базиса cc-pVDZ, как правило, при-

водит к качественно верным результатам. Предварительные расчеты строения молекулы CH_3NO в S_0 -состоянии методами MP2, MR-CI и MR-AQCC показали, что базисов cc-pVTZ или aug-cc-pVTZ достаточно для насыщения. Базисный набор cc-pVDZ применялся в данной работе только для качественных оценок (расчет строения молекулы CH_3NO в состояниях S_0 , S_1 и T_1 различными методами с использованием базисов cc-pVNZ и aug-cc-pVNZ, $N = \text{D, T см. [3, 4]}$).

Выбор активного пространства в методе CASSCF заслуживает отдельного обсуждения. Ранее [3] нами был рассмотрен ряд активных пространств, вплоть до (14–12) (здесь и далее мы используем такое обозначение для активных пространств, в котором первая цифра означает число электронов, а вторая – число орбиталей), близкого к полному валентному. В предварительных расчетах методом CASSCF(14–12)/cc-pVDZ были определены электронные волновые функции молекулы CH_3NO в пяти низших синглетных и пяти низших триплетных валентных электронных состояниях и вертикальные энергии переходов в эти состояния (результаты, полученные для состояний T_1 – T_3 и S_0 – S_3 методом CASSCF(14–12)/cc-pVDZ см. [4]). Приблизительно этим переходам соответствуют следующие типы возбуждений (указано также непригодное представление группы C_s , по которому преобразуется волновая функция возбужденного состояния, символами n_+ и n_- обозначены МО, образующиеся в результате взаимодействия несвязывающих орбиталей кислорода (n_O) и азота (n_N) [21]):

$$\begin{aligned} S_1(A'') &\leftarrow S_0 - n_- \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*, \\ S_2(A') &\leftarrow S_0 - (n_-)^2 \rightarrow (\pi_{\text{NO}}^*)^2, \\ S_3(A'') &\leftarrow S_0 - n_+ \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*, \\ S_4(A') &\leftarrow S_0 - \pi_{\text{NO}} \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*, \\ T_1(A'') &\leftarrow S_0 - n_- \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*, \\ T_2(A') &\leftarrow S_0 - \pi_{\text{NO}} \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*, \\ T_3(A'') &\leftarrow S_0 - n_+ \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*, \\ T_4(A') &\leftarrow S_0 - (n_+)^1(n_-)^1 \rightarrow (\pi_{\text{NO}}^*)^2, \\ T_5(A'') &\leftarrow S_0 - \sigma_{\text{CNO}} \rightarrow \pi_{\text{NO}}^*. \end{aligned}$$

Так как для молекулы ацетальдегида CH_3CHO полученные экспериментально энергии переходов из основного в ридберговские состояния лежат выше $5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ [22], то в данной работе мы ограничились рассмотрением возбужденных валентных состояний S_1 , S_2 , S_3 и T_1 , T_2 , T_3 , лежащих по энергии ниже этой величины. При возбуждении в эти состояния наиболее заметно изменяются заселенности только четырех МО: π_{NO} , π_{NO}^* , n_+ и n_- . К со-

жалению, итерации соответствующего метода CASSCF(6–4) не сходятся при расчете состояний S_2 – S_3 и T_2 – T_3 , даже при наложении ограничений по симметрии, поэтому в настоящей работе мы использовали более широкие активные пространства: (8–6) на орбиталях σ_{NO} , σ_{NO}^* , π_{NO} , π_{NO}^* , n_+ и n_- и (10–8) на орбиталях σ_{CNO} , σ_{CNO}^* , σ_{CNO} , σ_{CNO}^* , π_{NO} , π_{NO}^* , n_+ и n_- (МО типа σ_{CNO} добавлены для более полного учета электронной корреляции и корректного описания связи CN).

Для оценки равновесных геометрических параметров использовались методы CASSCF, MR-MP2, MR-CI и MR-AQCC. При использовании ограничений по симметрии C_s -типа удается использовать процедуру CASSCF для каждого из состояний S_0 – S_3 и T_1 – T_3 . Снятие ограничений по симметрии приводит к вариационному коллапсу в расчетах T_2 -состояния и к плохой сходимости итераций для состояний S_2 и S_3 . Поэтому в данной работе мы ограничились определением равновесных геометрических параметров только симметричных conformаций – заслоненной и скошенной. В нашем случае этого достаточно для оценки величины барьера внутреннего вращения.

Для расчета энергий переходов применялись методы CASSCF, MC-QDPT2, MR-CI и MR-AQCC-LRT. При получении набора МО для многоконфигурационных расчетов в процедуре CASSCF использовалось усреднение по состояниям одинаковой мультиплетности, взаимодействие этих же состояний учитывалось в расчете MC-QDPT2. Поскольку усреднение необходимо нам для более полной оптимизации валентных МО под систему возбужденных электронных состояний, взято по два возбужденных синглетных состояния в каждом неприводимом представлении (A' и A''), т.е. усреднение ведется по пяти состояниям S_0 – S_4 , возбуждения в которые затрагивают все орбитали минимального активного пространства (6–4). Мы также использовали усреднение по пяти триплетным состояниям T_1 – T_5 , что несколько избыточно, но предварительные расчеты с использованием усреднения по состояниям T_1 – T_4 и T_1 – T_5 показали, что получаемые энергии переходов отличаются не более чем на 300 см^{-1} .

При вычислении поправок к энергии по теории возмущений в качестве исходных брались все конфигурации, получаемые в рамках соответствующего приближения CASSCF. В расчетах MR-CI и MR-AQCC использовались МО CASSCF(8–6), но непосредственно при построении волновой функции только четыре орбитали π_{NO} , π_{NO}^* , n_+ и n_- брались в качестве активных, что позволило значительно сократить время расчета; далее такая схема обозначается как (6–4)*. В случае S_0 -, S_1 - и T_1 -состояний получаемые в таком приближении ре-

Таблица 1. Равновесные геометрические параметры (длины связей, Å; углы, град), величины барьера внутреннего вращения (V_3 , см⁻¹) и конфигурационный состав электронной волновой функции на канонических орбиталях молекулы нитрозометана в S_0 -состоянии, рассчитанные в базисе АО cc-pVTZ

Параметр	Эксперимент [6]	CASSCF		MR-MP2		MR-CI	MR-AQCC
		(8–6) [3]	(10–8)	(8–6)	(10–8)	(6–4) [#]	(6–4) [#]
$d(\text{NO})$	1.211 ± 0.002	1.220	1.209	1.220	1.218	1.204	1.214
$d(\text{CN})$	1.482 ± 0.002	1.462	1.529	1.485	1.507	1.469	1.482
$d(\text{CH}_1)$	1.094 ± 0.002	1.081	1.081	1.087	1.086	1.082	1.087
$d(\text{CH}_2)$	1.092 ± 0.002	1.082	1.082	1.088	1.088	1.083	1.089
$\angle \text{CNO}$	113.2 ± 0.3	113.1	113.1	112.6	112.4	113.1	112.9
$\angle \text{CNH}_1$	111.1 ± 0.2	111.6	110.6	110.7	110.3	111.2	111.0
$\angle \text{CNH}_2$	107.3 ± 0.2	107.5	107.0	106.8	106.8	107.3	107.1
$\angle \text{H}_2\text{CH}_3$	109.3 ± 0.2	108.0	109.0	108.6	108.7	107.9	107.9
$\angle \text{H}_1\text{CNO}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V_3	399.8 397.6 [5]	366	269	388	304	396 (394)	386
δ_1	–	94	93	94	92	85	81
δ_2	–	4	3	4	3	3	3

Примечание. Значение V_3 в скобках – расчет MR-CI + Q; δ_1 и δ_2 – доли конфигурационных функций состояния $(\pi)^2(n_+)^2(n_-)^2(\pi^*)^0$ и $(\pi)^0(n_+)^2(n_-)^2(\pi^*)^2$ соответственно, %.

зультаты близки к данным MR-CI(6–4) и MR-AQCC(6–4) [3, 4].

ОСНОВНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ. РАВНОВЕСНЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ ПЕРЕХОДОВ

В табл. 1 приведены рассчитанные и экспериментально определенные равновесные геометрические параметры и оценки барьера внутреннего вращения молекулы нитрозометана в основном электронном состоянии, а также соответствующие экспериментальные данные. В целом наблюдается хорошее согласие с экспериментом. Результаты расчетов CASSCF(8–6) и особенно CASSCF(10–8) наиболее заметно отличаются от экспериментальных данных. Метод CASSCF(8–6) несколько недооценивает длину связи CN; расширение активного пространства до (10–8) приводит к переоценке длины связи CN и к более существенному, чем в случае CASSCF(8–6), занижению барьера (это согласуется со сделанными ранее выводами для базиса cc-pVDZ [3]). Дальнейший учет электронной корреляции по теории возмущений в целом приводит к улучшению согласия с экспериментом, хотя расчет MR-MP2(10–8) по-прежнему несколько завышает длину связи CN и недооценивает величину барьера внутреннего вращения. В то же время метод MR-CI(6–4)[#] предсказывает укороченные длины связей NO и CN, но хорошо воспроизводит величину барьера. Результаты рас-

чета MR-AQCC(6–4)[#] очень близки к экспериментальным данным.

Анализ конфигурационного состава электронных волновых функций (табл. 1) показывает, что волновая функция молекулы CH₃NO в S_0 -состоянии не претерпевает существенных изменений при расширении активного пространства и дополнительном учете электронной корреляции: при использовании трех активных пространств (6–4), (8–6), (10–8) и различных методов первые две конфигурации, дающие наибольший вклад, остаются неизменными. К аналогичному выводу мы пришли ранее [3], используя базис cc-pVDZ и рассматривая только активные пространства (6–4) и (8–6). Применение схемы (6–4)[#] вместо (6–4) приводит к отличиям в длинах связей не более чем на 0.002 Å и в величине барьера внутреннего вращения не более чем на 20 см⁻¹.

Вертикальные энергии переходов приведены в табл. 2. При расчетах использовались равновесные геометрические параметры, полученные методом MR-AQCC(6–4)[#] (см. табл. 1). В целом полученные результаты достаточно близки между собой и с данными расчетов методами CASSCF(14–12)/cc-pVDZ и CASSCF(8–6)/cc-pVDZ (в таблице не приведены, см. [4]) и расчета [21] методом CI со специальным отбором конфигураций. Волновые функции, полученные разными методами, сходны; все методы предсказывают одинаковый порядок состояний по энергии. Разброс в оценках энергий переходов, получаемых разными методами, изменяется от

Таблица 2. Вертикальные энергии переходов ($E_{\text{верт}}$, см^{-1}), основные конфигурации (КФС) и их доля (δ , %, рассчитанная на канонических орбиталях) в электронных волновых функциях молекулы CH_3NO , полученные в базисе АО cc-pVTZ

Состояние	Симметрия	КФС	CI [21]	CASSCF (8–6)		CASSCF (10–8)		MC-QDPT2 CAS(8–6)		MC-QDPT2 CAS(10–8)		MR-CI CAS(6–4)*		MR-AQCC-LRT CAS(6–4)*	
			$E_{\text{верт}}$	$E_{\text{верт}}$	δ	$E_{\text{верт}}$	δ	$E_{\text{верт}}$	δ	$E_{\text{верт}}$	δ	$E_{\text{верт}}$	δ	$E_{\text{верт}}$	δ
S_0	A'	1	0	0	91	0	91	0	93	0	91	0	84	0	84
		2			3		3		3		3		3		3
S_1	A''	3	17514	15893	92	16536	90	15526	93	15336	91	15387	83	15413	83
		4			3		2		3		3	(15756)	3		3
S_2	A'	5	–	39175	90	41494	89	37423	90	37800	89	37810	82	37872	82
		6			7		4		7		4	(38638)	6		6
S_3	A''	7	57590	53390	62	54669	59	52597	63	52010	71	51881	58	51729	58
		8			33		29		33		23	(51353)	27		26
T_1	A''	3	10425	10951	93	11038	92	7732	94	8476	93	8995	86	9000	85
		4			2		2		2		1	(9030)	2		2
T_2	A'	9	43500	44890	99	44463	97	45027	99	44976	97	43369	88	43437	88
		7										(44804)			
T_3	A''	8	65070	54669	75	51608	77	47148	86	48649	86	50573	68	50265	68
					22		17		11		9	(48570)	18		17

Примечание. Значения $E_{\text{верт}}$ в скобках – расчет MR-CI + Q. Орбитальные компоненты конфигурационных функций состояния КФС: 1 – $(\pi)^2(n_+)^2(n_-)^2(\pi^*)^0$; 2 – $(\pi)^0(n_+)^2(n_-)^2(\pi^*)^2$; 3 – $(\pi)^2(n_+)^2(n_-)^1(\pi^*)^1$; 4 – $(\pi)^1(n_+)^1(n_-)^2(\pi^*)^2$; 5 – $(\pi)^2(n_+)^2(n_-)^0(\pi^*)^2$; 6 – $(\pi)^2(n_+)^0(n_-)^2(\pi^*)^2$; 7 – $(\pi)^2(n_+)^1(n_-)^2(\pi^*)^1$; 8 – $(\pi)^1(n_+)^2(n_-)^1(\pi^*)^2$; 9 – $(\pi)^1(n_+)^2(n_-)^2(\pi^*)^1$.

10^3 см^{-1} в случае S_1 -состояния до $(3-5) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ в остальных случаях; результаты методов с несколькими исходными конфигурациями близки между собой, но отличаются от данных CASSCF.

ИЗМЕНЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДАХ И АДИАБАТИЧЕСКИЕ ЭНЕРГИИ ПЕРЕХОДОВ

Нами были рассчитаны равновесные геометрические параметры заслоненной и скошенной конформаций молекулы нитрозометана в шести низших возбужденных электронных состояниях. Разности энергий устойчивых конформаций основного и возбужденных состояний и конфигурационный состав волновой функции приведены в табл. 3, геометрические параметры устойчивых конформаций – в табл. 4. Результаты расчетов строения молекулы CH_3NO в S_3 - и T_3 -состояниях методом MR-AQCC(6–4)*/cc-pVTZ не представлены из-за неустойчивости процедуры MR-AQCC.

Строение волновой функции молекулы нитрозометана в состояниях S_1 – S_3 и T_1 – T_3 состояниях не претерпевает существенных изменений при оптимизации геометрических параметров (ср. табл. 2 и 3), в целом сохраняется и порядок по энергии

вертикальных и адиабатических переходов в указанные состояния.

Все рассчитанные энергии $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода очень близки к экспериментальному значению, разброс в оценках этой величины, полученной различными методами, составляет всего 600 см^{-1} (~4% относительно энергии перехода). В то же время использование МО, оптимизированных для каждого из состояний, приводит к резкому ухудшению согласия с экспериментом (см. примечание к табл. 3). Так, методы CASSCF(8–6) и CASSCF(10–8) завышают энергию перехода, а последующий расчет по теории возмущений MR-MP2 занижает ее. Только методы MR-CI + Q и MR-AQCC позволяют получить удовлетворительное согласие как при использовании усреднения по состояниям, так и без него.

Расчет с помощью разных методов показывает, что энергии адиабатических переходов в S_2 - и T_2 -состояния очень близки, разность этих энергий того же порядка что и разброс в оценках адиабатических энергий переходов в S_2 - и T_2 -состояния, получаемых разными методами ($\sim 3 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$). Несмотря на это, пересечения ППЭ состояний S_2 и T_2 , по-видимому, находятся далеко от минимумов вследствие существенных различий в равновесных геометрических параметрах молекулы CH_3NO в этих состояниях (см. табл. 4). Если рассматривать

Таблица 3. Адиабатические энергии переходов ($E_{ад}$, см⁻¹), основные конфигурации (КФС) и их доля (δ , %, полученная на канонических орбиталях) в электронных волновых функциях молекулы CH₃NO, рассчитанные в базе AO cc-pVTZ

Состояние	КФС	CASSCF (8–6)		CASSCF (10–8)		MC-QDPT2 CAS(8–6)		MC-QDPT2 CAS(10–8)		MR-CI CAS(6–4) [‡]		MR-AQCC-LRT CAS(6–4) [‡]	
		$E_{ад}$	δ	$E_{ад}$	δ	$E_{ад}$	δ	$E_{ад}$	δ	$E_{ад}$	δ	$E_{ад}$	δ
S_0	1	0	91	0	91	0	93	0	91	0	84	0	84
	2		3		3		3		3		3		3
S_1	3	14465	90	14566	89	14196	92	14392	90	14258	83	14367	82
	4		4		3		4		3	(14799)	4	(14673)	4
S_2	5	28814	85	31315	86	27668	68	27388	74	27766	76	27799	71
	1		5		5		22		15	(28082)	8	(28026)	12
S_3	7	40900	51	42454	51	34144	58	44755	57	40528	76	–	–
	8		36		34		34		33	(35284)	6		
T_1	3	8013	95	9082	92	6557	95	7158	92	7559	86	7672	85
	4		2		1		2		1	(7836)	2	(7562)	2
T_2	9	27409	95	28013	94	29163	95	29417	94	29794	88	29940	87
										(30270)		(29764)	
T_3	7	38169	63	39241	64	36067	82	36365	82	39298	68	–	–
	8		24		21		6		7	(36834)	18		

Примечание. Симметрию и обозначения конфигурационных функций состояния – см. табл. 2. Значения $E_{ад}$ в скобках при расчете методом MR-CI – расчет MR-CI + Q, при расчете методом MR-AQCC-LRT – расчет MR-AQCC(6–4)[‡] без усреднения по состояниям.

Экспериментальная оценка энергии 0_0^0 -перехода в состояние S_1 – 14408 см⁻¹ [7]; оценки энергии перехода, полученные без усреднения по состояниям: CASSCF(8–6) – 17427, CASSCF(10–8) – 17274, MR-MP2(8–6) – 12352, MR-MP2(10–8) – 11927, MR-CI(6–4)[‡] – 15234, MR-CI + Q(6–4)[‡] – 14641, MR-AQCC(6–4)[‡] – 14673 см⁻¹; поправка на энергию нулевых колебаний оценена нами [4] в среднем в –150...–200 см⁻¹.

только результаты методов с несколькими исходными конфигурациями, то разброс в оценках адиабатических энергий переходов в S_2 - и T_2 -состояния невелик и составляет $\sim 10^3$ см⁻¹ ($\sim 3\%$ относительно величины энергии перехода). Величины энергий переходов в T_1 -, T_3 - и S_3 -состояния оценены несколько хуже, с разбросом $(2.5\text{--}10) \times 10^3$ см⁻¹ (относительный разброс 38% для T_1 - и 10% для T_3 - и S_3 -состояний).

Расчеты показывают, что при электронных переходах происходят существенные изменения в строении молекулы нитрозометана (см. табл. 4, где приведены равновесные геометрические параметры, полученные разными методами, а также разности энергий заслоненной и скошенной конформаций). В целом все методы, представленные в табл. 4, дают сходные результаты. Более того, относительные различия между оценками, получаемыми разными методами, похожи, как для основного, так и для всех возбужденных электронных состояний. Для всех рассматриваемых электронных состояний метод CASSCF(10–8) заметно завышает длину связи CN и немного занижает длину связи NO по сравнению с расчетом CASSCF(8–6) (причем приблизительно на одну и

ту же величину), а дальнейший учет электронной корреляции по теории возмущений уменьшает эти отличия. Метод MR-CI(6–4)[‡] всегда предсказывает самую короткую длину связи NO; результаты, получаемые методом MR-AQCC(6–4)[‡], средние по величине. Также различные методы предсказывают сходные разности энергий заслоненной и скошенной конформаций молекулы в S_0 -, S_1 -, T_1 -, S_2 - и T_2 -состояниях. В случае S_3 - и T_3 -состояний различия более значительны – расчеты CASSCF предсказывают на порядок меньшую разность энергий.

Таким образом, все рассмотренные методы могут быть применены для расчета строения молекул алифатических нитрозосоединений в низших электронных состояниях (по крайней мере, для получения полуколичественных оценок). Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для метода MR-AQCC, несколько хуже для MR-MP2, еще хуже для MR-CI, наибольшие отличия наблюдаются в случае метода CASSCF. Использование усреднения по нескольким состояниям при расчете энергий возбуждения заметно улучшает согласие расчета с экспериментом.

Таблица 4. Равновесные геометрические параметры устойчивой конформации (длины связей, Å; углы, град) и разности энергий заслоненной и скошенной конформаций ΔE (см⁻¹) молекулы нитрозометана в шести низших возбужденных электронных состояниях, рассчитанные в базисе АО – cc-pVTZ

Метод	CAS	$d(\text{NO})$	$d(\text{CN})$	$d(\text{CH1})$	$d(\text{CH2})$	$\angle\text{CNO}$	$\angle\text{CNH1}$	$\angle\text{CNH2}$	$\angle\text{H2CH3}$	$\angle\text{H1CNO}$	ΔE
$T_1 ((n_-)^1(\pi^*)^1, A'')$											
CASSCF	(8–6)	1.240	1.454	1.077	1.082	121.4	107.7	109.9	109.8	180.0	461
	(10–8)	1.235	1.500	1.077	1.081	121.4	107.2	109.2	110.5	180.0	393
MR-MP2	(8–6)	1.234	1.455	1.084	1.089	122.3	108.0	109.7	109.1	180.0	496
	(10–8)	1.235	1.472	1.083	1.088	121.8	107.6	109.2	110.1	180.0	469
MR-CI	(6–4) [‡]	1.215	1.453	1.078	1.084	122.3	107.8	109.7	109.7	180.0	490 (477)
MR-AQCC	(6–4) [‡]	1.234	1.464	1.084	1.090	122.3	107.8	109.5	109.8	180.0	495
$S_1 ((n_-)^1(\pi^*)^1, A'')$											
CASSCF	(8–6)	1.268	1.462	1.077	1.082	115.4	107.3	110.0	109.7	180.0	493
	(10–8)	1.259	1.539	1.076	1.080	113.7	106.1	108.8	110.9	180.0	395
MR-MP2	(8–6)	1.244	1.470	1.083	1.090	117.8	107.4	109.5	109.7	180.0	519
	(10–8)	1.244	1.499	1.082	1.087	116.1	106.7	108.2	110.4	180.0	486
MR-CI	(6–4) [‡]	1.234	1.466	1.077	1.084	117.6	107.4	109.5	109.7	180.0	510 (514)
MR-AQCC	(6–4) [‡]	1.245	1.486	1.082	1.090	116.8	107.1	109.2	109.2	180.0	530
$T_2 ((\pi)^1(\pi^*)^1, A')$											
CASSCF	(8–6)	1.533	1.436	1.081	1.085	104.5	108.5	110.0	108.2	180.0	856
	(10–8)	1.534	1.477	1.081	1.084	103.8	107.9	109.6	108.9	180.0	790
MR-MP2	(8–6)	1.535	1.430	1.086	1.094	103.3	108.9	109.4	106.7	180.0	970
	(10–8)	1.535	1.446	1.086	1.092	102.6	108.9	109.6	107.1	180.0	954
MR-CI	(6–4) [‡]	1.470	1.428	1.082	1.089	104.4	109.1	109.7	107.2	180.0	990 (981)
MR-AQCC	(6–4) [‡]	1.501	1.432	1.087	1.096	103.5	109.3	109.8	106.2	180.0	1002
$S_2 ((n_-)^0(\pi^*)^2, A')$											
CASSCF	(8–6)	1.255	1.424	1.079	1.086	151.1	106.6	111.3	109.9	180.0	315
	(10–8)	1.252	1.451	1.079	1.084	153.4	106.1	110.9	110.4	180.0	254
MR-MP2	(8–6)	1.243	1.397	1.092	1.098	164.2	106.3	112.5	109.6	180.0	136
	(10–8)	1.242	1.413	1.090	1.096	166.3	106.5	112.0	109.8	180.0	70
MR-CI	(6–4) [‡]	1.229	1.408	1.091	1.091	157.3	106.4	112.3	109.7	180.0	249 (182)
MR-AQCC	(6–4) [‡]	1.236	1.406	1.090	1.100	160.8	106.4	112.7	109.6	180.0	169
$T_3 ((n_+)^1(\pi^*)^1, A'')$											
CASSCF	(8–6)	1.463	1.427	1.089	1.083	113.8	104.7	111.5	110.2	0.0	209
	(10–8)	1.461	1.467	1.087	1.081	113.1	104.4	110.7	110.8	0.0	201
MR-MP2	(8–6)	1.450	1.393	1.113	1.087	109.1	96.4	113.5	111.2	0.0	1028
	(10–8)	1.448	1.417	1.108	1.086	109.6	97.8	113.4	111.0	0.0	873
MR-CI	(6–4) [‡]	1.414	1.415	1.098	1.085	111.7	102.4	112.5	110.9	0.0	356 (715)
$S_3 ((n_+)^1(\pi^*)^1, A'')$											
CASSCF	(8–6)	1.437	1.436	1.087	1.082	119.0	104.6	111.6	110.0	0.0	65
	(10–8)	1.433	1.470	1.086	1.081	118.5	104.3	111.1	110.4	0.0	63
MR-MP2	(8–6)	1.423	1.406	1.108	1.090	115.3	98.4	113.7	110.2	0.0	683
	(10–8)	1.422	1.426	1.106	1.087	115.6	98.9	113.5	110.3	0.0	579
MR-CI	(6–4) [‡]	1.400	1.421	1.096	1.085	116.8	102.2	112.8	110.4	0.0	238 (469)

Примечание. Значения ΔE , указанные в скобках – результат учета поправки MR-CI + Q. Экспериментальные оценки величины барьера внутреннего вращения для молекулы CH₃NO в S_1 -состоянии составляют 500 ± 100 см⁻¹ [7], 475 ± 50 см⁻¹ [23].

Расчеты предсказывают (см. табл. 4), что одноэлектронный переход типа $n_{-} \rightarrow \pi^{*}$ (в состоянии T_1 и S_1) вызывает изменение длин связей CN и NO и величины угла CNO, а также изменение равновесной конформации от заслоненной к скошенной. Переход типа $(n_{-})^2 \rightarrow (\pi^{*})^2$ (в состояние S_2) вызывает очень большое увеличение валентного угла CNO и изменение равновесной конформации от заслоненной к скошенной. В состояниях T_2 ($(\pi)^1(\pi^{*})^1$), а также T_3 и S_3 ($(n_{+})^1(\pi^{*})^1$) длины связей NO и CN становятся близкими, кроме того, в T_2 -состоянии устойчивой является скошенная конформация, а в T_3 - и S_3 -состояниях – заслоненная.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32146 и № 00-03-40125) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект № 00-15-97346).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roos B.O., Andersson K., Fülcher M.P. et al. // *Advances in Chemical Physics* / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. 1996. V. 93. P. 219.
2. Szalay P.G., Bartlett R.J. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 3600.
3. Dolgov E.K., Bataev V.A., Godunov I.A. // *Int. J. Quant. Chem.* 2004. V. 3. P. 193.
4. Dolgov E.K., Bataev V.A., Pupyshev V.I., Godunov I.A. // *Ibid.* 2004. V. 6. P. 589.
5. Coffey D. (Jr.), Britt C.O., Boggs J.E. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. P. 591.
6. Turner P.H., Cox A.P. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1978. V. 74. P. 533.
7. Ernsting N.P., Pfab J., Romelt J.J. // *Ibid.* 1978. P. 2286.
8. Choe Y.-K., Henryk A.W., Finley J.P., Hirao K. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 3913.
9. Nakano H. // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 207. P. 372.
10. Nakano H. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 7983.
11. Shavitt I. // *Methods of Electronic Structure Theory, Modern Theoretical Chemistry* / Ed. by H.F. Schaefer III. N.Y.: Plenum, 1977. V. 3. P. 189.
12. Szalay P.G., Muller T., Lischka H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 2067.
13. Pople J.A., Head-Gordon M., Raghavachari K. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. P. 5968.
14. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
15. Lischka H., Shepard R., Brown F.B., Shavitt I. // *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* 1981. V. 15. P. 91.
16. Shepard R., Shavitt I., Pitzer R.M., Comeau D.C., Pepper M., Lischka H., Szalay P.G., Ahlrichs R., Brown F.B., Zhao J. // *Ibid.* 1988. V. 22. P. 149.
17. Lischka H., Shepard R., Pitzer R.M., Shavitt I., Dallos M., Muller Th., Szalay P.G., Seth M., Kedziora G.S., Yabushita S., Zhang Z. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 664.
18. Lischka H., Shepard R., Shavitt I., Pitzer R.M., Dallos M., Muller Th., Szalay P.G., Brown F.B., Ahlrichs R., Böhm H.J., Chang A., Comeau D.C., Gdanitz R., Dachsel H., Ehrhardt C., Ernzerhof M., Höchtl P., Irle S., Kedziora G., Kovar T., Parasuk V., Pepper M.J.M., Scharf P., Schiffer H., Schindler M., Schüler M., Seth M., Stahlberg E.A., Zhao J.-G., Yabushita S., Zhang Z. // *COLUMBUS, an ab initio electronic structure program, release 5.8* (2001).
19. Dunning T.H. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007.
20. Margulès L., Demaison J., Boggs J.E. // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. 2000. V. 500. P. 245.
21. Ha T.-K., Wild U. P. // *Chem. Phys.* 1974. V. 4. P. 300.
22. Shand N.C., Ning C.-L., Pfab J. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 247. P. 32.
23. Gordon R.D., Luck P. // *Ibid.* 1979. V. 65. P. 480.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ПРИ КОНТРОЛИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ВОДОРОДА

© 2004 г. Е. Н. Яковлев

*Российская академия наук, Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Вережагина,
Московская область, Троицк*

Поступила в редакцию 04.07.2002 г.

Рассмотрены термодинамические условия пиролиза углеводородов, находящихся при высоких давлениях ($p \leq 10.0$ ГПа) и температурах ($T \leq 2000$ К) в сосуде с проницаемой для водорода мембраной. Определено сродство реакций пиролиза метана, этилена, нафталина с образованием графита и алмаза в зависимости от температуры и давлений в реакционном и содержащем водород сосудах. На примерах рассмотренных углеводородов выявлены характерные особенности пиролиза углеводородов при высоких давлениях. Результаты термодинамического анализа сопоставлены с результатами опытов.

Углеводороды являются исходными веществами для получения графита, алмаза и других модификаций углерода [1–5]. Практически все формы углерода, в том числе и алмаз, получают в условиях низких давлений. Успехи в синтезе алмазов при низких давлениях [4, 5] не умаляют значимости задачи получения алмазов из углеводородов при высоких давлениях. Для формирования совершенной монокристаллической структуры необходимо выращивать алмазы в области их термодинамической стабильности, т.е. при высоких давлениях.

Процесс пиролиза углеводородов при высоких давлениях интересен не только для проблемы синтеза алмазов, но и для процессов в углеводородах, находящихся в недрах Земли, а также для получения графита и других форм углерода [6].

Помимо важных прикладных задач, упомянутых выше, пиролиз под давлением дает возможность получать информацию о формировании углеродных кластеров и модификаций твердого углерода [7–11].

Особенностью пиролиза углеводородов под давлением является необходимость с одной стороны удерживать углеводород под давлением, с другой – обеспечить выход водорода из реакционного объема. Благоприятным фактором, позволяющим создать такие условия, является более высокая, проникающая способность водорода. Именно это свойство позволяет изготавливать контейнеры (ампулы), пропускающие водород, но удерживающие углеводород в реакционном объеме при высоком давлении.

В первой работе при высоком давлении, принятой с целью получения алмаза из углеводородов

(Венторф [8]), применялись ампулы из титана. Замена титановых ампул на графитовые, более проницаемые для водорода, которая была произведена в опытах [12, 13], позволила снизить p – T -параметры синтеза с $p \geq 10$ ГПа, $T \geq 2000^\circ\text{C}$ до $p \approx 7$ ГПа, $T \approx 1200^\circ\text{C}$. Сильная зависимость параметров образования алмазов от водородной проницаемости стенок реакционного контейнера явилась стимулом рассмотрения термодинамических условий образования углерода в сосуде, открытом для водорода.

Простейшей термодинамической моделью устройства, в котором производится пиролиз углеводородов под давлением, является сосуд с мембраной, проницаемой только для водорода. Сопротивление выходу водорода в данном устройстве учитывается тем, что водород выходит не непосредственно в атмосферу, а в смежный сосуд, в котором водород находится под давлением. В зависимости от давления в сосуде с водородом процесс пиролиза углеводородов может происходить по-разному вплоть до его прекращения. Условия выхода водорода из зоны реакции определяют результат реакции пиролиза.

В представленной работе определяется термодинамическая движущая сила (сродство) реакции пиролиза с образованием графита и алмаза в устройстве, в котором водород может выходить из зоны реакции через полупроницаемую мембрану в соседний сосуд с водородом. Диапазон давлений от 2 до 10 ГПа и температур от 500 до 2000 К.

Два круга явлений, наблюдаемых в экспериментах по пиролизу под давлением, будут обсуждаться в настоящей статье: 1) значительное (в несколько раз) увеличение скорости и значительное понижение температуры пиролиза с образовани-

ем графита при высоком давлении, 2) образование метастабильных графита и алмаза.

Основные экспериментальные работы, обсуждаемые в настоящей работе, выполнены в Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верецагина РАН [12–22]. В ряде зарубежных лабораторий [23–26] получены интересные результаты при исследовании фенольных смол. Авторы [23–26] синтезировали алмазы при давлениях 3–4 ГПа, что имеет большое значение для практики и теории. Но поскольку в работах [23–26] пиролиз под давлением не присутствует, так как используются не сами смолы, а продукты их термической обработки, то в настоящей статье работы [23–26] не рассматриваются.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДА В СИСТЕМЕ С МЕМБРАНОЙ

Рассмотрим устройство, изображенное на рис. 1. В части А содержится углеводород, в части В – водород. Между частями А и В расположена мембрана, проницаемая только для водорода. Углеводород в А находится под давлением p_A , водород в В – под давлением p_B . Вся система А + В помещена в термостат, температура которого T . Определим условие, при котором в устройстве А + В будет протекать реакция разложения углеводорода на углерод и водород, если параметры T , p_A , p_B поддерживаются постоянными.

Для всей системы А + В справедливо общее соотношение

$$TdS \geq dU + \delta W,$$

где S , U и W – энтропия, внутренняя энергия и работа системы А + В соответственно. Вследствие аддитивности энтропии и внутренней энергии, а также ввиду того, что система совершает механическую работу $\delta W = p_A dV_A + p_B dV_B$, имеем

$$Td(S_A + S_B) \geq d(U_A + U_B) + p_B dV_B + p_A dV_A.$$

Принимая во внимание условия: T , p_A , $p_B = \text{const}$, получаем

$$\begin{aligned} d(U_A + p_A V_A - TS_A) + d(U_B + p_B V_B - TS_B) = \\ = d(G_A(T, p_A) + G_B(T, p_B)) \leq 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $G_A(T, p_A)$, $G_B(T, p_B)$ – энергии Гиббса веществ в сосудах А и В. Энергии $G_A(T, p_A)$, $G_B(T, p_B)$, выраженные через химические потенциалы, имеют вид

$$\begin{aligned} dG_A(T, p_A) &= \sum_i \mu_{Ai}(p_A) dn_{Ai} + \mu_{\text{АН}_2}(p_A) dn_{\text{АН}_2}, \\ dG_B(T, p_B) &= \mu_{\text{ВН}_2}(p_B) dn_{\text{ВН}_2}, \end{aligned}$$

индекс Ai означает, что i -ый компонент (углеводород, углерод) находится в сосуде А; химические

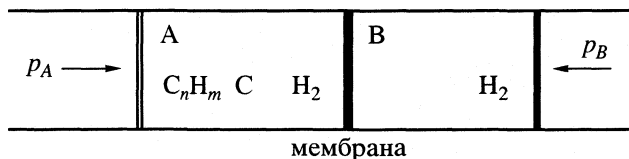


Рис. 1. Сосуд с мембраной: А – реакционный объем, В – сосуд с водородом.

потенциалы водорода в сосудах А и В обозначены $\mu_{\text{АН}_2}(p_A)$ и $\mu_{\text{ВН}_2}(p_B)$.

Условие (1), выраженное через химические потенциалы, имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_i \mu_{Ai}(p_A) dn_{Ai} + \mu_{\text{АН}_2}(p_A) dn_{\text{АН}_2} + \\ + \mu_{\text{ВН}_2}(p_B) dn_{\text{ВН}_2} \leq 0. \end{aligned}$$

Если химический потенциал водорода в сосуде А больше химического потенциала водорода в сосуде В

$$\mu_{\text{АН}_2}(p_A) > \mu_{\text{ВН}_2}(p_B), \quad (1')$$

то водород из сосуда А переходит в сосуд В, и реакция идет в направлении образования углерода в сосуде А. При изменении давления в сосуде В и, соответственно, изменении потенциала $\mu_{\text{ВН}_2}(p_B)$, изменяется условие (1') и, следовательно, меняются условия протекания реакции с образованием углерода в сосуде А. Таким образом, давление в сосуде В управляет ходом реакции пиролиза в системе А + В.

Поскольку определить химические потенциалы участников реакции пиролиза можно только в простейшем случае, когда реагенты представляют идеальную смесь газов, а при высоких давлениях это условие заведомо не выполняется, то ограничимся сравнением энергий Гиббса системы А + В в начальном (до реакции) и конечном (после реакции) состояниях.

Предположим, что в начальный момент в сосуде А находится один моль углеводорода C_nH_m , а сосуд В пустой. Энергия Гиббса системы А + В этот момент

$$(G_A + G_B)_{\text{начальн.}} = \mu_{C_nH_m}(p_A).$$

Предположим, далее, что в системе А + В прошли процессы, в результате которых в сосуде А находится углерод (графит, алмаз, фуллерит C_{60} и т.д.) под давлением p_A , а в сосуде В – водород под давлением p_B . Суммарная для двух сосудов конечная энергия Гиббса

$$(G_A + G_B)_{\text{конечн.}} = n\mu_C(p_A) + (m/2)\mu_{\text{Н}_2}(p_B).$$

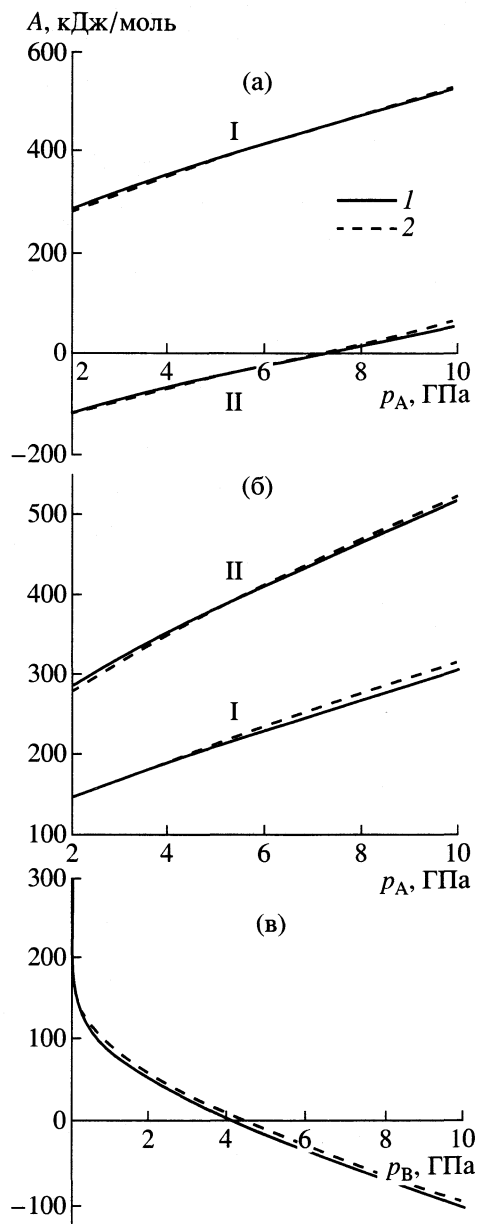


Рис. 2. Сродство реакции пиролиза с образованием графита A_g (I) и алмаза A_d (2) из метана при: а – фиксированной температуре и давлениях водорода $p_B = 0.1$ МПа (I) и 5.0 ГПа (II); б – фиксированном давлении $p_B = 0.1$ МПа и температурах 1000 (I) и 2000 К (II); в – фиксированном давлении в реакционном объеме $p_A = 8.0$ ГПа, $T = 1000$ К.

Условие (1), записанное для начального и конечного состояний имеет вид

$$(G_A + G_B)_{\text{конечн.}} - (G_A + G_B)_{\text{начальн.}} = n\mu_C(p_A) + (m/2)\mu_{H_2}(p_B) - \mu_{C_nH_m}(p_A) \leq 0. \quad (2)$$

Выражение (2) дает возможность определить, при каких значениях параметров p_A , p_B , T , которые поддерживаются постоянными, в результате

пиролиза могут образовываться графит, алмаз, фуллерит C_{60} и другие углеродные формы.

Разность $A = (G_A + G_B)_{\text{начальн.}} - (G_A + G_B)_{\text{конечн.}}$ представляет собой сродство – движущую силу процесса разложения углеводорода. Предложенная схема позволяет сравнить процессы образования углерода при разложении различных углеводородов. В качестве примеров рассмотрены пиролиз метана, этилена и нафталина.

СРОДСТВО РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА КАК ФУНКЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЙ В СОСУДАХ А, В

Сродство реакции пиролиза метана, этилена и нафталина с образованием одного грамм-атома графита (A_g) и алмаза (A_d) на основании изложенного выше представляется в виде

$$A_{g,d} = G_{CH_4}(p_A) - G_{g,d}(p_A) - 2G_{H_2}(p_B),$$

$$A_{g,d} = 0.5[G_{C_2H_4}(p_A) - 2G_{g,d}(p_A) - 2G_{H_2}(p_B)],$$

$$A_{g,d} = 0.1[G_{C_{10}H_8}(p_A) - 10G_{g,d}(p_A) - 4G_{H_2}(p_B)].$$

(Температура опускается. Энергии Гиббса метана, этилена, нафталина приведены в Приложении.)

На рис. 2–4 представлены графики значений сродства при пиролизе метана, этилена и нафталина, с образованием графита (A_g) и алмаза (A_d).

Общими для процесса пиролиза рассмотренных углеводородов под давлением являются следующие закономерности.

1. Рост сродства при увеличении давления в реакционном сосуде $\partial A_{g,d}/\partial p_A > 0$.
2. Уменьшение сродства при увеличении давления в сосуде с водородом $\partial A_{g,d}/\partial p_B < 0$.
3. Незначительное отличие сродства при образовании графита и алмаза $|A_g - A_d|/|A_g| \approx |A_g - A_d|/|A_d| \ll 1$. Исключение составляют значения A_g, A_d вблизи равновесия, где $A_g, A_d \approx 0$.
4. Условия, близкие к равновесным $A_{g,d} \approx 0$, реализуются лишь при наличии достаточно высокого давления водорода p_B .

(Заметим, что при других параметрах T , p_A , p_B графики A_g, A_d подобны приведенным.)

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАМИ. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально обнаружено, что повышение давления приводит к увеличению скорости образования графита. Например, при повышении давления от нормального до 1.0 ГПа время образования графита из углеводорода снижается от нескольких часов до минут [1]. Повышение давления до 8.0 ГПа снижает время появления графита до секунд [14–17].

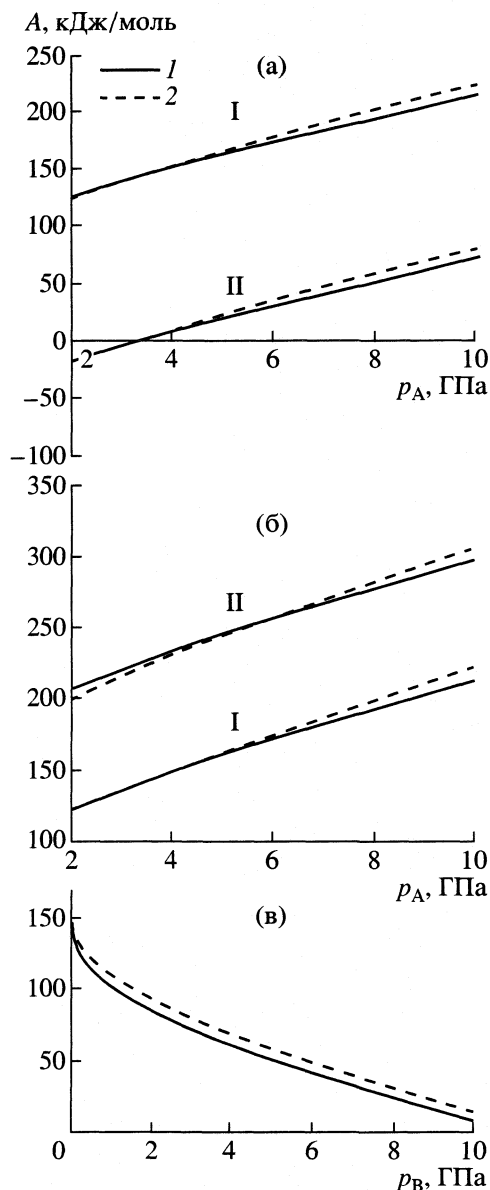


Рис. 3. Сродство реакции пиролиза с образованием графита A_g (1) и алмаза A_d (2) из этилена. Обозначения см. рис. 2.

Другим важным результатом, не зависящим от вида исходного углеводородного материала, является понижение температуры образования графита. Если при нормальном давлении процесс образования упорядоченного графита происходит при температуре выше 2300 К, то при давлении 8.0 ГПа высокоупорядоченный графит образуется при температуре 1300 К, т.е. на 1000 К более низкой [14–17].

Эти факты качественно согласуются с термодинамическими расчетами, проведенными выше. Действительно, если, например, при температуре $T = 1000$ К и нормальных давлениях в реакционном объеме ($p_A = 0.1$ МПа) и сосуде с водородом

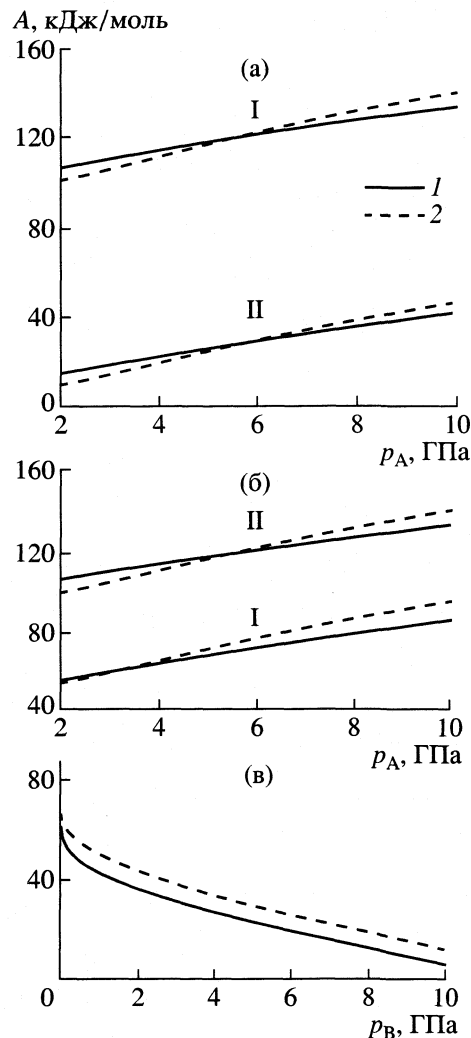


Рис. 4. Сродство реакции пиролиза с образованием графита A_g (1) и алмаза A_d (2) из нафталина. Обозначения см. рис. 2.

($p_B = 0.1$ МПа) сродство $A_g = 19$ кДж/моль, то при увеличении давления p_A до 2 ГПа сродство A_g увеличивается до 50 кДж/моль; при $p_A = 10$ ГПа – до 250 кДж/моль. Очевидно, что многократное увеличение движущей силы при прочих равных условиях должно приводить к ускорению процесса.

Наблюдаемые ускорения процессов с ростом температуры также качественно согласуются с возрастания сродства при повышении температуры (рис. 2–4).

Наряду с закономерностями, упомянутыми выше, в [14–17] отмечаются факты образования углеродных модификаций в p – T -областях, в которых по термодинамическим соображениям они не должны появляться. Например, по мере повышения температуры в нафталине [15–16], адамантане [15–16], каменноугольном пеке [17], находящихся под давлением 8.0 ГПа, в интервале температур от 900 до 1300 К образуется графит. В то же

время в этих условиях, как известно, стабильной модификацией является алмаз.

Факт появления метастабильных модификаций графита и алмаза можно объяснить близостью величин сродства при образовании этих модификаций. Сродство при образовании графита A_g мало отличается от сродства при образовании алмаза A_d . Исключение составляет область значений T , p_A , p_B , при которых система находится вблизи равновесия ($A_{g,d} \approx 0$). Это означает, что система находится в состоянии, близком к безразличному. В таком состоянии достаточно небольшого возмущения для образования либо графита, либо алмаза. Таким возмущением может быть структура предшествующего углерода, наличие постороннего вещества со структурой, близкой к структуре графита или алмаза и другие факторы.

В тех же экспериментах, но при более высокой температуре, появляется алмаз. Возникает вопрос, почему при практически неизменной разнице движущих сил A_d и A_g при повышенной температуре образуется алмаз? Многочисленные опыты позволяют высказать предположение, что решающее значение здесь имеет присутствие водорода. Поскольку действие водорода проявляется при температурах, соответствующих диссоциации молекулярного водорода на атомарный, то именно атомарный водород является причиной того, что даже незначительное превосходство движущей силы образования алмаза оказывается достаточным для его появления. Атомарный водород действует как катализатор превращения метастабильного графита в алмаз.

Роль водорода в качестве катализатора при превращениях в углеродных материалах несомненна. Она подтверждается многими экспериментами. Например, превращение графита в алмаз в присутствии гидридов [20] или углеводородов [21], которые разлагаясь, дают водород, происходит при значительно более низких p - T -параметрах, чем в чистом графите.

Особенно яркое проявление наличия примеси водорода наблюдалось в опытах, в которых образовавшийся при 8 ГПа, $T = 1300$ К графит извлекался из ампулы и снова подвергался давлению 8 ГПа [15, 16]. Образование алмаза из такого графита происходит лишь при значительно более высоких p - T -параметрах, соответствующих параметрам прямого превращения графита в алмаз. Если же процесс не прерывать, а увеличить температуру до 1500–1800 К, то из нафталина образуется алмаз. Объясняется это тем, что при извлечении графита из ампулы, которое происходит при нормальном давлении, из него уходят остатки водорода. Без водорода образования алмаза не происходит. Роль водорода в образовании графита и алмаза анализируется в монографии [7].

Отметим, что большая величина сродства реакции означает, что реакция протекает в неравновесных условиях. Сильно неравновесный процесс не может быть благоприятным для образования упорядоченных структур. Для получения монокристаллов алмаза необходимо стремиться проводить процесс вблизи равновесия A_g , $A_d \approx 0$. Например, для метана такое положение реализуется при $T = 2000$ К, $p_A \approx 7.5$ ГПа, $p_B \approx 5.0$ ГПа (см. рис. 2а).

Следует сделать замечание о модели и схеме расчета сродства. Модель, которая рассматривается в настоящей работе, предполагает наличие идеально проницаемой для водорода мембраны, прохождение через которую зависит от давления водорода в смежном с реакционным сосуде. Реально водород уходит из зоны реакции путем диффузии и просачивания по макро- и микродефектам стенок сосуда и среды, передающей давление. Несмотря на различие модели и реальной “мембраны” рассмотренная модель имеет право на существование ввиду того, что отражает две основные особенности пиролиза углеводородов под давлением: 1. Возможность выхода водорода из зоны реакции, находящейся под высоким давлением. 2. Сопротивление выходу водорода.

Модель позволяет понять, почему параметры образования алмаза в работе Венторфа [8], упомянутые в начале статьи, столь высокие. Ампула из титана, которая применялась в работе [8], удерживала водород в зоне реакции. Образование алмаза происходило в объеме, из которого затруднен выход водорода. В рассматриваемой модели малая проницаемость ампулы эквивалентна высокому давлению в сосуде В. Как можно видеть на графиках (рис. 2в–4в) с ростом давления водорода в сосуде В сродство реакции пиролиза падает. Компенсировать падения сродства, вызванное высоким давлением в сосуде В, можно путем повышения давления и температуры в реакционном сосуде А (см. рис. 2а–4б). Высокие p - T -параметры образования алмаза в [8] – “компенсация” за недостаточную водородную проницаемость титановой ампулы. Применение графитовой ампулы [12–14] дает возможность значительно снизить параметры образования алмаза.

Очевидно, что модель может дать полезную, но лишь приблизительную рекомендацию о применении того или иного материала контейнера для пиролиза углеводородов при высоком давлении.

Устройства, в которых удерживается углеводород, но пропускается водород, известны. Это сосуды с мембраной из палладия. Они используются для получения особо чистого водорода (99.9999 об. %) из метана и других углеводородов [27].

Более адекватное рассмотренной выше модели устройство можно представить в виде сосуда, в котором мембрана выполнена в виде фольги из

палладия в комбинации с прочной пористой перегородкой. Такая мембрана воспринимает механические нагрузки и не препятствует потоку водорода.

В настоящей работе определяется разность начальных и конечных энергий системы, т.е. изменение сродства по мере протекания реакции пиролиза при таком подходе узнать нельзя. Более информативно было бы определение сродства по Де-Донде, как сделано в [28, 29] при анализе образования графита, алмаза и фуллерита C_{60} из метана. В [28, 29] реакционная смесь считалась идеальной смесью реальных газов. При высоких давлениях такой путь неприемлем.

Выше были рассмотрены процессы, которые происходят при фиксированном давлении водорода $p_B = \text{const}$. Если предположить, что фиксирован объем $V_B = \text{const}$, то вместо условия (1) следует рассматривать условие $d(F_A + F_B) \leq 0$ [30, 31], где F – энергия Гельмгольца. Приведенный анализ пиролиза углеводородов был посвящен образованию только двух углеродных форм углерода – графита и алмаза, поскольку их энергии Гиббса и, следовательно, сродство (так как $A_g - A_d = G_d - G_g$), близки друг другу, и процессы их образования являются конкурентами.

Таким образом, на основании общих термодинамических соотношений разработана схема определения сродства реакции пиролиза углеводородов при условии, что углеводород находится при высоком давлении и через проницаемую мембрану контактирует с объемом, в котором водород может находиться при произвольном давлении. В соответствии со схемой определены изменения значений сродства при образовании графита и алмаза из метана, этилена, нафталина в зависимости от давления в реакционном сосуде и сосуде с водородом, а также в зависимости от температуры всей системы.

Таким образом, проведенный анализ позволил: объяснить понижение температуры и значительное увеличение скорости пиролиза при увеличении давления, связать близость величин сродства с появлением метастабильных графита и алмаза.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ЭНЕРГИИ $G(p, T) - G^\circ(T)$ МЕТАНА, ЭТИЛЕНА, НАФТАЛИНА
В ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ ОТ 2
ДО 10.0 ГПа, ТЕМПЕРАТУР ОТ 500 ДО 2000 К

В табл. 1–3 представлены значения $G(p, T) - G^\circ(T)$, по которым в соответствии с термодинамическим тождеством $G(p, T) = G^\circ(T) + \int V(p, T) dp$ определяется энергия Гиббса при высоком давлении. Энер-

Таблица 1. Значения $G(p, T) - G^\circ(T)$, кДж/моль, для метана при различных температурах

p , ГПа	500 К	1000 К	1500 К	2000 К
2	96–94	140–139	185–184	230–229
3	122–114	167–159	212–205	258–251
4	147–134	193–179	238–226	285–273
5	170–154	218–199	263–247	311–295
6	193–173	242–218	287–267	336–316
7	215–195	265–237	310–287	360–337
8	237–210	287–255	332–306	383–357
9	258–227	309–272	354–324	406–376
10	278–243	330–288	375–341	428–394

Таблица 2. Значения $G(p, T) - G^\circ(T)$, кДж/моль, для этилена при различных температурах

p , ГПа	500 К	1000 К	1500 К	2000 К
2	110	151	192	233
3	145	186	228	269
4	180	221	263	304
5	210	253	297	338
6	240	285	330	372
7	270	316	361	403
8	300	347	391	433
9	329	376	421	463
10	355	403	449	492

Таблица 3. Значения $G(p, T) - G^\circ(T)$, кДж/моль, для нафталина при различных температурах

p , ГПа	300 К	500 К	1000 К	1500 К	2000 К
2	204	221	263	306	348
3	297	314	357	399	442
4	387	404	446	489	531
5	476	490	532	573	614
6	560	576	616	657	697
7	643	659	698	737	776
8	726	741	779	817	855
9	807	822	858	894	931
10	886	901	937	973	1010

гии Гиббса при нормальном давлении $G^\circ(T)$ заимствованы из справочника [32].

МЕТАН. В табл. 1 левые цифры представляют результаты расчетов величин $G(p, T) - G^\circ(T)$ по уравнению состояния, полученного методом молекулярной динамики [33]; правые – по значениям $\lg(f/p)$ ($f(p, T)$ – летучесть), представленных в

[34] в виде графиков от приведенных давлений и температур в диапазонах $p_r \leq 2000$ Па, $T_r = 1\text{--}12$ К. Критические параметры метана, используемые в расчетах: $p_k = 4.63$ МПа, $T_k = 190.6$ К, $V_k = 100$ см³/моль [35].

ЭТИЛЕН. Значения $G - G^\circ$ этилена определялись по данным $G - G^\circ$ для метана (см. табл. 1) с применением закона соответственных состояний. При вычислениях использовались значения, приведенные в табл. 1 слева. Критические параметры этилена: $p_k = 5.7$ МПа, $T_k = 282.4$ К, $V_k = 124$ см³/моль [33].

НАФТАЛИН. Значения $G - G^\circ$ для нафталина определялись: при $T = 300$ К, $p \leq 4.5$ ГПа по экспериментальным данным [36]; при более высоких давлениях $4.5 \leq p \leq 10$ ГПа ($T = 300$ К) по экстраполированному уравнению состояния Берча–Мурнагана $B = 6.73$, $B' = 7.133$ ГПа [36]. При температуре $T = 2000$ К расчет $G - G^\circ$ производился на основе закона соответственных состояний. Базовым веществом являлся метан. При вычислениях использовались значения, приведенные в табл. 1 слева.

Вычисления $G(p, T) - G^\circ(T)$ в интервале температур от 300 до 2000 К произведено по соотношению $Z(T) = Z(300) + (T - 300)[Z(2000) - Z(300)]/1700$, $Z(T) = G(p, T) - G^\circ(T)$. Критические параметры нафталина: $p_k = 4.06$ МПа, $T_k = 748.4$ К, $V_k = 410$ см³/моль [35].

Экспериментальное определение уравнения состояния углеводородов при высоких давлениях и температурах представляет особенно трудную задачу, в частности, ввиду непостоянства состава углеводорода. Экспериментально уравнение состояния метана – наиболее изученного углеводорода – определено в диапазоне давлений (статических) до 1.0 ГПа и температур до 1000 К [34]. Динамические эксперименты дают возможность определить и приблизительно рассчитать $V(p, T)$ при значительно более высоких p – T -параметрах [37]. Однако существует вопрос о соответствии данных, полученных в ударных волнах, значениям $V(p, T)$, определенным при статических давлениях.

Основные теоретические методы определения уравнения состояния углеводородов в настоящее время: закон соответственных состояний [38], метод молекулярной динамики [33], модель Ми–Дебая–Грюнайзена [39]. Расхождение значений $G - G^\circ$, определенных двумя первыми методами, не более 20%. Они и используются в работе. Величины $G - G^\circ$, полученные на основе модели Ми–Дебая–Грюнайзена [39], значительно отличаются от двух первых.

Термодинамические данные для графита и алмаза заимствованы из [32, 40, 41], водорода – из [33, 42].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1972. 255 с.
2. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. М.: Химия, 1985. 459 с.
3. Поляков В.П., Ножкина А.В., Чириков Н.В. Алмазы и сверхтвердые материалы. М.: Металлургия, 1990. 326 с.
4. Дерягин Б.В., Спицын Б.В. // А. С. 339134 СССР. 1980. № 17. С. 123.
5. Федосеев Д.В., Дерягин Б.В., Варшавская И.Г., Семенова-Тян-Шанская А.С. Кристаллизация алмаза. М.: Наука, 1984. 136 с.
6. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 255 с.
7. Дигонский В.В., Дигонский С.В. Закономерности образования алмаза. Санкт-Петербург. Недра, 1992. 223 с.
8. Wentorf R.N. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 3063.
9. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970. 224 с.
10. Руденко А.П., Кулакова И.И., Курганова С.Я. // Научные основы каталитической конверсии углеводородов. Киев: Наукова думка, 1977. С. 164.
11. Евланов С.Ф., Лавров Н.В. // Там же. С. 210.
12. Яковлев Е.Н., Воронов О.А., Рахманина А.В. // Сверхтвердые материалы. 1984. № 4. С. 8.
13. Яковлев Е.Н., Воронов О.А., Рахманина А.В. // Там же. 1987. № 2. С. 3.
14. Воронов О.А., Гаврилов В.В., Жулин В.М. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 1. С. 100.
15. Воронов О.А., Рахманина А.В. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 7. С. 1408.
16. Воронов О.А., Рахманина А.В. // Там же. 1997. Т. 33. № 47. С. 447.
17. Воронов О.А., Кашевара Л.С. // Там же. 1993. Т. 29. № 2. С. 291.
18. Яковлев Е.Н., Куликова Л.Ф., Шалимов М.Д. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1517.
19. Давыдов В.А., Кашевара Л.С., Ревин О.Г. // Там же. 1996. Т. 70. № 6. С. 1012.
20. Куликова Л.Ф., Шалимов М.Д., Слесарев В.Н. и др. // Сверхтвердые материалы. 1988. № 1. С. 3.
21. Рахманина А.В., Яковлев Е.Н. // Геохимия. 1999. № 7. С. 673.
22. Voronov O.A., Rachmanina A.V., Yakovlev E.N. // Electrochem. Soc. Proc. V. 97–32, 20–25, Pennington, NJ, USA.
23. Niedbalska A. // High Press. Res. 1990. V. 5. P. 708.
24. Niedbalska A., Szymansky A. // "Proceedings of the 25 Annual Meeting of the European High Press. Res. Group", Potsdam, August 1987. (Akad. Wissenschaften DDR. Potsdam. 1987.) P. 34.
25. Brennon C.L., Mccolum S.L. Materials Research Society / Ed. by R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler, R. Roy. Pittsburgh. PA, 1991. P. 117.
26. Onodera A., Terashima K., Urushihara T., Suito K. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 4309.
27. Thomas R. // Oil and Gas Int. 1969. № 9. P. 1.
28. Яковлев Е.Н., Воронов О.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 148.

29. *Yakovlev E.N.* // *Rev. of High Pressure Science and Technology*. 1998. V. 7. P. 820.
30. *Ross J., Hant K.L.C., Hant P. M.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. P. 2719.
31. *Suarez A., Ross J., Bo Peng et al.* // *Ibid.* 1995. V. 102. P. 4563.
32. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. В.П. Глушко, А.В. Гуревича, Г.А. Хачкуразова и др. М.: Изд-во АН СССР, 1978.
33. *Belonoshko A., Saxena S.K.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 3191.
34. *Циклис Д.С.* Плотные газы. М.: Химия, 1977. 163 с.
35. Физические величины. / Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
36. *Vaidya B., Kennedy G.J.* // *Chem. Phys.* 1971. V. 55. № 3. P. 987.
37. *Ross M., Ree F.H.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 12. P. 6146.
38. *Мельник Ю.П.* Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса. Киев.: Наукова думка, 1978. 151 с.
39. *Жарков В.Н., Трубицын В.П.* Физика планетарных недр. М.: Наука, 1980. 448 с.
40. *Fried L.E., Howard W.M.* // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. № 13. С. 8734.
41. *Курдюмов А.В., Малоговец Н.В., Новиков Н.В. и др.* // Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. Справочник. М.: Металлургия, 1994. 319 с.
42. *Hemmes H., Driessen A., Griessen R.* // *J. Phys. C*. 1986. V. 19. P. 1580.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА ИЗ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ
ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ 2.0–4.0 ГПа

© 2004 г. Е. Н. Яковлев

Российская академия наук, Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Вережагина, Московская обл., Троицк

Поступила в редакцию 18.03.2003 г.

С помощью термодинамического анализа условий образования алмазов в области стабильности графита, проведенного по результатам ранее выполненных экспериментов с термообработанными фенолформальдегидными смолами, определена область давлений и температур, в которой возможно наблюдаемое явление.

Известно образование алмаза из газовой фазы в области термодинамической стабильности графита [1, 2]. В то же время из твердой модификации углерода подобное явление наблюдалось сравнительно недавно [3–7]. Казалось, что применение углеродных материалов, отличных от графита, но переходящих в графит, т.е. обладающих более высокой энергией Гиббса чем графит, должно приводить к снижению давления перехода в алмаз. Однако наиболее низкие давления превращения твердого углерода в алмаз наблюдаются, когда углерод находится в виде графита [8–10].

Минимальное давление $p_{\min}$, при котором начинается процесс превращения графита в алмаз в присутствии катализатора, определяется температурой плавления катализатора $T_{\text{пл}}$ и уравнением линии термодинамического равновесия графит–алмаз [11–13]

$$p_{\min}, \text{ ГПа} \approx 2.65 \times 10^{-3} T_{\text{пл}} + 0.6. \quad (1)$$

Из соотношения (1) следует, что понизить значение $p_{\min}$ можно путем применения катализатора с более низкой температурой плавления (правильнее – с более низкой температурой начала каталитического действия). Поиски низкотемпературного катализатора, проходили на протяжении многих лет. Минимальные давления и температуры, при которых осуществляется в настоящее время синтез алмаза из графита: $p_{\min} \approx 4.5\text{--}5.0$ ГПа, $T_{\text{пл}} \approx 1500\text{--}1700$ К.

Установлено, что материалы, из которых плохо образуется графит (неграфитирующиеся материалы) плохо переходят и в алмаз [14]. В числе плохо графитирующихся материалов находится стеклоуглерод [15]. В этой связи заслуживают особого внимания эксперименты [3–7], в которых из стеклоуглерода (СУ), полученного из фенолформальдегидной смолы, алмазы образовывались в области термодинамической стабильности графита.

Ввиду важности цикла работ [3–7] для развития представлений о превращениях различных форм углерода, а также практических применений, в настоящей статье проведен анализ термодинамических условий перехода СУ в графит и алмаз. С этой целью произведены расчеты энергии Гиббса СУ в диапазоне параметров $p = 2\text{--}4$ ГПа, $T = 1500\text{--}3000$ К. Сравнение энергий Гиббса СУ и алмаза дает возможность определить p – T -параметры, при которых возможен синтез алмаза из СУ.

Следует заметить, что образование алмаза из СУ рассматривалась в [13], в которой были рассчитаны линии равновесия алмаза не только с графитом, но и с другими углеродными материалами, в том числе и со стеклоуглеродом. К сожалению, работа [13] обойдена вниманием авторами экспериментов [3–7].

ИСХОДНЫЙ УГЛЕРОД

Углеродный материал–стеклоуглерод, используемый в [3–7], получен путем термической обработки фенолформальдегидной смолы¹. Характеристики термодинамических свойств стеклоуглерода в [3–7], не приводятся. В то же время стандартная энергия Гиббса и уравнение состояния стеклоуглерода из фенолформальдегидной смолы даны в [13]. Воспользуемся результатами [13] и в соответствии с известным выражением

$$G(p, T) = G^{\circ}(T) + \int V(p, T) dT$$

определим энергии Гиббса $G(p, T)$ стеклоуглерода при давлениях 2–4 ГПа и температурах 1500–3000 К. Результаты расчетов, а также энергии Гиббса алмаза и графита [13, 17] приведены в таблице.

¹ Углеродный материал в [3–7] называют “термообработанная фенолформальдегидная смола”. Мы будем использовать термин “стеклоуглерод” (СУ), как принято в [16].

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ [3–7]

Основные результаты экспериментов [3–7] можно кратко сформулировать в следующем виде:

а) Алмазы образуются при параметрах: $p \approx 3\text{--}4$ ГПа, $T \approx 1800\text{--}2300$ К, т.е. в области термодинамической стабильности графита.

б) Наряду с алмазом при указанных выше параметрах образуется графит.

в) Образование алмазов возможно, если исходным углеродным материалом является термообработанная при $T = 800\text{--}1300$ К фенолформальдегидная смола (СУ).

г) Для образования алмазов необходимы металлы-катализаторы, обычно применяемые при синтезе алмазов из графита: кобальт, никель и др.

Результаты проведенных выше расчетов представлены в виде схем, на которых нанесены энергии Гиббса трех модификаций углерода: СУ, алмаза и графита. Переход одной модификации углерода в другую возможен, если энергия Гиббса начальной модификации выше конечной. Поскольку образование алмазов возможно при температуре выше температуры плавления катализатора (в экспериментах [7] – кобальта), то сравнение энергий Гиббса следует проводить при этой или более высокой температурах. На рис. 1 температура плавления кобальта обозначена пунктирной линией. Таким образом, для $p = 2$ ГПа (рис. 1) имеем при 2000 К энергии Гиббса СУ и алмаза практически совпадают – превращение СУ в алмаз маловероятно, при 2500, 3000 К и том же давлении энергия Гиббса алмаза выше энергии СУ – превращение СУ в алмаз невозможно; для $p = 3$ ГПа при 2000 К превращение СУ в алмаз возможно, при 2500 К – маловероятно, при 3000 К – невозможно; для $p = 4$ ГПа при 2000, 2500 К превращение возможно, при 3000 К – маловероятно.

Область p – T -параметров (рис. 1), в которой экспериментально наблюдаются алмазы (см. а) и p – T -параметры, при которых энергия Гиббса СУ выше энергии Гиббса алмаза, приблизительно совпадают. Нет противоречия расчета с экспериментом и в том, что наряду с алмазом, и в большем количестве, образуется графит (см. б). Действительно, разность энергий Гиббса СУ и графита, а значит и движущая сила процесса превращения СУ в графит, больше соответствующей разности СУ и алмаза.

Минимальное давление $p_{\min}$, при котором начинается процесс превращения СУ в алмаз в присутствии “катализатора”, определяется температурой начала его действия, которая совпадает в экспериментах [7] с температурой плавления металла-катализатора (кобальта) и линией равновесия СУ–алмаз [13]

$$p_{\min}, \text{ ГПа} \approx 2.5 \times 10^{-3} T_{\text{пл}} - 2.1. \quad (2)$$

Энергия Гиббса (кДж/г-ат) СУ, алмаза, графита в зависимости от давления и температуры

Углерод	p , ГПа			
	10^{-4}	2.0	3.0	4.0
1500 К				
СУ	–20.75	–9.56	–4.10	1.45
Алмаз	–18.02	–11.8	–7.68	–4.23
Графит	–26.02	–15.37	–10.22	–15.15
2000 К				
СУ	–39.25	–28.04	–22.86	–17.59
Алмаз	–34.4	–28.12	–23.95	–20.48
Графит	–45.1	–33.76	–29.1	–23.97
2500 К				
СУ	–61.09	–49.77	–44.86	–39.17
Алмаз	–54.08	–47.76	–43.56	–40.06
Графит	–66.98	–55.45	–50.8	–45.61
3000 К				
СУ	–85.46	–74.00	–69.91	–63.26
Алмаз	–76.26	–69.91	–65.67	–62.13
Графит	–91.46	–79.68	–75.08	–69.83

Область образования алмаза из СУ (на рис. 2, заштрихована) подобна области образования алмаза из графита, но расположена при более низком давлении и при более высокой температуре. В [3–7] алмазы обнаружены именно в этой области. В работе [5] линия равновесия СУ–алмаз построена таким образом, чтобы экспериментально наблюдаемая область образования алмаза была заключена между линией равновесия СУ–алмаз и линией плавления кобальта. Линии равновесия СУ–алмаз, определенные путем расчета [11] и на основании экспериментов [7] практически совпадают.

Важной особенностью превращения СУ в алмаз, является необходимость присутствия дополнительных веществ. В их число входят катализаторы, обычно применяемые при синтезе алмаза из графита, а также водород и кислород, оставшиеся в стеклогуглероде при термообработке смолы (см. в). В [7] подчеркивается, что при температуре термообработки смолы выше 1300 К, когда содержание этих веществ незначительно, выход алмаза также незначителен.

Сочетание “катализаторов” [3–7] позволяет предположить, что они будут действовать и при превращении других метастабильных модификаций углерода в алмаз, например, фуллерита C_{60} , энергия Гиббса которого значительно превосходит энергию Гиббса графита и алмаза [18].

На рис. 3 представлены энергии Гиббса фуллерита C_{60} , полученные путем экстраполяции дан-

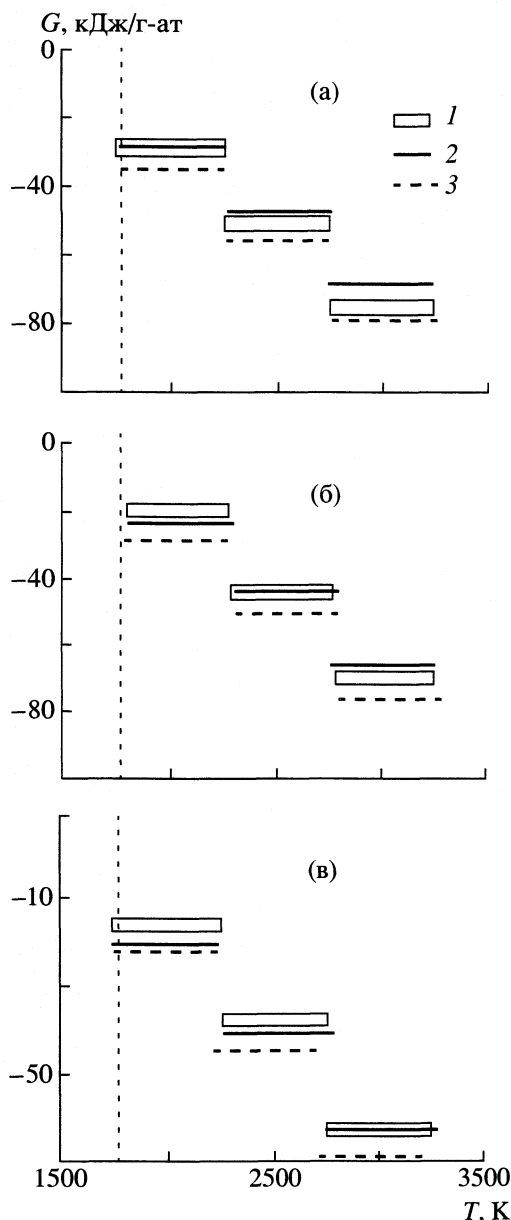


Рис. 1. Энергии Гиббса при давлениях 2.0 (а), 3.0 (б), 4.0 ГПа (в); $T = 2000, 2500, 3000$ К: 1 – СУ; 2 – алмаз; 3 – графит.

ных [18] в область высоких температур. Можно видеть, что энергия Гиббса фуллерита C_{60} значительно превосходит энергию Гиббса графита и алмаза. При давлении 2.0 ГПа возможен переход как в графит, так и в алмаз. Причем, ввиду незначительного различия энергий Гиббса последних, движущие силы превращения фуллерита C_{60} в графит и алмаз близки друг другу. Графит и алмаз должны образовываться приблизительно в равных количествах. Наличие алмазной затравки должно увеличить выход алмаза.

В связи с обсуждением превращения фуллерита C_{60} в алмаз следует упомянуть опыты [19, 20],

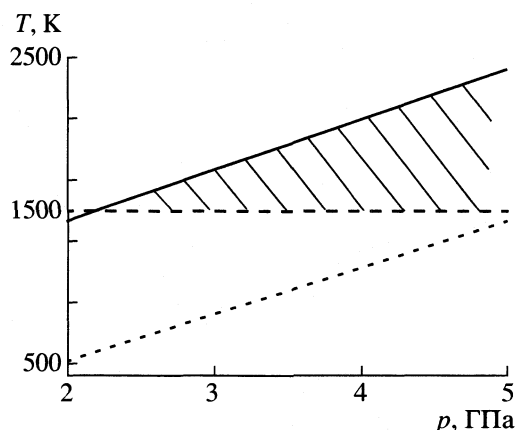


Рис. 2. Область на фазовой p - T -диаграмме, в которой образуется алмаз из СУ (заштрихована), пунктир – линия равновесия графит – алмаз.

в которых наблюдался переход фуллерита C_{60} в алмаз лишь при давлениях, соответствующих области стабильности алмаза. Однако “неудачи” в экспериментах [19, 20] могут быть следствием отсутствия такого сочетания “катализаторов”, которое было при синтезе алмаза из стеклоуглерода [3–7].

Заметим, что в [3–7] исследовались СУ, полученные из разных фенолформальдегидных смол и при различных режимах термообработки. Естественно, что содержание оставшихся после термообработки примесей водорода и кислорода было разное, отличались и структуры СУ. Незначительное количество примесей водорода и кислорода является общим признаком СУ как в работах [3–7], так и в [13]. Как установлено в [7], изменение даже малого количества примесей решающим образом влияет на кинетику превращения СУ в алмаз. Термодинамические свойства СУ ввиду малого содержания примесей не должны значительно отличаться. На этом основании использовались данные, приведенные в [13].

Проведенный выше анализ основан только на термодинамических соображениях. В то же время существует мнение [7], что возможность появления метастабильного алмаза является следствием особой структуры СУ, образующейся при определенных режимах термообработки фенолформальдегидной смолы.

Для объяснения экспериментов, в которых обнаружено образование алмаза из термообработанной фенолформальдегидной смолы (СУ) в области термодинамической стабильности графита, достаточно произвести сравнения энергий Гиббса СУ, алмаза, графита; т.е. рассматривать СУ как чистый углерод, а находящиеся в СУ водород и кислород вместе с введенным в реакционный объем металлом-катализатором считать “сложным катализатором”, необходимым для превращения од-

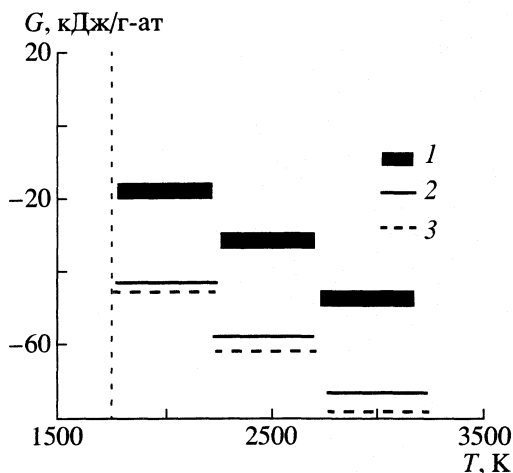


Рис. 3. Энергии Гиббса при 2000, 2500, 3000 К для давления $p = 2.0$ ГПа: 1 – фуллерит C_{60} , 2 – алмаз, 3 – графит.

ной метастабильной модификации углерода в другую. Такой подход позволил объяснить результаты экспериментов и дает основание предположить, что углероды с высокими энергиями Гиббса (фуллерит C_{60} и др.) в сочетании со “сложным катализатором” также будут переходить в алмаз в области термодинамической стабильности графита.

Автор благодарен А.А. Антановичу, В.И. Бугакову, В.А. Давыдову, А.В. Рахманиной, М.Д. Шалимову за дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин Б.В., Спицын Б.В. А.с. 339134 СССР // Б.И. 1980. № 17. С. 123.
2. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.
3. Niedbalska A., Szymanski A. // Proceedings of the 25th Annual Meeting of the European High Pressure Research Group, Potsdam, 1987 (Acad. Wissenschaften DDR. Potsdam, 1987). P. 34.
4. Niedbalska A. // High Press. Res. 1990. № 5. С. 708.
5. Niedbalska A., Szymanski A., Zelewski S.A. // Science and technology of new diamond / Ed. by S. Saito, O. Fuku-naga and M. Yoshikawa. Tokyo: KTK Scientific Publishers, 1990. P. 229.
6. Brennon C.J., Mccollum S.L. // New diamond science and technology / Ed. by R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler and R. Roy (Materials Research Society). Pittsburgh: PA, 1991. P. 117.
7. Onodera A., Terashima K., Urushihara T., Suito K. // J. Mater. Science. 1997. V. 32. P. 4309.
8. Поляков В.П., Ножкина А.В., Чириков Н.В. Алмазы и сверхтвердые материалы. М.: Metallurgia, 1990. 326 с.
9. Курдюмов А.В., Малоговец В.Г., Новиков Н.В. и др. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справ. изд. М.: Metallurgia, 1994. 318 с.
10. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГТМ, 1997. 196 с.
11. Лейпунский О.И. // Успехи химии. 1939. Вып. 8. С. 1519.
12. Berman R., Simon S. // Z. Elektrochem. 1955. V. 59. P. 333.
13. Верецагин Л.Ф., Яковлев Е.Н., Бучнев Л.М., Дымов Б.К. // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15. № 2. С. 316.
14. Касаточкин В.И., Штеренберг Л.Е., Слесарев В.Н., Недошивин Ю.Н. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 4. С. 801.
15. Калашиников Я.А., Шалимов М.Д., Никольская И.В. // Там же. 1974. Т. 219. № 2. С. 405.
16. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: АСПЕНТ ПРЕСС, 1997. 717 с.
17. Fried L.E., Howard W.M. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. № 13. С. 8734.
18. Yakovlev E.N., Voronov O.A. // High Temp.-High Press. 1994. V. 26. P. 639.
19. Bocquillon G., Bogiclvie G. et al. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 12924.
20. Ma Y., Zou G. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 7. P. 822.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:542.943.5

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ШУНГИТОВ

© 2004 г. Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, Н. А. Тихонов, Н. Н. Рожкова,
В. С. Рожкова, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 23.07.2003 г.

Изучено воздействие озона, кислородной и аргоновой плазмы тлеющего разряда на свойства шунгитов Карелии, наименее изученных из природных углеродных материалов. Исследованы свойства различных шунгитов до и после их окислительного модифицирования. Для идентификации свойств шунгитов использованы методы потенциометрического титрования кислотных групп на поверхности, тепловой десорбции азота и ИК-спектроскопии. При анализе кинетики озонирования обнаружено необычное для окисления углей хаотическое колебание скорости реакции образования CO_2 из карбониллов, возникающих на поверхности углерода при окислении. Определены эффективные константы и энергия активации взаимодействия озона с шунгитовым углеродом. Показано, что озонирование увеличивает площадь поверхности; одновременно в процессе окисления растет содержание кислородных функциональных групп на поверхности и изменяется их состав. Установлено, что плазма тлеющего разряда оказывает противоположное влияние: по данным ИК-спектроскопии интенсивность полос соответствующих функциональных групп резко убывает, величина удельной поверхности уменьшается.

Как известно, при температурах, близких к комнатной, фиксируемого окисления углей кислородом не наблюдается. Однако, если в качестве окислителя использовать озono-кислородные смеси, происходит интенсивное взаимодействие угля с озоном, приводящее к газификации угля в виде оксидов углерода и образованию различных кислородсодержащих комплексов на поверхности [1–4]. Все это позволяет существенно модифицировать свойства углеродных материалов, в результате чего меняются их структурные, химические и адсорбционные характеристики.

Предметом пристального изучения в последние годы стали карельские шунгиты. Они содержат особый тип рентгеноаморфного неграфитируемого углерода [5]. Уникальные свойства шунгитового углерода (ШУ) не позволяют отнести его ни к одному из известных типов природных углей. В шунгитах содержится от 98 до 2% углерода и соответственно от 2 до 98% различных неорганических минералов, основным из которых является кремнезем. Однако, несмотря на то, что активное изучение шунгитов началось лишь в последнее десятилетие, благодаря уникальным свойствам они уже нашли применение в качестве адсорбентов, катализаторов и наполнителей; положительное действие шунгитов отмечено и в медицинской практике [6].

В то же время до сих пор ШУ являются наименее изученными углеродными природными ископаемыми. Нет окончательной ясности о структуре ШУ, с чем связаны их высокая каталитическая и сорбционная активность [7], как изменяются

свойства в процессах окислительно-восстановительного модифицирования, которое обычно используется в процессах активации углей.

Цель работы – исследование свойств различных по своим физико-химическим характеристикам шунгитов до и после их окислительного модифицирования озоном, а также изучение влияния на шунгиты кислородной и аргоновой плазмы тлеющего разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали высокоуглеродистые шунгитовые породы Онежского бассейна. Содержание твердого углерода в этих породах в зависимости от места залегания колеблется от 30 до 98 мас. %. В дальнейшем использовали следующие обозначения: – Ш-III – шунгит месторождения Шуньга, 96–98%С; Ш-IM – месторождения Максова, до 90%С; Ш-II – месторождения Шуньга, 60%С; Ш-III – месторождения Зажогоино, 32%С. Основные физико-химические свойства исследуемых шунгитов приведены в работах [8,9].

Исследовали мелкодисперсные шунгиты с размером зерен 40–350 мкм и крупнодисперсные с размером зерен 3–6 мм. Свойства мелкодисперсных шунгитов изучали в два этапа: спустя месяц после измельчения (вначале на вибромельнице, а затем на керамическом истирателе) – первая партия, и спустя год – вторая партия.

Модифицирование озоном проводили в проточных условиях при 20–60°C, скоростях потока 5–12 л/ч. Озон синтезировали в барьерном элект-

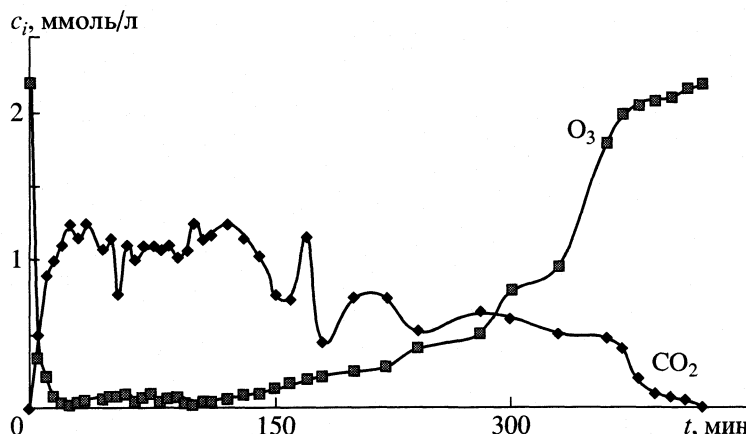


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые озонирования шунгита III-III (мелкодисперсный) при 20°C, скорости потока 5 л/ч, концентрации озона 5 об. %.

рическом разряде из кислорода марки “осч”, дополнительно очищенном от примесей CO_2 и H_2O . Содержание озона в смеси составляло об. 2–5%. Концентрацию озона измеряли с помощью спектрофотометра СФ-4А. Количество поглощенного озона определяли по разности концентраций на входе и выходе из реактора.

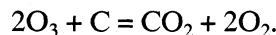
Обработку шунгитов в низкотемпературной плазме тлеющего разряда проводили при давлении плазмообразующего газа ~1 мм рт. ст. [10]. Напряжение на электродах составляло 1.5 кВ, сила тока 310 мА — для кислородной и 200 мА — для аргонной плазмы. Из реактора с образцом предварительно откачивали воздух до давления 1×10^{-3} мм рт. ст. и выдерживали в течение 0.5 ч, после чего при включенном форвакуумном насосе подавали ток газа. Обработку плазмой проводили в течение 20 мин.

Анализ газообразных продуктов реакции осуществляли хроматографически на приборе ЛХМ-8МД при 30°C на колонке длиной 1 м, заполненной Porapak-Q. Удельную поверхность образцов до и после окислительного модифицирования определяли по низкотемпературной десорбции азота газохроматографическим методом. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-спектрометре Bruker EQUINOX 55/S. Образцы измельчали в ступке, разбавляли КВг в соотношении 1:100 и прессовали в таблетки. Обработку ИК-спектров проводили при помощи программного обеспечения (ПО) Bruker OPUS 4.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Шунгиты значительно отличаются от остальных природных углеродсодержащих минералов [8, 9]. Поэтому можно было ожидать, что и воздействие озона на шунгиты будет отличаться от аналогичного процесса для углей. На рис. 1, 2 приведены дифференциальные кинетические кривые по-

глощения озона и образования оксида углерода (IV) в процессе озонирования шунгитов (приведены концентрации на выходе из реактора; первая точка на оси ординат отвечает начальной концентрации озона; начальный участок на кривых (7–10 мин) — промывке реактора). На рис. 3 представлены интегральные кинетические кривые — суммарные количества израсходованного озона и образовавшегося углекислого газа. В отличие от обычных реакций низкотемпературного окисления углей озонем, при озонировании шунгитов оксид углерода (II) не был обнаружен. Соотношение поглощенного озона к выделившемуся CO_2 равно 2:1, что отвечает реакции:



Представленные кинетические кривые типичны для окисления мелкозернистого ШУ: быстрый выход на стационарный режим расходования озона, при практически полном его поглощении для образцов с высоким (более 90%) содержанием углерода, и необычная для окисления углей [1–4] нестационарная колебательная кинетика образования CO_2 . Амплитуды колебаний различны для разных шунгитов, зависят от размеров частиц, макрокинетических параметров (время контакта, концентрация озона, температура) и значительно превышают ошибку эксперимента. Поскольку подобных колебаний скорости не наблюдали при окислении озонем других типов углеродных материалов (активированные угли, графит, алмаз, углеродные волокна и др. [1–4, 11–13]) были проведены контрольные опыты при тех же условиях с бурым и активированным углем АГ-3 (рис.4). Из рис. 4 видно, что колебания на кинетических кривых образования CO_2 отсутствуют, и, следовательно, возникновение колебательного режима связано со специфичностью свойств ШУ, который катализирует окисление образовавшегося СО до CO_2 [14].

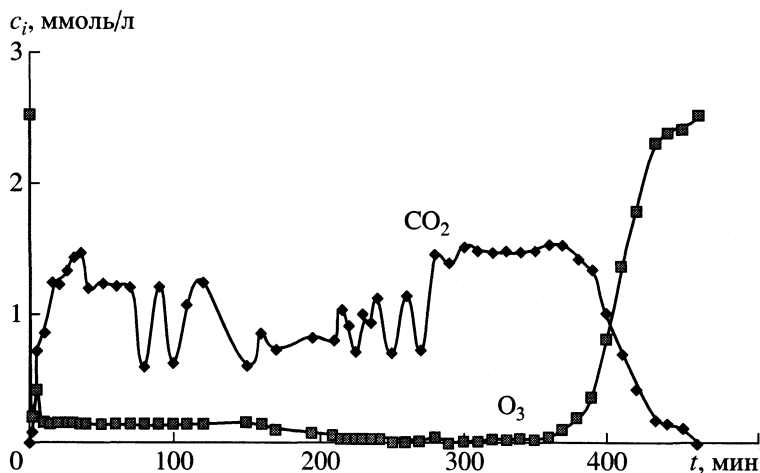


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые озонирования III-1М (мелкодисперсный) при 20°C, скорости потока 5 л/ч; масса образца 0.5 г, концентрация озона 5 об. %.

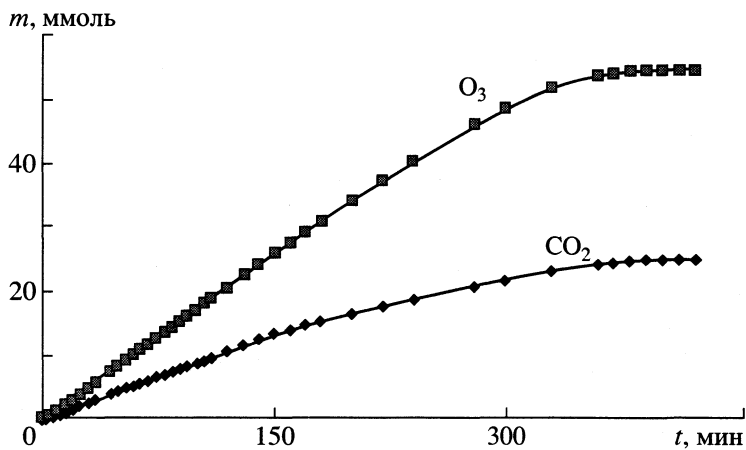


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые озонирования III-III при 20°C (мелкодисперсный, масса 0.5 г, скорость потока 5 л/ч, концентрация озона 5 об. %).

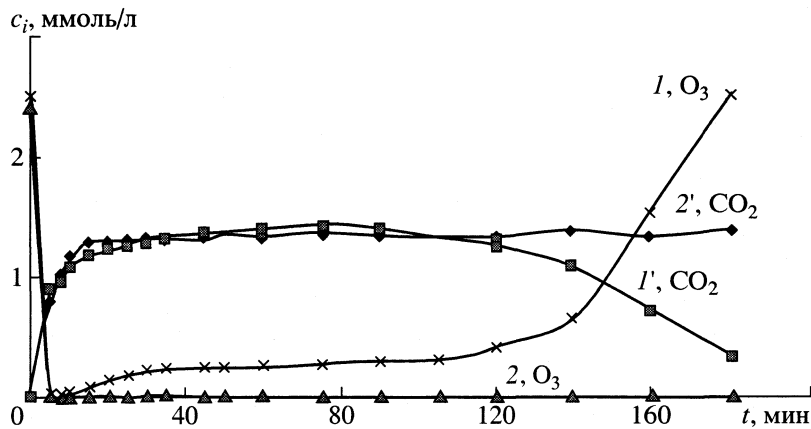


Рис. 4. Дифференциальные кинетические кривые озонирования бурого (I , I') и активированного угля АГ-3 (2 , $2'$) при 20°C, скорости потока 5 л/ч и концентрации озона 5 об. %.

Кинетические автоколебания скорости реакции окисления СО на Pd-цеолитных катализаторах достаточно хорошо изучены. Как показано в [15–19], они связаны с периодическим окислением и восстановлением активных центров на поверхности катализатора. Апериодичность колебаний нередко возникает при наличии внутридиффузионного торможения [17, 18], что вследствие особенностей морфологии ШУ кажется наиболее вероятной причиной наблюдаемого нами эффекта.

В работе [15] для описания колебательной кинетики при гомогенном окислении углеводородов предложена модель, основанная на последовательном образовании пероксидов и альдегидов, играющих роль катализаторов. Этот фактор также нельзя исключать при анализе причин, вызывающих автоколебания, поскольку пероксиды и альдегиды являются, как будет показано ниже, одними из основных продуктов, образующихся при озонировании шунгитов на их поверхности.

Исследование взаимодействия озона с крупнозернистыми образцами ШУ показало, что с озоном реагирует лишь Ш-1М, отличающийся от всех остальных сильно развитой поверхностью ($307 \text{ м}^2/\text{г}$). Кинетические кривые окисления этого шунгита свидетельствуют о наличии достаточно длительного ($>2 \text{ ч}$) индукционного периода, во время которого скорость расходования озона и образования CO_2 в 2.5 раза ниже, чем для мелкодисперсного образца. Очевидно, этот период связан с процессами окислительной перестройки тонкой структуры ШУ и созданием донорных центров, на которых адсорбируется и затем разлагается озон. Подобно радикальным фотохимическим реакциям имеет место резкое возрастание скорости процесса, которая становится такой же, как и для мелкозернистого образца.

Скорость окисления не зависит от типа исследуемого шунгита, а определяется лишь содержанием в них активного углерода. Следует отметить, что каталитического разложения озона на высокоуглеродистых образцах ШУ обнаружено не было. На образце Ш-Ш, содержащем преимущественно минеральную фазу, расход озона на окисление углерода на 16–20% превышает эквивалентное соотношение, что указывает на наличие каталитических свойств минеральной составляющей этого шунгита.

Процесс протекает в режиме, близком к стационарному, расход озона составляет 60–100% в зависимости от содержания углерода в шунгите. Эффективные константы скорости, рассчитанные по уравнению Фроста для режима, близкого к идеальному вытеснению (порядок реакции по озону – первый), при 20°C равны $0.1 \times 10^{-3} \text{ моль}/(\text{с см}^3)$ для Ш-1М и $5.5 \times 10^{-3} \text{ ммоль}/(\text{с см}^3)$ для Ш-Ш. Энергия активации процесса равна $33 \pm 2 \text{ кДж/моль}$. Поглощение озона заканчивается до того, как из-

расходован весь углерод. В зависимости от условий опыта (температура, концентрация озона), а также от природы исследуемого шунгита количество углерода, не реагирующего с озоном, составляет 15–20%. Потеря активности, по всей видимости, связана с насыщением поверхности кислородсодержащими функциональными группами, которые оказывают стерические препятствия дальнейшему проникновению озона.

Следует отметить существенное влияние на реакционную способность ШУ процесса измельчения исходных пород. Свежеприготовленные образцы высокоактивны в реакции с озоном, кинетика реакции характеризуется выраженным колебательным режимом. С течением времени начинаются процессы релаксации, кинетика окисления становится более устойчивой: амплитуда колебаний скорости образования CO_2 после года хранения значительно уменьшается.

Обработке плазмой тлеющего разряда были подвергнуты крупнозернистый шунгит Ш-1Ш и мелкозернистый Ш-1Ш первой партии. При обработке шунгитов плазмой наблюдается голубовато-серое свечение разряда, появляющееся при релаксации возбужденных молекул СО. Масса образцов после обработки в кислородной плазме уменьшилась на 5 и 30% для крупно- и мелкозернистого шунгитов соответственно, и на 10 и 40% после обработки в аргоновой плазме. Учитывая уменьшение общего содержания функциональных групп на поверхности шунгитов после плазмы, можно считать, что основным процессом, протекающим при плазменном воздействии, является образование газообразных продуктов.

Озонирование оказывает существенное влияние на величину удельной поверхности ШУ, увеличивая ее на 30–50% в зависимости от времени озонирования. Так поверхность исходного шунгита Ш-1Ш, равная $14.9 \text{ м}^2/\text{г}$, после двухчасового озонирования возросла до $19.6 \text{ м}^2/\text{г}$; образца Ш-Ш увеличилась от 22.9 до $28.4 \text{ м}^2/\text{г}$. Обработка в плазме тлеющего разряда приводит к уменьшению поверхности: для шунгита Ш-1Ш она становится равной 10.7 и $7.2 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно для кислородной и аргоновой плазмы.

Анализ кислородсодержащих функциональных групп на поверхности исходных и озонированных шунгитов проводили путем последовательной обработки образцов основаниями разной силы (метод Бозма) [20]. Несмотря на всю условность этого метода, он позволяет получать достаточно достоверную информацию об относительном изменении состава и содержании функциональных групп на поверхности углеродных материалов [21].

В таблице приведены результаты анализа кислородсодержащих групп на поверхности шунгитов. Полученные данные показывают, что в высокоуглеродистом шунгите Ш-1Ш содержание

Содержание кислородсодержащих групп на поверхности ШУ

Образец	τ , ч	s	c_k	c_l	c_f	c_Σ
Ш-Ш	0	14.9	0.0015	0.0015	0.0029	0.0053
Ш-Ш	2	19.6	0.0003	0.0018	0.0034	0.0052
Ш-П	0	5.8	0.0140	—	0.0070	0.0210
	2	5.7	0.0300	0.0030	0.0200	0.0530
Ш-Ш	0	22.9	0.0026	0.0006	0.0007	0.0043
Ш-Ш	2	26.5	0.0032	0.0001	0.0018	0.0051
Ш-Ш	7.5	28.4	0.0031	0.0002	0.0016	0.0050

Примечание. Для Ш-Ш удельная поверхность (s , $\text{м}^2/\text{г}$) приведена в расчете на чистый углерод; τ – время озонирования; c_k , c_l и c_f – содержание карбоксильных (NaHCO_3), лактонных ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3$) и фенольных ($\text{NaOH--Na}_2\text{CO}_3$) групп соответственно, ммоль/ м^2 .

фенольных гидроксидов в 2 раза превышает содержание карбоксильных и лактонных групп, количества которых приблизительно равны. В результате двухчасового озонирования 5%-ной озон-кислородной смесью шунгита Ш-1Ш общее содержание кислотных групп на единицу массы возросло на 16% и практически не изменилось в расчете на единицу поверхности. При этом содержание фенольных и лактонных групп возросло ~1.5 раза, в то время как количество карбоксильных групп уменьшилось в 4 раза, что, очевидно, связано с доокислением карбоксильных групп до CO_2 . Общее содержание кислородсодержащих функциональных групп в шунгите Ш-1Ш в расчете на единицу поверхности (0.005 ммоль/ м^2) в пределах ошибки эксперимента совпало с полученными ранее для активированного угля (0.008 ммоль/ м^2) и углеродных волокон (0.003 ммоль/ м^2) [13, 22].

Результаты, полученные для Ш-П и Ш-Ш, можно считать только ориентировочными, поскольку эти шунгиты помимо углерода содержат минеральную фазу, часть компонентов которой обладает кислотными свойствами. Количество кислородсодержащих групп для этих образцов определяли по разности количеств оснований, идущих на титрование данного образца, и минеральной фазы с учетом ее процентного содержания в шунгите.

Из этих данных можно заключить, что для Ш-Ш основную массу кислородсодержащих групп составляют карбоксильные группы. Содержание фенольных групп по сравнению с Ш-1Ш меньше в 2, а лактонных – в 1.3 раза. Суммарные количества кислотных групп в этих шунгитах приблизительно равны. Озонирование увеличивает число карбоксильных и фенольных групп, тогда как число лактонных существенно снижается. Содержание кислородсодержащих групп на единицу поверхности, как и в случае Ш-1Ш, остается неизменным и равным приблизительно ($\sim 5 \times 10^{-3}$ ммоль/ м^2).

Образец Ш-П месторождения Шуньга отличается от Ш-1Ш и Ш-Ш значительно большей плотностью кислородных групп на поверхности и в несколько раз большим содержанием карбоксильных и фенольных групп. В то же время в исходном шунгите практически отсутствуют лактонные группы. После озонирования общее содержание кислотных групп возрастает в 3 раза.

Результаты химического анализа подтверждают и данные ИК-спектроскопии. На рис. 5 приведены ИК-спектры исходного и модифицированных образцов Ш-1Ш, а на рис. 6 – ИК-спектры исходных шунгитов Ш-1М, Ш-П и Ш-Ш. Как и для обычных углей, во всех спектрах в области $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ находится широкая полоса с максимумом при 3430 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп, связанных водородными связями. Область $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям алкильных групп, наблюдаются максимумы при 2960 см^{-1} (метильные группы), 2920 и 2855 см^{-1} , приписываемые асимметричным и симметричным колебаниям метиленовых групп. Несмотря на то, что ряд авторов считает шунгиты конденсированными ароматическими системами, полоса поглощения $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям C--H -связей ароматических колец, отсутствует, тогда как для обычных углей она проявляется достаточно четко [21]. В то же время имеются выраженные максимумы при 800 и 780 см^{-1} , которые можно отнести к деформационным колебаниям C--H -связей ароматических колец. Деформационные колебания C--H -связей алкильных групп проявляются в интервале $1470\text{--}1370\text{ см}^{-1}$. При озонировании интенсивность поглощения в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ несколько снижается, как и в области $1470\text{--}1400\text{ см}^{-1}$, в то время как для максимумов 800 и 780 см^{-1} заметно увеличиваются. Максимум 2365 см^{-1} с плечом 2340 см^{-1} соответствует адсорбированному на поверхности шунгита CO_2 . Величина этих пиков примерно одинакова для всех исходных шунгитов и возрастает для озонированных, что связано с ад-

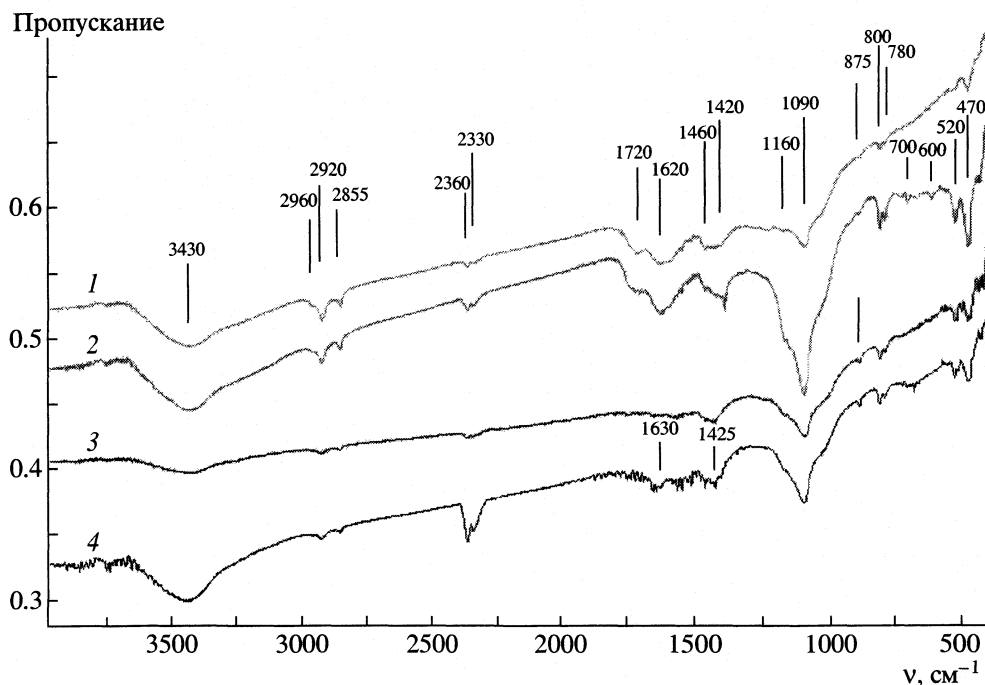


Рис. 5. ИК-спектры исходного (1) и модифицированных (2 – озонированный, 3 – O_2 -плазма, 4 – Ar-плазма) образцов Ш-Ш.

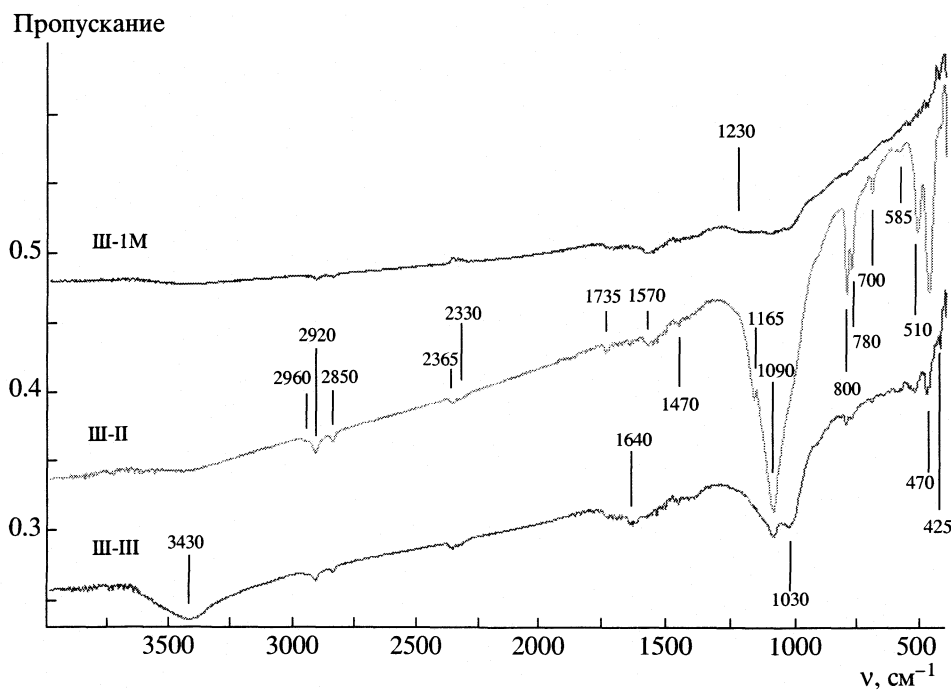


Рис. 6. ИК-спектры исходных образцов Ш-1М, Ш-П и Ш-Ш.

сорбцией образующегося CO_2 на поверхности шунгита.

В области $1800\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ наблюдается ряд накладывающихся друг на друга полос, соответствующих различным функциональным группам.

Достаточно интенсивные полосы в интервале $1780\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ соответствуют поглощению карбонильных групп карбоновых кислот, кетонов ($1730\text{--}1700\text{ см}^{-1}$), хинонов (1650 см^{-1}) и сложных эфиров, в том числе циклических ($1780\text{--}1740\text{ см}^{-1}$).

При озонировании интенсивность этих полос возрастает, что указывает на рост числа поверхностных кислородсодержащих групп. Интенсивная полоса с максимумом около 1620 см^{-1} отвечает поглощению сопряженных двойных связей $\text{C}=\text{C}$, как в полиенах, так и в ароматических структурах. Отсутствие поглощения в области валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ ароматических структур приводит к предположению о преобладании полиеновой структуры шунгитов. Большая интенсивность этой полосы может быть связана с тем, что двойные связи $\text{C}=\text{C}$ оказываются сопряженными со связями $\text{C}=\text{O}$ карбонильных групп. При озонировании интенсивность этой полосы существенно возрастает, что нельзя объяснить иначе как увеличением количества сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. Как уже упоминалось, область $1470\text{--}1370\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей алкильных групп. В этой области после озонирования Ш-1Ш выделяется максимум при 1380 см^{-1} , который может быть приписан фенольным группам, как и максимум при 1170 см^{-1} . Последний максимум присутствует и в исходных образцах, хотя имеет небольшую интенсивность.

Особо следует отметить интенсивную полосу с максимумом при 1090 см^{-1} . Большинство авторов относят поглощение в этой области к валентным колебаниям различных связей $-\text{C}-\text{O}-$ (простые эфиры, пероксиды, эпоксиды) [23]. При озонировании интенсивность этой полосы существенно возрастает, что позволяет предположить образование большого количества таких групп, содержащих кислород, не поддающийся определению химическими методами анализа – “нефункциональный кислород”.

После обработки Ш-1Ш плазмой, как кислородной, так и аргоновой, наблюдается общее снижение интенсивности полос поглощения, в особенности в области $1700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, где практически исчезают максимумы, соответствующие кислородным группам (см. рис. 5). Полосы, соответствующие поглощению валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связей (максимум $\sim 1600\text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей алкильных групп (1450 см^{-1}), сохраняются, хотя их интенсивность несколько снижается, что связано, по видимому, с удалением сопряженных с двойными связями карбонильных групп. Единственным исключением является существенный рост максимума в области 1090 см^{-1} , который, в данном случае, скорее всего, связан с образованием большого числа эпоксидов в результате присоединения атомарного кислорода, образующегося в плазме, по двойной связи. Этот максимум наблюдается и после обработки образцов в аргоновой плазме, поскольку используемый в экспериментах аргон содержал следы кислорода.

Таким образом, окислительное модифицирование шунгитового углерода озоном приводит к общему значительному увеличению кислородных групп на его поверхности с преимущественным ростом фенольных, лактонных групп и “нефункционального” кислорода. Для шунгита Ш-III наряду с этим растет и количество карбоксилатов. Обработка в плазме тлеющего разряда “очищает” поверхность углерода, уменьшая содержание активных функциональных групп на его поверхности.

Особенности строения шунгитового углерода благоприятствуют образованию на его поверхности в процессе озонирования большого количества нестабильных соединений пероксидного типа, циклических аналогов органических триоксидов [23]. При дальнейшем озонировании в результате распада триоксидов происходит образование карбонильных групп в возбужденном состоянии и генерируется синглетный кислород, который наряду с триоксидами является сильным окислителем [24]. В результате отрыва от поверхности ШУ возбужденных карбонильных групп образуется CO , который полностью окисляется до CO_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Емельянова Г.И., Атякшева Л.Ф. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 11. С. 2776.
2. Трофимова С.Ф., Атякшева Л.Ф., Тарасевич Б.Н., Емельянова Г.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1978. Т. 19. № 2. С. 151.
3. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2627.
4. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Григорьева Е.Н. // Тр. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”. М., 2002. С. 91.
5. Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N. // Mol. Mat. 1994. V. 4. P. 77.
6. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. // Шунгиты – новое углеродистое сырье, Петрозаводск, Карелия, 1984. С. 189.
7. Rozhkova N.N. / Perspectives of Fullerene Nanotechnology, Dordrecht: Kluwer Academic Pub., 2002. P. 237.
8. Григорьева Е.Н., Рожкова Н.Н. // Журн. прикл. химии, 2000. Т. 73. № 4. С. 600
9. Saidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Tupolev A.G. // Fullerene Science and Technology. 1998. V. 6. № 3. P. 511.
10. Ягодковская Т.В., Лукин В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
11. Ракитская Т.Л., Васильева Е.К., Бандурко А.Ю., Паина В.Я. // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 1. С. 103.
12. Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 10. С. 2606.
13. Атякшева Л.Ф., Горленко Л.Е., Лазарева Т.С. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1987. Т. 28. № 2. С. 122.

14. Сладкова Г.А., Крылов И.О., Луговская И.Г., Ануфриева С.И. // Журн. прикл. химии, 1999. Т. 72. N 11. С.1518.
15. Слинько М.М., Слинько М.Г. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 4. С. 561.
16. Куркина Е.С., Макарова С.М., Слинько М.М. // Математическое моделирование. 1990. Т. 2. № 1. С. 14.
17. Куркина Е.С., Песков Н.В., Слинько М.М., Слинько М.Г. // Докл. РАН, 1996. Т. 351. № 4. С. 497.
18. Slinko M.M., Ukharskij A.A., Peskov N.V., Jaeger N.J. // Catal. Today. 2001. V. 70. № 4. P. 341.
19. Франк-Каменецкий Д.А. // Докл. АН СССР. 1939. Т. 25. № 8. С. 672.
20. Voeht H.P. // Adv. Catal.. 1966. V. 16. P. 179.
21. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия, М: Наука, 2000. 316 с.
22. Атякишева Л.Ф., Емельянова. Г.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 5. С. 462.
23. Plesnicar B. / Organic Polyoxides. N.Y.: Wiley, 1992. P. 483.
24. Шерешовец В.В., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д., Толстиков Г.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 123.

УДК 532.77;547.422

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКУЮ ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

© 2004 г. М. А. Сибилева, Э. В. Тарасова

Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет

E-mail: Maja.Sibileva@pobox.spbu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

Проведены измерения характеристических вязкостей $[\eta]$ водных и водно-солевых растворов двух образцов полиэтиленоксида (П) с $M = 830$ и 200 кДа при изменении типа и концентрации c_s солей Na (галогениды и роданид) и температуры (10 – 50°C), а также измерения $[\eta]$ в 0.45 М K_2SO_4 и 0.39 М MgSO_4 . Показано, что опытные значения $[\eta]$ для каждого образца П в различных условиях (тип соли, c_s и T) ложатся на единую прямую в координатах $[\eta] = f(1 - T/\theta)$, где θ – температура θ -точки. Сделан вывод, что наблюдаемое во всех случаях уменьшение $[\eta]$ с ростом температуры и c_s определяется удаленностью изучаемой системы от θ -условий. Из экстраполяции прямых $[\eta] = f(1 - T/\theta)$ к $(1 - T/\theta) = 0$ найдены значения $[\eta]_\theta$ образцов П и невозмущенные размеры полимерных цепей. Обсуждена роль структурных изменений воды в наблюдаемых явлениях.

Известно, что поведение макромолекул в растворе в той или иной степени обусловлено присутствием низкомолекулярных веществ различной природы и строения, в том числе и нейтральных солей [1–3]. Воздействие добавок на свойства макромолекул (на стабильность биомолекул) зависит и от природы растворителя. Наиболее интересны водные растворы, отчасти вследствие уникальности самой воды. Нейтральные соли изменяют взаимодействия заряженных групп в полиэлектролитах. В случае биомолекул, помимо этого неспецифического влияния на конформацию, катионы и анионы солей оказывают четко выраженное специфическое воздействие, не связанное со знаком и величиной заряда ионов [1].

Ранее мы изучали влияние ряда однозарядных катионов и анионов на размеры и жесткость молекулы ДНК в растворе в широкой области концентраций солей $c_s = 5 \times 10^{-4}$ – 1 М [4] и при изменении температуры (10 – 40°C) [5]. Показано, что ближние взаимодействия в ДНК и обусловленная ими жесткость цепи не зависят от вида катиона и аниона во всей области c_s и T . Напротив, удельный объем молекулы ДНК, пропорциональный характеристической вязкости $[\eta]$, чувствителен к качественному составу водно-солевого растворителя, особенно к анионному. Довольно слабое воздействие катионов на $[\eta]$ растворов ДНК может быть объяснено электростатическими взаимодействиями катиона и макромолекулы и специфическим (разным для разных катионов) связыванием катионов с фосфатными группами ДНК. Значительно же более сильное влияние анионов солей на $[\eta]$ растворов полианионной молекулы

ДНК не укладывается в рамки электростатики, и для его объяснения были привлечены данные Г.А. Крестова о структурных изменениях воды при гидратации ионов [6].

Самостоятельное и важное направление физической химии и физики полимеров составляют исследования таких полимеров, как полиэтиленоксид (П), поливинилпирролидон, поливинилкапролактан. Два последних могут быть моделями природных соединений с амидной группой (белков). Растворимость в воде углеводородных цепей этих полимеров обусловлена наличием полярных групп и является результатом баланса многих взаимодействий, в том числе и гидрофобных. Названные системы относятся к расслаивающимся и могут иметь верхнюю и нижнюю критические температуры растворения (ВКТР и НКТР). В воде П имеет обе критические температуры (замкнутую кривую фазового равновесия) [7, 8]. Изучение термодинамических параметров смещения и светорассеяния растворов П в воде [8, 9] и других полимеров в органических растворителях [10] показало, что при приближении к НКТР ухудшается качество растворителя и, как следствие этого, идут процессы структурирования, ведущие к росту размеров растворенных частиц и флуктуаций концентрации.

Один из аспектов таких исследований – выяснение роли низкомолекулярных веществ. Молекулы-добавки изменяют не только параметры макромолекул, но и структуру и свойства растворителя – воды [11–13]. Последнее обстоятельство позволило Ю.Э. Киршу предложить и развить новый подход к изучению ассоциации молекул воды

в растворах при введении добавок, основанный на термочувствительном поведении поливинилкапролатама [12, 13].

В основной части подобных работ для П изучали фазовое равновесие, светорассеяние и вязкость растворов этого полимера в воде и ряде органических растворителей [7–9]. Реже рассматривалось влияние на свойства растворов П в воде различных солей. В [14–16] показано, что введение солей в водные растворы П уменьшает объем молекулярных клубков и θ -температуру. При этом по эффективности воздействия на каждый из параметров изученные соли образуют одну и ту же последовательность ($KBr < KCl < KF$). Авторы [16] обсуждают свои результаты с позиций учета структуроразрушающего действия анионов и катионов солей на воду.

В настоящей работе изучено влияние на размеры макромолекулы П трех галогенидов натрия (NaF , $NaCl$, NaI) и роданида натрия $NaSCN$ в широкой области концентраций солей c_s и сульфатов магния и калия фиксированных концентраций c_s при изменении температуры от 10 до $\sim 50^\circ C$. Температурные измерения $[\eta]$ (при 20, 30, 40 и $50^\circ C$) проведены также для П в растворах NaF ($c_s = 0.75$ и 0.9 M), NaI (2.0 M) и всех концентраций $NaSCN$ в диапазоне $c_s = 0.5$ –3.0 M.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали два образца П (Aldrich-Chemie, Германия), далее называемые П-1 и П-4. Молекулярные массы образцов (830 и 200 кДа) определены по их характеристическим вязкостям $[\eta]$ в воде и различных водно-солевых растворах при разных температурах с использованием соответствующих формул Марка–Куна–Хаувинка [2, с. 629]. Соли NaF и $NaCl$ квалификации “ос.ч.”, $NaSCN$ – “ч.д.а.” дополнительно не очищали, соли $MgSO_4$ и K_2SO_4 марки “ч” перекристаллизовывали. Растворы солей требуемых концентраций c_s готовили из насыщенных разбавлением по объему. Растворы NaF держали в полиэтиленовой посуде, за исключением времени измерений.

Исходные концентрации П в бидистиллированной воде не превышали 0.2 % (г/дл) для П-1 и 0.5% – для П-4. Водно-солевые растворы П получали добавлением в водные растворы полимера насыщенных (или других концентраций c_s) растворов солей. Все растворы были визуально прозрачны.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли при $20^\circ C$ в вискозиметрах Оствальда с временами истечения воды 77.0 ± 0.1 и 146.0 ± 0.2 с (средние градиенты скорости потока $g = 500$ и 730 с $^{-1}$). По относительным вязкостям η_r растворов пяти-шести концентраций c полимера, находили величины $[\eta]$ путем двойной экстраполяции к бесконечному разбавлению величин $\eta_{уд} = (\eta_r - 1)/c$ (по Хаггинсу)

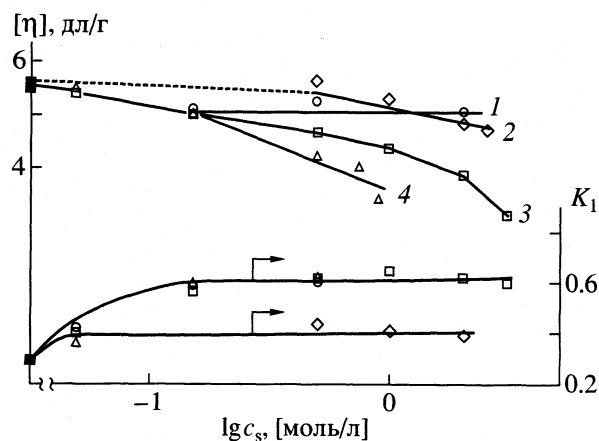


Рис. 1. Зависимости величин $[\eta]$ полиэтиленоксида П-1 и константы Хаггинса K_1 от молярной концентрации c_s солей: 1 – NaI , 2 – $NaSCN$, 3 – $NaCl$, 4 – NaF ; обозначения точек на кривых $K_1 = f(c_s)$ те же, что и на кр. 1–4; $20^\circ C$.

и $\ln \eta_r/c$ (по Кремеру) [17]. Погрешность при определении величины $[\eta]$ не превышала 5%.

Для некоторых систем находили температуры помутнения T_m растворов путем визуального наблюдения растворов в статических условиях при скорости изменения температуры ~ 0.5 К/мин. Результаты были обратимыми: температуры помутнения при нагревании практически (с точностью < 1 K) совпадали с температурами просветления растворов при их охлаждении. Значения T_m соответствовали литературным данным о θ -температуре [14–16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние типа и концентрации солей на характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов полиэтиленоксида

Прежде всего изучали влияние на величину $[\eta]$ П-1 солей NaF , $NaCl$, NaI различных концентраций c_s при $20^\circ C$. Общее представление о характере изменений $[\eta]$ и константы Хаггинса K_1 для образцов П-1 в присутствии солей с ростом их содержания в растворе дает рис. 1. Видно, что при $c_s = 0.05$ и 0.15 M значения $[\eta]$ образца П-1 во всех солях совпадают между собой и лишь немного меньше, чем в воде. Индивидуальность воздействия солей на удельный объем молекул П-1 начинает проявляться при $c_s \geq 0.5$ M: значения $[\eta]$ в присутствии каждой из солей уменьшаются с ростом c_s , но в разной степени. Наибольшее влияние на величину $[\eta]$ оказывает NaF . Соли NaI и $NaSCN$ во всем изученном интервале c_s практически не изменяют размеры молекул П-1: даже при $c_s = 2.0$ M они уменьшаются на $\approx 10\%$ по сравнению с наблюдаемыми в воде. Таким образом, степень воздействия разных анионов в солях Na на

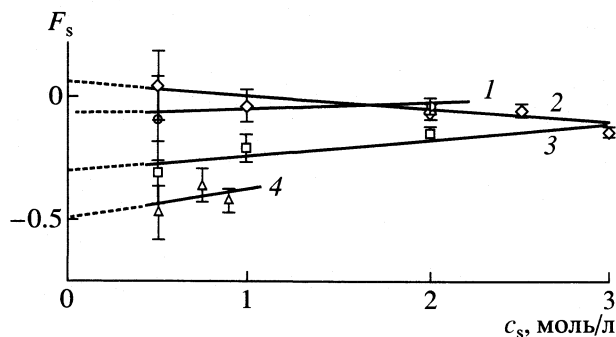


Рис. 2. Зависимости относительного молярного инкремента вязкости F_s от c_s для П-1 в водных растворах солей при 20°C; 1–4 – см. рис. 1.

размеры молекулы П увеличивается в ряду $\text{SCN}^- \approx \text{I}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$.

Похожие результаты были получены ранее [14] для П с $M = 4.4$ МДа в растворах галогенидов калия при 30°C. Сравнение (с учетом различия в M) показывает, что при одинаковом общем характере изменения величин $[\eta]$ с ростом c_s катион K^+ сильнее понижает $[\eta]$, чем Na^+ . Более сильное по сравнению с Na^+ воздействие K^+ на $[\eta]$ наблюдалось также и для ДНК [4] (более сильное специфическое связывание K^+ с фосфатами ДНК). Для одного из незаряженных полимеров – поливинилпирролидона – известно [18], что в присутствии в полимерном растворе NaCl и KCl не наблюдается различий в ширине линий спектров ЯМР, в то время как различные анионы (при катионе K^+) сильно уширяют сигналы ядер анионов, что свидетельствует об ограничении подвижности анионов и связывании с полимером. Эффект (константа связывания) растет в ряду $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \ll \text{SCN}^-$. Авторы [18] заключают, что взаимодействие анионов с поливинилпирролидоном обеспечивают молекулы воды, гидратирующие полимерную цепь. Подобные работы с П нам неизвестны.

Согласно [2], всю область концентраций соли можно разделить на две: при $c_s \leq 0.1$ М явления в водно-солевых растворах обусловлены связыванием соли с полимером; при $c_s > 1$ М имеет место нарушение структуры самого растворителя (воды) – пертурбация растворителя. Для этой области вводится относительный молярный инкремент вязкости $F_s = ([\eta]_s - [\eta]_0)/[\eta]_0 c_s$, где $[\eta]_0$ и $[\eta]_s$ – величины $[\eta]$ полимера в воде и водно-солевом растворе концентрации c_s . Наши результаты дают линейные зависимости $F_s = f(c_s)$ с положительным наклоном для галогенидов и небольшим отрицательным наклоном для NaSCN при всех температурах от 20 до 50°C (рис. 2). Величины F_s , вычисленные по данным [14] для П в KCl и KI , ложатся на наши прямые и лишь для KF несколько ниже нашей прямой для NaF (вероятно, вследствие более сильного влияния катиона K^+ в составе фтори-

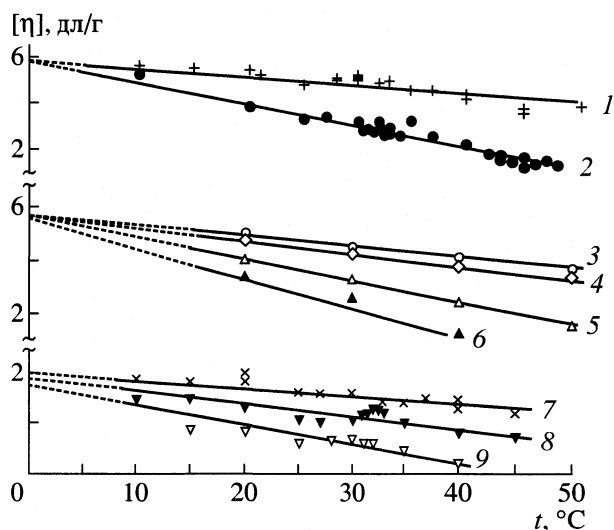


Рис. 3. Зависимости $[\eta] = f(T)$ для П-1 (1–6) и П-4 (7–9) в воде (1, 7) и в водных растворах разных солей: 2, 8 – 0.39 М MgSO_4 , 3 – 2.0 М NaI , 4 – 2.0 М NaSCN , 5 – 0.75 М NaF , 6 – 0.9 М NaF ; 9 – 0.45 М K_2SO_4 .

дов). Экстраполируя зависимости $F_s = f(c_s)$ к $c_s = 0$, мы получили предельные величины инкремента вязкости F_{s0} , которые отрицательны и уменьшаются в ряду $\text{SCN}^- \approx \text{I}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. Для П в MgSO_4 и K_2SO_4 значения $F_s = -0.8$ и -1.2 соответственно. Однако попытка связать величины F_s (или F_{s0}) с энтропийной характеристикой структурных изменений воды ΔS_{II} при гидратации ионов [6] не приводит к однозначным выводам: корреляция между F_{s0} и ΔS_{II} не выявляется.

Влияние температуры на $[\eta]$ полиэтиленоксида в воде и водно-солевых растворах

На рис. 3 приведены результаты температурных измерений $[\eta]$ образцов П в воде и водных растворах солей. Видно, что во всех случаях уменьшение размеров макромолекул П с ростом T происходит по линейному закону. Такое поведение типично для полимерных систем с НКТР, когда растворимость полимера понижается с ростом T . Подобный вид имели зависимости $[\eta] = f(T)$ для поливинилкапролактама в H_2O и D_2O [19] в интервале от 10 до ~32°C.

По нашим данным при ~10–30°C макромолекулы П в воде находятся в состоянии клубков в хорошем растворителе. На это указывают: а) константы Хаггинса K_1 , равные $K_1 = 0.2–0.3$ для П-1 и П-4 в воде (рис. 1); б) высокие значения показателя степени α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка, равные $\alpha = 0.78–0.82$ для П в воде при 30–45°C [2, с. 629]. В растворах же солей величины α значительно ниже: $\alpha = 0.5$ для П в 0.39 М MgSO_4 (45°C) и в 0.45 М K_2SO_4 (35°C), т.е. полимер при указанных значениях T и c_s находится в

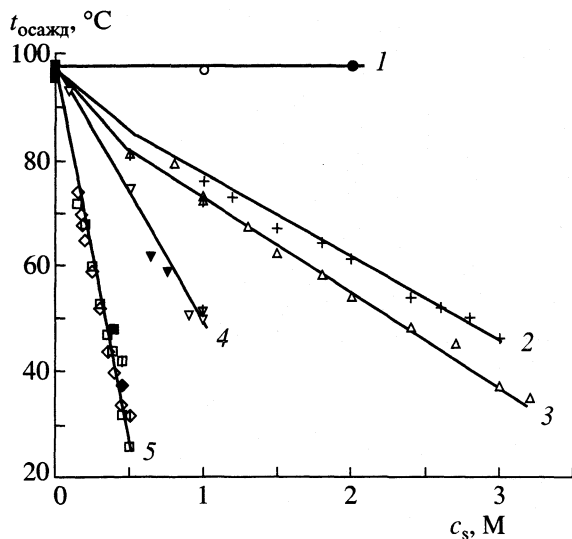


Рис. 4. Зависимости θ -температуры П в водно-солевых растворах от молярной концентрации c_s солей [14–16]: 1 – KI, 2 – NaCl, 3 – KCl, 4 – KF, 5 – MgSO_4 и K_2SO_4 . Заполненные точки на прямых – температуры помутнения T_m (настоящая работа; на прямых 1 и 4 – для солей натрия).

θ -условиях. Поэтому в растворах всех солей величины $[\eta]$ понижаются с ростом T (рис. 3). Существующее при низких температурах слабое межмолекулярное притяжение с ростом T усиливается и приводит к образованию и росту пространственных структур [8]. Вследствие этого относительная вязкость η_r даже разбавленных растворов зависит от градиента скорости потока g (при малых $g \leq 2 \text{ с}^{-1}$). Этот факт мы наблюдали на опыте для П-4 в 0.39 M MgSO_4 и ранее для поливинилкапролактама в воде при $\sim 32^\circ\text{C}$ [19].

На рис. 4 по данным [14–16] приведены зависимости θ -температуры от c_s водно-солевых растворов П, из которых следует: а) очень слабое влияние анионов SCN^- и I^- в составе солей как Na, так и K; б) сильный “анионный эффект” двухвалентных анионов (сульфатов) при отсутствии влияния катионов: на одну прямую ложатся точки для П в сульфатах K и Mg (и Zn); в) небольшая катионная зависимость θ в хлоридах K и Na. Как видно, экстраполяция $\theta = f(c_s)$ к $c_s = 0$ всех солей дает значение θ для П в воде $\sim 96\text{--}100^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с найденными в работах [7, 8] значениями $\theta = 100$ и 98°C .

Сопоставление данных рис. 1 и 3 свидетельствует о том, что оба фактора (рост T при $c_s = \text{const}$ и увеличение c_s всех солей при $T = \text{const}$) ведут к уменьшению размеров макромолекул П. Можно допустить, что этот факт обусловлен приближением системы П – растворитель к соответствующим θ -условиям. Это предположение подтверждают данные рис. 5, на котором приведены величины $[\eta]$ в зависимости от разности $1 - T/\theta$.

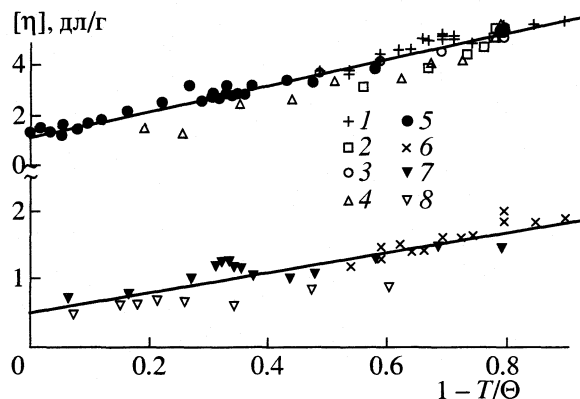


Рис. 5. Зависимости $[\eta]$ образцов П-1 (1–5) и П-4 (6–8) в воде (1, 6) и водно-солевых растворах (2, 7 – 0.39 M MgSO_4 , 3 – NaCl, 4 – NaF, 5 – NaI, 8 – 0.45 M K_2SO_4) от $(1 - T/\theta)$.

Видно, что данные для П-1 в H_2O и во всех солях при всех температурах ложатся на одну прямую $[\eta] = f(1 - T/\theta)$, как и для П-4. Экстраполяция прямых рис. 5 к $(1 - T/\theta) = 0$ дает величины $[\eta]_\theta$ двух образцов П в θ -условиях: 1.12 ± 0.08 и 0.50 ± 0.03 дл/г. Из них (со значением константы Флори $\Phi_\theta = 2.86 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$) найдены среднеквадратичные расстояния между концами цепей (69 и 33 нм соответственно), которые хорошо коррелируют с приведенным в [8] значением для образца П с $M = 1.4 \times 10^6$ Да (92 нм).

Таким образом, снимается вопрос об индивидуальности влияния солей на $[\eta]$ образцов П, но причины и механизм изменения растворимости П в присутствии солей и при изменении T не ясны. Возможно образование Н-связей между эфирными атомами кислорода П и молекулами воды, что обеспечивает гидратацию полимера и его растворимость. Эти проблемы до сих пор составляют предмет теоретического и экспериментального изучения (см., например, работу [20] и библиографию к ней).

Учитывая опытные данные о числе гидратации П, автор [21] предложил структурную модель водного раствора П и провел ее геометрический анализ. В модели каждая пара соседних эфирных атомов кислорода образует Н-связи с двумя молекулами воды, которые связаны третьей – “мостиковой”. Этот мостик замыкает соседние кислороды П и стабилизирует конформацию полимера в воде. Повышение T в первую очередь разрушает Н-связи вода–вода (т.е. “мостики”), в результате чего уменьшается расстояние О–О и, следовательно, размеры полимерного клубка. Дальнейший рост T приводит к разрыву Н-связей полимер–вода и еще большему уменьшению расстояния О–О. При этом эфирные атомы кислорода оказываются блокированными CH_2 -группами и не доступны для молекул воды. В результате рас-

творимость П предельно уменьшается, и система достигает своей НКТР.

Такой же эффект имеет место при добавлении солей, которые отбирают на себя воду из гидратной оболочки полимера и тем самым дестабилизируют полимер-гидратный комплекс. Как видно из рис. 1 и 4, крупные анионы I^- , SCN^- слабо влияют на растворимость П (θ -температуру) и размеры макромолекул ($[\eta]$), т.е. на гидратную оболочку П. Заметим, что опыт и квантово-механические расчеты аналогичной “мостиковой” модели гидратации другого полярного полимера – поливинилкапролактама [12, 13] показали стабилизирующее действие этих анионов на гидратную оболочку поливинилкапролактама, что приводит к повышению температуры его фазового разделения в растворах этих солей по сравнению с наблюдаемой в воде [12, 13]. Действие же анионов Cl^- и F^- на гидратные оболочки обоих полимеров сходно.

Вся совокупность представленных данных позволяет утверждать, что за конформацию макромолекул ответственна жесткая регулярная (льдоподобная) структура воды, имеющаяся вблизи цепи при низких температурах ($\approx 0^\circ C$) и разрушающаяся в той или иной степени с ростом T или/и при добавлении солей. Действительно, как видно из рис. 3, прямые 1 и 2, относящиеся к П в воде при разных T и во всех использованных солях при разных T , будучи продолженными в область $t < 10^\circ C$, пересекаются при $\approx 0^\circ C$. Это означает, что вблизи $0^\circ C$ ни одна из использованных солей (даже при довольно больших концентрациях) не изменяет размеры П, т.е. вблизи $0^\circ C$ влияние анионов на $[\eta]$ полиэтиленоксида отсутствует. Заметим, что это верно и для ДНК. В нашей работе [5] при температурных измерениях $[\eta]$ ДНК в водных растворах галогенидов натрия был отмечен неожиданный, оставшийся без объяснения факт: при $10-40^\circ C$ величина “анионного эффекта” убывала с понижением T так, что при $0^\circ C$ он должен был отсутствовать. Теперь просматривается связь и однотипность явлений, наблюдаемых для столь разных полимеров, какими являются П и ДНК. В связи с этим можно предположить, что растворы ДНК, возможно, также являются расслаивающимися системами с НКТР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хинпель П., Шлейх Т. Структура и стабильность биологических макромолекул / Пер. с англ. под ред. М.В. Волькенштейна. М.: Мир, 1973. С. 320–480.
2. Water. A Comprehensive Treatise. / Ed. by F. Franks. N.Y.; L.: Plenum Press, 1974. V. 4. P. 617–635, 680–692.
3. Бектуров Е.А., Бакаева З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981.
4. Сибилева М.А., Затяева А.А., Матвеева Н.И. // Молекуляр. биология. 2001. Т. 35. № 1. С. 83.
5. Сибилева М.А., Затяева А.А. // Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1997. Вып. 4 (№ 25). С. 56.
6. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
7. Усков И.А., Цыпляева А.М., Кленин В.И., Раевский В.С. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18. А. № 1. С. 243.
8. Тагер А.А., Вишневков С.А., Андреева В.М., Секачева Т.В. // Там же. 1974. Т. 16. А. № 1. С. 9.
9. Тагер А.А. // Там же. 1972. Т. 14. А. № 12. С. 2690.
10. Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М. и др. // Там же. 1968. Т. 10. А. № 7. С. 1661.
11. Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998. 252 с.
12. Кириш Ю.Э., Калниньш К.К. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 123.
13. Кириш Ю.Э., Януль Н.А., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 313.
14. Bailey F.E., Callard R.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 56, 373.
15. Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей / Пер. с англ. под ред. Н.С. Ениколопьяна и В.А. Кабанова. М.: Мир, 1965. С. 434.
16. Boucher E.A., Hines P.M. // J. Polym. Sci.: Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 2241.
17. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964. 719 с.
18. Кириш Ю.Э., Якимов С.А., Сибельдина Л.А., Карпунтадзе Т.М. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 347.
19. Сибилева М.А., Сибилев А.И., Клубин В.В. // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43. А. № 7. С. 1202.
20. Dormidontova E.E. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 987.
21. Торьяник А.И. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 3. С. 49.

УДК 541.49-546.56

ОПТИМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ УСЛОВИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ВАЛИНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2004 г. О. Ю. Зеленин*, **, Л. А. Кочергина*, **В. П. Васильев***

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Ивановская государственная архитектурно-строительная академия

E-mail: zelenin212@hotmail.ru

Поступила в редакцию 15.04.2003 г.

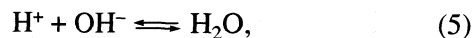
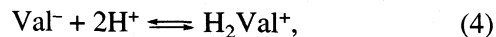
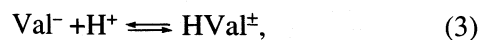
Сформулирован общий подход к оптимизации условий калориметрических измерений тепловых эффектов комплексообразования. С помощью предложенной модели оптимизированы условия определения тепловых эффектов реакций комплексообразования L-валина с ионом никеля(II). Прямым калориметрическим методом определены энтальпии образования комплексов валина с ионом никеля состава NiVal^+ и NiVal_2 при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.25, 0.50 и 0.75 на фоне нитрата калия при соотношении концентраций $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2$ и $1 : 5$.

При разработке методик калориметрического определения энтальпий реакций комплексообразования возникает необходимость математического моделирования равновесий в исследуемых системах. При этом задается математическая модель системы, которая включает число и стехиометрию реакций, протекающих в растворе, общие концентрации компонентов, значения констант равновесий, известные и ожидаемые в первом приближении энтальпии реакций. В исследуемой системе допускается протекание диссоциации лиганда H_nL с образованием продуктов диссоциации H_{n-1}L^- , $\text{H}_{n-2}\text{L}^{2-}$, ..., L^{n-} и образование комплексных соединений ML^{2-n} , ML_2^{2-2n} , ..., ML_m^{2-mn} , MHL^{3-n} , MOHL^{1-n} , MOH^+ , а также возможных продуктов взаимодействия с ионами фонового электролита. Набор образующихся частиц в каждом конкретном случае определяется информацией о равновесиях в исследуемой системе.

Калориметрический эксперимент по определению энтальпий комплексообразования дает информацию о тепловом эффекте смешения раствора, содержащего центральный ион-комплексообразователь, с раствором лиганда. В тепловой эффект смешения вносится поправка на тепловой эффект разведения раствора, находящегося в ампуле, до конечной концентрации вещества в объеме калориметрической жидкости. Сложность интерпретации результатов калориметрического опыта связана с одновременным протеканием в растворе нескольких других реакций, дающих свой вклад в экспериментально измеряемую величину теплового эффекта смешения. Нередко этими другими

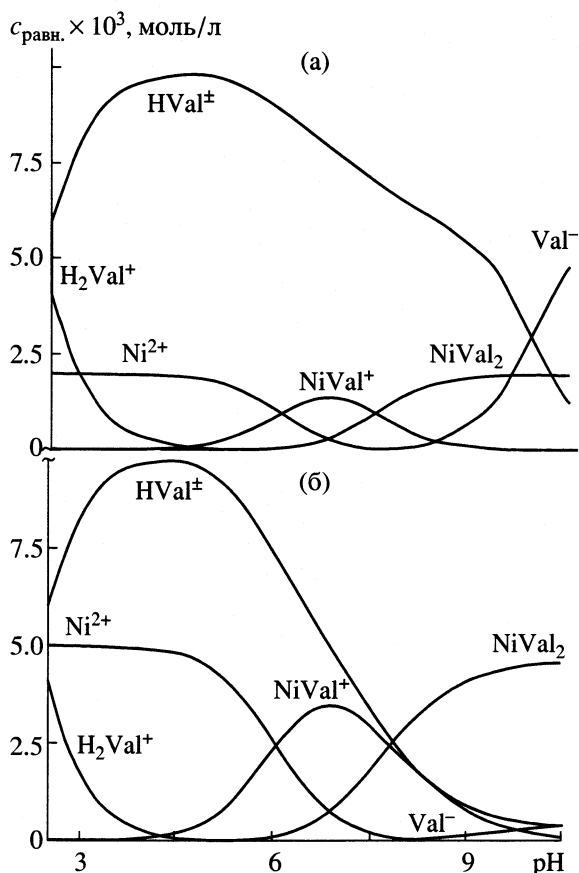
являются реакции кислотно-основного взаимодействия, в стехиометрические уравнения которых центральный ион не входит, хотя экспериментально измеренный тепловой эффект относится к концентрации центрального иона. На основании принятой модели рассчитывается измеряемое физико-химическое свойство по соответствующим уравнениям, связывающим это свойство с частицами или реакциями. Процедура расчета измеряемого физико-химического свойства осуществляется с использованием ряда программных пакетов [1].

Например, при смешении раствора, содержащего ион никеля(II), с раствором L-валина при заданном значении pH возможно протекание следующих реакций:



где $\text{HVal}^\pm$ – цвиттер-ионная форма аминокислоты.

Основная цель оптимизации условий калориметрического определения тепловых эффектов образования комплексов – выделение таких областей pH и таких соотношений $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0$, при которых выход изучаемого соединения был бы максимальным, а доли других процессов были бы минимальными.



Диаграммы равновесий в системе никель (II) – L-валин при $c_{\text{Val}^-}^0 = 0.01$ моль/л, $c_{\text{Ni}^{2+}}^0 = 2 \times 10^{-3}$ (а) и 5×10^{-3} моль/л (б).

Константы устойчивости комплексов валина с ионом никеля(II) известны при различных значениях ионной силы, создаваемой различными фоновыми электролитами [2–6]. Для сопоставления результатов, полученных при разных концентрациях фонового электролита, значения констант устойчивости были пересчитаны нами на нулевую ионную силу по уравнению Девис [7] (для ионной силы $I < 0.5$) и по уравнению, приводимому в работе [8] (для $I > 0.5$). В качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант образования комплексов валина с ионом никеля по результатам работ [2–6] выбраны $\lg \beta_1^0 = 5.85 \pm 0.12$ и $\lg \beta_2^0 = 10.38 \pm 0.14$. Для интерпретации результатов калориметрических измерений были использованы значения концентрационных констант устойчивости валинатных комплексов никеля, пересчитанные на фиксированное значение ионной силы по уравнению, предложенному в [8]. Анализ литературных данных показал, что тепловые эффекты реакций (1) и (2) неизвестны.

Константы равновесий и тепловые эффекты процессов (3)–(5) известны с достаточной точностью. Константы и тепловые эффекты реакций (3) и (4) были взяты из работы [9]; константа ионизации воды ($K_w = 1 \times 10^{-14}$) пересчитывалась на фиксированные значения ионной силы по уравнению, приведенному в [8]; константы гидролиза иона никеля приведены в [10].

В качестве примера в настоящей работе проведена компьютерная оптимизация концентрационных условий калориметрического определения тепловых эффектов реакций образования комплексов L-валина с ионом Ni^{2+} на основе универсальной программы “RRSU”.

Для нахождения оптимальных концентрационных областей проведен ряд компьютерных расчетов, при которых варьировались соотношения $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0$ от 1 : 1 до 1 : 5 в интервале pH от 2.5 до 10.5. Концентрация L-валина во всех расчетах фиксировалась на уровне 0.01 моль/л. По результатам расчета строились зависимости равновесных концентраций частиц, образующихся в изучаемой системе, от pH (рисунок) и выбирались области максимального накопления изучаемого комплекса.

Исходя из проведенных расчетов, можно сделать следующие выводы:

- 1) максимальное накопление частицы NiVal^+ происходит при pH 6.5–7.5, в данной области доля NiVal_2 не превышает 30%;
- 2) при pH > 7.5 доля NiVal^+ падает, а доля NiVal_2 растет, в области pH > 9.0 выход комплекса NiVal_2 близок к 100%.

Таким образом, при pH > 9.0 целесообразно исследовать процесс образования NiVal_2 , а результаты опытов в области pH 9.0–7.0 можно интерпретировать как сумму вкладов обоих процессов с учетом соответственно доли каждого из них.

Экспериментально определены теплоты процессов образования валинатных комплексов никеля(II) при 298.15 К и нескольких значениях ионной силы (0.25, 0.50 и 0.75, фоновый электролит KNO_3) и концентрационных соотношениях $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0$; рассчитаны стандартные термодинамические характеристики указанных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат L-валина марки “ч.”, перекристаллизованный из водно-этанольной смеси и высушенный при 105–110°C до постоянной массы. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [11]. В качестве фонового электролита использовали нитрат калия, перекристаллизованный дважды из бидистиллята. Раствор нитрата

никеля получали, используя реактив марки “х.ч.”; концентрацию Ni^{2+} устанавливали комплексонометрически.

Измерения теплот смешения растворов L-валина с раствором нитрата никеля (II) проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой “температура–время” [12] при 298.15 К. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 50.06 мл. Навески раствора нитрата никеля(II) взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 5×10^{-5} г. Равновесный состав растворов рассчитывали на PC Pentium-150 с использованием универсальной программы “RRSU” [1].

Тепловые эффекты образования частиц NiVal^+ и NiVal_2 определяли в интервалах pH 9.3–7.0 и 10.5–10.0 соответственно. Калориметрической жидкостью служил раствор L-валина с концентрацией 0.01 моль/л. В стеклянную ампулу вводили точную навеску раствора нитрата никеля(II) (концентрации 0.5884 моль/кг раствора). Измеряли также теплоты разведения раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в растворах фонового электролита KNO_3 . Экспериментальные данные в виде среднеарифметических результатов трех-четырех опытов приведены в табл. 1. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95.

Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.25, 0.50 и 0.75 (KNO_3) и концентрационных соотношениях $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2$ и $1 : 5$. Величину pH контролировали с помощью pH-метра pH-340; близкое совпадение экспериментальной и рассчитанной величин pH (± 0.10 – 0.15 ед. pH) свидетельствовало о корректности интерпретации результатов калориметрических измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Равновесные концентрации частиц, образующихся в системе L-валин–никель(II), существенным образом зависят от соотношения валовых концентраций ионов металла и L-валина. Исходя из этого, оптимизацию концентрационных условий определения энтальпий комплексообразования проводили в широком интервале соотношений $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0$ в пределах от $1 : 2$ до $1 : 5$. На рисунке в качестве примера приведены диаграммы равновесий в системе L-валин–никель (II). Как можно видеть, при увеличении концентрации ионов никеля (II) от 2×10^{-3} до 5×10^{-3} моль/л происходит увеличение диапазона pH, в котором присутствует достаточно заметная концентрация частицы NiVal^+ (при соотношении $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 5$ комплекс NiVal^+ существует в интервале pH от 4.5 до 9.0, при соотношении $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2$ – в интервале pH от 3.8 до 10.5). Присутст-

Таблица 1. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора L-валина с раствором нитрата никеля(II) при 298.15 К на фоне нитрата калия

I	$-\Delta_{\text{dil}}H \pm 0.10$	$-\Delta_{\text{mix}}H \pm 0.20$	$-\Delta_{\text{comp}}H \pm 0.30$
$\text{NiVal}^+, c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 5, \text{pH}_{\text{исх}} 9.3, \text{pH}_{\text{кон}} 7.0$			
0.25	2.39	43.15	27.18
0.50	2.38	44.83	29.34
0.75	3.68	47.81	31.34
$\text{NiVal}_2, c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 5, \text{pH}_{\text{исх}} 10.3, \text{pH}_{\text{кон}} 10.0$			
0.25	2.39	55.44	53.05
0.50	2.38	57.07	54.69
0.75	3.68	60.01	56.33
$\text{NiVal}^+, c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2, \text{pH}_{\text{исх}} 9.0, \text{pH}_{\text{кон}} 6.4$			
0.25	6.32	26.58	27.33
0.50	6.54	28.41	29.44
0.75	6.48	28.99	31.35
$\text{NiVal}_2, c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2, \text{pH}_{\text{исх}} 10.5, \text{pH}_{\text{кон}} 9.4$			
0.25	6.32	45.62	52.97
0.50	6.54	48.07	54.72
0.75	6.48	49.91	56.44

вие комплекса NiVal^+ в водном растворе при pH 10.5 усложняет калориметрическое определение энтальпии образования комплекса состава NiVal_2 в водном растворе. Как показал расчет, при соотношении $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 1$ не достигается достаточная для проведения калориметрического изучения полнота образования комплексов NiVal^+ в водном растворе. При уменьшении концентрации нитрата никеля(II) от 0.01 до 0.002 моль/л выход комплекса NiVal^+ увеличивается от 30% при $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 1$ до 80% при $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 5$.

Таким образом, для термохимического определения энтальпий образования валинатных комплексов в растворе наиболее оптимальным является соотношение $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 5$ (рисунок). Однако для проверки правильности развиваемых представлений и увеличения надежности измеряемых величин $\Delta_{\text{comp}}H(\text{NiVal}^+)$ и $\Delta_{\text{comp}}H(\text{NiVal}_2)$ проведено калориметрическое исследование тепловых эффектов образования никелевых комплексов L-валина также и при соотношении $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2$.

При проведении калориметрических опытов в системе протекали процессы (1)–(3), (5). Экспериментально измеряли суммарные тепловые эффекты процессов образования комплексных час-

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики процессов образования валинатов комплексов никеля(II) в водном растворе

Процесс	$\lg \beta^0$	$-\Delta_{\text{comp}} G^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$-\Delta_{\text{comp}} H^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta_{\text{comp}} S, \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}$
(1)	5.85 ± 0.12	33.38 ± 0.68	24.19 ± 0.30	30.8 ± 2.5
(2)	10.38 ± 0.14	59.23 ± 0.80	50.00 ± 0.30	31.0 ± 2.9

тиц иона никеля(II) с L-валином. Величины тепловых эффектов образования частиц NiVal^+ и NiVal_2 рассчитывали путем решения системы линейных уравнений:

$$\Delta_{\text{mix}} H^I - \Delta_{\text{dil}} H = \alpha_1^I \Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}^+) + \alpha_2^I \Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}_2) + \alpha_3^I \Delta_{\text{dis}} H(\text{HVal}^+), \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{mix}} H^{\text{II}} - \Delta_{\text{dil}} H = \alpha_1^{\text{II}} \Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}^+) + \alpha_2^{\text{II}} \Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}_2) + \alpha_3^{\text{II}} \Delta_{\text{dis}} H(\text{HVal}^+), \quad (8)$$

где $\Delta_{\text{mix}} H^I$ и $\Delta_{\text{mix}} H^{\text{II}}$ – тепловые эффекты (кДж/моль) смешения раствора L-валина в растворе KNO_3 с раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в различных интервалах pH; $\Delta_{\text{dil}} H$ – тепловой эффект (кДж/моль) разведения навески раствора нитрата никеля(II) в растворе “поддерживающего” электролита; $\Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}^+)$ и $\Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}_2)$ – тепловые эффекты реакций образования комплексов NiVal^+ и NiVal_2 соответственно; α_1^I , α_2^I и α_3^I – полнота протекания процессов (1)–(3) в интервале pH от 10.5 до 9.4 (при $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2$) или от 10.3 до 10.0 (при $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 5$); α_1^{II} , α_2^{II} и α_3^{II} – полнота протекания процессов (1)–(3) в интервале pH от 9.0 до 6.4 (при $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 2$) или от 9.3 до 7.0 (при $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0 = 1 : 5$). Значения α_1 , α_2 и α_3 рассчитывали по соотношениям:

$$\alpha_1 = [\text{NiVal}^+]/c_{\text{Ni}}^0, \quad (9)$$

$$\alpha_2 = [\text{NiVal}_2]/c_{\text{Ni}}^0, \quad (10)$$

$$\alpha_3 = ([\text{HVal}^+]_{\text{кон}} - [\text{HVal}^+]_{\text{нач}})/c_{\text{Ni}}^0, \quad (11)$$

где $[\text{NiVal}^+]$ и $[\text{NiVal}_2]$ – равновесные концентрации частиц NiVal^+ и NiVal_2 после разрушения ампулы, c_{Ni}^0 – общая концентрация иона никеля(II) с учетом разведения до объема калориметрической жидкости.

Величины тепловых эффектов образования комплексов L-валина в водном растворе при значениях ионной силы 0.25; 0.50 и 0.75 (KNO_3) и температуре 298.15 К были рассчитаны по компьютерной универсальной программе “HEAT” [1]. Тепло-

вые эффекты образования частиц NiVal^+ и NiVal_2 приведены в табл. 1. Как можно видеть из данных табл. 1, значения $\Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}^+)$ и $\Delta_{\text{comp}} H(\text{NiVal}_2)$, рассчитанные при двух величинах $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0$, согласуются между собой в пределах экспериментальной ошибки, что может служить подтверждением надежности измеренных тепловых эффектов в изучаемой системе.

Наличие данных по теплотам реакций образования комплексных частиц NiVal^+ и NiVal_2 при различных значениях ионной силы позволяет получить значения тепловых эффектов координационных равновесий аминокислоты при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром:

$$\Delta_{\text{comp}} H_i - \Delta z^2 \Psi(I) = \Delta_{\text{comp}} H_i^0 + bI, \quad (12)$$

где $\Delta_{\text{comp}} H_i$ и $\Delta_{\text{comp}} H_i^0$ – тепловые эффекты при конечном и нулевом значениях ионной силы раствора; Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; $\Psi(I)$ – функция от ионной силы раствора, рассчитанная теоретически; b – эмпирический коэффициент.

Стандартные термодинамические характеристики процессов образования частиц NiVal^+ и NiVal_2 приведены в табл. 2. Стандартные термодинамические характеристики образования валинатов комплексов состава NiVal^+ и NiVal_2 при 298.15 К получены в настоящей работе впервые. Для реакций образования комплексов состава NiVal^+ и NiVal_2 величины $\Delta_{\text{comp}} S_1$ и $\Delta_{\text{comp}} S_2$ больше нуля, что характерно для многих реакций образования комплексов с участием аминокислот и комплексонатов.

Определенные нами тепловые эффекты реакций образования валинатов комплексов никеля(II) и величина $\Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К})$, приведенная в справочнике [13], позволяют рассчитывать стандартные энтальпии образования комплексов изучаемой аминокислоты с ионами никеля. Вычисления проводились по уравнению вида:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{NiVal}_n, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{Ni}^{2+}, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + n \Delta_f H^\circ(\text{Val}^-, \\ \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) + \Delta_r H_{\beta n}^\circ(298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (13)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{Val}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$ – стандартная энтальпия образования депротонированного аниона L-валина [14]; $\Delta_f H^\circ_{\beta_n}(298.15 \text{ K})$ – тепловые эффекты процессов образования комплексов в системе никель(II) – L-валин, полученные в этой работе.

Подставляя численные значения в уравнение (10), получаем

$$\Delta_f H^\circ(\text{NiVal}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -54.93 - 575.80 - 24.19 = -654.92 \pm 1.9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{NiVal}_2, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -54.93 + 2(-575.80) - 50.00 = \\ = -1256.53 \pm 1.9 \text{ кДж/моль}.$$

Значения стандартных энтальпий образования никелевых комплексов L-валина в водном растворе получены в настоящей работе впервые.

Таким образом, поскольку изучение реакций образования комплексов в водных растворах биологически активных веществ (аминокислот и дипептидов) осложняется процессами кислотно-основного взаимодействия лиганда и металла, оптимизация концентрационных условий калориметрического определения тепловых эффектов комплексообразования позволяет выделить такие области рН и такие соотношения $c_{\text{Ni}}^0 : c_{\text{Val}}^0$, при которых выход изучаемого комплексного соединения был бы максимальный, а доли других процессов – минимальны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Сб. научн. тр. / Под ред. Г.А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
2. Li N., White J., Yoest R. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 5218.
3. Ramel M., Paris M. // Bull. Soc. Chim. France. 1967. P. 1359.
4. Singh S., Rani B., Yadava K. // Chemica Scripta. 1986. V. 26. P. 363.
5. Rao A., Vehkataiah P., Mohan M. // J. Coord. Chem. 1989. V. 20. P. 69.
6. Sovago I., Kiss T., Gergely A. // Pure & Appl. Chem. 1993. P. 1029.
7. Davies C.W. // J. Chem. Soc. 1938. P. 2093.
8. Васильев В.П. // Теорет. и эксперим. химия. 1966. № 2. С. 353.
9. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 406.
10. Назаренко В.А., Антонович В.Н., Невская Е.М. Гидролиз ионов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 145.
11. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
12. Черников В.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
13. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.
14. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 780.

УДК 532.592

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА ДОДЕЦИЛАМИДОЭТИЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ

© 2004 г. Т. Л. Смирнов, Н. Н. Кочурова

Научно-исследовательский институт химии

Санкт-Петербургского государственного университета, Старый Петергоф

E-mail: saslabor@mail.ru.

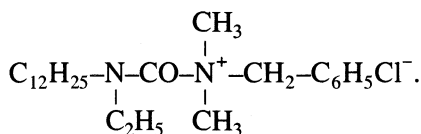
Поступила в редакцию 16.04.2003 г.

Проведено исследование электропроводности водного раствора хлорида додециламидоэтилдиметилбензиламмония при различных концентрациях и температурах. Показано, что при ~30°C меняется характер гидратации исследуемого поверхностно-активного вещества.

Многолетние исследования различных аспектов взаимодействия поверхностно-активных веществ (ПАВ) с растворителем (водой) остаются актуальными. Существуют параметры, с помощью которых оценивают характер гидратации и проявление гидрофобного эффекта (см., например, [1–3]). Наши исследования молекулярно-кинетической гидратации ряда ПАВ [4, 5] показывают, что эти вещества могут понижать энергию активации трансляционного движения молекул воды из ближайшего окружения катионов (примером такого ПАВ является бромид цетилтриметиламмония [6]), тем самым разрыхляя структуру воды, а другие (например, бромид додецилпиридиния [7]) увеличивают ее, проявляя структурирующее влияние на воду.

Представляет большой интерес исследование молекулярно-кинетической гидратации ПАВ. Эти вещества понижают энтропию воды в растворах (вероятно, вследствие образования айсберговых структур молекул воды [8]), однако, поведение различных ПАВ в водном растворе неодинаково.

В данной работе методом определения удельной электропроводности был исследован хлорид додециламидоэтилдиметилбензиламмония (I):



Чистота I была подтверждена отсутствием минимума на изотерме поверхностного натяжения. Растворителем служила бидистиллированная вода, получаемая путем перегонки дистиллята с добавлением перманганата калия. Электропроводность бидистиллята составила 2×10^{-5} См/м. Определение удельной электропроводности производили в кондуктометрической ячейке, описание которой приведено в работе [6]. При калибровке ячейки использовали стандартный 0.01 н. раствор KCl. По-

грешность измерения температуры составляла ± 0.05 К, а погрешность измерения электропроводности зависела от концентрации и составляла от 0.1 (при малых) до 0.3% (при больших концентрациях).

Проведенные исследования позволили получить транспортные характеристики молекулы I и ее иона, которые были выражены в стандартной форме: эквивалентная электропроводность (λ), предельные эквивалентные электропроводности молекулы (λ^0) и катиона (λ_i^0), соответствующие величины коэффициентов самодиффузии (D^0 и D_i^0), изменение энергии активации трансляционного движения молекул воды (ΔE_{tr}^0) вблизи катиона – в зависимости от концентрации и температуры для λ и от температуры для остальных величин. Индексом “0” обозначена принадлежность величины к бесконечно разбавленному раствору, а индексом i – к ионной форме вещества.

Определение удельной электропроводности было выполнено при четырех концентрациях в диапазоне $(2.5-4) \times 10^{-4}$ моль/л и при шести температурах в диапазоне 15–40°C для каждой концентрации. На основании данных исследования была построена зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации $\kappa(c)$ для всех температур t , которая, как видно из рис. 1, близка к линейной, и поэтому данную зависимость можно легко экстраполировать на нулевую концентрацию и тем самым выделить вклад растворителя κ_p в общую электропроводность раствора. Для расчета эквивалентной электропроводности I была использована формула:

$$\lambda(c) = (\kappa(c) - \kappa_p(c))/c.$$

Результаты расчета приведены в табл. 1.

Зависимость $\lambda(c)$, полученная на основании этих табличных данных, имеет вид прямой линии

с малым тангенсом угла наклона в координатах $\lambda - c^{1/2}$. Следовательно, при исследованных концентрациях и температурах в водных растворах I диссоциирует полностью. В результате экстраполяции зависимости $\lambda - c^{1/2}$ на нулевую концентрацию методом наименьших квадратов были получены значения предельной эквивалентной электропроводности I (λ^0 , См м²/г-эquiv) при различных температурах (см. табл. 2).

Расчет вклада электропроводности иона Cl⁻ в величину λ^0 для каждой из изученных температур был произведен путем аппроксимации зависимости логарифма $\lambda^0(\text{Cl}^-)$ от обратной температуры полиномом второй степени:

$$\lambda^0(\text{Cl}^-) = \exp(-7.33 + 3.31 \times 10^3/T - 7.69 \times 10^5/T^2).$$

Здесь T – абсолютная температура, К; $\lambda^0(\text{Cl}^-)$ – предельная эквивалентная электропроводность хлорид-иона (См м²/г-эquiv). Расчет коэффициентов полинома производился с помощью программы Microsoft Origin 5.0. В качестве исходных данных использовались значения предельной эквивалентной электропроводности катионов Cl⁺, взятые из справочника [9].

Путем вычитания вклада Cl⁻-иона были рассчитаны значения предельной эквивалентной электропроводности катиона I (λ_i^0 , См м²/г-эquiv) при различных температурах (см. табл. 2). На основе приведенных выше данных о предельной эквивалентной электропроводности для катиона и аниона были вычислены молекулярные коэффициенты самодиффузии D^0 при бесконечном разбавлении. В расчетах применялась формула Нернста [10]:

$$D^0 = 2(RT/F^2)[(\lambda_i^{0+}\lambda_i^{0-})/(\lambda_i^{0+} + \lambda_i^{0-})].$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, λ_i^{0+} и λ_i^{0-} – предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно. Результаты расчета величин D^0 (м²/с) при различных температурах приведены в табл. 2.

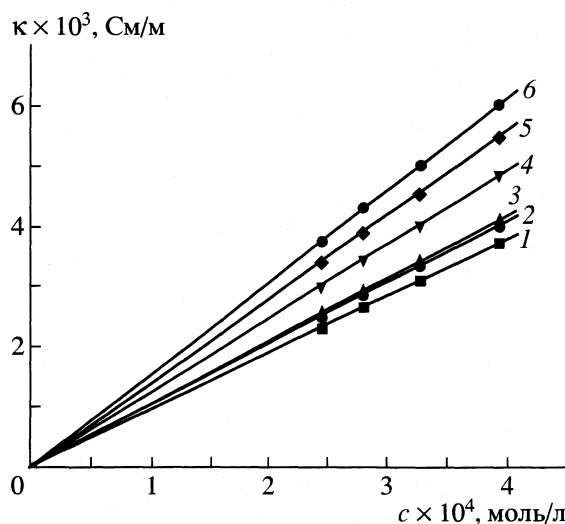


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности κ от концентрации раствора I при различных температурах: 1 – 15, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 35, 6 – 40 °C.

Ионные коэффициенты самодиффузии катиона I при бесконечном разбавлении были вычислены по формуле [11]:

$$D_i^0 = (RT/F^2)\lambda_i^0.$$

Результаты расчета предельных ионных коэффициентов самодиффузии D_i^0 (м²/с) катиона при различных температурах приведены в табл. 2.

Затем были вычислены значения предельной подвижности u_i^0 катионов I по формуле:

$$u_i^0 = \lambda_i^0/F.$$

Полученные значения u_i^0 , (м²/В с), при различных температурах приведены в табл. 2.

Используя интерпретацию зависимости вальде-новского произведения $u_i^0 \eta$ (η – вязкость воды) от температуры, предложенную О.Я. Самойловым [12], можно изучить влияние катиона I на трансляционную подвижность молекул воды в его гидратной оболочке. Это влияние заключается в из-

Таблица 1. Зависимость эквивалентной электропроводности I от концентрации и температуры ($\lambda \times 10^3$, См м²/г-эquiv)

$c \times 10^4$, моль/л	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
3.94	9.42	10.18	10.36	12.28	13.91	15.23
3.28	9.42	10.18	10.40	12.26	13.90	15.30
2.81	9.47	10.18	10.36	12.28	13.81	15.30
2.46	9.39	10.16	10.33	12.24	13.90	15.20

Таблица 2. Зависимости λ^0 , λ_i^0 (См м²/г-экв), D^0 , D_i^0 (м²/с), u_i^0 (м²/В с) и $E_{\text{т}}^0$ (Дж/моль) от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda^0 \times 10^3$	$\lambda_i^0 \times 10^3$	$D^0 \times 10^{10}$	$D_i^0 \times 10^{10}$	$u_i^0 \times 10^8$	$-\Delta E_{\text{т}}^0$
15	9.39	3.22	10.89	8.28	3.34	46.29
20	10.10	3.17	11.38	8.30	3.29	30.83
25	10.21	2.58	10.25	6.85	2.67	17.95
30	12.15	3.61	13.73	9.77	3.74	2.49
35	13.72	4.36	16.37	11.99	4.52	-10.39
40	15.19	5.00	18.75	13.98	5.18	-25.84

менении энергии активации перескоков молекул воды из одного положения локального равновесия в другое и характеризуется величиной $\Delta E_{\text{т}}^0$, вычисляемой по предложенной О.Я. Самойловым формуле:

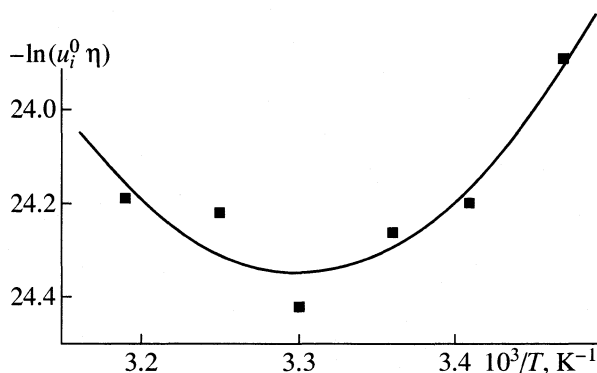
$$\Delta E_{\text{т}}^0 = RT^2 \frac{d}{dT} \ln(u_i^0 \eta)$$

или

$$\Delta E_{\text{т}}^0 = -R \frac{d \ln(u_i^0 \eta)}{d(1/T)}, \quad (1)$$

где u_i^0 – подвижность иона, η – вязкость чистой воды.

Конечно, применять теорию О.Я. Самойлова к большим поверхностно-активным ионам следует с определенной долей осторожности, но все же, опираясь на исследования ряда авторов [13, 14], можно полагать, что данная теория может быть успешно применена даже к этим ионам, и ее результаты согласуются с полученными другими методами исследования.

**Рис. 2.** Зависимость вальденовского произведения от обратной температуры для раствора I.

Зависимость $\ln(u_i^0 \eta)$ от обратной температуры приведена на рис. 2. На основе данных, полученных в настоящей работе, эту зависимость можно аппроксимировать полиномом второй степени:

$$\ln(u_i^0 \eta) = 1.44 \times 10^2 - 102y + 15.5y^2, \quad (2)$$

где $y = 10^3/T$. При дифференцировании выражения (2) по формуле (1) получаем

$$\Delta E_{\text{т}}^0, \text{ Дж/моль} = 847.62 - 2.57 \times 10^3/T. \quad (3)$$

Вычисленные по (3) значения $\Delta E_{\text{т}}^0$ (Дж/моль) в зависимости от температуры приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 и рис. 2 наглядно показывают, что при $\sim 30^\circ\text{C}$ величина $\Delta E_{\text{т}}^0$ меняет знак. В терминах теории О.Я. Самойлова это означает, что происходит изменение характера гидратации поверхностно-активного иона, и отрицательная гидратация при $\sim 30^\circ\text{C}$ переходит в положительную. Действительно, $\Delta E_{\text{т}}^0 = E_1 - E_2$, где E_1 и E_2 – энергии активации трансляционной подвижности молекул воды в гидратной оболочке иона и в чистой воде соответственно. Проведенный эксперимент показывает, что при низких температурах $E_1 < E_2$, а с ростом температуры выше $\approx 30^\circ\text{C}$ значение E_1 становится больше величины E_2 . Данное явление можно объяснить уменьшением структурированности чистой воды в области $30\text{--}40^\circ\text{C}$ [15]. При этом энергия активации трансляционной подвижности молекул воды (в воде) уменьшается. В растворе же тепловому движению молекул воды препятствуют большие поверхностно-активные ионы, и поэтому изменение температуры на трансляционную подвижность молекул воды влияет незначительно. В результате при $\sim 30^\circ\text{C}$ дифференциальный эффект $\Delta E_{\text{т}}^0$ меняет знак.

Работа выполнена при финансовой поддержке НТП “Научно-технические исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и

техники" (проект № 203.06.06.035) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-789.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочурова Н.Н., Сурков К.Н., Русанов А.И. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 8. С. 1276.
2. Blockzijl W., Engberts J.B.F.N. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. В. 32. S. 1545.
3. Shimizu A., Taniguchi Y. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. V. 63. P. 3255.
4. Смирнов Т.Л., Кочурова Н.Н. // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. № 1. С. 123.
5. Смирнов Т.Л., Кочурова Н.Н. // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4. Физика, химия. 2001. Вып. 1. № 4. С. 97.
6. Сурков К.Н., Кочурова Н.Н. // Там же. 1992. № 3. С. 89.
7. Сурков К.Н., Кочурова Н.Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 642.
8. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982.
9. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
10. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
11. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989.
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
13. Hertz H.G. // Water. Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1975. V. 3. Ch. 7. P. 301–310.
14. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 323.
15. Памфилов А.В., Долгая О.М. // Там же. 1963. Т. 37. № 8. С. 1800.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ДИССОЦИАЦИИ *n*-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ KCl ПРИ 298 К ОТ ИОННОЙ СИЛЫ

© 2004 г. И. В. Сухно, М. М. Арутюнян, В. Ю. Бузько, В. А. Климова

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 16.05.2003 г.

Методом калориметрического титрования изучена диссоциация *n*-масляной кислоты в водных растворах KCl (0.1–2.0 моль/л). Обнаружена инверсия знака энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты при изменении ионной силы, создаваемой фоновым электролитом KCl. Предложено полуэмпирическое уравнение для расчета энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты в растворах KCl в интервале 0–2.5 моль/л.

Термодинамика диссоциации монокарбоновых алифатических кислот в водных растворах электролитов изучалась во многих работах [1–3] в силу важности этих кислот в биохимических и гидрогеохимических процессах [4, 5]. В большинстве работ изучалась лишь зависимость констант диссоциации монокарбоновых кислот от ионной силы, создаваемой фоновым электролитом. Константы диссоциации *n*-масляной кислоты на фоне KCl в области значений ионной силы $I_m = 0.01$ – 1.00 были определены в работе [3].

Энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты в водных растворах KCl различных концентраций, необходимые при изучении комплексообразования *n*-масляной кислоты с ионами металлов в водных растворах [6], в литературе отсутствуют. В справочнике [7] приводится значение энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты на фоне 3 М NaCl ($\Delta H_M = 1.80 \pm 0.04$ кДж/моль), а в работе [6] – величина $\Delta H_M = 3.51 \pm 0.38$ кДж/моль в 1 М KCl. Величины стандартной энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты при 25°C и бесконечном разбавлении по данным разных работ значительно отличаются: $\Delta H_m^\circ = -2.89 \pm 0.20$ [8], -2.93 ± 0.16 [19], -3.01 [10], -3.06 [11], -2.68 ± 0.21 [12], -2.68 ± 0.17 кДж/моль [13].

Следует отметить, что по данным [7–13] при увеличении концентрации фонового электролита (KCl, NaCl) происходит инверсия знака энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты. Такой вывод является достаточно неожиданным, если исходить из данных работ [1, 4–5].

В данной работе была изучена энтальпия диссоциации *n*-масляной кислоты в растворе KCl в интервале концентрации 0.1–2.0 моль/л.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масляную кислоту предварительно дважды перегоняли, при этом отбирали фракции, кипящие в пределах ± 0.02 К. Концентрацию кислоты определяли потенциометрическим титрованием с гидроксидом калия; концентрацию гидроксида калия, приготовленного по бескарбонатной методике [14], – методом потенциометрического титрования с соляной кислотой “х.ч”. В качестве фонового электролита использовали хлорид калия марки “ос.ч.”.

Значения pH растворов измеряли до и после каждого калориметрического опыта на иономере ЭВ-74 при 298 К с использованием комбинированного электрода “Вольта-pH-3002” (Санкт-Петербург, СпбГУ, ПО “Потенциал”); комбинированный хлорсеребряный – 3М KCl – стеклянный электрод с точностью измерения ± 0.01 ед. pH.

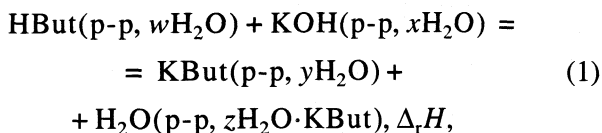
Калориметрические опыты проводили в изопериметрическом калориметре с непрерывным вводом титранта, автоматической записью кривой температура–время, термисторным датчиком температуры и рабочим объемом ячейки 25 мл. Температуру оболочки калориметра поддерживали с точностью 0.001 К при 298 К. Чувствительность термометрической схемы составляла 5×10^{-4} К на 1 мм шкалы микроампермилливольтметра Н-37. Калибровку калориметра проводили по электрическому току до и после каждого опыта. Подачу термостатированного титранта в калориметр осуществляли программируемым микронасосом со скоростью 3×10^{-3} г/с с точностью не менее 0.1%.

При тех же значениях pH и ионной силы раствора определяли энтальпии разбавления $\Delta_{dil}H$ растворов KOH в растворе фонового электролита. Для каждого значения ионной силы проводили три серии из трех опытов с различным соотношением концентраций титранта к титранду. Полу-

ченные термограммы калориметрического титрования обрабатывали в соответствии с рекомендациями [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс, протекающий в калориметрической ячейке, может быть представлен уравнением



где $w + x = y + z$. Значения энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты (таблица) рассчитывались по данным калориметрического эксперимента по формуле

$$\Delta_{\text{dis}} H(\text{HBut}) = \Delta_r H - \Delta_{\text{dil}} H - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}). \quad (2)$$

Необходимые для расчетов энтальпии образования $\Delta_f H(\text{H}_2\text{O})$ воды в водных растворах KCl для используемых концентрационных точек рассчитывали из данных [16].

Анализ данных таблицы свидетельствует об обращении знака энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты (рисунок) при изменении ионной силы, создаваемой фоновым электролитом KCl. Проблема описания влияния ионной силы, создаваемой фоновым электролитом, на энтальпии ионных равновесий, протекающих в водных растворах, до сих пор не имеет однозначного решения. В работе [17] было предложено эмпирическое уравнение, основанное на предельном законе Дебая–Хюккеля, для экстраполяции энтальпий реакций на бесконечное разбавление

$$\Delta H_m = \Delta H_m^\circ + W I^{1/2}, \quad (3)$$

где W – эмпирический коэффициент. Однако уравнение (3) удовлетворительно работает лишь в области низких концентраций фонового электролита (0.1–0.5 моль/л). В работе [18] на основании большого фактического материала установлено, что зависимость энтальпии протонирования поликарбоновых кислот от ионной силы может быть описана уравнением

$$\Delta H_m(I) = \Delta H_m^\circ + \alpha_1 I + \alpha_2 I^2. \quad (4)$$

Для описания концентрационной зависимости энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты в водных растворах KCl нами использовано также уравнение [19]

$$\Delta H_m(I) = \Delta H_m^\circ + \alpha_1 I + \alpha_2 I^{3/2}. \quad (5)$$

Кроме того, нами предложено уравнение, полученное из уравнения (3) добавлением второго линейного вириального члена по степеням ионной силы:

Энтальпии диссоциации (кДж/моль) *n*-масляной кислоты, рассчитанные по уравнению (2), при 298 К, в скобках – усредненное значение

$I_M(\text{KCl})$	ΔH_M
0.10	0.31, 0.06, –0.26 (0.04 ± 0.28)
0.50	1.53, 1.71, 2.09 (1.77 ± 0.24)
1.00	2.08, 2.26, 1.72 (2.02 ± 0.30)
2.00	0.32, 0.06, –0.17 (0.07 ± 0.20)

$$\Delta H_m(I) = \Delta H_m^\circ + \alpha_1 I^{1/2} + \alpha_2 I. \quad (6)$$

Расчеты показали, что уравнение (6) наиболее адекватно описывает концентрационную зависимость энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты в водных растворах KCl (рисунок).

Такие результаты вполне объяснимы, так как в уравнениях (4) и (5) игнорируется предельный дебай-хюккелевский член $\alpha_1 I^{1/2}$, и для них присуща слабая предсказательность, особенно в области низких концентраций фонового электролита.

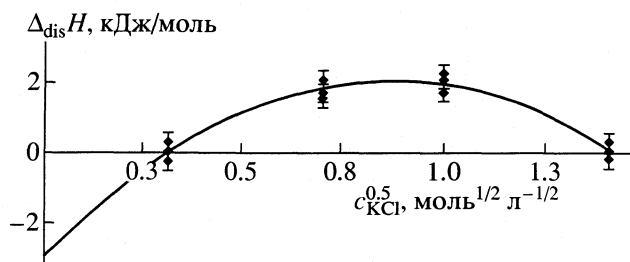
Все дальнейшие расчеты выполняли в молярной шкале с использованием выражения

$$\Delta H_m(I) = \Delta H_m^\circ + \alpha_{1(M)} I_M^{1/2} + \alpha_{2(M)} I_M. \quad (7)$$

С помощью стандартной процедуры линейного метода наименьших квадратов были найдены параметры уравнения (7), описывающего концентрационную зависимость молярной энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты в водных растворах KCl при 298 К: $\Delta H_m^\circ = -2.97 \pm 0.37$ кДж/моль, $\alpha_{1(M)} = 11.502 \pm 0.973$, $\alpha_{2(M)} = -6.605 \pm 0.553$ с выборочным коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9407$ и остаточной дисперсией $s^2 = 0.0720$, определенной по формуле

$$s^2 = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (\Delta_{\text{dis}} H_i^{\text{эксп}} - \Delta_{\text{dis}} H_i^{\text{расчет}})^2, \quad (8)$$

где n – число экспериментальных точек ($n = 12$), p – число искомых параметров ($p = 3$).

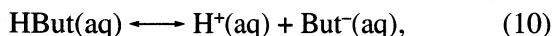


Зависимость энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты от концентрации KCl: точки – эксперимент, линия – расчет по уравнению (6).

Переход к термодинамической моляльной энтальпии осуществлен по уравнению

$$\Delta H_m = \Delta H_{MP}^{-1}, \quad (9)$$

где ΔH_m и ΔH_M – соответственно моляльная и молярная энтальпии для реакции диссоциации *n*-масляной кислоты



а ρ – конверсионный фактор перехода между молярной и моляльной шкалами, равный 0.99707 для чистой воды при 298 К [20].

Полученное значение стандартной моляльной энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты составило $\Delta H_m^\circ = -2.98 \pm 0.37$ кДж/моль, что хорошо согласуется с данными [9–11]. Мы предполагаем, что инверсия знака энтальпии диссоциации *n*-масляной кислоты при увеличении концентрации фонового электролита KCl вызвана образованием слабых, но накапливающихся в значительных количествах бутиратных комплексов KBut с положительной величиной энтальпии образования. Существование таких слабых комплексов ионов Na^+ и K^+ с ацетат-ионом было доказано в работе [21].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32296). Исследовательская группа выражает благодарность Claudia Foti (Universita di Messina, Italy) и Jaakko Partanen (Lappeenranta University of Technology, Finland) за полезные замечания при подготовке статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Robertis A., De Stefano C., Rigano C., Sammartano S. // J. Solution Chem. 1990. V. 19. № 6. P. 569.
2. Partanen J.I., Juusola P.M. // Fluid Phase Equilibria. 2000. № 169. P. 149.
3. Partanen J.I., Juusola P.M. // Ibid. 2000. № 173. P. 135.
4. Johansson O., Wedborg M. // J. Solution Chem. 1985. V. 14. № 4. P. 431.
5. Bell J.L.S., Wesolowski D.J., Palmer D.A. // Ibid. 1993. V. 22. № 2. P. 125.
6. Арутюнян М.М., Сухно И.В., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1557.
7. Christensen J.J., Hansen L.D., Izatt R.M. Handbook of Proton Ionization Heats and Related Thermodynamic Quantities, 1976. P. 78.
8. Harned H.S., Embree N.D. // Ibid. 1934. V. 56. P. 1050.
9. Cottrell T.L., Drake J., Levi D.L. et al. // J. Chem. Soc. 1948. P. 1016.
10. Everett D.H., Landsman D.A., Pinsent B.R.W. // Proc. Roy. Soc. 1952. V. A215. P. 409.
11. Canada W., Pappee H.M., Laidler K.J. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. P. 505.
12. Christensen J.J., Izatt R.M., Hansen L.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 213.
13. Christensen J.J., Oscarson J.L., Izatt R.M. // Ibid. 1968. V. 90. P. 5949.
14. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964.
15. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия. / Под ред. И.С. Перельгина, Л.Л. Кимтис, В.И. Чижики и др. М.: Наука, 1995.
16. Sweeton F.H., Mesmer R.E., Baes C.F. (Jr.) // J. Solution Chem. 1974. V. 3. P. 191.
17. Zeng W., Chen Q., Chen X. // J. Chem. Thermodyn. 1994. V. 26. P. 205.
18. De Stefano C., Foti C., Giuffre O., Sammartano S. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 1417.
19. Capone S., De Robertis A., De Stefano C. et al. // Thermochim. Acta. 1985. № 86. P. 273.
20. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8-е, перераб. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. С. 15.
21. De Robertis A., De Stefano C., Sammartano S., Scarcella R. // J. Chem. Res.(S). 1983. № 1. P. 42.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ

© 2004 г. О. И. Ребрин, Р. Ю. Щербаков, А. А. Сафонов

Уральский государственный технический университет (УПИ), Екатеринбург

E-mail: roi@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 20.06.2003 г.

Приведены уравнения, выведенные на основании модельных представлений о механизме электропроводности в расплавленных солевых смесях. Выполнено сравнение изотерм молярной электропроводности бинарных расплавленных солевых систем, рассчитанных по таким уравнениям, с экспериментальными данными. Для сравнения выбраны системы с минимальным взаимодействием компонентов. Предложена новая форма уравнения молярной электропроводности модельной идеальной системы, учитывающая молярные объемы компонентов.

Исследование физико-химических свойств и создание соответствующих баз данных – непрерывное условие наиболее полного и разностороннего применения солевых расплавов в существующих и новых областях техники. Построенные по этим данным диаграммы состав – свойство дают возможность не только анализировать характер взаимодействия исходных солей в конкретной системе, но и проводить различного рода сравнительный анализ поведения компонентов солевых расплавов, служат материалом для проверки и уточнения теоретических представлений о структуре расплавленных солевых систем.

Корректные предположения о характере и причинах изменения концентрационных зависимостей физико-химических свойств возможны лишь при рассмотрении их молярных и эквивалентных величин. Главным образом, это обусловлено необходимостью нормировки на постоянное число частиц, что легко достигается при рассмотрении моля или эквивалента вещества. Наибольшую наглядность в этом отношении имеют концентрационные зависимости избыточных величин физико-химических свойств расплавов.

Для расчета избыточных величин физико-химических свойств реальных систем необходимо задаться определенным законом изменения данного свойства с составом идеальной модельной системы. От этого во многом зависят вид и интерпретация рассчитанных избыточных свойств расплава. Применительно к анализу основных термодинамических свойств вопрос выбора идеальной модели и законов смещения разработан достаточно подробно. В частности, одним из условий образования идеальной смеси является равенство молярного объема индивидуального ком-

понента парциальному молярному объему данного компонента

$$V_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n V_i x_i, \quad (1)$$

где $V_{\text{см}}$ – молярный объем смеси идеальной системы, V_i – молярный объем компонента смеси, x_i – молярная доля компонента.

Сложнее обстоит дело с расчетом избыточных величин электропроводности. Введенное в физико-химический анализ Пуанкаре уравнение для расчета молярной электропроводности идеальной смеси повторяет зависимость (1):

$$\mu_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \mu_i x_i, \quad (2)$$

где μ_i и x_i – молярная электропроводность и молярная доля i -го компонента, $\mu_{\text{см}}$ – молярная электропроводность смеси. С физической точки зрения, к выводу формулы (2) приводит модель жестких невзаимодействующих сфер (в данном варианте носителей заряда) при условии, что каждый сорт частиц независимо участвует в переносе электричества через электролит. В этом случае молярная электропроводность компонента характеризует электрокинетические свойства соответствующего сорта молекул. Для реальной соли они включают степень электролитической диссоциации и скорость перемещения ионов, образующихся при диссоциации молекул исходных компонентов, т.е. долю их участия в переносе заряда. При идеальном смешении электрокинетические свойства компонентов не меняются при образовании смеси.

Уравнение Нернста–Эйнштейна, выведенное из сравнения миграционного и диффузионного

массопереноса и, по сути, той же модели жестких сфер связывает величины коэффициента диффузии и электропроводности частиц i -го сорта:

$$D_i^0 = \frac{kT}{|z_i|e^2 N_A} \lambda_i^0. \quad (3)$$

Учитывая, что $k = R/N_A$ и $N_A e = F$, получаем

$$\lambda_i^0 = \frac{F^2 |z_i|}{RT} D_i^0, \quad (4)$$

где λ_i^0 – предельная подвижность (электропроводность), $|z_i|e$ – заряд иона, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная.

Следует подчеркнуть, что в уравнениях (3) и (4) рассматривается эквивалентная электропроводность, так как константа F имеет смысл заряда одного моля электронов. Это обстоятельство приобретает существенное значение в случае рассмотрения систем, включающих ионы с разными по величине зарядами. Уравнение (4) оказалось в большинстве случаев неприменимо к описанию имеющихся экспериментальных данных в солевых расплавах. Авторы [1] показали, что удовлетворительного соответствия в величинах рассчитанной по формуле Нернста–Эйнштейна и измеренной на опыте эквивалентной электропроводности можно достичь, лишь разбивая эффективный коэффициент диффузии на составляющие, относящиеся к ряду возможных механизмов перемещения ионов, обеспечивающих электропроводность расплава.

Развитие предложенного подхода содержится в работах [2, 3], где приведены уравнения, связывающие эквивалентную электропроводность бинарных смесей галогенидов щелочных металлов с общим анионом с характеристиками массопереноса. Для описания транспортных свойств смеси галогенидов щелочных металлов ($M_I X - M_{II} X$) выбрана упрощенная модель с преобладающими комплексными анионными группировками $M_I X_4^{3-}$ и $M_{II} X_4^{3-}$. Эквивалентная электропроводность смеси рассчитана по уравнению:

$$\lambda = \frac{F^2}{RT} [(N_I - x) D_{M_I^+} + (N_{II} - y) D_{M_{II}^+} + 3x D_{M_I X_4^{3-}} + 3y D_{M_{II} X_4^{3-}} + D_{об}(x)], \quad (5)$$

где N_I и N_{II} – молярные доли исходных компонентов, x и y – количества образующихся комплексных анионов, $D_{M_I^+}$, $D_{M_{II}^+}$, $D_{M_I X_4^{3-}}$, $D_{M_{II} X_4^{3-}}$ – коэффициенты диффузии соответствующих ионов, $D_{об}(x)$ – коэффициент обменной диффузии галоген-иона между комплексами.

Таким образом, эквивалентная электропроводность расплавленной солевой смеси складывается из электропроводности отдельных видов ионов. Ионный состав смеси задается принятой моделью. Тогда в отсутствие взаимодействия исходных компонентов, т.е. применительно к идеальной системе, формула (5) запишется в виде:

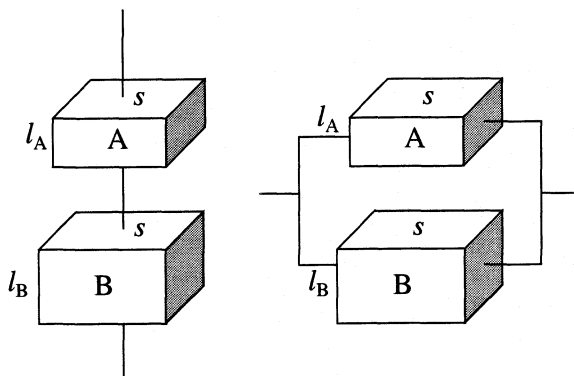
$$\lambda_{см} = \lambda_I N_I + \lambda_{II} N_{II}, \quad (6)$$

где $\lambda_{см}$ – эквивалентная электропроводность смеси, λ_I и λ_{II} – эквивалентные электропроводности исходных компонентов, N_I и N_{II} – их молярнодолевые концентрации.

Для расплавленных солевых систем с равнозарядными катионами формула (6) не отличается от выражения (2), но в случае асимметричных систем отличие между ними носит существенный и принципиальный характер. Фактически речь идет о расчете электропроводности идеальной системы, а именно об аддитивности эквивалентной электропроводности смеси.

К такому выводу приводит и анализ результатов измерения электропроводности смесей расплавленных галогенидов щелочных металлов в сильных электрических полях [4]. По мнению автора [4], высокая напряженность электрического поля (10^6 В/м) приводит к разрушению имевшихся в расплаве вне поля комплексных соединений, т.е., на наш взгляд, создается некий аналог идеальной системы. Измеренная в электрическом поле высокой напряженности предельная электропроводность подчиняется закону Нернста–Эйнштейна. Естественно, рассматривается лишь эквивалентная электропроводность, как следует из условий вывода уравнения (3). Как уже отмечалось ранее, для смесей солей с однозарядными катионами значения эквивалентной и молярной электропроводности совпадают, но переход к анализу асимметричных смесей требует разграничения этих свойств.

Попытка моделирования электропроводности расплавленной “идеальной” солевой смеси описана в работах [5–7]. Автор выбрал своеобразный электротехнический подход, рассмотрев смесь солей как суперпозицию активных сопротивлений. В случае последовательного включения расплавленных солевых проводников А и В, помещенных в гипотетическую кубическую ячейку, условно разделенную перегородкой



общее сопротивление составит

$$R_{\text{см}} = R_A + R_B, \quad (7)$$

где $R_{\text{см}}$ – суммарное сопротивление, R_A и R_B – сопротивление ячеек с солями А и В.

Далее

$$R_A = l_A / \chi_A s, \quad R_B = l_B / \chi_B s. \quad (8)$$

Здесь χ – удельная электропроводность. Учитывая, что объем ячейки $V_A = l_A s$ и $V_B = l_B s$, получим

$$V_{\text{см}} / \chi_{\text{см}} s^2 = V_A / \chi_A s^2 + V_B / \chi_B s^2. \quad (9)$$

Так как рассматривается идеальная система, то

$$V_{\text{см}} = x_A V_A^0 + x_B V_B^0, \quad V_A = x_A V_A^0, \quad V_B = x_B V_B^0, \quad (10)$$

где V_A^0 , V_B^0 и x_A , x_B – молярные объемы индивидуальных солей компонентов и их мольнодолевые концентрации в смеси. Получим

$$\frac{x_A V_A^0 + x_B V_B^0}{\chi_{\text{см}}} = \frac{x_A V_A^0}{\chi_A} + \frac{x_B V_B^0}{\chi_B}. \quad (11)$$

Или, переходя к молярной электропроводности,

$$\mu_{\text{см}} = \frac{(x_A V_A^0 + x_B V_B^0)^2 \mu_A \mu_B}{\mu_A x_B (V_B^0)^2 + \mu_B x_A (V_A^0)^2}. \quad (12)$$

Общее сопротивление при параллельном включении:

$$\frac{1}{R_{\text{см}}} = \frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B}, \quad (13)$$

соответственно, молярная электропроводность:

$$\mu_{\text{см}} = x_A \mu_A + x_B \mu_B. \quad (14)$$

Таким образом, параллельная схема включения приводит к известному аддитивному закону расчета молярной электропроводности.

Сравнивая расчетные и экспериментальные значения электропроводности для ряда систем, составленных из галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов, Феллнер приходит к выводу о том, что последовательная модель значительно лучше описывает экспериментальные ре-

зультаты. Автор отмечает, что результаты расчета по последовательной модели включения аналогичны полученным с использованием уравнения, предложенного Марковым и Шуминой [8]. Вывод этого уравнения может быть наглядно показан на той же простейшей модели жестких сфер – носителей заряда. Принципиально новый момент – постулированный авторами механизм электропроводности. Необходимым условием единичного акта передачи заряда является “парный обмен”, т.е. встреча и обмен местами двух частиц одного или разных сортов. Количество таких актов обмена пропорционально вероятности встречи пары статистически распределенных в объеме частиц. Вероятность встречи, в свою очередь, связывается авторами с молярно долевой концентрацией компонентов. Электропроводность смеси складывается из произведений вероятности обменного акта, т.е. вероятности встречи частиц, на величину электропроводности данного типа частиц:

$$\mu_{\text{см}} = \mu_1 x_1^2 + \mu_2 x_2^2 + 2\mu_{1,2} x_1 x_2. \quad (15)$$

Поскольку величина $\mu_{1,2}$ не определена, считая, что она может быть принята равной меньшему из значений электропроводностей компонентов:

$$\mu_{\text{см}} = \mu_1 x_1^2 + \mu_2 x_2^2 + 2\mu_1 x_1 x_2 \quad (16)$$

при $\mu_1 < \mu_2$. Такое допущение оправдано заложенным в модель механизмом электропроводности, поскольку при парном обмене местами носителей заряда скорость процесса в целом определяется наиболее медленным его этапом.

Сходство результатов, к которым приводит расчет по последовательной модели Феллнера и уравнению Маркова связан, по-видимому, с заложенной в модель элементарного акта электропроводности необходимостью встречи двух частиц, т.е. своеобразной аналогией последовательного механизма. Идентичность формул, полученных при рассмотрении параллельной модели Феллнера и уравнения Пуанкаре, в основе которого независимый (параллельный) акт переноса заряда каждым его носителем, также свидетельствует о близости макроскопического рассмотрения процесса электропроводности и его детализации в достаточно грубом приближении жестких сфер. По-видимому, электропроводность идеальной модели расплавленной солевой смеси должна включать некую совокупность предложенных механизмов. В этой связи интересно отметить, что суперпозиционное рассмотрение последовательно-параллельного включения имитирующих компоненты гетерогенной матричной системы проводников, представленное в [9], приводит к выражению, по форме близкому к уравнению Маркова.

По нашему мнению, необходимым моментом модели должен быть учет объема участвующих в электропроводности частиц с сохранением пред-

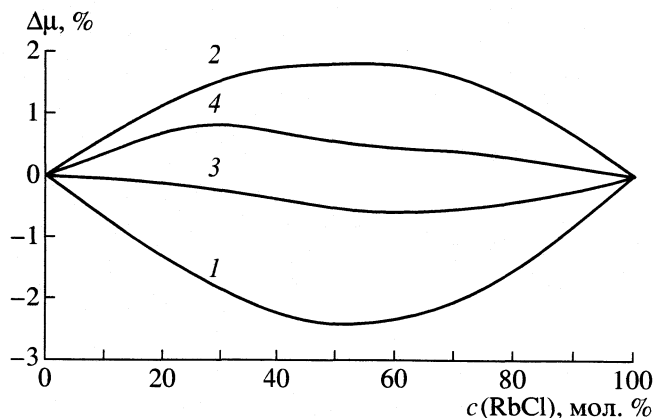


Рис. 1. Относительные отклонения расчетных и экспериментальной зависимостей молярной электропроводности ($\Delta\mu$) системы KCl-RbCl при 1000 K; 1 – Пуанкаре (формула (2)), 2 – Марков (16), 3 – Феллнер (12), 4 – объемные доли (17).

ставлений о вероятностной природе элементарного акта электропроводности. В этом случае вероятность встречи носителей заряда определяется их объемно-долевыми концентрациями с сохранением нормировки на один моль расплава:

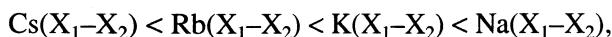
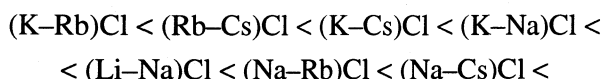
$$\mu_{\text{см}} = \left(\frac{V_1 x_1}{V_1 x_1 + V_2 x_2} \right)^2 \mu_1 + \left(\frac{V_2 x_2}{V_1 x_1 + V_2 x_2} \right)^2 \mu_2 + 2\mu_1 \frac{V_1 V_2 x_1 x_2}{(V_1 x_1 + V_2 x_2)^2} \quad (17)$$

Здесь $\mu_{\text{см}}$ – молярная электропроводность смеси, V_1 , V_2 и μ_1 и μ_2 – молярный объем и электропроводность исходных компонентов, причем $\mu_1 < \mu_2$.

Учет молярного объема соответствует моделированию компонентов смеси жесткими неваимо-

действующими сферами разного диаметра. Такое изменение модели приводит к нарушению равенства (1), поскольку при хаотическом распределении частиц получим упаковку более плотную, т.е. имеющую меньший суммарный объем, вследствие заполнения частицами меньших диаметров пустот между большими по размеру частицами.

В работе [10] приведена классификация бинарных систем галогенидов щелочных металлов по степени взаимодействия ионов, оцененной по поляризационному параметру Ламсдена:



где X_1 и X_2 – галогены, M – щелочной металл.

К сожалению, для ряда систем, согласно приведенной классификации, наиболее близких по поведению к идеальным, отсутствуют достаточно полные сведения о плотности и электропроводности. Кроме того, имеющиеся данные для этих свойств обычно не совпадают по концентрации и температуре. Использованные нами для таких случаев операции интерполяции и экстраполяции могли внести погрешность в результат. Кроме опубликованных [11–13], мы анализировали и собственные данные о плотности и электропроводности расплавов двойных систем галогенидов щелочных металлов.

Представленные на рис. 1–5 зависимости дают типичную картину сравнения экспериментальных и рассчитанных по различным моделям изотерм молярных свойств для большинства анализируемых систем. Отклонения молярного объ-

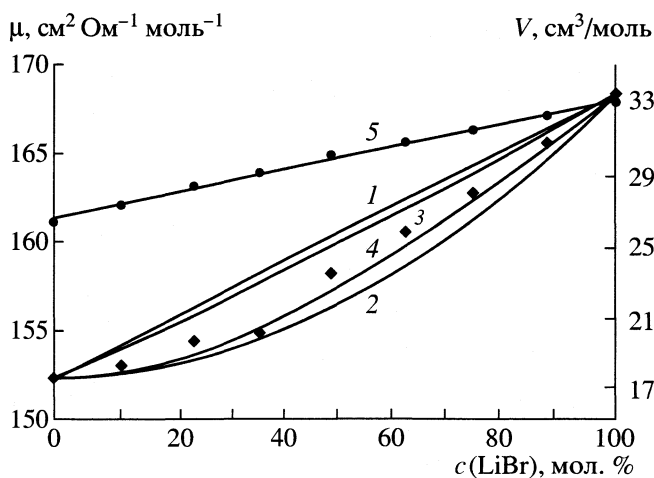


Рис. 2. Молярная электропроводность μ (1–4) и молярный объем V (5) системы LiCl-LiBr при 900 K; 1–4 – см. рис. 1.

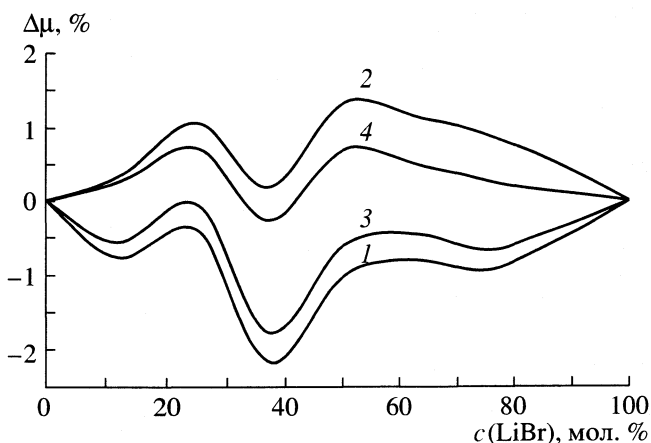


Рис. 3. Относительные отклонения расчетных и экспериментальной зависимостей молярной электропроводности ($\Delta\mu$) системы LiCl-LiBr при 900 K, 1–4 – см. рис. 1.

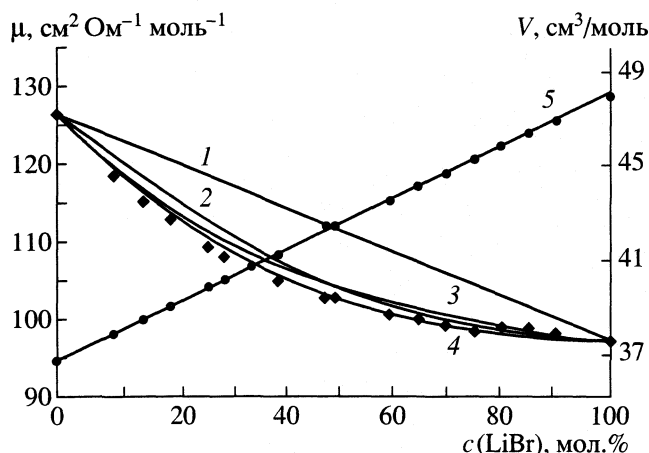


Рис. 4. Молярная электропроводность и молярный объем системы NaCl–KCl при 1000 К; обозначения см. рис. 1.

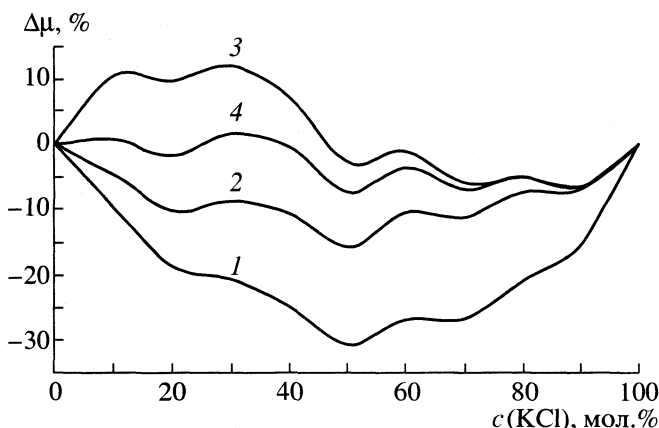


Рис. 5. Относительные отклонения расчетных и экспериментальной зависимостей молярной электропроводности ($\Delta\mu$) системы LiCl–KCl при 900 К, 1–4 – см. рис. 1.

ема в системах с наименьшим взаимодействием ионов от аддитивного закона не превышают 0.5% и носят, как правило, случайный характер.

Информация, имеющаяся в литературе по системе KCl–RbCl, ограничивается тремя составами с содержанием хлорида рубидия 25, 50 и 75 мол. %. Отклонения молярной электропроводности (рис. 1) от рассчитанной по уравнению Маркова составляют +1.8%, от аддитивного закона –2.5%, от нашей формулы +0.7%, от формулы Феллнера –0.5%.

Более подробные сведения известны о свойствах солевых смесей в системе LiCl–LiBr (рис. 2). Уравнение с объемными долями соответствует экспериментальным данным с относительным отклонением не более 0.7% (рис. 3), а сами отклонения, на наш взгляд, связаны с погрешностями измерений и экстраполяций.

Система NaCl–KCl (рис. 4) описана той же моделью со знакопеременными отклонениями, не превышающими 1%. Отклонения от аддитивного закона для той же системы составили до 8.3% и полностью лежат в отрицательной области.

Для систем с более вероятным взаимовлиянием ионов, таких как система LiCl–KCl, отклонения (рис. 5) от предложенной формулы и зависимости Феллнера наблюдаются для составов с содержанием хлорида калия более 50 мол. % и имеют нечеткий минимум в области составов ~70–75 мол. % KCl, что, в соответствии с работой [14], связано с образованием комплексного соединения $\text{LiCl}_4^{3-} + 3\text{K}^+$.

Без более подробного анализа экспериментального материала по системам, которые наиболее близки к простейшим, нельзя сделать однозначный вывод о преимуществах одной из рассмотренных зависимостей. Однако даже ограниченный анализ

дает основания рекомендовать представленные нелинейные законы смешения для расчета избыточных свойств систем с интенсивным взаимодействием компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М.В., Шабанов О.М. // Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. 1966. № 8. С. 55.
2. Хохлов В.А., Смирнов М.В., Хавин В.Е. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 11. С. 1493.
3. Хохлов В.А., Смирнов М.В., Александров К.А. // Там же. 1985. Т. 21. № 1. С. 61.
4. Шабанов О.М. // Расплавы. 1987. Т. 1. № 5. С. 66.
5. Fellner P. // Chem. Zvesti. 1983. V. 37. № 5. P. 609.
6. Fellner P. // Ibid. 1984. V. 38. № 2. P. 159.
7. Fellner P., Chrencova M. // Chem. Papers. 1987. V. 41. № 1. P. 13.
8. Марков Б.Ф., Шумина Л.А. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 110. № 3. С. 411.
9. Степанов Г.К., Бурмакин Е.И. // Тез. докл. V Всесоюз. совещания по физической химии и электрохимии расплавленных солей, оксидных расплавов и твердых электролитов: Свердловск, 1973. Ч. 1. С. 41.
10. Zusa S., Olteanu M. // Rev. Roum. Chim. 1970. V. 15. P. 357.
11. Шумов Ю.А. Электропроводность и структура бинарных расплавленных смесей галогенидов лития, калия и цезия: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1971. 119 с.
12. Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V. 4. № 4. P. 873.
13. Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B. // Ibid. 1979. V. 8. № 1. P. 127.
14. Шабанов О.М., Смирнов М.В. // Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР. 1969. № 12. С. 24.

УДК 541.128:541.132:541.49

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННОЙ ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ

© 2004 г. А. Д. Марголин*, Э. А. Фушман*, Л. Ю. Устынюк**, С. С. Лалаян*

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

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

E-mail: elga@polymer.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 11.08.2003 г.

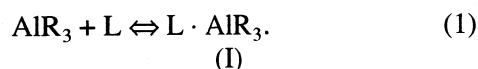
При описании процесса ионообразования в системе $\text{AlR}_3 + \text{электронододор (L)}$ в органическом растворителе найдены условия, когда в окрестности $\alpha = [\text{L}]/[\text{AlR}_3] = 1$ при увеличении α резко изменяется концентрация ионов. Отмечено особое значение точки $\alpha = 1$, связанное с тем, что при $\alpha < 1$ почти весь L связан в комплекс $\text{L} \cdot \text{AlR}_3$, а при $\alpha > 1$ быстро увеличивается концентрация не связанного L, что сдвигает другие равновесия. Рассмотрены случаи, когда в системе отсутствует вода, и случаи, когда она присутствует в количествах, малых по сравнению с концентрацией AlR_3 (R – алкил или галогид). Установлено, что если ионы образуются только из основных компонентов, L и AlR_3 , без участия воды (или с ее участием в случае, когда вода почти не связывается в комплексы $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$ и $\text{L}_x \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$, $x = 1$ или 2), то концентрация ионов проходит через “плавный” максимум при $\alpha < 1$, а в окрестности $\alpha = 1$ она резко падает при соотношении коэффициентов $m - n < 0$. В случае же $m - n \geq 0$ она растет вместе с α при $\alpha < 1$ и не уменьшается при $\alpha > 1$. Показано, что при образовании комплексов $\text{L}_x \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$ может появляться “острый” (или даже “шпалеобразный”) максимум вблизи $\alpha = 1$, который наблюдается экспериментально. Рассмотрена также еще одна возможная причина падения концентрации ионов в окрестности $\alpha = 1$ и при $\alpha > 1$ – гидролиз AlR_3 , выводящий из системы воду, необходимую для эффективного образования ионов. Проведены расчеты методом функционала плотности строения и термодинамических параметров образующихся в растворе нейтральных комплексов на примере системы $\text{AlMe}_3 + \text{пиридин} + \text{H}_2\text{O}$.

Исследование ионной диссоциации алюминий-содержащих соединений AlR_3 (R – галоген или алкил) и их комплексов с другими веществами в неводных средах важно в связи с тем, что эти соединения являются катализаторами или компонентами ряда металлокомплексных (в том числе циглеровских) катализаторов многих важных процессов, активность которых связывается с образованием ионов и ионных пар [1].

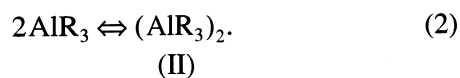
Электропроводность соединений этого класса в присутствии кислород- и азотсодержащих доноров (в частности, эфиров, пиридина, изохинолина) изучалась в различных органических растворителях (см. [2–4], а также монографию [5] и ссылки в ней). Было показано [2–5], что по мере приближения отношения (α) донора (L) и алюминия к эквимольному она возрастает, достигая максимума при $\alpha = [\text{L}]/[\text{AlR}_3] \leq 1$. Электропроводность в максимуме превосходит электропроводность растворов AlR_3 в отсутствие донора в 10–100 раз [2, 3, 5].

Обращает на себя внимание тот факт, что после достижения эквимольного отношения ($[\text{L}]/[\text{AlR}_3] = 1$) электропроводность резко падает [2–4] в узком диапазоне значений α . Такое ее снижение не нашло пока удовлетворительного объяснения.

Соединения AlR_3 являются кислотами Льюиса и образуют комплексы с электронододорами



При обычно применяемых донорах (таких, как Et_2O , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, PPh_3 , R_3N) равновесие существенно сдвинуто вправо, вплоть до реализации практически полного комплексообразования [2, 5, 6], причем это имеет место и в тех случаях, когда в отсутствие доноров AlR_3 существуют преимущественно в виде димеров



Полагают, что положительными ионами в системе $\text{AlR}_3 + \text{L}$ являются AlR_2^+ , $\text{L} \cdot \text{AlR}_2^+$, $\text{L}_2 \cdot \text{Al}_2\text{R}_5^+$, $\text{L}_2 \cdot \text{AlR}_2^+$, а анионами – R^- , AlR_4^- , Al_2R_7^- [2–5, 7]. Согласно [3], после достижения эквимольного отношения компонентов концентрация ионов понижается благодаря тому, что избыток донора идет не на стабилизацию катиона AlR_2^+ , а на связывание исходного алюминийорганического соедине-

ния. Однако такое объяснение предполагает достаточно высокую степень ионной диссоциации. На самом же деле степень диссоциации рассматриваемых соединений мала [2–5, 8].

Было сделано предположение [9], что к падению электропроводности приводит изменение структуры комплекса, образующегося в рассматриваемой системе (внутренняя перегруппировка частиц, его составляющих). Однако не показано, каким образом такого рода перегруппировка может быть ответственной за наблюдаемый ход электропроводности.

В настоящей работе изучаются зависимость концентрации ионов, образующихся в системах $\text{AlR}_3 + \text{L}$, в функции от $\alpha = [\text{L}]/[\text{AlR}_3]$ и причины резкого падения их концентрации при $\alpha \cong 1$, причем предполагается, что ионы могут образовываться как из указанных компонентов, так и с участием дополнительного компонента, малые примеси которого способны существенно увеличить концентрацию ионов в растворе. К таким примесям в первую очередь относится H_2O . Известно, насколько сложно полностью удалить примеси воды из компонентов интересующих нас систем при использовании обычных методов проведения экспериментов [10]. Также известно, что наличие следов воды способствует образованию ионов в апротонных растворителях [11, 12]. Имеются указания, что более тщательное, чем это обычно делается, удаление следов влаги приводит к понижению электропроводности растворов трехбромистого алюминия в гептане и бензоле [13].

В настоящей работе показано, что малые, часто не контролируемые примеси H_2O , могут быть существенной причиной, вызывающей быстрое изменение концентрации ионов при переходе отношения дозируемых компонентов (донора и AlR_3) через эквимольное.

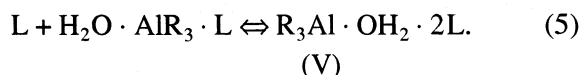
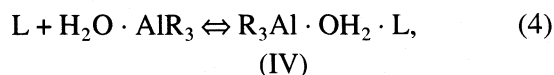
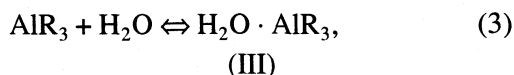
МЕТОД КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Расчеты выполнены методом функционала плотности (DFT). Использовались программа “Природа” [14], функционал PBE [15], включающий градиент электронной плотности, и базисы гауссова типа для решения уравнений Кона-Шэма и разложения электронной плотности во вспомогательном базисе. Расчёты включают релятивистские поправки в рамках метода псевдопотенциала ([16–18]) для всех атомов кроме H. Орбитальные базисы сжаты способами: $(5s1p)/[3s1p]$ для H, $(5s5p2d)/[3s3p2d]$ для C, N, O и Al. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера $(5s1p)$ для H, $(6s3p3d1f)$ для C, N, O и Al. Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты геометрии и термодинамических параметров комплексов, образующихся в системе триметилалюминий + пиридин + H_2O

В присутствии следов влаги в системах $\text{AlR}_3 + \text{L}$ помимо комплекса (I) могут также появляться комплексы, где вода играет роль донора



Комплексы III–V для различных L (эфир, ТГФ) и R (Me, Et, Mes, C_6F_5 , Cl) идентифицированы методами ЯМР [19, 20] и УФ [21] спектроскопии, а также методом РСА [22]. Считается, что такие комплексы участвуют в процессе гидролиза связей Al–R [19–21, 23].

В данной работе оптимизирована геометрия исходных реагентов и продуктов реакций (1)–(5) ($\text{R} = \text{Me}$, L = пиридин (Py), а также рассчитаны энергия и термодинамические характеристики образования последних (димера триметилалюминия (ТМА) (II) и комплексов I, III, IV, V). ТМА и пиридин были выбраны в связи с тем, что в опытах с близкими по химической природе реагентами (триэтилалюминий (ТЭА) + хинолин) в циклогексане наблюдалось [2, 4] десятикратное вертикальное падение удельной электропроводности при достижении эквимольных отношений компонентов.

Полученные нами геометрические параметры мономера и димера ТМА (табл. 1) с точностью 1–5% согласуются с найденными экспериментально [24, 25].

Структуры комплексов I и III, а также IV и V представлены соответственно на рис. 1 и 2, а длины связей Al–Me, O–H и N–H в этих структурах – в табл. 1.

Как и следовало ожидать, при образовании комплексов I и III (рис. 1) происходит удлинение связей Al–C по сравнению с AlMe_3 , что свидетельствует об ослаблении этих связей. В более прочном комплексе I связи Al–C удлиняются больше, чем в III.

Образование водородных связей O–H...N в комплексах IV и V (рис. 2, табл. 1) приводит к удлинению связей O–H с 0.97 (в отсутствие мостика) до 1.04 и 1.01 Å, соответственно. Связи Al–C также удлиняются по сравнению со свободным ТМА и составляют 2.01, 2.01 и 2.00 Å в комплексе IV и 2.01, 2.01 и 2.02 Å в комплексе V. Однако при этом расстояние от атома H в мостике до атомов C значительно (в 1.5 раза) больше, чем расстояние между атомом H, не связанным водородной связью с атомом N, и этими атомами. Такое изменение

Таблица 1. Избранные расстояния (Å) для соединений I, III–V и ТМА. Сравнение полученных в настоящей работе параметров (А) с экспериментальными и рассчитанными другими методами

Соединение	Метод	Al–C1	Al–C2	Al–C3	O–H1	O–H2	H1–N	H2–N
AlMe ₃	A	1.98	1.98	1.98				
	DFT/ADF [31]	1.984	1.984	1.984				
	MP2 [29]	1.97	1.97	1.97				
	Эксперимент [24]	1.957	1.957	1.957				
(AlMe ₃) ₂	A	1.98	2.16					
	DFT/ADF [31]	1.981	2.17					
	MP2 [29]	1.97	2.15					
	Эксперимент [24]	1.957	2.14					
Py · AlMe ₃	A	2.01	2.01	2.01				
H ₂ O · AlMe ₃	A	1.99	2.00	2.00	0.97	0.97		
Py · H ₂ O · AlMe ₃	A	2.01	2.01	2.00	1.04	0.97	1.62	
Py ₂ · H ₂ O · AlMe ₃	A	2.01	2.01	2.02	1.01	1.01	1.73	1.73

Примечание. Для (AlMe₃)₂ обозначения атомов C1 и C2 относятся к концевому и мостиковому атомам C соответственно, для H₂O · AlMe₃, обозначения атомов – см. рис. 1 (б), для Py · H₂O · AlMe₃ – рис. 2 (а), для Py₂ · H₂O · AlMe₃ – рис. 2 (б).

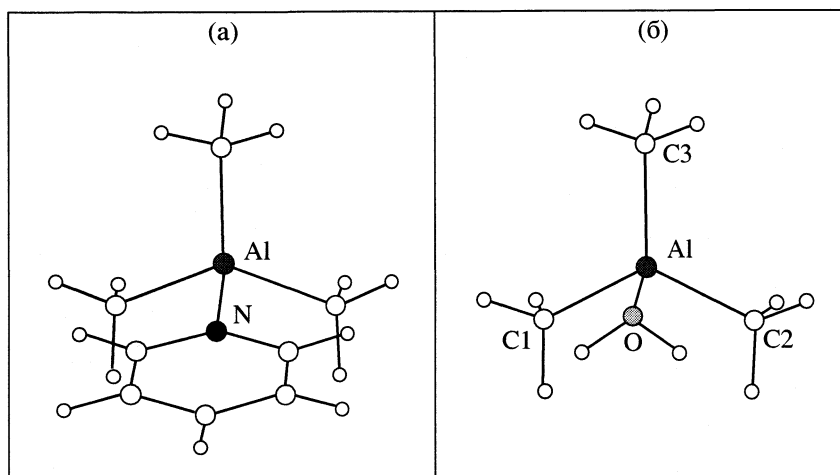
длины связи важно в связи с тем, что перенос атома Н на атом углерода необходим для гидролиза связей Al–C.

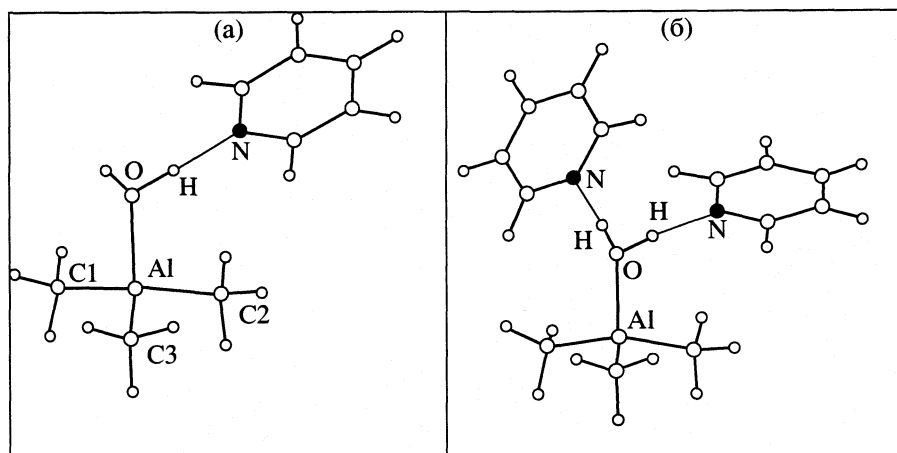
Рассчитанные нами энергия (–16 ккал/моль) и энтальпия (–14 ккал/моль) димеризации ТМА (табл. 2) несколько выходят из диапазона экспериментальных величин тепловых эффектов (от –18 до –20 ккал/моль [26–28]). Рассчитанные ранее величины энергетического эффекта для этой реакции попадают в диапазон от –3 до –20 ккал/моль [29–32]). При этом наиболее близкое к экспериментальному значение (–20 ккал/моль) получено в [29] с использованием метода MP2 (6–31G(d, p)), а наиболее далекое (–3 ккал/моль) – с использованием метода HF [28]. Полученные нами значения энергетического эффекта и энтальпии димеризации

ТМА лучше соответствуют экспериментальным данным, чем величины, рассчитанные с использованием других приближений в рамках метода DFT, например, в [31] получены значения $\Delta E = -12.0$ ккал/моль и $\Delta H_0 = -9.5$ ккал/моль.

Полученные нами данные о разнице в энтальпии реакций димеризации ТМА и ТЭА ($\Delta H_{298} = -14$ и -11 ккал/моль) соответствуют экспериментальным, согласно которым теплота димеризации ТМА на 2–3 ккал/моль превышает теплоту димеризации ТЭА [26].

Энтальпия реакции $1/2(\text{AlMe}_3)_2 + \text{Py} \rightleftharpoons \text{AlMe}_3 \cdot \text{Py}$ составляет –13 ккал/моль (табл. 2), что приблизительно соответствует найденному в эксперименте тепловому эффекту реакции $1/2(\text{TЭА})_2 + \text{L} \rightarrow \text{TЭА} \cdot \text{L}$ (–11 ккал/моль для эфиров,

**Рис. 1.** Структуры комплексов AlMe₃ с пиридином (а) и H₂O (б).

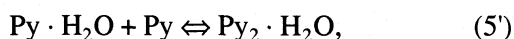
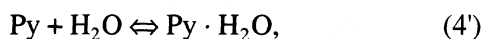

 Рис. 2. Структуры комплексов $\text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlMe}_3$ (а) и $\text{Py}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlMe}_3$ (б).

–20 ккал/моль для комплексов с азотсодержащими донорами [2]).

Ряд ограничений использованного нами метода расчета (гармоническое приближение при расчете частот колебаний), а также модели (пренебрежение эффектами среды) не позволяют рассчитать ΔG с точностью, достаточной для определения констант равновесия, тем не менее приведенные в табл. 2 результаты позволяют полагать, что при умеренных температурах $K_1 \ll K_2$. Более того, $K_1/K_2 \ll 10^{-2}$, так как теплоты соответствующих реакций отличаются на 5–7 ккал/моль, а изменения энтропии примерно одинаковы (все реакции являются бимолекулярными: $A + B \rightleftharpoons AB$).

Комплексы $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlMe}_3$ с пиридином термодинамически устойчивы. При этом, как демонстрируют расчеты ΔG , $K_3 > K_4 > K_5$.

Хотя атомы Н молекул воды могут образовывать водородные связи с молекулами пиридина и в отсутствие кислот Льюиса [33], комплексы $\text{Py}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$



согласно расчету (табл. 2), значительно менее термодинамически устойчивы по сравнению с комплексами IV и V. Поэтому в смеси $\text{Py} + \text{H}_2\text{O} + \text{TMA}$ будут преобладать комплексы $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlMe}_3$ и $\text{Py}_x \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlMe}_3$ ($x = 1, 2$).

Отметим, что комплексы типа IV и V, по-видимому, образуются и в том случае, когда одна или несколько групп R представляют собой галоид (например, атом хлора). В этом случае величина K_2 уменьшается на несколько порядков (по оценочным данным [34] для AlEt_2Cl она составляет 10^{-7} – 10^{-8} моль/л) за счет образования более термодинамически устойчивого димера с хлорными мостиками $\text{Al} \text{---} \text{Cl} \text{---} \text{Al}$ (по экспериментальным данным [35] и нашим расчетам [36] теплота образования димера с мостиками хлора составляет 29 ккал/моль). Вместе с тем по данным [20] константа устойчивости комплекса $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlEtCl}_2$, образующегося в реакции $\text{AlEtCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlEtCl}_2$, составляет ≈ 500 л/моль, причем вода не вытесняется из аква-комплекса более сильными донорами. Следует ожидать, что устойчивость комплексов типа IV и V в силу большей льюисовской кислотности хлорпроизводных алюминия также возрастет.

Таблица 2. Рассчитанные значения энергий и термодинамических параметров реакций (1)–(5), R = Me, а также реакций Py с H_2O

Реакции	$-\Delta E$, ккал/моль	$-\Delta H_0$, ккал/моль	$-\Delta H_{298}$, ккал/моль	$-\Delta S_{298}$, кал/(моль К)	$-\Delta G_{298}$, ккал/моль
(1)	21	20	20	35	9
(2)	16	14	14	46	0.5
(3)	15	13	14	32	4
(4)	16	15	15	34	5
(5)	12	10	10	30	1
(4')	8	7	7	24	–0.5
(5')	7	5	5	29	–4

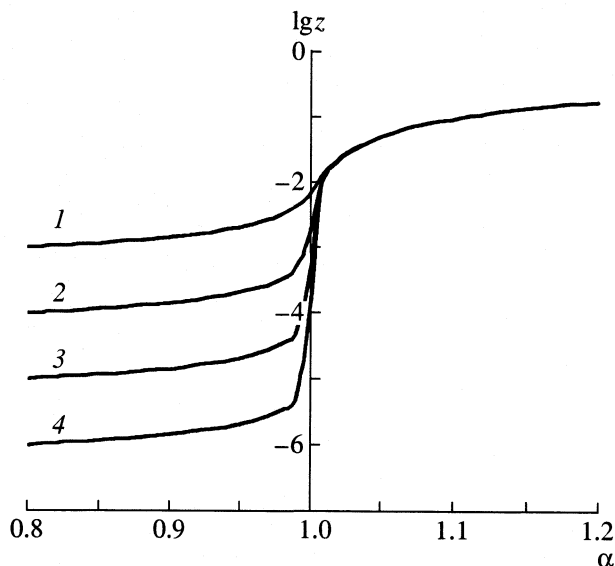


Рис. 3. Зависимости относительной концентрации свободного донора $z = [L]/[L]_0$ от отношения исходных концентраций $\alpha = [L]_0/[AlR_3]_0$: 1 – соответствует отношению $K_1/[AlR_3]_0 = 10^{-5}$ и $K_1^2/(K_2[AlR_3]_0) = 10^{-7}$; 2 – 10^{-6} и 10^{-9} , 3 – 10^{-7} и 10^{-11} , 4 – 10^{-8} и 10^{-13} соответственно.

Зависимость концентрации ионов от $\alpha = L/AlR_3$

Для выяснения зависимости концентрации ионов от α в работе анализируется эффективная реакция, связывающая концентрацию ионов с концентрацией нейтральных компонентов



В этом случае концентрация ионов равна

$$c = c^+ = c^- = (K_i [L]^m [AlR_3]^n [H_2O]^q)^{1/2}, \quad (7)$$

где K_i – эффективная константа ионообразования, зависящая от состава ионов.

Такой подход полезен по нескольким причинам. Системы $L + AlR_3$ – весьма многообразны, набор, состав и концентрация ионов в них существенно меняются, а зависимости электропроводности этих систем от $\alpha = [L]_0/[AlR_3]_0$ часто качественно одинаковы. Поэтому полезно найти общие причины таких закономерностей. Кроме того, как правило, мы не располагаем достаточной информацией о константах реакций образования соответствующих комплексов и ионов в растворе.

Ход кривой $c(\alpha)$, согласно (7), определяется зависимостями $[L]$, $[AlR_3]$ и $[H_2O]$ от величины α , а также коэффициентами m , n и q .

Константу ионообразования K_i можно рассматривать как произведение константы образования промежуточного комплекса $L_m \cdot (AlR_3)_n \cdot (H_2O)_q$ и константы его диссоциации на ионы. При некоторых наборах m , n , q комплекс $L_m \cdot (AlR_3)_n \cdot (H_2O)_q$

является устойчивым, например $L \cdot H_2O \cdot AlR_3$ ($m = n = q = 1$).

Что касается структуры ионов, то при наличии следов влаги могут образоваться катионы, содержащие H^+ (что установлено для неводных растворителей [11, 12]): $(H_2O \cdot H)^+$, $(L \cdot H)^+$, $(L_2 \cdot H)^+$, $(L \cdot H \cdot H_2O)^+$, и анионы типа $(AlMe_3)_n OH^-$ (теоретически рассмотрено образование аниона $AlMe_3 OH^-$, содержащего группу OH^- [37]). Можно предположить, что с участием воды образуются и алюминийсодержащие катионы типа $(H_2O) \cdot AlR_2^+$, $(H_2O)_2 \cdot AlR_2^+$, $L_x \cdot (H_2O) \cdot AlR_2^+$. Возможно образование и других многоатомных ионов.

Зависимость концентрации нейтральных компонентов от α

В условиях, когда примесь воды мала ($[H_2O]/[AlR_3] \ll 10^{-2}$), а концентрация ионов (c) мала по сравнению с ней ($c \ll 10^{-2}[H_2O]$), можно определить с достаточной степенью точности (соответствующей $[H_2O]_0/[AlR_3]_0$) концентрацию нейтральных компонентов (уравнения (1)–(5)), не учитывая ионы, а, в свою очередь, концентрацию нейтральных компонентов, входящих в (1) и (2), – без учета компонентов, образующихся при участии воды.

Из (1) и (2) и условия сохранения элементов найдем относительную концентрацию донора $z = [L]/[L]_0$

$$(1 - \alpha) + \alpha z = 2K_1^2(1 - z)^2/K_2 A_0 z^2 + K_1(1 - z)/A_0 z \quad (8)$$

(в этой формуле и в дальнейшем вместо $[AlR_3]$ использовано обозначение A).

Расчет относительной концентрации донора, не связанного в комплексы, проведенный по формуле (8), полагая $K_2 = 10^{-4}$ моль/л, $K_1/K_2 = 10^{-3}$, 10^{-4} , 10^{-5} и $[AlR_3]_0 = 0.1$ моль/л (за $[AlR_3]_0$ выбрана концентрация, при которой измерялась электропроводность систем $AlR_3 + L$ в работе [2], а за K_2 – константа равновесия, определенная по содержанию мономерной и димерной форм ТЭА методом ЯМР²⁷Al [38] при 25°C в гептане), дает, что z при возрастании отношения $\alpha = [L]_0/[AlR_3]_0$ увеличивается, особенно сильно (на порядки величины) вблизи $\alpha = 1$ (рис. 3). При этом, как видно из рис. 3, величина скачка растет по мере уменьшения K_1 .

В окрестности $\alpha = 1$, т.е. при $1 - \epsilon < \alpha < 1 + \epsilon$ (где $1 \gg \epsilon > 0$), относительная концентрация донора увеличивается при росте α не менее, чем на порядок величины, при выполнении условий

$$K_1/A_0 < 0.1\epsilon^2, \quad (9)$$

$$K_1^2/(K_2 A_0) < (0.01 - 0.001)\epsilon^3. \quad (10)$$

При выполнении этих условий z приближенно описывается следующим образом:

для значений $\alpha < (1 - \varepsilon)$

$$z \cong \begin{cases} K_1/A_0(1 - \alpha) & \text{при } K_2/A_0 \gg 1 - \alpha \\ [2K_1^2/(K_2A_0(1 - \alpha))]^{1/2} & \text{при } K_2/A_0 \ll \varepsilon, \end{cases} \quad (11a)$$

$$\text{если же } \alpha > (1 + \varepsilon), \text{ то } z \cong (\alpha - 1)/\alpha. \quad (11б)$$

Увеличение $[L]$ при возрастании α сопровождается уменьшением концентрации свободного AlR_3

$$A = \frac{K_1([L]_0 - [L])}{[L]} = \frac{K_1(1 - z)}{z}. \quad (12)$$

Концентрацию свободной H_2O находим из уравнения сохранения элементов и уравнений (3)–(5). Используя соотношение (12), получаем

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{zK_3}{K_1(1 - z)} \times \frac{[\text{H}_2\text{O}]_0}{1 + zK_3/K_1(1 - z) + z\alpha A_0/K_4 + (z\alpha A_0)^2/K_4K_5}. \quad (13)$$

В малой окрестности $\alpha = 1$, где с ростом α величина z быстро растет (рис. 3), а значение A быстро падает ($A \sim 1/z$, поскольку $1 - z \approx 1$), величина и знак логарифмической производной $S = (z/[H_2O])(d[H_2O]/dz)$ зависят от соотношения концентраций H_2O , $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$ и $L_x \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$ (см. (13)). Концентрация H_2O пропорциональна z (т.е. $S = 1$), если выполняется условие

$$1 \gg zK_3/K_1(1 - z) + z\alpha A_0/K_4 + (z\alpha A_0)^2/K_4K_5, \quad (14a)$$

при котором почти вся вода связана в комплекс $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$. Однако, $[\text{H}_2\text{O}] \sim 1/z$ (т.е. $S = -1$), если преобладающим комплексом является $L_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3$, что имеет место при условии

$$(z\alpha A_0)^2/K_4K_5 \gg 1 + zK_3/K_1(1 - z) + z\alpha A_0/K_4. \quad (14б)$$

По этой причине концентрация несвязанной H_2O может проходить через максимум в узком диапазоне $1 - \varepsilon < \alpha < 1 + \varepsilon$ из-за быстрого увеличения $z \sim [L]$ и отношения концентраций комплексов $[L_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3]/[\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlR}_3]$ по мере роста α при выполнении неравенств (9) и (10).

Зная зависимости $[L]$, $[\text{AlR}_3]$ и $[\text{H}_2\text{O}]$ от α ((8), (12), (13)), перейдем к расчету концентраций ионов $c(\alpha)$.

Моделирование $c(\alpha)$

Хотя существует возможность того, что в отсутствие примесей воды наблюдаемые концентрации ионов не достигаются, начнем с рассмотрения случая, когда ионы образуются только из “основных” компонентов (L и AlR_3), т.е.

$$c = c^+ = c^- = (K_i[L]^m[\text{AlR}_3]^n)^{1/2}. \quad (15)$$

Подставив в (15) соотношения (11) и (12), найдем $c(\alpha)$

при $K_2/A_0 \ll \varepsilon$ и $0 < \alpha < (1 - \varepsilon)$

$$c \cong 2^{(m-n)/4} K_i^{1/2} K_1^{m/2} K_2^{-(n-m)/4} A_0^{(n+m)/4} \times \\ \times (1 - \alpha)^{(n-m)/4} \alpha^{m/2};$$

при $K_2/A_0 \gg 1 - \alpha$ и $0 < \alpha < 1 - \varepsilon$,

$$c \cong K_i^{0.5} K_1^{m/2} A_0^{n/2} \alpha^{m/2} (1 - \alpha)^{(n-m)/2};$$

при $\alpha > 1 + \varepsilon$ (и любом K_2/A_0)

$$c \cong K_i^{1/2} K_1^{n/2} A_0^{m/2} (\alpha - 1)^{(m-n)/2}.$$

В случае $m < n$ концентрация ионов при увеличении α растет, проходя через максимум при

$$\alpha(c_{\max}) \leq 2m/(n + m),$$

затем несколько уменьшается при $\alpha(c_{\max}) < \alpha < 1 - \varepsilon$ и наконец круто падает при изменении α от $1 - \varepsilon$ до $1 + \varepsilon$ (т.е. в том же диапазоне α , где, при выполнении условий (9) и (10), резко возрастает концентрация свободного донора L и соответственно падает концентрация свободного AlR_3) (рис. 4а). Падение концентрации ионов при увеличении α в окрестности $\alpha = 1$ для $m < n$ соответствует наблюдению экспериментально [2–5] падению удельной электропроводности (κ) при $\alpha \approx 1$. Однако, в ряде опытов [2, 4, 39] имеют место не “плавные” максимумы при приближении к $\alpha = 1$, а “острые”. К причинам появления “острых” максимумов обратимся позже.

В случае $m > n$ концентрация ионов возрастает по мере увеличения α , причем в окрестности $\alpha = 1$ (т.е. при $1 - \varepsilon < \alpha < 1 + \varepsilon$) – скачкообразно, и при дальнейшем увеличении α – не уменьшается (рис. 4б). Если $m = n$, концентрация ионов растет при увеличении α до 1 и далее также остается высокой. Однако, в окрестности $\alpha = 1$, в отличие от предыдущего случая, не происходит скачка их концентрации.

Полученные зависимости $c(\alpha)$, для которых $dc/d\alpha \geq 0$, отвечающие случаям $m \geq n$, качественно соответствуют эксперименту при $\alpha < 1$, но не при $\alpha > 1$: хотя резкое увеличение κ при приближении α “снизу” к 1 и наблюдается, но далее (при $\alpha \geq 1$) величина κ в эксперименте резко падает, чего не следует из описанных выше расчетных кривых. Если ионы образуются только из L и AlR_3 (без участия воды), то при $m \geq n$ не видно причин, которые бы приводили к сильному уменьшению концентрации ионов для $\alpha \geq 1$. Такие причины, как будет показано ниже, появляются при наличии примеси дополнительного компонента, существенно увеличивающего концентрацию ионов.

Отметим, что характер зависимостей $c(\alpha)$ сохраняется при изменении K_2 в широких пределах, т.е. независимо от того, находится ли исходное алюминийсодержащее соединение в мономерной

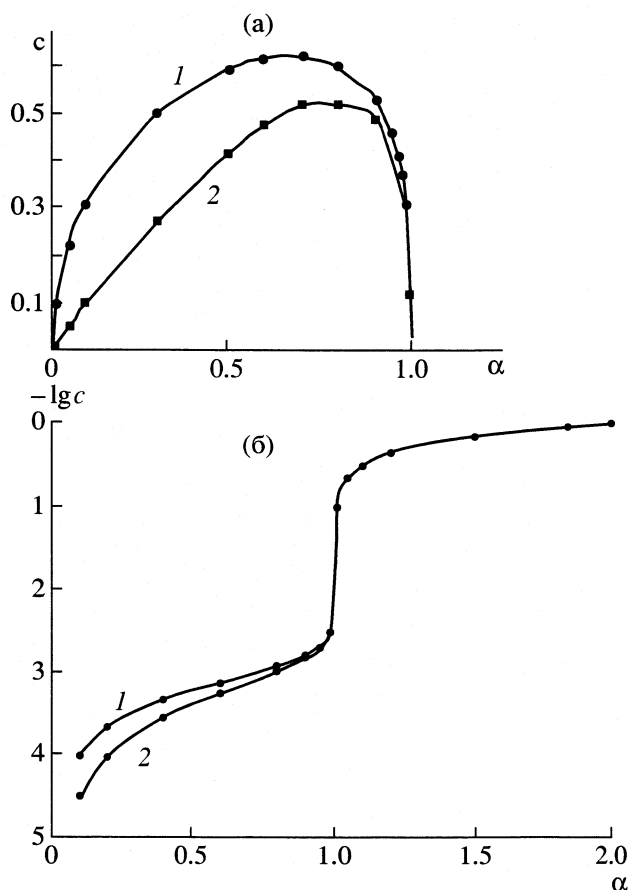


Рис. 4. Зависимости концентрации ионов (c , отн. ед.) от $\alpha = [L]_0/[AlR_3]_0$ при $(2K_1^2/(K_2[AlR_3]_0) < 10^{-12}$, $K_2/[AlR_3]_0 < 10^{-4}$; а — $m < n$: 1 соответствует случаю $m = 1, n = 2$, 2 — $m = 2, n = 3$; б — $m > n$: 1 соответствует случаю $m = 2, n = 1$, 2 — $m = 3, n = 2$.

или димерной форме. Если в окрестности $\alpha = 1$ преимущественно образуется одна пара ионов, то уравнение (13) относится именно к этой паре.

В связи с тем, что в эффективной реакции (6) степени m и n могут быть дробными, рассмотрен случай (при $q = 0$), когда $|m - n| < 1$. Даже когда $|m - n| < 0.1-0.2$, в районе $\alpha = 1$ происходит ступенчатое изменение концентрации ионов (рис. 5). Если в образовании ионов участвуют молекулы воды, набор возможных ионов существенно увеличивается и можно ожидать, что увеличивается также концентрация ионов.

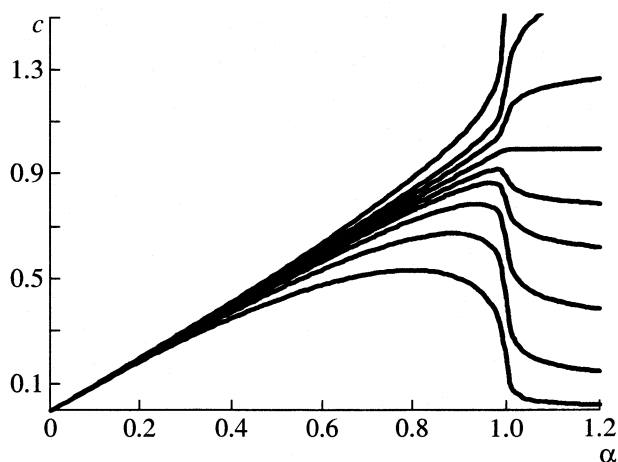


Рис. 5. Зависимости концентрации ионов (c , отн. ед.) от $\alpha = [L]_0/[AlR_3]_0$ (построены по формулам (11а) и (11б) при $K_2/[AlR_3]_0 \leq 10^{-2}$, $K_1^2/K_2[AlR_3]_0 = 5 \times 10^{-10}$ и $m = 2$). Кривые (снизу вверх) соответствуют $n = 3.0, 2.5, 2.25, 2.125, 2.062, 2.0, 1.9375, 1.875, 1.750$.

Если почти вся вода связана в комплекс $H_2O \cdot AlR_3$ (и следовательно, согласно выражению (13), $[H_2O] \sim z$), то в случае $m + q - n < 0$ кривая $c(\alpha)$ будет такой же, как в отсутствие воды при $m - n < 0$. А именно, при увеличении α концентрация ионов проходит через плавный максимум при $\alpha \approx 0.5-0.8$ и в малой окрестности $\alpha = 1$ резко уменьшается. Если же $m + q - n \geq 0$, то $c(\alpha)$ будет расти при увеличении α до 1 и далее не будет уменьшаться.

Поскольку эффективное связывание воды в комплексы $L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3$ с ростом $[L]$ приводит к падению концентрации свободной воды, то оно может привести к уменьшению концентрации ионов в малой окрестности $\alpha = 1$ (где $z \sim [L]$ быстро растет) в условиях $m - n + q > 0$ и даже $m - n \geq 0$, в которых в отсутствие этих комплексов концентрация ионов при $\alpha \geq 1$ не уменьшается. Для анализа поведения $c(\alpha)$ найдем производную $dc/d\alpha$ при $\alpha > 1 + \epsilon$ и воспользуемся введенным ранее обозначением $S = (z/[H_2O])(d[H_2O]/dz)$, а также значением z в этой области (11б)

$$(dc/d\alpha)_+ = c(m - n + qS)/2(\alpha - 1), \quad (16)$$

где

$$S = \frac{1 - ((\alpha - 1)A_0)^2/K_4K_5}{1 + (\alpha - 1)K_3/K_1 + (\alpha - 1)A_0/K_4 + ((\alpha - 1)A_0)^2/K_4K_5}. \quad (17)$$

Знак $dc/d\alpha$ определяется знаком суммы $m - n + qS$, так как $\alpha - 1 > 0$. Поскольку S уменьшается при росте z в пределах $1 > S(\alpha) > -1$, то знак производной $(dc/d\alpha)_+$ может стать отрицательным

для $m - n + q \geq 0$ (и для $m - n \geq 0$) при соотношении коэффициентов:

$$m - n - q < 0. \quad (18)$$

Для падения концентрации ионов ($dc/d\alpha < 0$) в окрестности $\alpha = 1$ при соотношении коэффициентов $m - n \geq 0$ неравенство (18) является необходимым условием. Падение реализуется, если в области $\alpha > 1 + \varepsilon$ выполняется неравенство (146), приводящее к $S = -1$ и, соответственно, к $(dc/d\alpha)_+ < 0$ (см. (16) и (17)).

Важно, что из-за резкого увеличения z может иметь место переход от выполнения неравенства (14а) к выполнению (14б) в диапазоне $1 - \varepsilon = \alpha \geq 1 + \varepsilon$. Если соотношение коэффициентов таково, что, наряду с (18), $m - n + q \geq 0$, то $dc/d\alpha > 0$ при $\alpha = 1 - \varepsilon$ и следовательно, в окрестности $\alpha = 1$ в этом случае имеется “острый” максимум (рис. 6).

При одновременном $m - n < 0$ и $m - n + q > 0$ такие максимумы возможны и в случае, когда образуется комплекс $L \cdot H_2O \cdot AlR_3$ ($K_4 \ll 1$), а комплекс $L_2 \cdot H_2O \cdot AlR_3$ не образуется ($K_5 \gg 1$), как это проиллюстрировано на рис. 6а. При этом по мере уменьшения K_4 максимум понижается (рис. 6а). Если $m - n = 0$ (и следовательно $m - n + q > 0$, а $m - n - q < 0$), понижение c при $\alpha > 1$ происходит только при $K_5 < 1$, причем уменьшение K_4 и K_5 также приводит к понижению максимума (рис. 6б). Если $m - n > 0$, то при $m - n - q < 0$ картина – аналогична. Отметим, что узкий и высокий “шпильеобразный” максимум, несмотря на трудность его регистрации, был замечен экспериментально (рис. 7 в [2]). “Острые” максимумы, как отмечалось выше, наблюдались многими авторами [2–5, 38].

Итак, определена область изменения констант равновесия реакций (1)–(5) в системе $AlR_3 + L + H_2O$ и соотношения коэффициентов m, n, q в уравнении образования комплексов $L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3$, после достижения максимальной концентрации ионов следует крутое падение их концентрации в окрестности $\alpha = 1$.

Ниже рассмотрен еще один путь, ведущий к резкому уменьшению c в окрестности $\alpha = 1$ при $m - n \geq 0$, – гидролиз.

Гидролиз как реакция, меняющая ход кривой $c(\alpha)$ в окрестности $\alpha = 1$

Вместе с увеличением концентрации свободного L при росте α (особенно сильного в окрестности $\alpha = 1$) в растворе системы $AlR_3 + L + H_2O$ увеличивается концентрация комплексов $L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3$, через которые, согласно имеющимся представлениям [19], идет гидролиз AlR_3 (существует и точка зрения [20], согласно которой, в тройных комплексах атомы водорода в H_2O экранированы, что делает их менее активными)

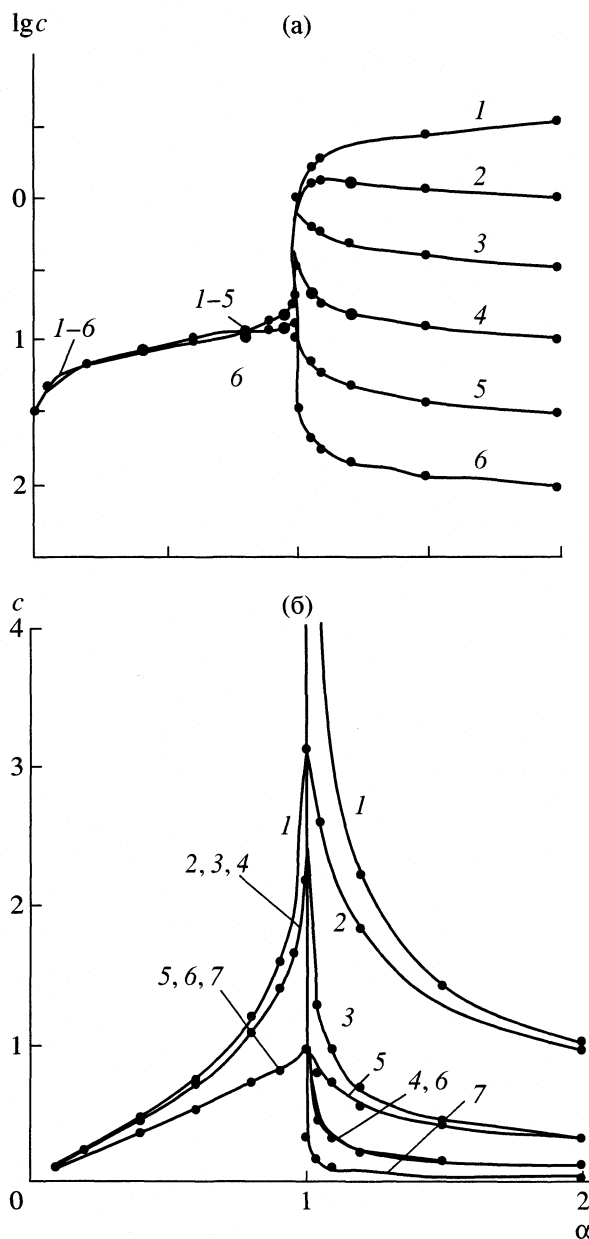
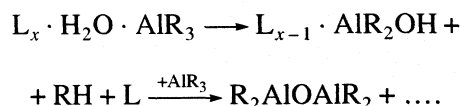


Рис. 6. Зависимости концентрации ионов (c , отн. ед.) от $\alpha = [L]_0/[AlR_3]_0$ при $2K_1^2/K_2[AlR_3]_0 = 10^{-12}$, $K_2/[AlR_3]_0 < 10^{-4}$, $K_3/K_1 \ll [AlR_3]_0/K_4$;

а – $m = 1, n = q = 2$; $K_4/[AlR_3]_0 \gg 1$ (1), 10^{-1} (2), 10^{-2} (3), 10^{-3} (4), 10^{-4} (5), 10^{-5} (6); $c_{\max} = 5 \times 10^2 K_4^{1/2}$;

б – $m = n = 2, q = 1$; $K_4/[AlR_3]_0 = 10^{-4}$, (1), 10^{-5} (2, 3, 4), 10^{-6} (5, 6, 7); $K_5/[AlR_3]_0 = 10^{-1}$ (2, 5), 10^{-2} (1, 3, 6), 10^{-3} (4, 7); $c_{\max} = 10^3 K_4^{1/2} / (1 + 2(K_4/K_5)^{1/2})^{1/2}$.

В [19] рассматривается такой путь гидролиза AlR_3 в эфире, а в работе [20] – в ТГФ. Из законов сохранения элементов и уравнений (3)–(5), (12) найдем зависимость $[L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3]$ от $z = [L]/[L]_0$

$$[L \cdot H_2O \cdot AlR_3] = \frac{z\alpha A_0[H_2O]_0}{K_4(1 + zK_3/K_1(1 - z) + z\alpha A_0/K_4 + (z\alpha A_0)^2/K_4K_5)}, \quad (19)$$

$$[L_2 \cdot H_2O \cdot AlR_3] = \frac{(z\alpha A_0)^2[H_2O]_0}{K_4K_5(1 + zK_3/K_1(1 - z) + z\alpha A_0/K_4 + (z\alpha A_0)^2/K_4K_5)}. \quad (20)$$

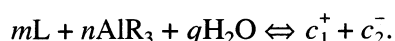
Так как концентрация комплексов $L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3$ при $\alpha > 1$ может на порядки величины превосходить их концентрацию при $\alpha < 1$, то столь же значительно уменьшается и характерное время гидролиза. В то время как характерное время гидролиза при $\alpha \leq 1 - \epsilon$ может значительно превосходить время манипуляций при проведении опыта, т.е. гидролиз практически не скажется на результатах измерения, при $\alpha \geq 1 + \epsilon$ гидролиз ускоряется и вода может успеть прореагировать с AlR_3 за время опыта и трансформироваться в продукты гидролиза, вследствие чего концентрация ионов (и электропроводность) резко упадет.

Уменьшение концентрации ионов в результате гидролиза в апротонных растворителях имеет место применительно к соединениям, где R представляет собой алкильную группу, так как при гидролизе связей Al–Hal в ароматических растворителях появляются тройные комплексы $HNaI-AlHal_3-ArH$, в присутствии которых количество ионов и электропроводность могут возрастать [5].

Итак, имеются два пути, обеспечивающие резкое уменьшение концентрации ионов, образующихся с участием воды, при $\alpha \geq 1$. Эти два процесса влияют различным образом на изменение концентрации ионов во времени, так как связывание воды в комплекс $L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3$ происходит “мгновенно”, а гидролиз – “медленно”. Отметим, что “обрушение” концентрации ионов для $\alpha \geq 1$ при гидролизе не связано с выполнением условия $m - n - q < 0$.

Таким образом, при описании процесса ионообразования в системе $AlR_3 +$ электронодонор (L) в органическом растворителе найдены условия, в которых в окрестности $\alpha = [L]/[AlR_3] = 1$ при увеличении α резко падает концентрация ионов $s(\alpha)$. Это явление наблюдалось в экспериментах. Рассмотрены случаи, когда в системе отсутствует вода, и случаи, когда она присутствует в количествах, малых по сравнению с концентрацией AlR_3 (R – алкил или галоген).

В данной работе ионообразование описывается с помощью “эффективной” реакции



Концентрация ионов s , кроме констант ионообразования, зависит от коэффициентов m, n, q , а также от констант равновесия реакций, связывающих исходные компоненты и образующиеся соединения (AlR_3), $L \cdot AlR_3$, $L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3$ ($x = 0, 1, 2$).

Особое значение точки $\alpha = 1$ связано с тем, что при $\alpha < 1$ почти весь L связан в комплекс $L \cdot AlR_3$, а при $\alpha > 1$ быстро увеличивается концентрация не связанного L, что сдвигает другие равновесия.

Если ионы образуются только из основных компонентов L и AlR_3 без участия воды (или с ее участием в случае, когда вода почти вся связывается в комплексы $H_2O \cdot AlR_3$ и $L_2 \cdot H_2O \cdot AlR_3$), то концентрация ионов проходит через плавный максимум при $\alpha < 1$, а в окрестности $\alpha = 1$ она резко падает при соотношении коэффициентов $m - n < 0$. В случае же $m - n \geq 0$ она растет вместе с α при $\alpha < 1$ и не уменьшается при $\alpha > 1$.

Когда концентрация ионов, образующихся с участием воды, существенна и при этом эффективно образуются комплексы $L \cdot H_2O \cdot AlR_3$ и $L_2 \cdot H_2O \cdot AlR_3$, то в определенной области соотношений констант равновесия, найденной в работе, даже при $(m - n) \geq 0$ происходит резкое уменьшение концентрации ионов в окрестности $\alpha = 1$, если выполнено неравенство $m - n - q < 0$. Показано, что при образовании этих комплексов может появляться “острый” (или даже “шпилькообразный”) максимум вблизи $\alpha = 1$, который наблюдается экспериментально.

Еще одной причиной падения s в окрестности $\alpha = 1$ и при $\alpha > 1$ является гидролиз AlR_3 , выводящий из системы воду, необходимую для эффективного образования ионов. Эффект гидролиза рассмотрен в предположении, что он идет через комплексы $L_x \cdot H_2O \cdot AlR_3$, концентрация которых вместе с концентрацией L резко увеличивается в окрестности $\alpha = 1$, а характерное время гидролиза соответственно уменьшается. Проведены расчеты строения и термодинамических параметров образующихся нейтральных комплексов методом функционала плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проектов № 01-03-33307 и 02-03-32781). Авторы выражают благодарность Э.З. Утянской за плодотворное обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen E.Y.-X., Marks T.J. // Chem.Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1391.
2. Bonitz E. // Ber. 1955. B. 88. S. 742.
3. Bonitz E., Huber W. // Z. Analyt. Chem. 1962. B. 186. H. 1. S. 206.

4. Граевский А.И., Щеголь Ш.С., Смолян З.С. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. № 1. С. 101.
5. Алнатов Н.М., Гавриленко В.В., Кесслер Ю.М. и др. Комплексы металлоорганических, гидридных и галогидных соединений алюминия. М.: Наука, 1970. 296 с.
6. Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. by G.W. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel. Pergamon, Oxford, 1982. V. 1. chs 6 and 7.
7. Noth H., Rurlander R., Wolfgardt P. // Naturforsch. 1982. V. 37B. № 1. P. 29.
8. Svestka M., Matyska B. // Chem. Listy. 1967. V. 61. P. 245.
9. Горенбейн Е.Я., Данилова В.Н. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. Вып. 4. С. 858.
10. Kennedy J.P., Chen F.J.-Y. // Pol. Bull. 1986. V. 15. № 3. P. 201.
11. Панков А.А., Боровков Ю.В., Казанский В.Б. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 5. С. 639.
12. Liwo A., Sokolowski K., Wawrzynow A., Chmurzynski L. // J. Solution Chem. 1990. V. 19. № 11. P. 1113.
13. Svestka M. Collection Czechoslov. Chem. Commun. 1972. V. 37. P. 3837.
14. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof. M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
16. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
17. Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P. // Can. J. Chem.. 1992. V. 70. P. 612.
18. Cundari T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
19. Boleslavski M., Servatovski J. // J. Organomet. Chem. 1983. V. 255. № 2. P. 269.
20. Storre J., Klemp A., Roesky H. W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 6. P. 1380.
21. Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Шербакова Н.В. и др. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 8. С. 1854.
22. Chakraborty D., Chen E. Y.-X. // Organometallics. 2003. V. 22. № 1. P. 207.
23. Mason M.R., Smith J.M., Bott S.G., Barron A.R. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 12. P. 4971.
24. Almennigen A., Halvorsen S., Haaland A. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. P. 1937.
25. Vranka R.G., Amma E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 13. P. 3121.
26. Smith M.B. // J. Organomet. Chem. 1972. V. 25. № 1. P. 31.
27. Henrickson C.H., Eymann D.P. // Inorg. Chem. 1967. № 8. V. 6. P. 1461.
28. Laubengayer A.W., Gilliam W.F. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 2. P. 477.
29. Berthomieu D., Bacquet Y., Peddocchi L., Goursot A. // J. Phys. Chem. Part A. 1998. V. 102. № 40. P. 7821.
30. Tarazona A., Koglin E., Buda F. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 22. P. 4370.
31. Ystenes M., Ellertsen J.L., Liu J. et al. // J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem. 2000. V. 38. № 15. P. 3106.
32. Balasubramanian S., Mundy C.J., Klein M.L. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 50. P. 10136.
33. Jaffe H.H., Orchin M. Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. N.Y.L.: John Wiley and Sons, 1962. P. 361–363.
34. Попов А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1971.
35. Fischer W., Rahlfs O. // Z. anorg. allg. Chem. 1932. B. 205. S. 1.
36. Фушман Э.А., Устынюк Л.Ю., Марголин А.Д., Лалаян С.С. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1588.
37. Damrauer R., Kremp M., Damrauer N.H., Schmidt M.W., Gordon M.S. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 12. P. 5218.
38. Černý Z., Heřmánek S., Fusek J., Kříž O., Čáslenský B. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 345. № 1. P. 1.
39. Uehama N., Araki T., Tani H. // Inorg. Chem. 1973. V. 12. № 10. P. 2218.

УДК 541.124

РАСЧЕТ ОБЪЕМОВ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТРИМЕТИЛСИЛИЛ(КУМИЛ)ПЕРОКСИДА МЕТОДОМ СПЛАЙН-АППРОКСИМАЦИИ

© 2004 г. **В. М. Жулин***, **О. Б. Рудаков****, **В. Л. Антоновский*****

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

**Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

E-mail: robi@vmail.ru

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

Поступила в редакцию 14.10.2003 г.

Суммарные константы скорости (k_s) термических превращений триметилсилил(кумил)пероксида (I) при давлениях P до 10 кбар разделены с учетом отношений соответствующих продуктов на их составляющие: константы скорости радикального распада (k_d) и перегруппировки (k_r). Методом сплайн-аппроксимации экспериментальных зависимостей $\ln k$ – P найдены непрерывные зависимости объемов активации $\Delta V^\ddagger$ от P в растворителях: циклогексене, анизоле, толуоле, n -нонane, изопропилбензоле, *трет*-бутилбензоле. Установлено, что зависимости $\Delta V_s^\ddagger$, $\Delta V_d^\ddagger$, $\Delta V_r^\ddagger$ от P синхронны, неординарны, и их характер существенно изменяется при переходе от одного растворителя к другому. Сплайн-аппроксимацией экспериментальных зависимостей концентраций I от времени реакции в изопропилбензоле при разных P найдены дифференциальные значения k_s , которые, как оказалось, возрастают с увеличением продолжительности реакции, в особенности в интервале давлений 5–10 кбар. Предположено существование энергетических цепей, длина которых зависит, в частности, от природы растворителя и величины давления.

Как известно [1–6], триметилсилил(кумил)пероксид (I) при нагревании при атмосферном и высоком давлении образует продукты перегруппировки и радикального распада, причем скорость превращений отображается кинетическим интегральным уравнением для реакций первого порядка. При определении объемов активации используют уравнение теории активированного комплекса:

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = -\Delta V^\ddagger / RT. \quad (1)$$

Обычно для расчетов используют эмпирические уравнения, связывающие $\ln k$ с P , при дифференцировании которых находят $\Delta V^\ddagger$ при различных P . Как правило, эти уравнения свидетельствуют об уменьшении абсолютной величины объема активации с ростом P , что подтверждается многими экспериментальными данными [7]. Однако экспериментальные данные [2, 4–6] о зависимости $\ln k$ от P для термических превращений I указывают на сложный характер изменений $\Delta V^\ddagger$ с повышением P , и указанный выше метод расчета $\Delta V^\ddagger$ непригоден. Поэтому в настоящей работе применен метод сплайн-аппроксимации (СА) с алгоритмом СПЛАЙН-РЕГЗ [8]. Суть обработки экспериментальных данных этим методом заключается в их кусочно-полиномиальной аппроксимации функциями $f(x)$, составленными из отрезков куби-

ческих полиномов, при которых достигается минимум функционала вида $\delta S(f) + (1 - \delta)C(f)$, где $S(f)$ – сумма квадратов отклонений искомой функции $f(x)$ от экспериментальных значений $f(x)$, а $C(f)$ – интеграл квадрата второй производной $d^2f(x)/dx^2$. Параметр δ (в [8] обозначен как PP) вводится пользователем алгоритма и изменяется от 0 до 1. Чем больше δ , тем точнее проходит кривая через экспериментальные точки, но тем менее гладкая кривая. В результате алгоритм с заданным δ проводит, например, через экспериментальные точки зависимости $\ln k$ – P непрерывную кривую и одновременно дает непрерывную производную от этой кривой, численно равную $-\Delta V^\ddagger / RT$.

В соответствии с экспериментом, величина k_s , определяемая по убыли [I] во времени, равна $k_r + k_d$, следовательно, соотношение количеств продуктов перегруппировки и радикального распада равно k_r/k_d . Из этих соотношений определены все три константы скорости и методом СА в соответствии с (1) рассчитаны зависимости $\ln k$ от P и $\Delta V^\ddagger$ от P . Следует отметить, что при расчете k_r/k_d величины долей продуктов перегруппировки и радикального распада предварительно “сглаживались” сплайном с $\delta = 0.05$ по давлению. Константы скорости и их соотношения приведены в табл. 1. Величины k_s в графе “расчет” соответствуют полученным после проведения СА экспериментальной кривой $\ln k$ – P .

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные методом сплайн-аппроксимации суммарные константы скорости ($k_s \times 10^5$, с⁻¹) и отношения констант скорости перегруппировки (k_r) и радикального распада (k_d) триметилсил(кумил)пероксида в разных растворителях ($c_0 = 0.2$ М) при 443 К и различных давлениях

P, кбар	Опыт		Расчет		Опыт		Расчет	
	k_r/k_d	k_s	k_r/k_d	k_s	k_r/k_d	k_s	k_r/k_d	k_s
<i>трет-бутилбензол</i>					<i>изопропилбензол</i>			
0.2	0.79	1.3	0.96	1.18	1.15	1.15	1.15	1.17
0.5	0.79	1.25	0.99	1.2	—	—	1.15	1.25
1.0	1.08	1.2	1.04	1.25	1.26	1.5	1.11	1.38
2.0	1.66	1.25	1.15	1.4	0.98	1.85	1.06	1.66
2.5	—	—	1.16	1.51	0.84	1.75	1.04	1.8
4.0	1.6	2.2	1.29	2.15	1.12	2.3	0.99	2.22
5.0	1.21	3.4	1.32	2.74	0.94	2.6	0.96	2.57
7.5	1.1	3.9	1.25	3.96	1.0	3.7	0.84	3.79
10	1.11	4.6	1.14	4.7	0.63	6.0	0.70	5.9
<i>n-нонан</i>					<i>толуол</i>			
0.2	0.61	1.8	0.71	1.77	1.15	1.6	1.17	1.57
1.0	0.85	1.9	0.66	1.92	1.02	1.6	1.18	1.67
2.5	0.55	2.2	0.57	2.23	1.18	2.0	1.2	1.88
4.0	—	—	0.49	2.64	1.49	2.1	1.19	2.13
5.0	0.38	3.2	0.45	2.97	1.22	2.3	1.15	2.36
7.5	0.37	3.7	0.37	4.2	—	3.4	0.94	3.53
9	—	—	0.34	5.74	0.77	—	0.81	4.91
10	0.34	8.2	0.32	7.69	0.67	6.5	0.72	6.28
<i>циклогексен</i>					<i>анизол</i>			
0.2	1.2	3.2	1.14	3.4	0.45	3.5	0.4	3.6
0.8	1.12	4.0	1.12	4.33	—	—	0.39	3.9
1.0	1.05	4.6	1.11	4.7	0.35	4.5	0.39	4.1
1.5	1.02	7.0	1.10	5.7	—	—	0.39	4.38
2.5	1.18	7.9	1.08	8.2	0.41	4.5	0.38	5.1
4.0	1.10	—	1.04	13	—	—	0.37	6.8
5.0	0.96	17.1	1.01	17	0.32	9.0	0.37	8.2
7.5	0.89	31	0.95	31.2	0.41	11.3	0.39	11.6
10	0.95	53.5	0.91	54	0.43	16	0.42	16

с $\delta = 0.28$. В аналогичной графе для k_r/k_d приведены упомянутые выше “сглаженные” величины. Все величины, указанные в графах “опыт”, взяты из работ [2, 4–6].

На рис. 1–3 отображены зависимости $\Delta V^\ddagger$ от P для всех шести растворителей. Как видно, ни в одном из растворителей, кроме циклогексена, реакция не протекает так, чтобы ускоряющий эффект давления уменьшался во всем интервале давлений. Наоборот, в n-нонане и толуоле этот эффект возрастает (рис. 2).

Во многих работах по величине и знаку объема активации при атмосферном давлении ($\Delta V_0^\ddagger$) судят

о структуре активированного комплекса в какой-либо реакции. В частности, в реакциях органо-кремниевых пероксидов, претерпевающих только перегруппировку без образования продуктов радикального распада, предполагается существование циклического внутримолекулярного активированного комплекса [1]. Такие реакции исследованы и при высоких давлениях [9, 10]. Найденное значение $-\Delta V_0^\ddagger$ находится в интервале 7–10 см³/моль (растворитель – анизол). Эти величины рассчитаны обычными методами и полученное значение объема активации приписано изменению объема при образовании циклического внутримолекулярного активированного комплекса. Поскольку при

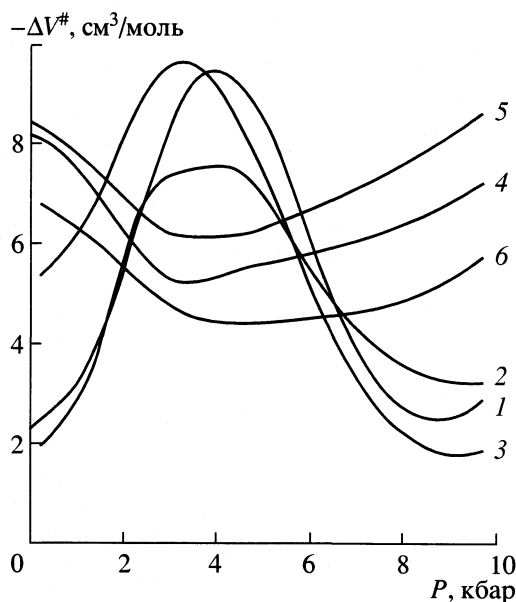


Рис. 1. Зависимости объемов активации реакций I от давления в растворителях: 1–3 – *трет*-бутилбензол, 4–6 – *изо*-пропилбензол; 1, 4 – $\Delta V_s^\ddagger$; 2, 5 – $\Delta V_d^\ddagger$; 3, 6 – $\Delta V_r^\ddagger$.

термических превращений I в анизоле соотношения продуктов перегруппировки и радикального распада не изменяется с повышением давления, был сделан вывод, что активированный комплекс при их образовании один и тот же. Синхронный ход зависимостей на рис. 1–3 в разных растворителях подтверждает этот вывод. Однако сами величины $\Delta V_0^\ddagger$ существенно различаются. Рассмотрим их

на примере наиболее точных значений $\Delta V_s^\ddagger$. Они составляют: 2.3 – для *трет*-бутилбензола, 8.2 – для *изо*пропилбензола, 3.6 – для *n*-нонана, 2.8 – для толуола, 16 – для циклогексена и 5.8 $\text{см}^3/\text{моль}$ – для анизола.

Сопоставление этих величин с реакционной способностью при начальном давлении (0.2 кбар) не обнаруживает какой либо связи (см. табл. 1). Это подтверждается данными по исследованию влияния давления на скорость превращений триметилсилил(третил)пероксида в анизоле (443 К, $k_s = 13.9 \times 10^{-5}$, 0.2 кбар) [4] и в циклогексене (433 К, $k_s = 8.4 \times 10^{-5}$, 0.2 кбар) [6]. Эти константы скорости в 4–5 раз выше, чем соответствующие величины для I, а величины $\Delta V_0^\ddagger$ в 2 раза ниже, и объемы активации по иному изменяются с увеличением P (рис. 4).

Возникает вопрос, не изменяются ли константы скорости в ходе процесса? Для его выяснения мы также использовали метод СА, который по экспериментальным зависимостям $c-t$ позволяет определить дифференциальные константы скорости $k_t = -dc/cdt$, где c – концентрация I при времени t . К сожалению, достаточное для сплайн-аппроксимации количество данных имеется только для *изо*пропилбензола [2]. Аппроксимацию проводили $\delta = 0.05$, ее результаты приведены в табл. 2. и на рис. 5 и 6. Из этих рисунков видно, что во всех случаях величины k_t возрастают с увеличением t , причем, чем выше P, тем сильнее увеличивается k_t . Можно было ожидать изменения характера зависимости $\Delta V^\ddagger$ от P, если использовать величины k_t при $t = 0$.

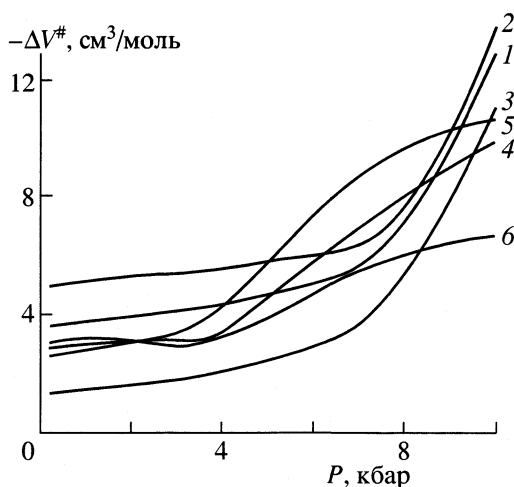


Рис. 2. Зависимости объемов активации реакций I от давления в растворителях: 1–3 – *n*-нонан, 4–6 – толуол; 1, 4 – $\Delta V_s^\ddagger$; 2, 5 – $\Delta V_d^\ddagger$; 3, 6 – $\Delta V_r^\ddagger$.

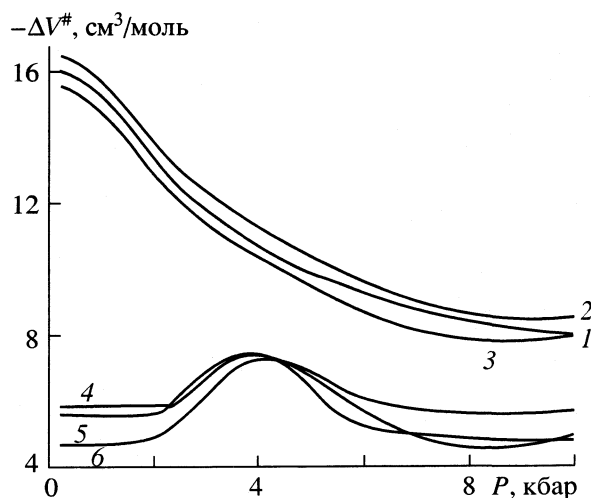


Рис. 3. Зависимости объемов активации реакций I от давления в растворителях: 1–3 – циклогексен, 4–6 – анизол; 1, 4 – $\Delta V_s^\ddagger$; 2, 5 – $\Delta V_d^\ddagger$; 3, 6 – $\Delta V_r^\ddagger$.

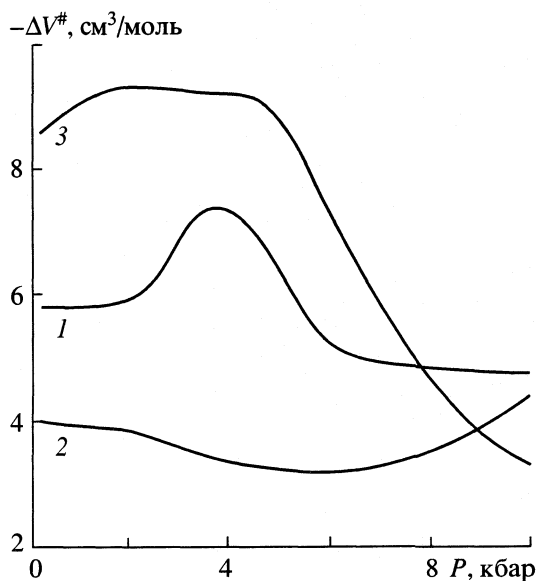


Рис. 4. Зависимости объемов активации ($-\Delta V_s^\#$) от давления: 1 – I в анизоле; 2 – триметилсилил(три-тил)пероксид (II) в анизоле; 3 – II в циклогексене.

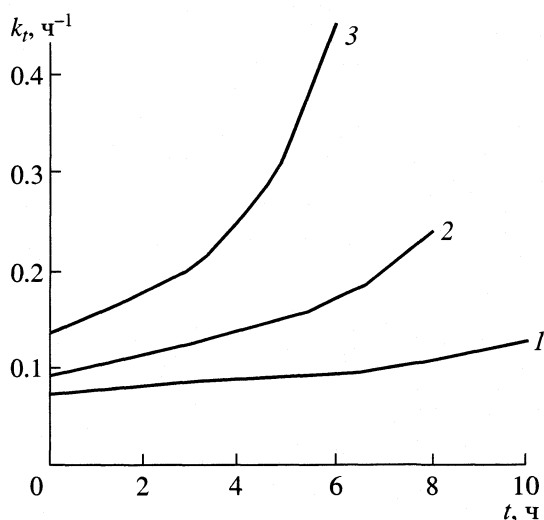


Рис. 6. Зависимости дифференциальной суммарной константы скорости реакций I в изопропилбензоле от времени реакции при различных давлениях: 1 – 5, 2 – 7.5, 3 – 10 кбар.

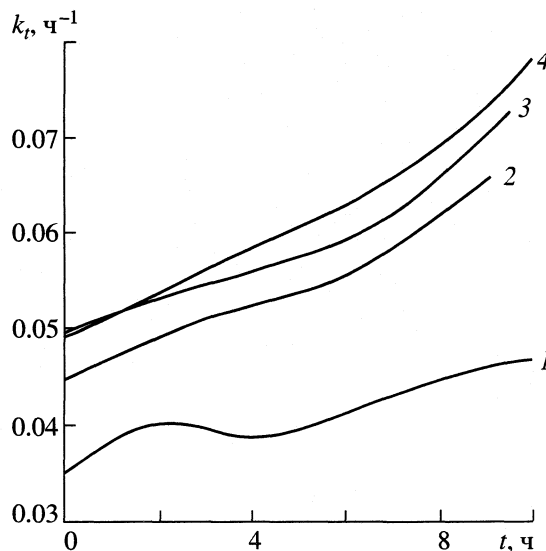


Рис. 5. Зависимости дифференциальной суммарной константы скорости реакций I от времени реакции в изопропилбензоле при различных давлениях: 1 – 0.2, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 2.5 кбар.

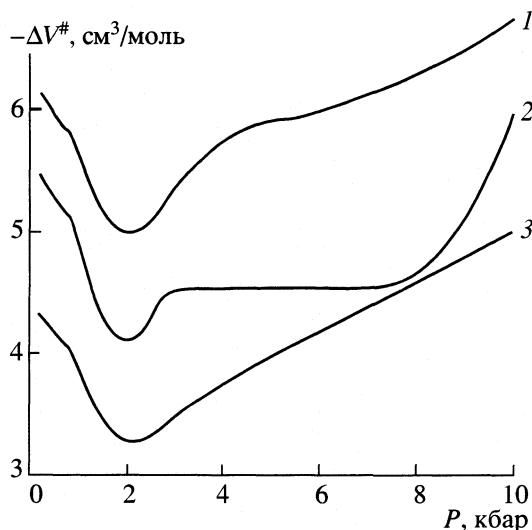


Рис. 7. Зависимости объемов активации ($-\Delta V_s^\#$) от давления реакций I в изопропилбензоле, вычисленных как указано в тексте.

На рис. 7 приведены соответствующие результаты расчета (кривая 2). Для сравнения там же отображены результаты расчета с константами, полученными из уравнения реакции первого порядка (кривая 1). Поскольку по нашим данным скорость реакции ($-dc/dt$) в отличие от величины $-dc/cdt$ мало изменяется со временем реакции, и это изменение практически не зависит от давления, были вычислены средние значения ($-dc/dt$) при каждом давлении, и зависимость $\Delta V^\#$ от P

(кривая 3 рис. 7) получена сплайн-аппроксимацией зависимости $\ln(-dc/dt)$ от P .

Как видно из рис. 7, характер кривых почти одинаков, однако, величины $-\Delta V^\#$, как начальные, так и средние, заметно различаются – уменьшаются при переходе от кривой 1 к кривой 3. Слабая зависимость $-dc/dt$ от t означает, что порядок реакции меньше 1 при всех давлениях, поэтому кривая 3 точнее отображает зависимость $\ln k$ от P , однако, минимум на всех кривых остается при том

Таблица 2. Сплайн-аппроксимация экспериментальной зависимости концентрации I (с, моль/л) от времени реакции (t , часы) при 443 К и различных давлениях P (кбар)

t	Опыт	Расчет	t	Опыт	Расчет
$P = 0.2$			$P = 2.5$		
0	0.190	0.188	0	0.188	0.187
3	0.166	0.167	3	0.160	0.160
3.5	0.159	0.164	5	0.141	0.142
5	0.159	0.155	7	0.125	0.126
5.5	0.153	0.152	9	0.109	0.109
6.08	0.147	0.148	10	0.103	0.102
7.5	0.145	0.140	$P = 5$		
8	0.130	0.137	0	0.189	0.186
10	0.126	0.125	2	0.161	0.160
$P = 0.5$			3.25	0.144	0.143
0	0.189	0.188	3.67	0.137	0.138
3.5	0.159	0.159	4	0.129	0.134
5	0.144	0.147	5	0.122	0.123
8	0.126	0.124	9.83	0.076	0.075
9.08	0.115	0.116	10	0.074	0.073
$P = 1$			$P = 7.5$		
0	0.189	0.186	0	0.178	0.174
1.5	0.171	0.173	1	0.155	0.158
2.5	0.163	0.164	3	0.132	0.126
3.5	0.155	0.155	4	0.106	0.110
5	0.142	0.143	5	0.088	0.095
6	0.132	0.135	7	0.067	0.068
7.5	0.126	0.123	8	0.060	0.054
8	0.119	0.119	$P = 10$		
9	0.110	0.111	0	0.178	0.166
9.5	0.108	0.107	1	0.137	0.144
			2	0.116	0.122
			3	0.099	0.101
			5	0.060	0.061
			6	0.047	0.042

же давления, т.е. кривые не соответствуют обычному изменению объема активации с повышением давления. Порядок реакции, скорее всего, уменьшается с повышением давления. Так, при $P = 0.2$ кбар за 10 ч скорость реакции уменьшилась на 13%, а концентрация – на 34%; при $P = 10$ кбар

за 6 ч скорость уменьшилась почти так же (на 15%), а концентрация – на 75%.

Несоответствие наблюдаемого порядка первому можно объяснить существованием энергетических цепей, роль которых изменяется в зависимости от давления, скорости реакции (и, следовательно, начальной концентрации), природы растворителя. В качестве примера можно привести данные по реакции I в анизоле при начальной концентрации, в 4 раза меньшей (0.05 М) [4]. Расчет по этим данным показал, что $-\Delta V^\ddagger = 2$ см³/моль в интервале до 5 кбар и возрастает до 8 см³/моль в следующем интервале до 10 кбар. Таким образом, аномальное увеличение $-\Delta V^\ddagger$ в данном случае смещается в область более высоких давлений. Кроме того, эти данные показывают, что величина $-\Delta V_0^\ddagger$ в анизоле должна быть всего ~ 2 , а не 5.8 см³/моль (как указано выше). Учитывая все полученные результаты, кроме, может быть, результатов для циклогексена, можно сделать вывод, что изменение объема при образовании активированного комплекса в реакциях I в разных растворителях составляет не более 3 см³/моль. Наблюдаемые значительно большие величины обусловлены иными факторами, в частности, как предполагается в настоящей работе, существованием энергетических цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яблоков В.А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 9. С. 1711.
2. Рудаков О.Б. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ РАН, 1985.
3. Жулин В.М., Рудаков О.Б., Сташина Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 5. С. 1205.
4. Жулин В.М., Рудаков О.Б., Сташина Г.А. и др. // Там же. 1985. № 9. С. 1979.
5. Жулин В.М., Рудаков О.Б., Ганюшкин А.В., Яблоков В.А. // Там же. 1986. № 10. С. 2206.
6. Рудаков О.Б., Яковлев И.П., Ганюшкин А.В., Соосновская Т.А., Жулин В.М. // Там же. 1987. № 7. С. 1489.
7. El'yanov B.S., Vasylytskaya E.M. // Rev. Phys. Chem. (Japan). 1980. V. 50. P. 169.
8. Эберт К., Эдерер Х. Компьютеры. Применение в химии. М.: Мир, 1988.
9. Яблоков В.А., Ганюшкин А.В., Ботников М.Я., Жулин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 2. С. 484.
10. Яблоков В.А., Ганюшкин А.В., Ботников М.Я., Жулин В.М. // Там же. 1980. № 4. С. 950.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.37

УШИРЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ
4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОНИТРИЛА В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. В. И. Томин, К. Хубиш

Институт физики Поморского педагогического университета, Слупск, Польша

E-mail: tomin@pap.edu.pl

Поступила в редакцию 18.04.2003 г.

Приведены результаты изучения спектральной неоднородности электронных полос классического объекта с внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии – молекулы 4-диметиламинобензонитрила, в полярных растворах. Установлено, что неоднородность проявляется как в спектрах люминесценции, так и в спектрах ее возбуждения, причем величины уширения спектров аномально велики и составляют $\Delta\lambda \sim 140\text{--}150$ нм. Полученные результаты объяснены на основе моделирования раствора набором химически идентичных сольватов люминофора, отличающихся энергиями 0–0-переходов. Отмечено, что основной механизм возникающей неоднородности связан с влиянием на эти переходы микроокружения молекулы люминофора в полярном растворе, а также углов взаимной ориентации диметилгруппировки 4-диметиламинобензонитрила и его органического остатка.

Органические молекулы широко используются в физико-химических исследованиях в качестве зондов для изучения pH, полярности, вязкости, тестирования сайтов в органических растворах, для анализа клеток, мембран и других биологических систем [1, 2]; число работ в этой области непрерывно растет.

Большой интерес проявляется к молекулам с изменяющейся при возбуждении полярностью и одновременно способным к созданию как LE (local-excited)-, так и CT (charge transfer)-состояний [2–4]. Они часто обладают двумя полосами люминесценции, параметры которых связаны со свойствами окружения. Это дает возможность регистрации свойств свечения по двум параллельным каналам. К таким объектам относятся, в частности, молекулы с группировками, изменяющими ориентацию за время жизни возбужденного состояния: 4-диметиламинобензонитрил (ДМАБН) и другие родственные диалкиланилины, ароматические сульфоны (DMAPS), продан, лаурдан и многие другие соединения [2, 4].

Двухполосная люминесценция описана впервые [5] для ДМАБН. Известно, что эта молекула при электронных переходах $S_0 \rightarrow S_1$ сильно изменяет свою полярность [4] и чувствительна к сольватохромным эффектам. В таких системах обнаруживается неоднородное уширение спектров, обусловленное влиянием микроокружения [6, 7]. Действительно, в [8, 9] показано, что молекулы ДМАБН в растворах имеют неоднородно уширенные спектры.

Цель данной работы – показать, что молекулы ДМАБН в полярных растворителях обладают

аномально сильным спектральным неоднородным уширением, которое не связано с химической неомогенностью в первых двух электронных состояниях, а также дать интерпретацию и основные характеристики этого уширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – растворы ДМАБН (“ч.д.а.”, Lancaster Synthesis) в растворителях различной полярности (циклогексане, диоксане, метаноле, этаноле, глицерине, пентаноле, тетрагидрофуране и ацетонитриле) при концентрациях от 10^{-6} до 10^{-4} М. Все растворители спектральной

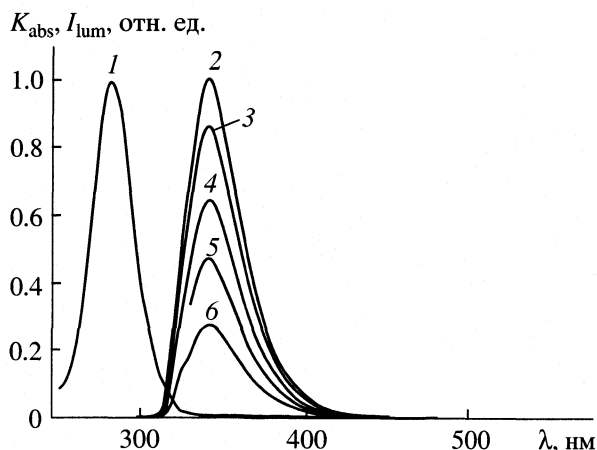


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2–6) ДМАБН в циклогексане для различных длин волн возбуждения: $\lambda_{\text{ex}} = 300$ (2), 310 (3), 270 (4), 290 (5), 280 (6) нм.

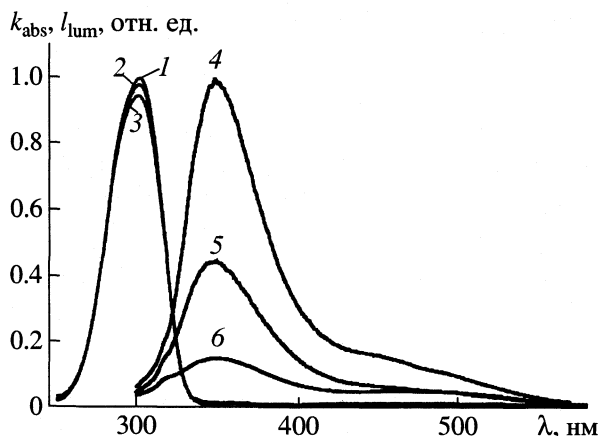


Рис. 2. Поглощение (1–3) и люминесценция (4–6) ДМАБН в глицерине для различных температур: 260 (1, 4), 290 (2, 5) и 320 К (3, 6); $\lambda_{\text{ex}} = 290$ нм.

степени чистоты; измерения производились на спектрофотометре HITACHI F-2500.

На рис. 1 приведены спектры длинноволнового поглощения и люминесценции в неполярном циклогексане и возбуждении различными длинами волн. Для симметричной полосы поглощения полуширина составляет 25 нм. Свечение с максимумом вблизи 340 нм обусловлено LE-полосой, а его спектр с полушириной ~ 37 нм не зависит от возбуждения.

Иная ситуация имеет место для ДМАБН в полярных растворителях. На рис. 2 изображены спектры поглощения и люминесценции этого вещества в глицерине для разных температур. Контур поглощения (по сравнению с данными рис. 1) становится более ассиметричным и расширяется до $\Delta\lambda \sim 38$ нм, а изменение температуры в диапазоне от 260 до 330 К практически не меняет его вид. В спектрах свечения, кроме LE-полосы, проявляется также полоса внутреннего переноса заряда (СТ-полоса) с максимумом вблизи 460 нм. В то же время контур LE-полосы шире, чем в неполярной системе и его полуширина составляет 55 нм даже в охлажденном растворе при 260 К (ср., $\Delta\lambda \sim 35$ нм для циклогексана). Интегральный выход свечения падает с ростом температуры до 330 К; одновременно LE-полоса расширяется от 55 до 77 нм и увеличивается относительная интенсивность длинноволновой компоненты, т.е. падает отношение компонент, $I_{\text{LE}}/I_{\text{CT}}$ (I_{LE} и I_{CT} – интенсивности в максимумах LE- и СТ-полос соответственно).

На рис. 3 приведены спектры поглощения и люминесценции изучаемого вещества в диоксане, тетрагидрофуране, глицерине и ацетонитриле. Растворитель непосредственно влияет на соотношение интенсивностей обеих полос: роль длинноволновой СТ-полосы возрастает при смене растворителя в

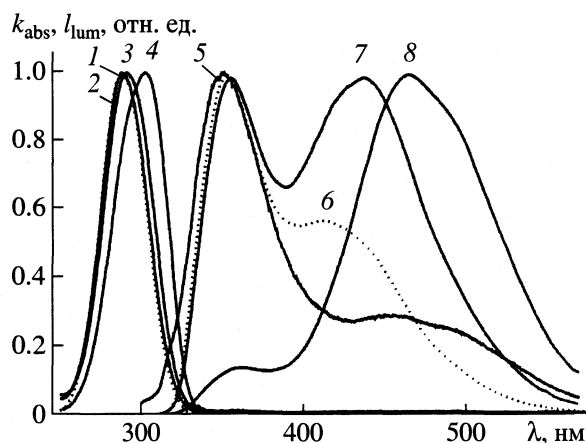


Рис. 3. Поглощение (1–4) и люминесценция (5–8) ДМАБН в глицерине (1, 5), диоксане (2, 6), тетрагидрофуране (3, 7) и ацетонитриле (4, 8). Температура опыта – 290 К; $\lambda_{\text{ex}} = 290$ нм.

ряду глицерин–диоксан–тетрагидрофуран–ацетонитрил (АЦН), причем в сильно полярном АЦН более 90% всего излучения обусловлено СТ-люминесценцией.

Спектры свечения для различных длин волн возбуждения λ_{ex} и спектры возбуждения для разных областей регистрации представлены на рис. 4 для ДМАБН в тетрагидрофуране и глицерине. Характерна сильная зависимость полос свечения от λ_{ex} в диапазоне от 290 до 380 нм. Сначала уменьшается отношение компонент $I_{\text{LE}}/I_{\text{CT}}$ в пользу СТ-полосы, позднее весь спектр меняет структуру и регистрируется его красное смещение свечения до 495 нм. Из рис. 5 видно, что суммарный сдвиг спектра во всех случаях аномально велик и достигает 145 нм для всех температур.

Зависят от длины волны регистрации λ_{rec} и спектры возбуждения (см. кривые 1–4 на рис. 4); в них в диапазоне 390–420 нм проявляется структура. Наблюдаемые особенности имеют место для концентраций в диапазоне 10^{-6} – 10^{-4} М, а также во всех других изученных растворителях.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с интерпретацией двухполосной люминесценции [3, 4] коротковолновая и длинноволновая полосы возникают в результате переходов из локально возбужденных (LE) и состояний с внутренним переносом заряда (СТ) соответственно, что отвечает двум различным конформациям молекулярного скелета. В целом эта концепция дает понимание происхождения и конкуренции двух полос спонтанного излучения. В то же самое время спектральные свойства таких молекул в полярных растворителях должны рассматриваться с учетом модели, учитывающей конфигурационные факторы или неоднородность сайтов в

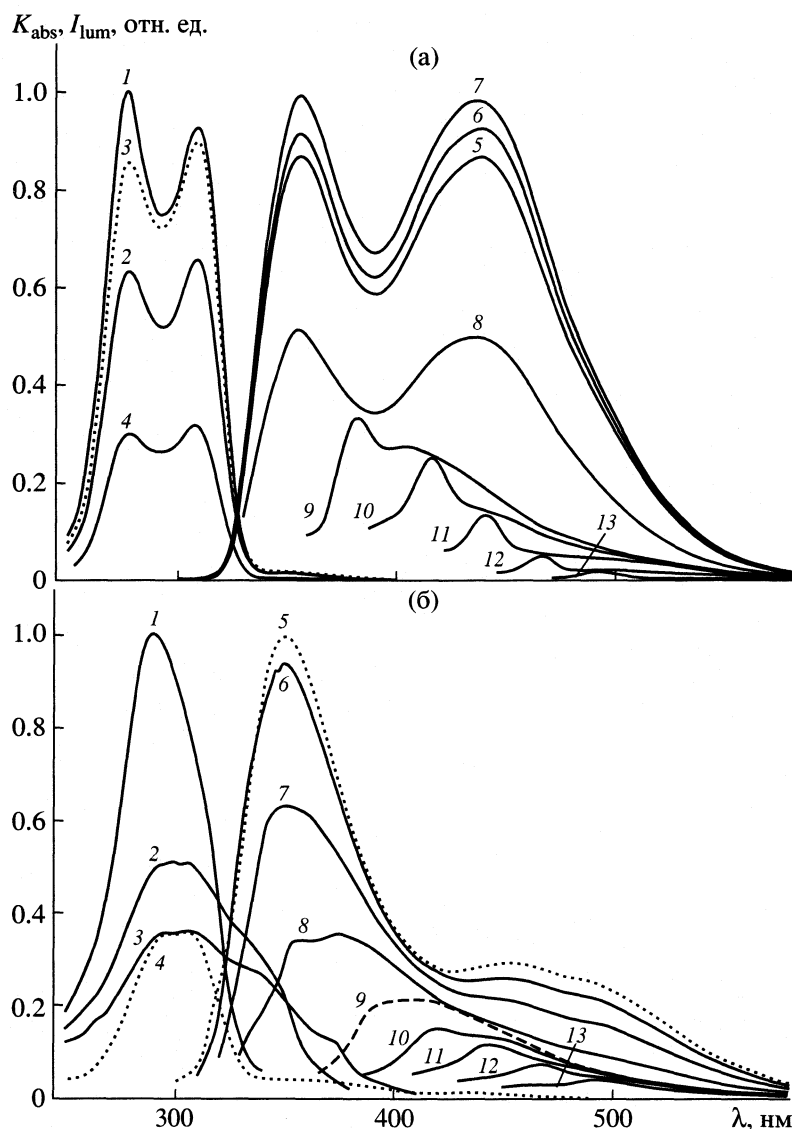


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции (1–4) при регистрации на различных длинах волн: $\lambda_{\text{rec}} = 350$ (1), 390 (2), 420 (3), 500 (4) нм, а также люминесценции (5–13) ДМАБН в тетрагидрофуране (а) и глицерине (б) для различных длин волн возбуждения: $\lambda_{\text{ex}} = 290$ (5), 300 (6), 310 (7), 320 (8), 350 (9), 370 (10), 390 (11), 410 (12), 430 (13) нм.

ближайшем окружении люминофора [2, 6, 7]. Такое описание существует для молекул со стабильным молекулярным скелетом в S_0 - и S_1 -состояниях, однако еще не обосновано для систем с внутренним переносом заряда.

Из рис. 1 видно, что в неполярном циклогексане излучение ДМАБН происходит только в области LE-полосы вблизи 340 нм. Контур этой полосы не зависит от энергии квантов возбуждения, а спектры возбуждения остаются неизменными для разных областей регистрации.

В полярных растворителях, как видно из рис. 2 и 3, наблюдаются две полосы свечения, причем вторая, вблизи 440–470 нм, образуется благодаря эмиссии СТ-состояний. Интенсивность этой полосы зависит от свойств растворителя (поляр-

ность, вязкость и т.д.) и температуры (рис. 2). Эти результаты находятся в соответствии с концепцией, по которой LE $\rightarrow$ СТ-переходы ускоряются в полярном окружении, существенно влияет на них также и вязкость системы. Температурное расширение полосы LE-излучения на 40% (от 55 до 77 нм, рис. 2) указывает, на наш взгляд, на появление дополнительных излучающих состояний с различающимися 0–0-переходами. Полуширина спектра абсорбции в глицерине ($\Delta\lambda \sim 38$ нм) существенно больше, чем в циклогексане ($\Delta\lambda \sim 25$ нм) и указывает также на дополнительное поглощение с другими 0–0-частотами. Этот факт объясняется неоднородным уширением электронных спектров, обусловленным межмолекулярными универ-

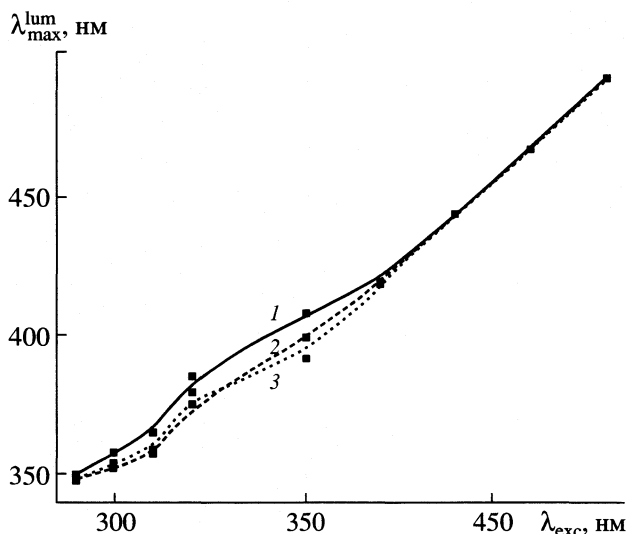


Рис. 5. Зависимости положения максимума свечения от λ_{exc} для раствора ДМАБН в глицерине при различных температурах: 330 (1), 260 (2) и 290 (3) К.

сальными взаимодействиями диполь-дипольного характера [2, 6, 7].

Представленные на рис. 4 спектры свечения для разных длин волн возбуждения существенно различаются, что указывает на присутствие в растворе разнообразных молекулярных форм ДМАБН. Обе полосы (LE и CT) сдвигаются в длинноволновую область спектра с ростом длины волны возбуждения. Это означает, что раствор ДМАБН представляет собой спектрально неоднородную систему, а уширение проявляется в области обеих полос свечения.

Обсудим детальней природу наблюдаемого неоднородного уширения и его свойства. Прежде всего, рассмотрим представленные на рис. 5 зависимости максимумов свечения от длины волны возбуждения для температуры 260 К. При этой температуре глицерин существует в виде достаточно жесткой матрицы, для которой время ориентационной релаксации молекул растворителя составляет $\tau_{\text{rel}} \sim 100$ нс [10] и существенно превышает время жизни ДМАБН в возбужденных $S_1(\text{LE})$ - и $S_1(\text{CT})$ -состояниях, $\tau_0 \sim 4$ и 5 нс, соответственно [4]. Следовательно, в нашем случае раствор характеризуется медленной переориентацией молекул в сольватах

$$\tau_{\text{rel}} > \tau_0. \quad (1)$$

В этом случае можно предположить, что мы наблюдаем флуоресценцию различных состояний люминофора, обусловленных неоднородностью его сольватных оболочек. Нагревание глицерина до 330 К уменьшает время релаксации до $\tau_{\text{rel}} \sim 0.1$ нс [10], и, следовательно, в сольватах вы-

полняется условие быстрой переориентации молекул

$$\tau_{\text{rel}} < \tau_0. \quad (2)$$

Это означает, что за время жизни $\tau_0 \sim 4\text{--}5$ нс осуществляется обмен межмолекулярной энергией в сольватах и устанавливается их равновесное возбужденное распределение.

Геометрическая конфигурация дипольных молекул растворителя в сольватной оболочке определяет реактивное поле R , индуцируемое диполем люминофора и взаимодействующее с ним. Таким образом, как было предложено ранее в [6, 7], величина поля R может использоваться в качестве естественной межмолекулярной координаты и тогда в неравенствах (1) и (2) время релаксации является функцией поля R , т.е. $\tau_{\text{rel}}(R)$. Спектральное уширение в условиях (2) будет однородным (спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждения). Однако, это противоречит представленным на рис. 5 данным и, следовательно, должен быть еще другой механизм, отвечающий за наблюдаемую неоднородность.

Есть основания считать, что торсионные движения диметильных групп происходят медленнее по сравнению с τ_0 . Замедление может быть связано с диэлектрическим трением, обусловленным взаимодействием зарядов диметильных групп с большими диполями полярного растворителя ($\mu = 3.7D$ для молекул глицерина, например). Таким образом, мы приходим к необходимости учета времени релаксации как более сложной функции, зависящей еще и от твист-угла ϕ как параметра, т.е. $\tau_{\text{rel}}(R, \phi)$. Здесь угол ϕ определяет взаимную ориентацию плоскостей диметильных групп и органического остатка ДМАБН, и его мы будем рассматривать в качестве внутримолекулярной координаты для люминофора.

Оценим сначала спектральную неоднородность, обусловленную тепловыми флуктуациями структур сольватов люминофора или неоднородностью сайтов. Этот механизм уже привлекался нами для объяснения подобных REE эффектов в растворах лаурдана [11]. Будем учитывать наиболее существенные диполь-дипольные взаимодействия ориентационного характера. В этом случае частота 0–0-перехода в некотором i -ом сольвате, сольватная оболочка которого в результате поляризации ее диполем люминофора имеет реактивное поле R , определяется [7, 12] выражением

$$h\nu = h\nu_0 - \Delta\mu R, \quad (3)$$

где $h\nu_0$ – энергия 0–0-перехода для свободных сольватов, $\Delta\mu = \mu_e - \mu_g$, μ_e и μ_g – дипольные моменты молекулы в возбужденном и основном электронном состояниях. Из (3) видно, что неоднородное уширение возникает за счет изменения дипольных моментов при электронном переходе, т.е.

$\Delta\mu \neq 0$, поскольку поля различаются по ансамблю сольватов. Можно приблизительно оценить фактор уширения как разности частот 0–0-переходов $h\nu_1$ и $h\nu_2$ для сольватов равновесных по электрической конфигурации в основном и возбужденном состояниях соответственно, поскольку в равновесных условиях они доминируют.

По аналогии с (3) запишем

$$h\nu_1 = h\nu_0 - \Delta\mu_1 R_1, \quad (4)$$

$$h\nu_2 = h\nu_0 - \Delta\mu_2 R_2, \quad (5)$$

где R_1 и R_2 – поля для равновесных конфигураций в основном и возбужденном состояниях. Для простоты полагаем, что поглощение определяется в основном сольватами с полями R_1 , а испускание – R_2 . Тогда из (4) и (5) имеем

$$\Delta h\nu_{12} = h\nu_1 - h\nu_2 = \Delta\mu_2 R_2 - \Delta\mu_1 R_1, \quad (6)$$

где $\Delta\mu_1 = \mu_{eP} - \mu_{gP}$, $\Delta\mu_2 = \mu_{eT} - \mu_{gT}$. Знаками P и T обозначена планарная и перпендикулярная конформации. Дополнительное уширение обусловлено статистическими флуктуациями реактивного поля

$$\Delta R = (2\chi kT)^{1/2}, \quad (7)$$

где χ представляет собой диэлектрическую восприимчивость растворителя и она рассчитывается [7, 12] с помощью модели Онзагера

$$\chi = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a^3}, \quad (8)$$

где, в свою очередь, a – радиус полости Онзагера, ϵ – диэлектрическая постоянная. Таким образом, полное уширение определяется суммой (6) и (7)

$$\Delta h\nu_{12} = h\nu_1 - h\nu_2 = \Delta\mu_2 R_2 - \Delta\mu_1 R_1 + (2\chi kT)^{1/2}. \quad (9)$$

В соответствии с наиболее надежными определениями [13] величины $\mu_{gP} \sim \mu_{eP} \sim \mu_{gT} \sim 6.0D$, $\mu_{eT} \sim 16D$, $a = 0.45$ нм. Тогда для ДМАБН в полярном растворителе с $\epsilon \sim 40$ (например, глицерин), из (9) имеем: $\Delta h\nu_{12} \sim 10000$ см⁻¹, что в шкале длин волн соответствует смещениям спектров на $\Delta\lambda \sim 200$ нм. Этот результат согласуется с величинами сдвигов $\Delta\lambda \sim 150$ нм, полученными в данной работе экспериментально. Таким образом, учет неоднородности структур сольватной оболочки или сайтов даст измеренные величины уширений.

К сожалению, этот механизм не учитывает внутримолекулярные причины, влияющие на релаксационные процессы. Поэтому мы вынуждены обратиться снова к торсионным движениям диметилловых групп молекул ДМАБН. В настоящее время известен еще один механизм уширения, который возникает благодаря зависимости энергии 0–0-перехода от твист-угла ϕ . Вероятным представляется предполагать существование набо-

ра конфигураций, отличающихся такими углами ϕ и для молекулы ДМАБН, как это рассчитано на основе квантово-механического моделирования для лаурдана [14]. На существование такого уширения прямо указывают, на наш взгляд, результаты работы [15], где измерены спектры поглощения и люминесценции этих молекул в слабо нагретых парах при 353 К. Оба спектра демонстрируют существенное уширение, которое можно отнести к проявлению поглощения конформаций с различными углами ϕ и зависимостью частоты 0–0-перехода, $\nu_{el}(\phi)$, для этих форм.

Процесс сольватации усиливает спектральные сдвиги для различных конформационных состояний (поскольку они отличаются также разностью дипольных моментов, см. (3)), однако конформационные переходы вносят в суммарное уширение меньший вклад нежели конфигурационные факторы. В результате этого можно сказать, что 0–0-переходы зависят как от внутримолекулярной (ϕ), так и внешнемoleкулярной координаты (R) и могут быть представлены как зависящие от двух параметров $\nu_{el}(R, \phi)$. Соответствующее уширение является конфигурационно-конформационным.

Таким образом, молекулы ДМАБН в полярных растворах представляют собой набор химически идентичных форм с разными частотами 0–0-переходов. Это создает принципиальную основу для возникновения спектральной неоднородности электронных спектров конформационно-конфигурационного характера. Регистрируемые величины уширений достигают 140–160 нм в полярных растворителях, а в неполярных растворителях уширение не проявляется.

Характеристики уширения могут быть рассчитаны, если использовать приближение диполь-дипольных взаимодействий, конкретную модель для расчета реактивного поля (например, модель Онзагера) и известные дипольные моменты комбинирующих уровней. Формулы (1)–(9) дают величину неоднородного уширения ~ 10000 см⁻¹ или $\Delta\lambda \sim 200$ нм в шкале длин волн, что соответствует полученным данным ($\Delta\lambda \sim 145$ –150 нм).

Для последовательного описания релаксационных процессов в сольватах люминофора в состояниях с переносом заряда необходимо принимать во внимание время полной меж- и внутримолекулярной релаксации $\tau_{rel}(R, \phi)$, зависящей от реактивного поля и твист-угла, как параметров. Условием возникающего неоднородного уширения должна быть медленная релаксация в возбужденном состоянии (см. неравенство (1)).

Авторы выражают благодарность проф. Ю. Хелдту за поддержку работы и Поморскому педагогическому университету в Слупске за финансирование работы (проект BW 6/1239/02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добрецов Г.Е. Флуоресцирующие зонды в исследованиях клеток, мембран и липопротеидов. М.: Наука, 1989. С. 276.
2. Demchenko A.P. // J. Lumin. 2002. V. 17. P. 19.
3. Grabowski R. // Acta Phys. Polon. 1987. V. A71. P. 743.
4. Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V. et al. Photo-physics of Internal Twisting, in Advances in Chemical Physics / Ed. by I. Prigogine and Stuard, A. Rise. 1987. V. 68. P. 1.
5. Lippert E., Luder W., Boos H. // Advances in Molecular Spectroscopy, Am Mangini(ed). Oxford: Pergamon Press, 1962. P. 1.
6. Tomin V.I., Rubinov A.N. // J. Appl. Spectr. 1981. V. 35. P. 237.
7. Nemkovich N.A., Rubinov A.N., Tomin V.I. // Topics in Fluorescence Spectroscopy / Ed. by J.R. Lakowicz. N.Y.: Plenum Press, 1991. V. 2. P. 367.
8. Al-Hasan K.A., Rettig W. // Chem. Phys. Let. 1986. V. 126. P. 273.
9. Томин В.И., Хубиш К. // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 5. С. 706.
10. Черкасов А.С., Драгнева Г.И. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 10. С. 466.
11. Tomin V.I., Heldt J., Brozis M. // Z. Naturforsch. 2003. B. 58. a, S. 1.
12. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1970.
13. Baumann W., Bischof H., Frohling J.C. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1992. V. 64. P. 49.
14. Брозис М., Томин В.И., Хелдт Ю. // Журн. прикл. спектроскопии. 2002. Т. 69. P. 589.
15. Rotkewicz K., Rubaszewska W. // J. of Lumin. 1982. V. 27. P. 221.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.854.4

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КЕТО-ЕНОЛЬНЫХ ТАУТОМЕРОВ 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА: НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

© 2004 г. С. П. Иванов*, С. Л. Хурсан**

*Российская академия наук, Уфимский научный центр

Институт органической химии, Уфа

E-mail: murinov@anrb.ru

**Башкирский государственный университет, Уфа

E-mail: KhursanSL@ufacom.ru

Поступила в редакцию 10.07.2003 г.

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты равновесной структуры и полной энергии шести таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила (оксиметилурацила) методом MP4(SDQ)//MP2(*fc*)/6-31G(*d, p*). С помощью метода изодесмических реакций, а также процедур G2 и G2MP2 рассчитаны энтальпии образования этих таутомеров. На основании полученного ряда устойчивости сделан вывод, что дикето-таутомер оксиметилурацила является наиболее устойчивой формой.

Большой интерес к таутомерии азотистых оснований нуклеиновых кислот обусловлен вероятностью участия их редких форм в образовании неправильных пар при репликации ДНК [1, 2]. Так, в частности, для производных урацила теоретически возможны шесть таутомеров (рисунк), из которых самой устойчивой формой, по результатам многочисленных расчетов [3–5], является дикето-таутомер (а).

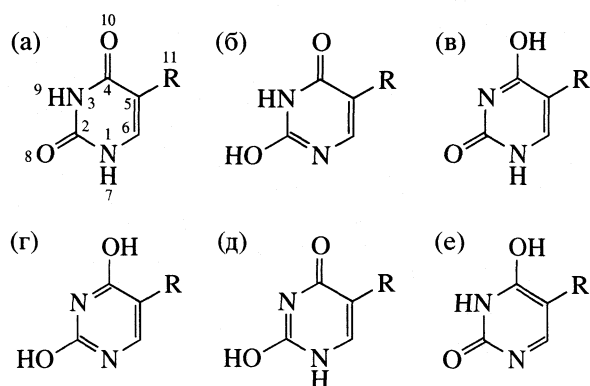
Наибольший интерес представляет, однако, не определение самой стабильной формы, а получение ряда устойчивости всех возможных таутомеров. Поскольку это можно сделать только теоретически, квантово-химические расчеты незаменимы при такого рода исследованиях.

Составление рядов с использованием рассчитанных теоретически полных энергий всех возможных таутомеров является общепринятым. Такой подход, особенно в рамках одностермических расчетов, не полностью учитывает электронную корреляцию, а оставшаяся погрешность может приводить к ошибкам в определении ряда стабильности таутомеров. Еще один подход для получения рядов устойчивости, позволяющий учитывать электронную корреляцию, заключается в сравнении квантово-химически рассчитанных значений стандартных энтальпий образования таутомеров одного и того же соединения [6].

Кроме определения энергий таутомеров, квантово-химические методы позволяют рассчитывать структуру соединения. Это дает полезную информацию при изучении кето-енольной таутомерии не только в газовой фазе, но и в растворах. Показано [3, 7, 8], что пиримидиновое кольцо в

молекуле урацила и его производных имеет плоское строение. Такая структура будет вносить специфику в образование кристаллических форм. Оптимизация геометрии молекулы позволяет получить сведения о наличии или отсутствии внутримолекулярных взаимодействий между атомами разных групп (например, водородных связях). Подобные взаимодействия, безусловно, могут и будут влиять на таутомерное равновесие в растворах.

В данной работе квантово-химически рассчитаны полные энергии и энтальпии образования таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила (оксиметилурацила) с целью получения их ряда устойчивости.



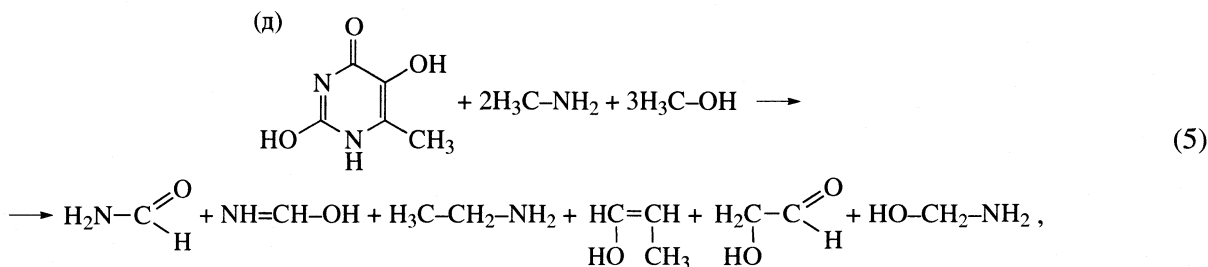
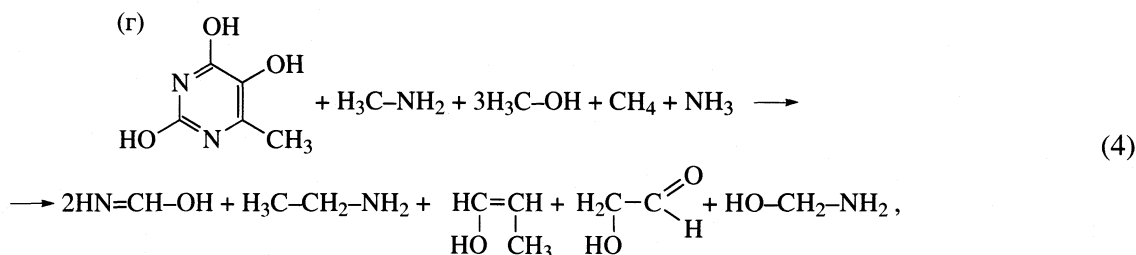
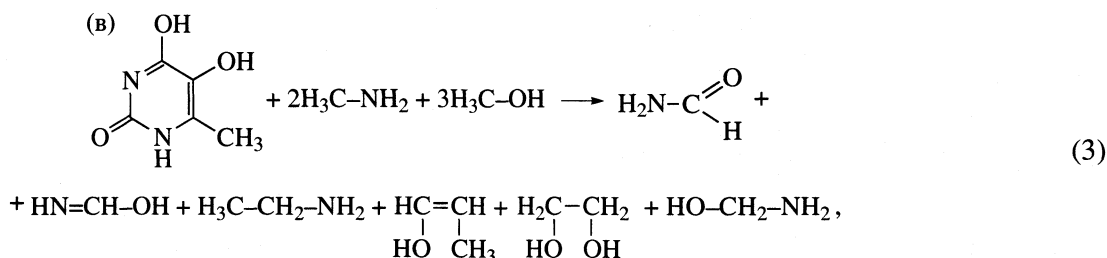
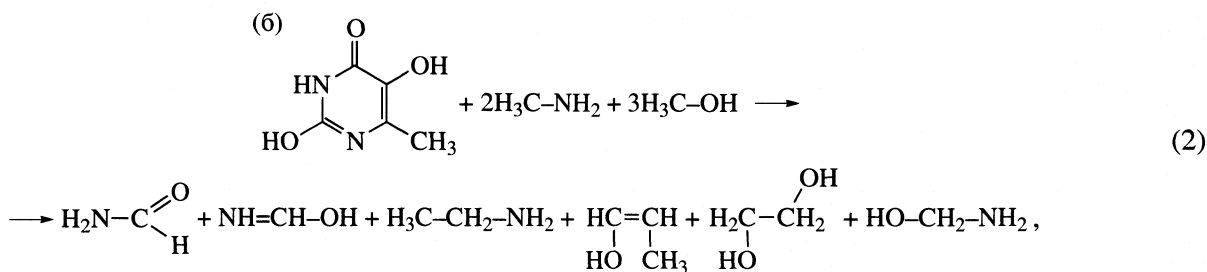
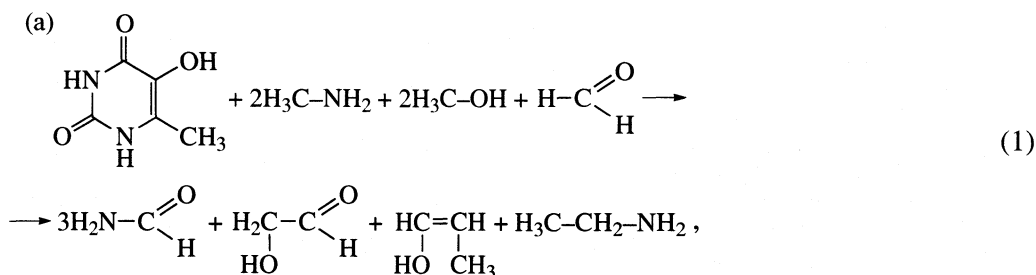
Возможные таутомеры 5-замещенных производных урацила.

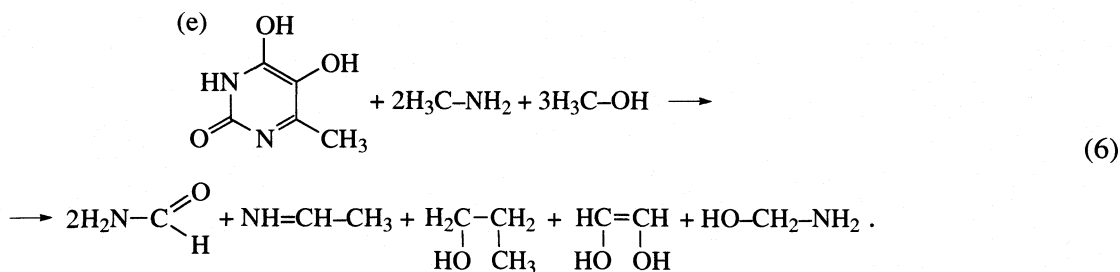
МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты полных энергий таутомерных форм оксиметилурацила проводили с помощью программы GAMESS [9]. Первоначально методом RHF/6-31G(*d,p*) рассчитывали оптимальную геометрию исследуемого соединения. Равновесную структуру уточняли с помощью MP2(*fc*)/6-31G(*d,p*) расчета. Наконец, энергию молекулы рассчитывали с помощью теории воз-

мущений Меллера–Плессе четвертого порядка с учетом одинарных, двойных и четверных возбуждений MP4(SDQ)//MP2(*fc*)/6-31G(*d,p*).

Дополнительный учет энергии электронной корреляции проводили с использованием метода изодесмических реакций (ИДР) [10]. Были рассчитаны энтальпии образования шести таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила. При расчетах использовались следующие изодесмические реакции:





Рассмотрим расчет энтальпии образования таутомеров оксиметилурацила на примере дикето-формы (а). Тепловой эффект реакции (1) равен

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ(1) = & 3E(\text{NH}_2\text{CHO}) + E(\text{HOCH}_2\text{CHO}) + \\
 & + E(\text{CH}_3\text{CHCHOH}) + E(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2) - E(\text{A}) - (7) \\
 & - 2E(\text{CH}_3\text{NH}_2) - 2E(\text{CH}_3\text{OH}) + E(\text{CH}_2\text{O}),
 \end{aligned}$$

где E – соответствующие полные энергии соединений, рассчитанные методом MP4//MP2/6-31G(d, p). С другой стороны,

$$\begin{aligned}
 \Delta H^\circ(1) = & 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_2\text{CHO}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{HOCH}_2\text{CHO}) + \\
 & + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CHCHOH}) + \\
 & + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{A}) - (8)
 \end{aligned}$$

Таблица 1. Расчетные и литературные значения энтальпии G2 и G2MP2 и энергии MP2/6-31G(d, p) образования

Соединение	$-E_{\text{total}}$, Хартри	$-H_{298}^\circ$, Хартри		$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль		
		G2	G2MP2	G2	G2MP2	опыт [15]
NH ₃	56.379406	56.454828	56.453361	45.1	45.1	46.0
CH ₄	40.360809	40.406979	40.405851	77.2	75.3	74.5
CH ₃ NH ₂	95.545904	95.662515	95.660128	22.6	21.8	22.5
CH ₂ =NH	94.337026	94.459411	94.457258	-87.0	-87.2	(-85.4)
CH ₂ O	114.179677	114.335103	114.332262	116.2	118.7	115.9
CH ₃ OH	115.377727	115.530606	115.527527	205.9	207.7	201.0
CH ₃ CH ₂ NH ₂	134.730237	134.889158	134.885952	49.9	48.0	47.5
CH ₃ CH=NH	133.528928	133.692742	133.689637	-42.1	-43.8	(-40.6)
HN=CHOH	169.397645	169.622517	169.616823	145.4	148.1	(146.7)
H ₂ NCHO	169.417332	169.640768	169.636208	193.4	195.6	186
CH ₃ CHO	153.373546	153.571940	153.568067	170.3	171.1	170.7
NH ₂ (CO)NH ₂	224.618039	224.933512	224.927177	236.5	238.4	235.5
CH ₃ (COH)=CH ₂	192.542490	192.787331	192.782650	168.1	167.8	176
NH ₂ CH ₂ OH	170.584077	170.805574	170.801041	202.4	204.8	(203.6)
NH ₂ (CO)CH ₃	208.607968	208.874084	208.868605	238.1	239.1	238.3
NH ₂ (COH)=NH	224.601637	224.904106	224.697959	159.3	161.7	(160.6)
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	193.744133	193.982765	193.978014	257.6	257.2	255.2
CH ₃ CH=CHOH (цис-)	192.535690	192.779939	192.775316	148.6	148.6	(149.9)
HOCH ₂ CH ₂ OH	229.586745	229.889771	229.883808	385.4	389.5	387.5
HOCH ₂ CHO	228.396312	228.699593	228.693661	309.7	313.8	(310.8)
HOCH=CHOH (цис-)	228.383031	228.690808	228.685002	286.6	291.1	(287.7)
HOCH=CHOH (транс-)	228.375365	228.683483	228.677555	267.4	271.6	316 (268.6)

Примечание. В скобках – расчет методом G2 с последующей коррекцией по уравнению (9).

Таблица 2. Энергии MP4(SDQ)//MP2(*fc*)/6-31G(*d,p*), энтальпии образования и относительная устойчивость (ΔE) таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила (метод изодесмических реакций)

Таутомер	$-E_{\text{total}}$, Хартри	$-\Delta_f H_{298}^\circ$	$\Delta(\Delta_f H_{298}^\circ)$	ΔE
		кДж/моль		
а	527.934539	503.6	0	0
б	527.916548	475.3	27.7	47.2
в	527.906008	443.5	60.1	74.9
г	527.904607	442.2	61.4	78.6
д	527.908159	453.3	50.3	69.3
е	527.882060	371.0	132.6	137.8

$$-2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{NH}_2) - 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) + \\ + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{O}).$$

Поскольку значения энтальпий образования некоторых соединений, участвующих реакциях (1)–(6), например $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{NH}=\text{CHOH}$ и др., неизвестны, эти величины были рассчитаны теоретически с использованием G2- [11] и G2MP2- [12] процедур. Для учета систематической ошибки указанных методов найдены энтальпии H_{298}° ряда соединений, из которых вычислены стандартные энтальпии образования (табл. 1) по методу, описанному в [13]. Рассчитанные и эмпирические энтальпии образования приведенных соединений с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0.999$) линейно связаны:

$$\Delta_f H_{298}^\circ = (0.999)\Delta_f H_{298}^\circ(\text{G2}) - 1.46, \quad (9)$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ = (0.999)\Delta_f H_{298}^\circ(\text{G2MP2}) - 0.63. \quad (10)$$

Это позволяет использовать процедуры G2 и G2MP2 с коррекцией расчетных данных по уравнениям (9) и (10) для установления неизвестных энтальпий образования соединений, которые не удастся изучать экспериментально. Точность используемого подхода настолько высока, что его можно использовать для коррекции сомнительных экспериментальных данных. Например, для *транс*-этендиола (табл. 1) очевидно, что экспериментально полученное значение энтальпии образования ошибочно. Согласно нашим данным $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{транс-НО-CH=CH-OH}) = 267.4$ кДж/моль (G2) и 271.6 кДж/моль (G2MP2), в то время, как экспериментально найдено 316.0 кДж/моль [14]. Для иминов $\text{CH}_2=\text{NH}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{NH}$ приводятся противоречивые экспериментальные данные, что делает невозможным их сравнение с рассчитанными значениями. Этот вопрос подробно обсужден [13].

Используя экспериментальные или откорректированные с использованием (9) и (10) значения

$\Delta_f H_{298}^\circ$ (табл. 1) и рассчитанную по (7) величину $\Delta H^\circ(1)$ получаем энтальпию образования исследуемого соединения:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{А}) = 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_2\text{CHO}) + \\ + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{НОCH}_2\text{CHO}) + \\ + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CHCHOH}) + \quad (11) \\ + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_2\text{O}) - \\ - 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{NH}_2) - 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta H^\circ(1).$$

Аналогичным образом рассчитаны энтальпии образования остальных таутомеров оксиметилурацила.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам квантово-химических расчетов оксиметилурацила как и для урацила обнаружены шесть таутомерных форм (рисунок). Величину ΔE рассчитывали в виде разности полных энергий, полученных методом MP4(SDQ)//MP2(*fc*)/6-31G(*d,p*) относительно самого устойчивого дикето-таутомера (а). Как можно видеть, далее по стабильности (табл. 2) располагаются таутомеры с енольной формой у второго углеродного атома пиримидинового кольца (б и д).

Оптимизация геометрии на уровне MP2 (табл. 3) показала, что в рассчитанных структурах все связи, за исключением C–H-связей метильной группы, располагаются в одной плоскости. Об этом свидетельствуют величины торсионных углов: отклонение от плоскости кольца составляет не более 0.3 град для всех рассчитанных молекул.

Сопоставление ряда устойчивости таутомеров (а–е) со строением молекул и распределением электронной плотности¹ в них свидетельствует о наличии двух основных факторов, стабилизирую-

¹ Анализ распределения электронной плотности проводили методом натуральных орбиталей связей (NBO) [15].

Таблица 3. Рассчитанные величины длин связей и валентных углов таутомеров оксиметилурацила (MP2/6-31G(d,p))

Параметр	а	б	в	г	д	е
Длины связей, Å						
N1–C2	1.377	1.293	1.404	1.325	1.349	1.382
C2–N3	1.395	1.365	1.394	1.346	1.302	1.424
N3–C4	1.384	1.389	1.300	1.325	1.388	1.358
C4–C5	1.456	1.449	1.427	1.400	1.469	1.371
C5–C6	1.356	1.368	1.365	1.392	1.359	1.420
H7–N1	1.009	–	1.011	–	1.009	–
O8–H7	–	0.969	–	0.968	0.970	–
O8–C2	1.225	1.352	1.226	1.355	1.351	1.226
H8–N3	1.012	1.012	–	–	–	1.012
O10–C4	1.236	1.238	1.358	1.362	1.241	1.362
O10–H9	–	–	0.971	0.969	–	0.965
O11–C5	1.363	1.360	1.370	1.367	1.356	1.375
O11–H12	0.974	0.974	0.967	0.968	0.979	0.967
C6–C13	1.492	1.494	1.463	1.497	1.491	1.503
C13–H14	1.091	1.089	1.090	1.089	1.091	1.089
C13–H15	1.091	1.089	1.090	1.089	1.091	1.088
C13–H16	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.085
N3–H7	–	–	–	–	–	1.012
Валентные углы, град						
N1–C2–N3	112.5	124.8	114.9	127.3	126.2	115.4
C2–N3–C4	127.4	122.1	118.9	115.0	117.4	124.1
N3–C4–C5	114.6	113.2	126.5	123.5	117.9	119.0
C4–C5–C6	121.1	121.5	116.2	116.4	121.7	116.8
H7–N1–C2	114.4	–	114.2	–	118.6	–
O8–C2–N1	124.3	122.4	120.5	116.0	112.9	126.8
H7–O8–C2	–	105.3	–	105.9	104.9	–
H9–N3–C2	117.1	117.9	–	–	–	–
O10–C4–N3	123.3	123.4	119.5	119.7	123.7	121.6
H9–O10–C4	–	–	108.8	106.6	–	111.2
O11–C5–C4	115.9	115.2	121.9	121.3	115.5	122.6
H12–O11–C5	104.3	104.5	106.9	107.3	102.5	107.7
C13–C6–C5	124.6	122.8	124.5	121.9	125.9	119.5
H14–C13–C6	110.8	109.9	110.6	109.6	118.2	109.1
H15–C13–C6	110.7	109.9	110.6	109.6	114.2	109.1
H16–C13–C6	109.9	110.8	109.7	111.2	109.0	111.8

щих данную таутомерную форму оксиметилурацила. Во-первых, наличие аминного атома азота по соседству с кратной связью C=O повышает устойчивость таутомера вследствие взаимодействия несвязывающей орбитали атома азота с π^* -разрыхляющей орбиталью карбонильной группы. В енольной форме неподеленная электронная пара атома азота ориентирована в плоскости коль-

ца, что делает невозможным $n \rightarrow \pi^*$ -взаимодействие. Некоторая стабилизация молекулы возможна за счет перекрывания несвязывающей орбитали атома азота с σ^* -орбиталями соседних полярных связей.

Вторым эффектом, стабилизирующим таутомерную форму оксиметилурацила, является водородная связь между атомом кислорода при чет-

вертом углеродном атоме пиримидинового кольца и атомом водорода соседней гидроксигруппы. Прочность водородной связи выше для таутомеров а, б, д, поскольку она образована с участием карбонильного атома кислорода (межатомное расстояние O10...H12 равно 2.123, 2.126 и 2.007 Å соответственно).

Строение таутомера (а) таково, что оба стабилизирующих фактора проявляются в полной мере, обеспечивая наибольшую устойчивость этой структуры. Значительно менее стабилен таутомер (г), не имеющий карбонильных и аминных групп. Наименьшая устойчивость структуры (е) объясняется, по-видимому, крайне неблагоприятной ориентацией гидроксигруппы при четвертом атоме углерода пиримидинового кольца относительно аминогруппы.

Независимая проверка ряда устойчивости была проведена с помощью расчета энтальпий образования таутомеров оксиметилурацила методом изодесмических реакций (табл. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с приведенными выше данными и тоже свидетельствуют о том, что дикето-таутомер оксиметилурацила является наиболее устойчивой формой.

Далее по стабильности, как и в случае ряда устойчивости, полученного путем сопоставления рассчитанных полных энергий, располагаются таутомеры с енольной формой у второго углеродного атома пиримидинового кольца (б и д). Данный факт также свидетельствует в пользу предположения о наличии прочной внутримолекулярной водородной связи между карбонильным кислородом и гидроксильным водородом в молекуле оксиметилурацила. Это взаимодействие, вероятно, не дает возможности карбонильному кислороду у С4 участвовать в кето-енольных перегруппировках. Следовательно, енольная форма может образовываться только у второго углеродного атома пиримидинового кольца. Это может существенно облегчить работу по идентификации енольной

формы оксиметилурацила в растворах при условии, что эта внутримолекулярная водородная связь сохраняется при растворении в воде.

Таким образом, двумя независимыми квантово-химическими методами получены ряды устойчивости таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила. Показано, что самой стабильной формой является дикето-таутомер. Методом изодесмических реакций рассчитаны энтальпии образования шести таутомеров оксиметилурацила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Topal M.D., Fresco J.R. // *Nature*. 1976. V. 263. P. 285.
2. Watson J.D., Crick F.H.C. // *Ibid*. 1953. V. 171. P. 969.
3. Civcir P.U. // *J. Mol. Struct. (Theochem.)*. 2000. V. 532. P.157.
4. Gould I.R., Burton N.A., Hall R.J. et al. // *Ibid. (Theochem.)*. 1995. V. 331. P.147.
5. Yekeler H., Ozbak D. // *J. Mol. Model*. 2001. V. 7. P.103.
6. Marino T., Russo N., Sicilia E. et al. // *Int. J. Quant. Chem*. 2001. V. 82. P. 144.
7. Tian S.X., Zhang C.F., Zhang Z.J. et al. // *Chem. Phys*. 1999. V. 242. P. 217.
8. Kryachko E.S., Nguyen M.T., Zeegers-Huyskens T. // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 1288.
9. Shmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem*. 1993. V. 14. P. 1347.
10. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.R., Pople J.A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
11. Curtiss L.A., Raghavachari K., Trucks G.W. et al. // *J. Chem. Phys*. 1991. V. 94. P. 7221.
12. Curtiss L.A., Raghavachari K., Pople J.A. // *Ibid*. 1993. V. 98. P. 1293.
13. Хурсан С.Л. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. С. 481.
14. Mallard W.G., Linstrom P.J. *NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, February 2000*.
15. Reed A.E., Curtiss L.A., Weinhold F. // *Chem. Rev*. 1988. V. 88. P. 899.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 621.359.7:541.183

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ, СОРБИРОВАВШИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ

© 2004 г. О. В. Перегончая*, В. В. Котов*, С. А. Соколова*,
Д. Л. Котова**, И. В. Кузнецова***

*Воронежский государственный аграрный университет

**Воронежский государственный университет

***Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: prn@box.vsi.ru

Поступила в редакцию 28.03.2002 г.

Методами инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии и ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля исследовано влияние сорбции полиэлектролитов на состояние воды в гетерогенных ионообменных мембранах МА-40 и МК-40. Определены количественное соотношение растворителя с разной степенью связанности и характер межмолекулярных взаимодействий в структуре воды, насыщающей мембрану. Проведена оценка трансляционной подвижности молекул воды в мембранах до и после сорбции полиионов. Показано определяющее влияние природы функциональных групп и противоионов сорбированного полиэлектролита на состояние воды в мембранах.

Один из способов повышения селективности мембран – обработка их растворами различных органических веществ, в том числе полиэлектролитов. Согласно данным [1], сорбция ионообменными мембранами полиэлектролитов с молекулярной массой 100–200 тыс. а.е.м. приводит к преимущественной локализации полиионов на поверхности. В результате наблюдается уменьшение потока многозарядных ионов через мембраны при электромембранном разделении смесей, содержащих однозарядные противоions. Основным фактором, влияющим на разделение ионов, является их электростатическое отталкивание противоположно заряженной поверхностью мембран, сорбирующих полиэлектролит [2, 3]. С другой стороны, авторы [4] отмечают влияние гидрофильно-липофильного баланса поверхности мембран на разделение равнозарядных ионов мембранами, сорбирующими полиэлектролиты.

Сорбция органических веществ может двояко влиять на гидратацию поверхности. С одной стороны, большая концентрация ионообменных групп в молекуле полииона должна способствовать росту гидрофилизации поверхности. С другой стороны, влияние углеводородной матрицы полимера должно приводить к гидрофобизации поверхностного слоя. Соотношение этих двух параметров будет определять гидратацию мембранной поверхности и влиять на кинетику переноса противоионов с разной гидратацией в мембранах [5]. В [3–5] подробно описывается поведение ионообменных мембран-

ных систем, сорбирующих органические вещества, однако, механизм их модифицирующего действия на разделительные свойства мембран исследован недостаточно. Особенно это касается влияния гидратационных характеристик мембран и разделяемых противоионов на селективные свойства мембран. Поэтому исследование состояния воды в мембранах, сорбирующих полиэлектролиты, является важным для понимания механизмов разделения в системах, содержащих более одного противоиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили для образцов мембран МА-40 в хлоридной форме и МК-40 в натриевой форме до и после сорбции полиэлектролитов, соответственно полистиролсульфоната натрия (I) (молярная масса 200 тыс. а.е.м.) и полидиметилдиаллиламмоний хлорида (II) (молярная масса 70 тыс. а.е.м.). Сорбцию проводили из растворов с концентрацией сорбата 2 г/дм³ в течение 24 ч. Состояние воды в ионообменных мембранах исследовали расшифровкой спектрограмм, полученных на приборе “Specord 75 IR” по методикам, изложенным в [6, 7].

Дегидратацию ионообменных мембран до и после модифицирования изучали методом термогравиметрии. Исследовали образцы мембран, набухших и изопиестированных при активности водяного пара $a_w = 0.98$ [8]. Термоаналитические кривые получали на дериватографе системы Паулик–Пау-

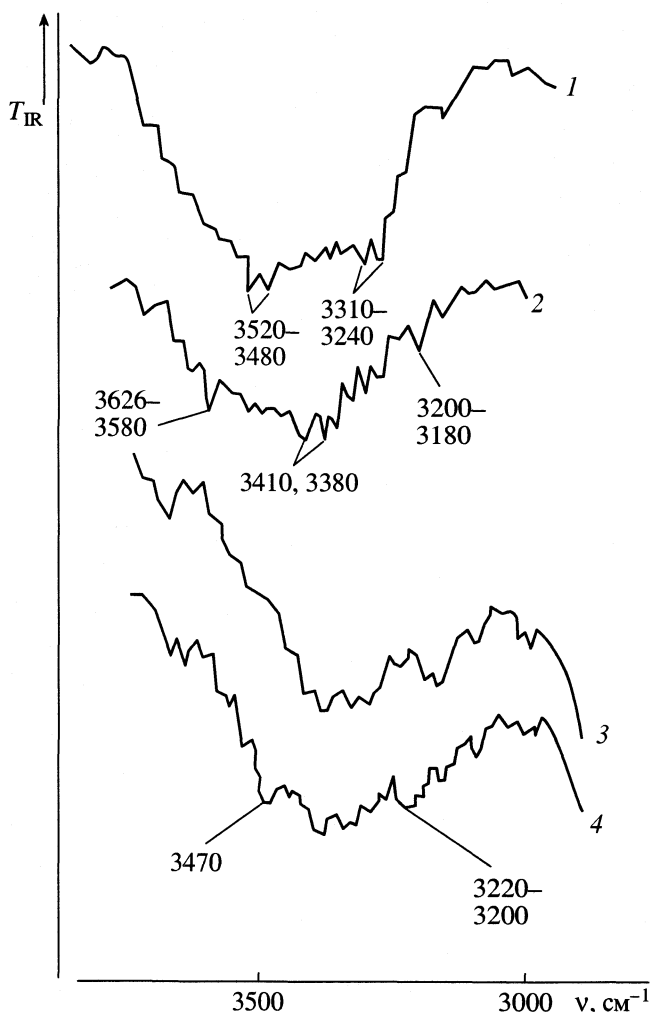


Рис. 1. Инфракрасные спектры мембран МК-40 (1, 2) и МА-40 (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) сорбции соответственно II и I.

лик–Эрдей в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева 3 К/мин. В качестве индифферентного вещества и эталона использовали Al_2O_3 , прокаленный при 1200°C. Термоаналитические кривые записывали при чувствительности ДТГ-1/5. Масса навески составляла 120 мг. Относительное стандартное отклонение метода 9%.

Измерения коэффициентов самодиффузии воды в мембранах осуществляли с помощью метода ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) [9]. Образцы набухших мембран измельчали и помещали в стандартные ампулы, заполненные водой. Для измерения коэффициентов самодиффузии использовали трехимпульсную последовательность стимулированного эха. Частота ЯМР для протонов составляла 100 МГц. Значения коэффициентов самодиффузии D_{si} определяли из анализа зависимо-

стей амплитуды сигнала спинового эха от величины g^2 , которые аппроксимировали соотношением:

$$A(g^2) = \sum_i^N p'_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_{si}), \quad (1)$$

где p'_i – относительная доля диффузанта в мембране, γ – гиромагнитное отношение резонирующих протонов, t_d – время диффузии, N – число областей локализации молекул диффузанта. При обработке экспериментальных зависимостей использовали метод наименьших квадратов. Исследования проводили при 303 К. Относительное стандартное отклонение составило 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие в ионообменных мембранах энергетически неравноценных центров гидратации (ионообменные группы и противоионы, гидрофобные участки матрицы и инертного наполнителя) приводит к формированию структуры воды, насыщающей мембрану, в которой межмолекулярные связи неравноценны [5, 6]. Сорбция полиэлектролитов ионообменными мембранами обуславливает изменение состояния центров гидратации и структуры воды. Усиление или ослабление межмолекулярных взаимодействий в структуре воды может быть зафиксировано методом инфракрасной спектроскопии по положению полос поглощения в области 3800–3100 см^{-1} . Для жидкой воды авторы [7, 10] выделяют три основных полосы поглощения, соответствующих валентным колебаниям: полностью свободных молекул (3750 см^{-1}), молекул с ослабленными водородными связями (3620–3520 см^{-1}) и связанных молекул воды (3450–3420 см^{-1} – с двумя-тремя водородными связями и 3250–3210 см^{-1} – с четырьмя водородными связями на одну молекулу). Конфигурация и положение данных полос поглощения на спектрограммах ионообменных мембран будут зависеть от природы функциональной группы и сорбированного противоиона [6]. При этом возможно смещение максимумов поглощения в длинноволновую часть спектра за счет структурирования воды в субтонких порах мембраны [5].

На рис. 1 представлены инфракрасные спектры поглощения для мембран МК-40 в натриевой форме до и после обработки раствором полиэлектролита. Для спектрограмм натриевой формы мембран характерно наличие интенсивного поглощения в области 3700–3200 см^{-1} с ярко выраженными максимумами при 3520–3480 и 3310–3240 см^{-1} . Первый можно отнести к колебаниям молекул с ослабленными водородными связями, а второй – соответствует колебаниям связанной во-

ды, находящейся вблизи активных центров гидратации. Сорбция катионообменными мембранами полиэлектролита II, содержащего четвертичные атомы азота с противоионами хлора, сопровождается усилением водородной связи между молекулами гидратной воды вблизи ионов натрия и сульфогрупп мембраны. На это указывает смещение полосы поглощения $3310\text{--}3240\text{ см}^{-1}$ в длинноволновую часть спектра до $3200\text{--}3180\text{ см}^{-1}$ [5], а также появление пиков 3410 и 3380 см^{-1} , соответствующих колебаниям ассоциатов вода–вода и вода–сульфогруппа [7]. Относительное увеличение интенсивности колебаний в области $3626\text{--}3580\text{ см}^{-1}$ на фоне уменьшения общего влагосодержания мембран после сорбции полиэлектролита [6] свидетельствует об увеличении доли молекул воды с ослабленными водородными связями в общем влагосодержании.

Сравнение спектров мембран МА-40, сорбирующих полиэлектролит I, со спектрами исходных мембран в хлоридной форме (рис. 1, кривые 3, 4) показало некоторое увеличение содержания воды (область $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) в поверхностном слое мембраны, содержащем I. При этом наблюдается как увеличение содержания сильносвязанной воды (появление полосы $3200\text{--}3220\text{ см}^{-1}$, гидратирующей сульфогруппы и противоионы модификатора), так и рост количества воды с двумя-тремя связями на одну молекулу, что подтверждается появлением пика 3470 см^{-1} [7]. Таким образом, сорбция полиэлектролитов ионообменными мембранами приводит к изменению энергетического спектра межмолекулярных связей в структуре сорбированной воды.

Сведения, полученные методом инфракрасной спектроскопии, дают информацию лишь о приблизительном количественном соотношении воды, различающейся степенью связанности. В работах [11, 12] было показано, что более детальный анализ состояния и количества воды в ионообменных системах возможен при использовании методов неизотермического термогравиметрического анализа. При этом проведение процесса удаления воды в условиях медленного нагрева ($<3\text{ К/мин}$) позволяет провести его аналогию с процессом гидратации мембран. Критерием глубины протекания процесса в неизотермическом термогравиметрическом анализе выступает величина степени превращения вещества, рассчитываемая как количество воды, удаленной из образца при данной температуре, к общему количеству воды, содержащейся в мембране. Для оценки кинетики протекания дегидратации ионообменных мембран использовали интегральный метод неизотермической кинетики, основанный на связи степени превращения вещества α с температурой T .

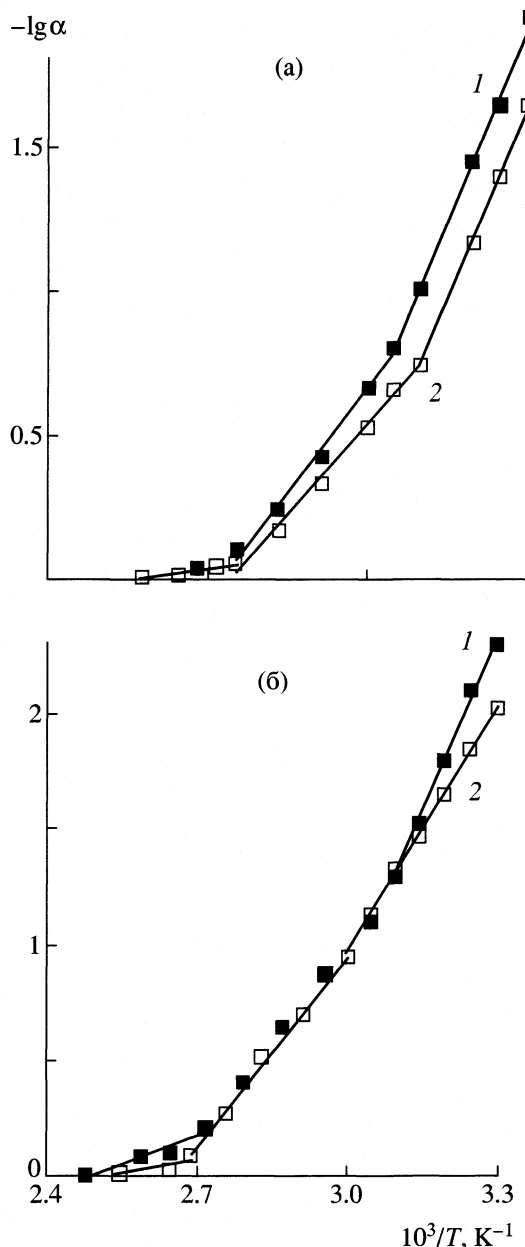


Рис. 2. Зависимости степени превращения (α) от температуры из набухших мембран МК-40 (а) и образцов с $a_w = 0.98$ (б) до (1) и после (2) обработки II.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости $\lg \alpha$ от $1/T$, содержащие три прямолинейных участка с разным углом наклона, что свидетельствует об изменении механизма удаления воды из фазы мембран и подтверждает ступенчатый характер дегидратации, описанный в [12]. В начале процесса удаляется вода, находящаяся вблизи межфазной границы раздела и обладающая наибольшей подвижностью. На второй ступени дегидратации удаляются молекулы воды, локализованные вблизи активных центров гидратации и более прочно связанные между

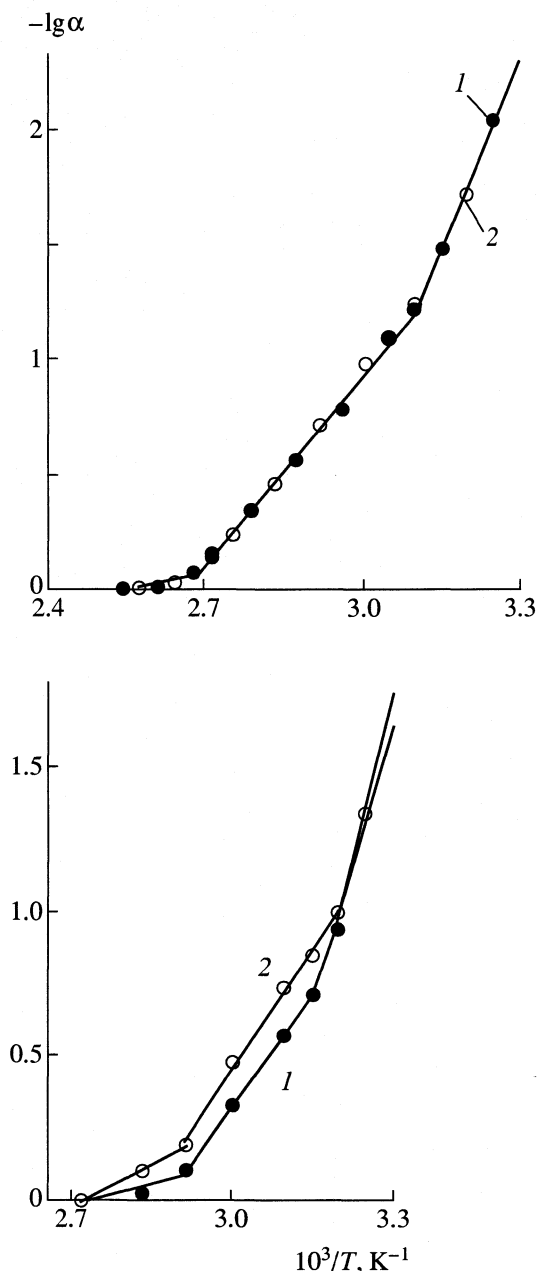


Рис. 3. Зависимости степени превращения (α) от температуры из набухших мембран МА-40 (а) и образцов с $a_w = 0.98$ (б) до (1) и после (2) обработки I.

собой. На третьей ступени дегидратации подвергаются функциональные группы мембраны, полиэлектролита и их противоионы. Удаляемая при этом вода характеризуется наименьшей скоростью выделения. Количество удаляемой воды и соответствующие температурные интервалы ступеней дегидратации приведены в таблице.

Анализируя данные, полученные для набухших образцов, необходимо отметить, что сорбция катионообменными мембранами полиэлектролита II приводит к уменьшению содержания свобод-

ной и гидратной воды, удаляемой на первой и третьей ступенях в 2 раза. Одновременно происходит увеличение в 2.7 раза количества растворителя, выделяющегося на второй ступени дегидратации. Изопиестирование образцов гетерогенных мембран при активности паров воды $a_w = 0.98$ сопровождается удалением растворителя, локализованного в крупных порах. В результате происходит уменьшение общего влагосодержания, причем для образцов в натриевой форме в основном за счет воды, удаляемой на третьей ступени и гидратирующей функциональные группы и противоионы. Сорбция II приводит к перераспределению количеств воды, удаляемой на разных ступенях. Главным образом уменьшается количество воды, выделяющейся на второй ступени дегидратации. Из этого следует, что сорбция полиэлектролита катионообменными мембранами сопровождается гидрофобизацией поверхности и увеличением количества ассоциатов вода-вода в фазе мембран.

Для образцов набухших анионообменных мембран количество воды, отличающейся скоростью выделения, в присутствии I на поверхности практически не меняется. Уменьшение общего влагосодержания после изопиестирования хлоридной формы образцов при $a_w = 0.98$ происходит главным образом за счет удаления воды, ассоциированной вблизи активных центров гидратации. Сорбция I сопровождается увеличением содержания молекул растворителя, гидратирующих функциональные группы и их противоионы. При этом происходит уменьшение в 2 раза количества молекул воды, выделяющихся на первой и второй ступенях дегидратации, а также увеличение в 3 раза содержания воды, удаляемой на третьей ступени. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о возрастании количества воды, характеризующейся наименьшей скоростью удаления из фазы мембран, после сорбции I анионообменными мембранами, что указывает на увеличение количества гидратной воды вблизи их поверхности.

На практике ионообменные мембраны функционируют в набухом состоянии. В этих условиях основную роль в поступательном перемещении воды между соседними ионами играет взаимодействие молекул воды друг с другом [9]. Изменение количественного соотношения воды разной степени связанности в транспортных каналах набухших мембран после сорбции полиэлектролитов меняет условия переноса. Диффузионная подвижность воды в фазе мембраны может быть описана значением коэффициента самодиффузии D_s , получаемого методом ЯМР с ИГМП [9, 13, 14].

Максимальное значение амплитуды импульсного градиента, реализуемого в эксперименте, составляет 40 Тл/м, время диффузии t_d варьирует от

Количество воды, удаляемой на разных стадиях процесса дегидратации ионообменных мембран

Стадия	МК-40, ионная форма				МА-40, ионная форма			
	Na ⁺		II + Na ⁺		Cl ⁻		I + Cl ⁻	
	ΔT , К	n_w	ΔT , К	n_w	ΔT , К	n_w	ΔT , К	n_w
Образцы с $a_w = 0.98$								
I	308–333	1.4	308–333	1.3	303–318	1.1	303–313	0.4
II	338–358	2.6	333–353	2.2	318–343	3.3	318–338	1.7
III	363–498	0.9	373–388	0.8	348–373	0.6	348–373	1.9
		(15.7)		(14.7)		(16.0)		(16.8)
Набухшие образцы								
I	303–343	1.7	303–333	0.8	303–323	0.5	303–323	0.4
II	338–358	2.4	338–378	6.6	323–373	6.3	323–368	5.2
III	363–493	2.2	383–403	1.1	378–393	1.2	373–393	1.0
		(25.9)		(24.4)		(25.7)		(24.5)

Обозначения: ΔT – температурный интервал удаления воды; n_w – количество молей H_2O (на моль функциональных групп мембраны), удаляемое на данной ступени дегидратации; в скобках – общее влагосодержание m_w , мас. %.

4 до 10^{-3} с, что дает возможность измерять коэффициенты самодиффузии D_s в пределах 10^{-8} – 10^{-14} м²/с в широких пространственных масштабах от 10^{-8} до 10^{-4} м [13]. Отсутствие зависимости коэффициента самодиффузии от времени диффузии t_d (т.е. отсутствие диффузионных ограничений) указывает на существование быстрого обмена молекулами H_2O (много меньше времени диффузии t_d) между различными структурными фрагментами мембраны и позволяет предположить, что в данных системах перемещение молекул воды происходит в сети транспортных каналов бесконечной длины, сопоставимых с толщиной данной мембраны. В этом случае D_s представляет собой средний коэффициент самодиффузии.

Значения коэффициентов самодиффузии воды близки к аналогичным величинам, характеризующим трансляционную подвижность молекул H_2O в ионогенных транспортных каналах мембран, включающих фиксированные ионы, противоions и другие полярные фрагменты в фазе полимера [14]. Отсюда можно сделать вывод о существовании корреляции между состоянием существующих центров гидратации и их влиянием на структурную организацию транспортных каналов при переносе воды и гидратированных ионов.

Сорбция II катинообменными мембранами сопровождается увеличением коэффициентов самодиффузии воды (от $(5.6 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ до $(7.0 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ м²/с), что объясняется уменьшением количества сильносвязанных молекул воды в фазе об-

разцов. Для мембран МА-40, сорбирующих I, напротив наблюдается уменьшение трансляционной подвижности (значения D_s уменьшаются от $(7.2 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ до $(5.8 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ м²/с) молекул воды, что хорошо коррелирует с показанным ранее увеличением количества сильносвязанных молекул воды в поверхностном слое анионообменных мембран после сорбции ПСС.

Полученные разными методами данные свидетельствуют об изменении состояния воды в ионообменных мембранах в результате сорбции полиэлектролитов. При этом определяющее влияние оказывает природа функциональных групп и противоions полиions. Это позволяет предположить, что структурирующее влияние сульфонатных групп I и ионов натрия должно проявляться в увеличении гидрофильности мембран МА-40 и способствовать переносу сильно гидратированных ионов в мембране. В случае же сорбции II мембранами МК-40 наблюдается ослабление межмолекулярных взаимодействий в структуре воды. Этот факт должен стать причиной облегченного переноса менее гидратированных противоions в мембране с нанесенным слоем II.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takata K., Ihara H., Sata T. // *Ang. Makromol. Chem.* 1996. В. 236. № 4. С. 67.
2. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. // *Электрохимия*. 1996. Т. 32. № 2. С. 258.
3. Sata T. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 206. P. 31.

4. Sata T. // Ibid. 2000. V. 167. № 1. P. 1.
5. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 288 с.
6. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 207 с.
7. Цундель Т. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
8. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
9. Соколова С.А. Самодиффузия воды и алифатических спиртов в катионообменных мембранах по данным ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля: Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1995. 158 с.
10. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.
11. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф., Кравченко Т.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1854.
12. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 156 с.
13. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Nesterov I.A. et al. // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. P. 1.
14. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 994.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:536.77

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДсорбЦИИ БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ГРАНИЦЕ ВОЗДУХ/РАСТВОР ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2004 г. Б. Н. Афанасьев, Е. А. Александрова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 12.03.2003 г.

Изучена адсорбция 1-бутанола на границе воздух/раствор в интервале температур 283–308 К. Показано, что стандартная энергия адсорбции Гиббса, соответствующая симметричному выбору стандартного состояния, возрастает с ростом температуры, а изменение энтропии и энтальпии имеют отрицательные значения. Вычислены коэффициенты активности бутанола в поверхностном слое, возникающем на границе воздух/раствор при адсорбции поверхностно-активного вещества. Определено число молей воды, которые вытесняются с границы раздела воздух/раствор при адсорбции одного моля спирта (~2.5). Показана связь найденных термодинамических параметров со структурой поверхностного слоя.

При адсорбции одной молекулы поверхностно-активного вещества (ПАВ) из поверхностного слоя на границе воздух/раствор вытесняется определенное число молекул воды v_{H_2O} в глубину раствора. В работе [1] был предложен метод, позволяющий рассчитать значения v_{H_2O} для различных ПАВ. В основе этого метода лежит термодинамическое уравнение Бокриса [2]. При расчете v_{H_2O} необходимо учитывать коэффициенты активности органического вещества в объеме раствора [3]. В [4] показано, что стандартные энергии Гиббса ΔG_{ads}° , соответствующие симметричному выбору стандартного состояния в объеме раствора, характеризуют строение поверхностного слоя, возникающего на границе воздух/раствор при адсорбции ПАВ. Данная работа продолжает исследования, начатые в [4], и ставит своей целью проследить, как меняются термодинамические параметры, характеризующие адсорбцию 1- и 2-бутанола на границе воздух/раствор с ростом температуры, и установить связь этих параметров со структурой поверхностного слоя.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Физический смысл стандартной энергии Гиббса, характеризующей адсорбцию ПАВ, зависит от выбора стандартного состояния [5, 6]. Если выбирается симметричное стандартное состояние, то коэффициенты активности органического вещества в объеме раствора γ_{org} и в поверхностном слое γ_{org}^s стремятся к единице, если молярная доля органического вещества $x_{org} \rightarrow 1$ и степень заполнения

поверхности адсорбированными молекулами $\theta \rightarrow 1$. Если ПАВ адсорбируется на границе воздух/раствор, то стандартную энергию адсорбции Гиббса $(\Delta G_{ads}^{\circ})^s$, соответствующую симметричному выбору стандартного состояния, можно рассчитать по уравнению [4, 7]

$$(\Delta G_{ads}^{\circ})^s = A_{org}(\sigma_{org} - \sigma_{H_2O}). \quad (1)$$

Здесь σ_{org} и σ_{H_2O} – поверхностное натяжение органического вещества и воды, A_{org} – площадь, которую занимает один моль органического вещества:

$$A_{org} = v_{H_2O} A_{H_2O}, \quad (2)$$

A_{H_2O} – площадь, которую занимает в поверхностном слое один моль воды, v_{H_2O} – число молей воды, которые вытесняются из поверхностного слоя при адсорбции одного моля ПАВ. Параметры σ_{org} , σ_{H_2O} , P_{org} и P_{H_2O} известны [8, 9]. Для того чтобы по (1) рассчитать $(\Delta G_{ads}^{\circ})^s$, необходимо знать максимальное число молей ПАВ

$$\Gamma_{max} = 1/A_{org}, \quad (3)$$

которое может адсорбироваться на единице поверхности; величину Γ_{max} можно определить, используя известное термодинамическое уравнение [10]

$$\sigma = \text{const} - RT\Gamma_{max} \ln c_{org}, \quad (4)$$

которое справедливо только в области высоких концентраций ПАВ c_{org} .

Энергия адсорбции Гиббса связана с физико-химическими параметрами уравнением [2, 4]

$$(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s = \Delta\mu - RT \ln(P_{\text{org}}/P^{\circ}) + v_{\text{H}_2\text{O}} RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^{\circ}), \quad (5)$$

где

$$\Delta\mu = \Delta G_{\text{ads(org)}}^{\circ, \text{gas}} + v_{\text{H}_2\text{O}} \Delta G_{\text{ads(H}_2\text{O)}}^{\circ, \text{gas}}. \quad (6)$$

Уравнения (1) и (5) отвечают одинаковому выбору стандартного состояния, так как в уравнении (5) P_{org} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – давления насыщенного пара соответственно над чистым органическим веществом и водой.

Если рассматривается адсорбция ПАВ на границе воздух/раствор, то $\Delta G_{\text{ads(org)}}^{\circ, \text{gas}}$ и $\Delta G_{\text{ads(H}_2\text{O)}}^{\circ, \text{gas}}$ – стандартные энергии адсорбции Гиббса, характеризующие адсорбцию ПАВ и воды из газовой фазы при $P^{\circ} = 1$ на границе воздух/раствор. Уравнения (1) и (5) позволяют рассчитать параметр $v_{\text{H}_2\text{O}}$, если принять [1], что

$$\Delta\mu = 0. \quad (7)$$

Представляет интерес оценить значение параметра $\Delta\mu$ для 1-бутилового спирта. Для этого рассмотрим термодинамический цикл, состоящий из трех стадий. Вначале переносим один моль ПАВ с поверхности в объем фазы (1 стадия). При этом изменение энергии Гиббса равно $-\sigma_{\text{org}} A_{\text{org}}$. Вторая стадия заключается в переносе одного моля ПАВ из объема в газовую фазу. Из термодинамики следует [11], что при этом будет происходить изменение энергии Гиббса, равное $-RT \ln(P_{\text{org}}/P^{\circ})$. Третья стадия заключается в переносе одного моля органического вещества из пара на свободную поверхность. При этом изменение энергии Гиббса равно $\Delta G_{\text{ads(org)}}^{\circ, \text{gas}}$. При обратимом круговом процессе суммарное изменение энергии Гиббса равно нулю. Аналогичный цикл можно получить, рассматривая перенос одного моля воды. В итоге получим, что

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ads(org)}}^{\circ, \text{gas}} &= \sigma_{\text{org}} A_{\text{org}} + RT \ln(P_{\text{org}}/P^{\circ}), \\ \Delta G_{\text{ads(H}_2\text{O)}}^{\circ, \text{gas}} &= \sigma_{\text{H}_2\text{O}} A_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^{\circ}). \end{aligned} \quad (8)$$

При $T = 298$ К и $A_{\text{org}} = 32 \times 10^{-19}$ м²/молекула для 1-бутанола $\Delta G_{\text{ads(org)}}^{\circ, \text{gas}} = -7.3$ кДж/моль. Для того чтобы рассчитать параметр $\Delta G_{\text{ads(H}_2\text{O)}}^{\circ, \text{gas}}$, необходимо задать значение $A_{\text{H}_2\text{O}}$. В работах [12, 13] используется значение $A_{\text{H}_2\text{O}} = 12 \times 10^{-19}$ м²/молекула.

В этом случае $\Delta G_{\text{ads(H}_2\text{O)}}^{\circ, \text{gas}} = -3.4$ кДж/моль. Расчет по

уравнению (2) дает $v_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$, расчет по уравнению (6) – $\Delta\mu = 1.6$ кДж. Если принять, что $\Gamma_{\text{max, H}_2\text{O}} = 12 \times 10^{-5}$ моль/м² [14, 15], то расчеты показывают, что $\Delta\mu = -1.5$ кДж. Отметим, что при расчетах $v_{\text{H}_2\text{O}}$ по уравнению (5) ошибка в определении $(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})_{\text{air}}^s$ в 0.9 кДж приводит к изменению $v_{\text{H}_2\text{O}}$ на ≈ 0.1 .

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что для 1-бутанола уравнение (7) является достаточно хорошим приближением, если значение $A_{\text{H}_2\text{O}}$ лежит в интервале $(12-14) \times 10^{-19}$ м²/молекула. Если принять, что $A_{\text{H}_2\text{O}} = (13 \pm 0.1) \times 10^{-19}$ м²/молекула, то используя уравнения (2), (6) и (8), трудно рассчитать $\Delta\mu$ для любого ПАВ. Следовательно, уравнение (5) можно использовать для расчета параметра $v_{\text{H}_2\text{O}}$.

Если концентрация ПАВ $x_{\text{org}} \rightarrow 0$, то изотерма Бокриса–Свинкельса [2, 5, 6] переходит в изотерму Генри

$$\theta \gamma_{\text{org}}^s = v_{\text{H}_2\text{O}} B a_{\text{org}} = v_{\text{H}_2\text{O}} B \gamma_{\text{org}}^{\infty} x_{\text{org}}, \quad (9)$$

которая соответствует симметричному выбору стандартного состояния в объеме раствора и в поверхностном слое. Здесь $v_{\text{H}_2\text{O}} B = \text{const}$, $\gamma_{\text{org}}^{\infty}$ и $\gamma_{\text{org}}^{\infty}$ – коэффициенты активности ПАВ в предельно разбавленном поверхностном слое, возникающем на границе раздела двух фаз при адсорбции ПАВ и бесконечно разбавленном растворе; $B = \exp[-(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s/RT]$ – безразмерный параметр. Используя изотерму (9), уравнение электрокапиллярности Гиббса и симметричный выбор стандартного состояния, трудно получить, как показано в [16], термодинамическое уравнение:

$$(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s/RT = \Delta G_A^{\circ}/RT - \ln \gamma_{\text{org}}^s + \ln \gamma_{\text{org}}^{\infty}, \quad (10)$$

где

$$\Delta G_A^{\circ} = -RT \ln \left[\left(\frac{d\sigma}{dx_{\text{org}}} \right)_{x \rightarrow 0} \frac{1}{v_{\text{H}_2\text{O}} RT \Gamma_{\text{max}}} \right]. \quad (11)$$

Здесь ΔG_A° – стандартная энергия адсорбции Гиббса, соответствующая несимметричному выбору стандартного состояния в поверхностном слое и в объеме раствора [16]; $\Delta\sigma = \sigma^{\circ} - \sigma$ изменение поверхностного натяжения при адсорбции ПАВ, σ° и σ – поверхностное натяжение раствора и чистой воды при $T = \text{const}$. Величина $(d\sigma/dx_{\text{org}})_{x \rightarrow 0}$ находится как тангенс угла наклона касательной, проведенной к $\Delta\sigma(x_{\text{org}})$ -кривой при $x_{\text{org}} \rightarrow 0$. Коэффициенты активности ПАВ в бесконечно разбавленном растворе для многих ПАВ известны [17]. Для того, чтобы определить коэффициенты ак-

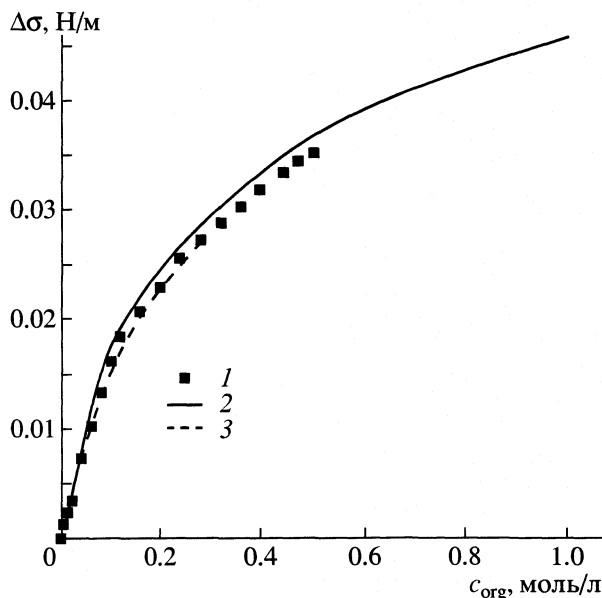


Рис. 1. Зависимости $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ от концентрации 1-бутанола в воде при 25°C (σ_0 – поверхностное натяжение воды), 1 – экспериментальные данные, 2 – результаты [21, 22], 3 – [19, 20].

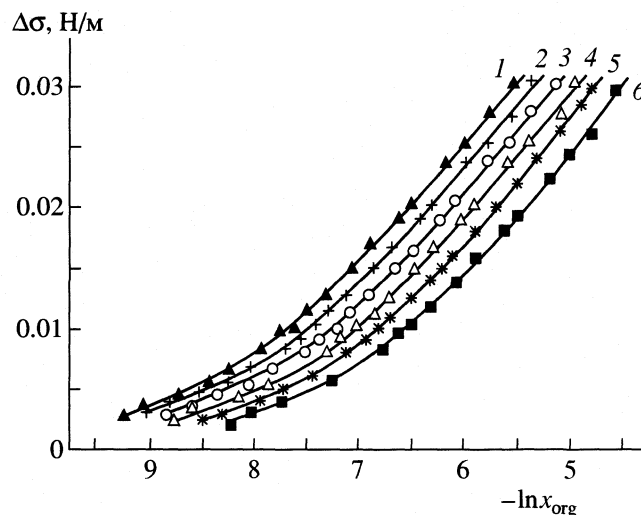


Рис. 2. Экспериментальные зависимости $\Delta\sigma$ от логарифма мольной доли 1-бутанола в воде при 10 (1), 15 (2), 20 (3), 25 (4), 30 (5) и 35°C (6). Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 смещены относительно оси x на 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 и 0.2 соответственно.

тивности спиртов γ_{org}^s в предельно разбавленном поверхностном слое на границе воздух/раствор в интервале температур 283–313 К, необходимо рассчитать энергии адсорбции Гиббса $(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s$ по уравнению (1), значения $v_{\text{H}_2\text{O}}$ – по уравнению (5) и значения ΔG_A° – по формуле (11).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутиловый спирт марки “х.ч.” перегоняли под вакуумом. Для приготовления растворов использовали бидистиллят. Поверхностное натяжение σ измеряли методом отрыва кольца [18]. Воспроизводимость результатов измерения σ составляла $\pm 0.2 \times 10^{-3}$ Н/м. Измерения проводили в области температур 283–308 К через 1–3 К. В области температур от 283 до 300 К измерения σ проводили при температуре окружающей среды, при >300 К – в термостатированной ячейке. Температуру раствора поддерживали с точностью ± 0.5 К. Расхождение между температурой раствора и воздуха при $T > 298$ К не превышало 5 К. На рис. 1 приведены имеющиеся в литературе [19–22] и полученные нами зависимости σ от c_{org} для 1-бутанола при 298 К. Видно, что в области низких концентраций спирта наши данные хорошо согласуются со справочными. Небольшое расхождение наших данных и данных [22] при $c_{\text{org}} > 0.2$ моль/л может быть связано с недостаточной очисткой реактивов в [22] или с различной методикой измерения σ . На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости $\Delta\sigma$

от логарифма мольной доли 1-бутанола, полученные при различных температурах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения Γ_{max} для 1-бутанола, рассчитанные по уравнению (4), в интервале 283–300 К практически не зависят от температуры и среднеарифметическое значение $\Gamma_{\text{max}} = (5.2 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ моль/м² совпадает с $\Gamma_{\text{max}} = (5.25 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ и $(5.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ моль/м², найденными при изучении адсорбции 1-бутанола на висмуте [23] и ртути [15]. При изучении адсорбции 1-бутанола на границе воздух/раствор в 0.1 н. растворе сульфата натрия найдено [24] значение $\Gamma_{\text{max}} = (4.9 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ моль/м².

Представляет интерес сопоставить адсорбционные параметры 1- и 2-бутанола. Для 2-бутанола в [12] найдено, что $\Gamma_{\text{max}} = 4.9 \times 10^{-6}$ моль/м² и практически не зависит от температуры. Расхождение в значениях Γ_{max} для 1- и 2-бутанола может быть вызвано тем, что в работе [12] изучение адсорбции 2-бутанола проводилось в области концентраций существенно меньших, чем при насыщении. Вследствие этого можно предположить, что в [12] получено заниженное значение Γ_{max} .

Стандартные энергии адсорбции Гиббса $(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s$ для 1- и 2-бутанола были рассчитаны по уравнениям (1) и (3) и представлены в табл. 1. Значения σ_{org} и $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ при разных температурах были взяты из [8, 9]. Как видно из табл. 1, с ростом температуры энергия Гиббса $(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s$ увеличивается. Эн-

Таблица 1. Параметры адсорбции 1- и 2-бутанола на границе воздух/раствор при различных температурах

T, K	$-(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s$, кДж/моль	$\gamma_{\text{org}}^{\infty}$	γ_{org}^s	$-(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s$, кДж/моль	$\gamma_{\text{org}}^{\infty}$	γ_{org}^s
	1-бутанол			2-бутанол		
283	9.4	33	3.6	10.3	22	3.6
293	9.3	37	4.2	10.2	25	4.0
298	9.2	41	4.6	10.1	28	4.5
303	9.1	42	4.7	10.0	29	4.7
308	9.0	43	4.9	9.9	31	4.9
313	8.9	44	5.0	–	–	–

Таблица 2. Энтропия $(\Delta S_{\text{ads}}^{\circ})^s$ и энтальпия $(\Delta H_{\text{ads}}^{\circ})^s$, соответствующие симметричному выбору стандартного состояния, параметры $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ и стандартная энергия Гиббса адсорбции $\Delta G_{\text{A}}^{\circ}$, соответствующая несимметричному выбору стандартного состояния, для бутанолов в интервале 283–313 К

ПАВ	$-(\Delta S_{\text{ads}}^{\circ})^s \pm 0.001$ Дж/(моль К)	$-(\Delta H_{\text{ads}}^{\circ})^s \pm 0.4$ кДж/моль	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$-\Delta G_{\text{A}}^{\circ} \pm 0.3$ кДж/моль
1-Бутанол	0.017	14.3	2.4	14.6
2-Бутанол	0.016	14.7	2.6	14.3

тальпия $(\Delta H_{\text{ads}}^{\circ})^s$ и энтропия $(\Delta S_{\text{ads}}^{\circ})^s$, соответствующие симметричному выбору стандартного состояния в объеме раствора и в поверхностном слое, вычислялись по известному уравнению [11]

$$(\Delta H_{\text{ads}}^{\circ})^s = (\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s + T(\Delta S_{\text{ads}}^{\circ})^s. \quad (12)$$

Зависимость $(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s$ от T описывается уравнением прямой с коэффициентами корреляции, равными 0.979 и 0.978 для 1- и 2-бутанола соответственно. Следовательно, $(\Delta S_{\text{ads}}^{\circ})^s \approx \text{const}$ и $(\Delta H_{\text{ads}}^{\circ})^s \approx \text{const}$ в интервале температур 283–313 К. Значения этих параметров представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, значения $(\Delta S_{\text{ads}}^{\circ})^s$ и $(\Delta H_{\text{ads}}^{\circ})^s$ для 1- и 2-бутанола близки.

По уравнениям (5) и (7) при 298 К было вычислено значение $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$, которое для 1-бутанола оказалось равным 2.4. Значение $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ для 2-бутанола при 298 К было вычислено по уравнению (5) при $\Delta\mu = 2.8$ кДж. Параметр $\Delta\mu$ был вычислен по уравнениям (6), (8) при $A_{\text{H}_2\text{O}} = 13 \times 10^{-19}$ м²/молекула и $\Gamma_{\text{max}} = 4.9 \times 10^{-6}$ моль/м². Для 2-бутанола $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6$.

Для того чтобы вычислить производную $(d\sigma/dx_{\text{org}})_{x \rightarrow 0}$ и соответственно энергию адсорбции Гиббса $\Delta G_{\text{A}}^{\circ}$ по уравнению (11) эксперимен-

тальные зависимости σ от c_{org} описывались полиномами четвертой или пятой степени. Можно предположить, что в первом приближении параметр $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ в исследуемом интервале температур не зависит от температур.

Расчеты, проведенные для 1- и 2-бутанола, показали, что стандартная энергия адсорбции Гиббса $\Delta G_{\text{A}}^{\circ}$, соответствующая несимметричному выбору стандартного состояния в объеме раствора и поверхностном слое, практически не зависит от температуры, и, следовательно, $\Delta S_{\text{A}}^{\circ} \approx 0$. Из уравнения (10) следует, что $\Delta G_{\text{A}}^{\circ} \approx \text{const}$ только в том случае, если происходит компенсация различных факторов, так как величины $(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})^s$, $\gamma_{\text{org}}^{\infty}$ и γ_{org}^s зависят от температуры (табл. 1). Из табл. 2 видно, что значения $\Delta G_{\text{A}}^{\circ}$ для 1- и 2-бутанола близки.

Для того чтобы по уравнению (10) вычислить коэффициенты активности ПАВ в поверхностном слое, необходимо знать коэффициенты активности $\gamma_{\text{org}}^{\infty}$ в бесконечно разбавленном растворе. Значения коэффициентов активности для 1- и 2-бутанола при различных температурах вычисляли по уравнению Пьеротти с учетом экспериментальных данных [17]. Полученные значения $\gamma_{\text{org}}^{\infty}$ представлены в табл. 1.

Зависимость $\ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ от температуры для 1-бутанола описывается полиномом

$$\ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty} = -20.31 + 0.1512T - 2.37 \times 10^{-4}T^2 \quad (13)$$

с коэффициентом корреляции равным 0.98. Зависимость $\ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ от температуры для 2-бутанола описывается полиномом

$$\ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty} = -8.524 + 0.067T - 9.16 \times 10^{-5}T^2 \quad (14)$$

с коэффициентом корреляции равным 0.994. С ростом температуры зависимость $\ln \gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ от температуры становится более слабой.

Используя параметры, приведенные в табл. 1 и 2, по уравнению (10) нетрудно вычислить коэффициенты активности $\gamma_{\text{орг}}^s$ в предельно разбавленном поверхностном слое, возникающем на границе воздух/раствор при адсорбции ПАВ. Величины $\gamma_{\text{орг}}^s$ представлены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что, во-первых, в пределах экспериментальных ошибок коэффициенты $\gamma_{\text{орг}}^s$ для 1- и 2-бутанола совпадают; во-вторых, с ростом температуры коэффициенты $\gamma_{\text{орг}}^{\infty}$ и $\gamma_{\text{орг}}^s$ возрастают и, в-третьих, коэффициенты $\gamma_{\text{орг}}^s \ll \gamma_{\text{орг}}^{\infty}$, т.е. поверхностный слой по своим свойствам значительно ближе к идеальному раствору, чем раствор бутанол–вода. Зависимость $\ln \gamma_{\text{орг}}^s$ от температуры для 1- и 2-бутанола описывается полиномом второй степени с коэффициентами корреляции равными 0.993 (1-бутанол) и 0.975 (2-бутанол). В области $T > 303$ К зависимость $\gamma_{\text{орг}}^s$ от температуры становится слабой.

Зависимость $\gamma_{\text{орг}}^s$ от T для бутанола близка к найденной для системы вода–этанол [17].

В работе [5] предложен метод вычисления зависимости активности $a_{\text{орг}}^s$ от мольной доли $x_{\text{орг}}^s$ органического вещества в поверхностном слое, основанный на расчете избыточной энергии Гиббса смешения. В [12] рассчитана зависимость $\ln a_{\text{орг}}^s$ от $x_{\text{орг}}^s$ для 2-бутанола только при 298 К. Однако из этой зависимости нельзя определить $\gamma_{\text{орг}}^s$ при $x_{\text{орг}}^s \rightarrow 0$.

Известно [25], что растворение углеводов в воде сопровождается увеличением энергии Гиббса, а энтальпия и энтропия раствора уменьшаются ($\Delta S_s < 0$ и $\Delta H_s < 0$). Такой эффект объясняется тем, что вблизи растворенных молекул углеводов молекулы воды упакованы плотнее, чем в чистой воде. Отрицательные значения энтальпии и энтропии можно интерпретировать как

Таблица 3. Значения параметра $v_{\text{H}_2\text{O}}$ для ряда ПАВ при 298 К

ПАВ	Расчет по (5)	[1]
1-Бутанол	2.4	2.2
1-Пентанол	2.7	2.5
Циклогексанол	2.7	2.9
Фенол	3.0	2.9
Анилин	2.8	2.5
Бензол	1.6	~0.0

результат увеличения числа водородных связей $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ в сольватной оболочке, окружающей находящуюся в воде неполярную молекулу.

Полученные нами результаты показывают, что при адсорбции 1- и 2-бутанола стандартная энергия адсорбции Гиббса, соответствующая симметричному выбору стандартного состояния с ростом температуры увеличивается, а $(\Delta S_{\text{ads}}^{\circ})^s < 0$ и $(\Delta H_{\text{ads}}^{\circ})^s < 0$, т.е. в поверхностном слое на границе воздух/раствор происходят те же процессы, что и в объеме раствора. Рассчитанные по уравнению (5) значения $v_{\text{H}_2\text{O}}$ соответствуют бесконечно разбавленному раствору, в то время как в работах [6, 12] рассчитаны значения $v_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ в поверхностном слое, содержащем высокую концентрацию бутанола. Это показывает, что структура воды в поверхностном слое зависит от концентрации ПАВ.

В заключение сопоставим рассчитанные по уравнениям (1) и (5) значения $v_{\text{H}_2\text{O}}$ с рассчитанными по приближенному уравнению Бокриса [см. 4] в работе [1]. Как видно из табл. 3, для полярных молекул значения $v_{\text{H}_2\text{O}}$, вычисленные в [1] и по уравнению (5), хорошо согласуются друг с другом. Исключение составляет молекула бензола. Значение $v_{\text{H}_2\text{O}}$, рассчитанное по (5) соответствует площади $A_{\text{орг}} \cong 2.1 \times 10^{-19}$ м²/молекула, что отвечает вертикальной ориентации молекул бензола. Такая ориентация понятна с физической точки зрения, так как растворитель пытается вытолкнуть на границу раздела двух фаз максимальное количество неполярных молекул бензола.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования России по фундаментальным исследованиям в области естественных наук (Е 02-5.0-260).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 771
2. Bockris J.O.M., Swinkels D.A. // J. Electrochem. Soc. 1964. V.111. P. 737.
3. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Яковлева О.Р. М., 2001. 44 с. – Деп. в ВИНТИ 12.07.01, № 1648-В.
4. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П., Яковлева О.Р. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 727.
5. Mohilner D., Nakadomari H., Mohilner P. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 244.
6. Nikitas P., Sotiropoulos // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 309. P. 1.
7. Randles J.E.B., Behr B., Borkowska L. // Ibid. 1975. V. 65. P. 775.
8. Справочник химика. Т. 1–2. М.; Л.: Госхимиздат, 1963.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Chief D.R. Lide. L.; N.Y.; Wash.: Boca Ration, 1999. P. 145.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. 333 с.
11. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. шк., 1982.
12. Nikitas P., Pappa-Louisi A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 361.
13. Lawrence J., Parsons P. // Ibid. 1969. 73. P. 3577.
14. Koppitz F.D., Schultze T.W., Rolle D. // J. Electroanal. Chem. 1984. V. 170. P. 5.
15. Hadmi M., Vanel P., Schuhmann D., Bennes R. // Ibid. 1982. V. 136. P. 229.
16. Афанасьев Б.Н., Акулова Ю.П. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 1357.
17. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1982. 239 с.
18. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ: Учебное пособие. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. 224 с.
19. Поверхностно-активные вещества. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
20. Posner A.M., Anderson J.R., Alexander A.E. // J. Coll. Sci. 1952. V. 7. P. 523.
21. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона. СПб.: Изд. ТОО НТР “Гиперокс”, 1993.
22. Murphy N.F., Lastovica J.E., Fallis J.G. // Ind. Eng. Chem. 1957. V. 49. № 6. P. 1035.
23. Пальм У.В., Дамаскин Б.Б. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. 1977. Т. 12. С. 99.
24. Герович В.М., Дамаскин Б.Б. // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 707.
25. Райхард К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА РАЗДЕЛЕНИЯ ЭКВИМОЛЯРНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ

© 2004 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

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

Поступила в редакцию 09.09.2003 г.

Обобщены результаты термодинамического анализа акта разделения эквимольной бинарной смеси. Дана термодинамическая интерпретация понятий “работа разделения” и “ценность смеси”.

В общей теории разделения [1, 2] каскады, обладающие оптимальными свойствами, называют идеальными, а оптимальный процесс многократного умножения элементарного эффекта разделения характеризуют приращением ценности смеси, которое связывают с изменением энтропии (или приращением термодинамического потенциала разделения) и называют работой разделения каскада.

В теорию идеального каскада вводят понятия единичной ступени (ячейки, элемента) разделения и конечного коэффициента разделения α , характеризующего элементарный акт разделения [1]. Эти понятия априори [3] накладывают ограничение на полноту разделения бинарной смеси в каскаде конечных размеров и при конечных затратах энергии [1, 2]. В качестве меры удельной работы ступени (т.е. работы, отнесенной к определенному количеству смеси, разделяемой ступенью идеального каскада), используют [1] функцию

$$W_{\text{Т.уд}} = \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}. \quad (1)$$

Величину $W_{\text{Т.уд}}$ связывают [1] с суммарным межступенчатым потоком $\sum \Pi$ и разделительной мощностью ΔN идеального каскада непрерывного действия соотношением

$$\Delta N / \sum \Pi = W_{\text{Т.уд}}.$$

Представления о работе разделения и термодинамически идеальном каскаде обсуждались в [2, 4–8]. В настоящей работе предпринята попытка термодинамической интерпретации элементарного акта разделения эквимольной бинарной смеси.

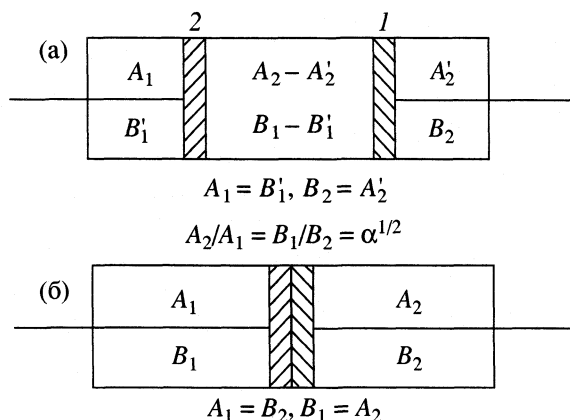
Процесс разделения смеси сравнивают в [9] с работой подъемного механизма. Такое сравнение представляется полезным при интерпретации понятий “работа разделения” и “ценность смеси”. Представим себе электрический аккумулятор в

двух состояниях [10]: I – аккумулятор заряжен, внутренняя энергия U_1 ; II – аккумулятор частично разряжен, внутренняя энергия U_2 . Тогда $U_1 > U_2$ и $U_2 - U_1 = \Delta U < 0$. Можно представить себе следующий способ разрядки [10]: подключение к аккумулятору электромотора, который с помощью блочной системы будет совершать работу по подъему груза. Если вся система будет работать бесконечно медленно [11], то количество теплоты, выделяемое за счет трения, пренебрежимо мало [10] и, в соответствии с первым законом термодинамики,

$$-\Delta U = W_{\text{max}},$$

т.е. в пределе на таком пути положительное количество работы, совершаемое мотором против сил тяжести, окажется наибольшим [10]. Отметим, что подъем груза сопровождается приращением потенциальной энергии груза и его ценности [9]. Когда груз опускается, то же положительное количество работы совершается силой тяжести над мотором, а сам мотор совершает отрицательное количество работы.

Рассмотрим также процесс разделения, связанный с уменьшением энтропии [4], – частичное разделение двух газов А и В, которые будем считать идеальными и не взаимодействующими химически. Представим себе способ равновесного разделения газовой смеси в условиях постоянства температуры T и давления P [4]. На рисунке а изображен цилиндр с двумя поршнями 1 и 2, содержащий два первоначально смешанных газа А и В (в количествах A_0 и B_0 молей при общем давлении P). Считаем поршни полупроницаемыми: поршень 1 проницаем для газа А, но не проницаем для газа В; поршень 2 – наоборот. Используя энергию внешнего источника (например, электрического аккумулятора) поршни можно перевести в положение б. В этом положении газы окажутся частично разделенными, а выделенные фракции будут занимать одинаковые объемы и иметь давление, равное давлению исходной смеси в каждом



Модель ступени равновесного разделения смеси идеальных газов А и В ($A_1 + A_2 = A_0 = B_0 = B_1 + B_2$) с полупроницаемыми поршнями 1 и 2.

отсеке цилиндра (рисунок а). Элементарный акт разделения можно охарактеризовать параметрами [4]

$$\alpha = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2}, \quad \beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$

$$B_2/B_1 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/[\beta(\alpha - 1)],$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/[\beta(\alpha - 1)],$$

где $\beta = \alpha^{1/2}$ (основное условие построения идеального каскада [1.4])

Если вся рассматриваемая система будет работать предельно медленно (процесс равновесного разделения смеси [4]), то количество теплоты, выделяемое за счет трения, пренебрежимо мало, и, по аналогии с подъемом груза, имеем

$$-\Delta U_\alpha = \Delta G_{\text{разд}, \alpha},$$

где $\Delta G_{\text{разд}, \alpha}$ — приращение энергии Гиббса или ценности смеси, которое отождествляют в [9] с работой разделения $W_{\text{разд}, \alpha}$. В предложенном выражении для работы разделения [4] — это положительная работа, совершаемая при равновесном смешении фракций. При равновесном изотермическом смешении [10, 12] система производит наибольшую работу и поглощает из термостата наибольшее количество теплоты Q_T . Применяя для равновесного процесса [10] равенство

$$\Delta S_{\text{см}} = Q_T/T,$$

получим окончательно

$$-\Delta U_\alpha = \Delta G_{\text{разд}, \alpha} = W_{\text{разд}, \alpha} = T\Delta S_{\text{см}, \alpha},$$

где разность энтропий смешения исходной смеси и полученных фракций следует, в соответствии с данными [4–8], из уравнений

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}, \alpha} = -\Delta S_{\text{разд}, \alpha} = & -R \left[A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0} + \right. \\ & + B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0} - A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} - B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} - \\ & - A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} - B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} \left. \right] = (A_0 + B_0) \times \\ & \times R \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right], \end{aligned}$$

которые справедливы для любых значений α ($1 \leq \alpha \leq \infty$). При $\alpha \rightarrow \infty$ и $A_0 = B_0 = 1$ имеем $\Delta S_{\text{см}, \alpha} \rightarrow \Delta S_{\text{см}} = 2R \ln 2$, т.е. приходим к результату, который получают в широко известной модели с полупроницаемыми поршнями [10, 12]. Процесс разделения в этой модели завершается получением абсолютно чистых газов А и В. По данным [4–8] для значений α , близких к единице, имеем

$$\Delta S_{\text{см}, \alpha} = R \frac{A_0 + B_0 \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}$$

и

$$\frac{W_{\text{разд}, \alpha}}{A_0 + B_0} = W_{\text{Т.уд}} = \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}. \quad (2)$$

Уравнение (2) отличается от (1) множителем $RT/4$ [4].

В заключение отметим, что работа L' , необходимая для осуществления полного обратимого изобарно-изотермического разделения бинарного идеального раствора, определена в [13] и следует из уравнения

$$-L' = \Delta G_{\text{разд}} = T\Delta S_{\text{см}},$$

т.е. минимальная работа, которую необходимо затратить для получения отдельных чистых компонентов при заданных P и T , равна приращению энергии Гиббса в результате этого разделения и должна равняться убыли работоспособности в прямом необратимом процессе смешения [13]. В ряде случаев энергия подводится не в виде работы, а в виде теплоты [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колонках. М.: Атомиздат, 1960. С. 176, 231.
2. Изотопы: свойства, получение, применение. / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Изд. АТ, 2000. С. 72, 167.
3. Голуб А.Е., Ефремов А.А., Аронов А.Р. // Теор. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. С. 297.

4. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 7. С. 1729
5. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.
6. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1708.
7. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1289.
8. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 10. С. 1818.
9. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114
10. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. школа. 1974. С. 31, 60 и 62.
11. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983. 491 с.
12. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. С. 277.
13. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 222.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ *орто*-БЕНЗОХИНОНОВ НА ИХ УДЕРЖИВАНИЕ В ВЭЖХ

© 2004 г. Т. И. Куликова, Н. П. Макаренко, Н. О. Дружков

Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

E-mail: makarenko@imoc.sinn.ru

Поступила в редакцию 06.05.2003 г.

Рассмотрено влияние структуры молекул замещенных *орто*-бензохинонов на их удерживание в нормально-фазовом и обращенно-фазовом вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлены основные закономерности удерживания 26 исследуемых соединений.

Химия хинонов широко развита [1–3]: такие соединения как замещенные *орто*-бензохиноны находят применение в качестве лигандов в координационной химии, ингибиторов радикальных процессов, компонентов фотоиницирующих систем полимеризации [4, 5]. Метод нормально-фазовой ВЭЖХ применялся нами ранее при изучении продуктов синтеза акилзамещенных *орто*-бензохинонов [6]. Обнаружено, что на разделение полученных соединений влияет как положение алкильного заместителя в бензохиноновом кольце, так и степень стерического экранирования карбонильных групп этими заместителями.

Целью настоящей работы является изучение закономерностей удерживания замещенных *орто*-бензохинонов в нормально-фазовом (НФ) и обращенно-фазовом (ОФ) вариантах ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на микроколоночном жидкостном хроматографе “Миличром 1А”, детектор – УФ-спектрофотометр с переменной длиной волны ($\lambda = 254, 230$ нм), разделительные колонки из нержавеющей стали 64×2 мм и на жидкостном хроматографе “Кнауер” (УФ-спектрофотометр, $\lambda = 254$ нм), стеклянные разделительные колонки 150×3.3 мм.

В качестве сорбента для НФ ВЭЖХ использовали Separon SGX (фирма “Lachema”, Чехия), размер зерен 5 мкм, удельная поверхность $450 \text{ м}^2/\text{г}$. Подвижная фаза: гексан – тетрагидрофуран (ТГФ); ТГФ очищали по методу [7], хранили в вакууме над бензофенонкетилем натрия и конденсировали непосредственно перед использованием. Для определения мертвого объема использовали четыреххлористый углерод.

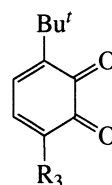
В качестве сорбента для ОФ ВЭЖХ использовали Separon SGX C18 (“Lachema”), средний размер зерен 5 мкм, удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Подвижная фаза: метанол–вода. Для определе-

ния мертвого объема использовали бензойную кислоту.

Исследуемые соединения были синтезированы в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН.

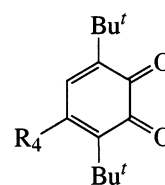
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены значения величин удерживания (t'_R) четырех типов *орто*-бензохинонов на гидроксилорированном силикагеле при элюировании



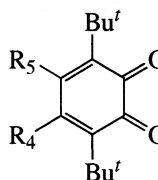
$R_3 = \text{Me, Et, Pr, Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph, Bz}$

(I)



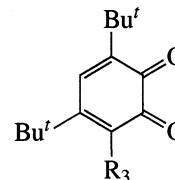
$R_4 = \text{Me, Et, Pr, Pr}^i, \text{Ph, Bz, cyclo-C}_6\text{H}_{11}, \text{F, Cl, CH}_3\text{O, NO}_2, \text{CN}$

(II)



$R_4 = R_5 = \text{F, Cl, CH}_3\text{O}$

(III)



$R_3 = \text{H, Cl, NO}_2$

(IV)

бинарной подвижной фазой гексан – ТГФ, при содержании в ней 1 и 0.5% модификатора – ТГФ и на силикагеле с привитыми октадецильными группами, подвижная фаза вода – 75% метанола. Для количественной оценки влияния изменения структуры сорбатов на удерживание в ВЭЖХ рассчитаны значения относительных (k 3,6-ди-*трет*-бутилбен-

Исправленное время удерживания (t'_R , мин) при различном содержании модификатора в подвижной фазе (об. %) и относительное изменение энергии Гиббса (Дж/моль) сорбции замещенных *орто*-бензохинонов

№	R ₃	R ₄	R ₅	НФ ВЭЖХ				ОФ ВЭЖХ	
				0.5	$\Delta(\Delta G)$	1.0	$\Delta(\Delta G)$	75.0	$\Delta(\Delta G)$
1	Me	H	H	19.53	-3600	9.59	-3540	2.92	2510
2	Et	H	H	12.02	-2420	6.05	-2420	4.29	1580
3	Pr	H	H	8.75	-1650	5.17	-2040	—	—
4	Pr ⁱ	H	H	7.38	-1230	3.55	-1120	5.96	770
5	Bu ^t	H	H	4.45	0	2.24	0	8.19	0
6	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H	H	—	—	3.09	-780	14.85	-1450
7	Ph	H	H	18.67	-3490	8.45	-3130	—	—
8	Bz	H	H	—	—	—	—	7.75	130
9	Bu ^t	Me	H	6.00	-730	—	—	9.99	-480
10	Bu ^t	Et	H	4.75	-160	—	—	14.14	-1330
11	Bu ^t	Pr	H	4.10	200	—	—	21.26	-2320
12	Bu ^t	Pr ⁱ	H	3.68	460	—	—	19.07	-2060
13	Bu ^t	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	H	3.57	530	—	—	55.02	-4640
14	Bu ^t	Ph	H	5.27	-420	—	—	26.23	-2830
15	Bu ^t	Bz	H	7.55	-1290	—	—	25.12	-2730
16	Bu ^t	F	H	3.13	850	—	—	11.14	-750
17	Bu ^t	Cl	H	1.85	2130	0.84	2390	20.16	-2190
18	Bu ^t	OMe	H	—	—	—	—	8.02	50
19	Bu ^t	NO ₂	H	4.10	195	1.77	580	8.62	-120
20	Bu ^t	CN	H	12.10	-2440	—	—	6.47	570
21	Bu ^t	F	F	2.53	1370	—	—	14.27	-1350
22	Bu ^t	Cl	Cl	0.70	4490	—	—	43.08	-4040
23	Bu ^t	OMe	OMe	7.53	-1280	—	—	12.47	-1020
24	H	Bu ^t	H	—	—	8.37	-3200	7.08	350
25	Cl	Bu ^t	H	—	—	3.09	(2340)	9.59	(-740)
26	NO ₂	Bu ^t	H	—	—	9.89	(-440)	4.59	(1050)

Примечание. Модификатор для НФ ВЭЖХ – ТГФ, для ОФ ВЭЖХ – метанол; R₆ = Bu^t; в случае значений в скобках – за k'_{st} принимался 3,5-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2.

зохинону-1,2) изменений энергии сорбции Гиббса ($\Delta(\Delta G)$) (таблица) по формуле

$$\Delta(\Delta G) = -RT \ln(k_i/k_{st}),$$

где k_i и k_{st} – коэффициенты емкости исследуемого вещества и стандарта. В качестве стандарта использовался 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2, $T = 293$ K.

Сорбция *орто*-бензохинонов зависит от природы и положения заместителя относительно функциональных С=О-групп. В условиях НФ ВЭЖХ карбонильные группы вносят основной вклад в удерживание молекулы *орто*-бензохинона. Из приведенных в таблице данных видно, что время удерживания 3-алкил-6-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 на полярном сорбенте уменьшается с увеличени-

ем длины цепи и объема алкильного заместителя R₃ в следующем ряду Me, Et, Pr, Prⁱ, *cyclo*-C₆H₁₁, Bu^t. Значения стерических констант Тафта [8] заместителей (E_s) возрастают в том же порядке 0.00, 0.07, 0.36, 0.47, 0.79, 1.54, соответственно. Таким образом, увеличение степени стерического экранирования функциональной С=О-группы алкильными заместителями в положении 3 приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия сорбат–сорбент.

Введение фенильного заместителя в положение 3 хинонового кольца (молекула 3-фенил-6-*трет*-бутилбензохинона-1,2) приводит к тому, что время удерживания этого соединения имеет значение, стоящее между значениями для соединений с

$R_3 = Et$ и Me . За счет образования водородной связи фенильного кольца с гидроксильными группами поверхности силикагеля возрастает межмолекулярное взаимодействие сорбат – сорбент, что увеличивает время удерживания соединения 7 в сравнении с алкил-замещенными *орто*-бензохинонами. С другой стороны, между π -системами фенильного и хинонового колец отсутствует сопряжение. Это подтверждается данными ЭПР и электронной спектроскопии [9]. Находясь в плоскости, близкой к ортогональной относительно хинонового кольца, фенильный заместитель, очевидно, оказывает некоторое стерическое затруднение для карбонильной группы. В противном случае, соединение 7 с Ph -заместителем имело бы наибольшее время удерживания в ряду соединений I типа с алкильными заместителями.

Возможно и другое объяснение сорбции соединения 7 (которое можно было подтвердить при наличии в исследуемой выборке соединения с $R_3 = H$). Метильный заместитель кроме малого стерического экранирования и незначительного вклада в межмолекулярное взаимодействие сорбат – элюент (в отличие от длинноцепных заместителей [10, 11]), обладает положительным индуктивным эффектом. При его введении в положение 3 *орто*-бензохинона, увеличивается электронная плотность на карбонильной группе, что ведет к увеличению межмолекулярного взаимодействия сорбат – сорбент. Вследствие этого наблюдается большее время удерживания соединения 1, чем соединения 7.

орто-Хиноны типа II и III являются производными 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (Q), поэтому влияние заместителей R_4 и R_5 на хроматографическое удерживание рассматривалось относительно именно этого соединения.

Алкильные заместители R_4 в Q не оказывают влияния на экранирование $C=O$ -групп как заместители R_3 в 3-алкил-6-*трет*-бутилбензохиноне-1,2. Но их влияние на разделение может проявляться вследствие изменения электронной плотности в молекуле *орто*-хинона и изменения межмолекулярного взаимодействия сорбат – сорбент или сорбат – элюент (с увеличением длины алкильной цепи).

Порядок элюирования 4-алкил-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинонов-1,2 (таблица, НФ ВЭЖХ) согласуется с тем, что с уменьшением длины цепи алкильного заместителя уменьшается межмолекулярное взаимодействие сорбат – элюент и, соответственно, увеличивается время удерживания. Однако, связывать различия в удерживании этой серии *орто*-бензохинонов только с этим обстоятельством не позволяет тот факт, что соединение 5 элюируется раньше 4-этил-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (10) и 4-метил-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 (9). Такую последовательность в удерживании можно объяснить тем, что

Me и Et -заместители, являясь электронодонорными, увеличивают электронную плотность на карбонильной группе, за счет чего возрастает взаимодействие молекулы с поверхностью полярного сорбента. В то же время, межмолекулярное дисперсионное взаимодействие Me и Et -заместителей с элюентом меньше, чем у Pr и Pr^i -заместителей.

В соединении 14 между π -системами фенильного и хинонового колец существует слабое взаимодействие. Из сравнения потенциалов восстановления 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 и 4-фенил-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2, которые равны –0.39 и –0.41 В соответственно [9], следует, что фенильный заместитель обладает слабым донорным эффектом. Увеличение времени удерживания 4-фенил-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 в сравнении с соединением 5 происходит, как и в случае 3-фенил-6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2, за счет дополнительного взаимодействия π -электронов фенильного кольца заместителя с силанольными группами поверхности сорбента. Для соединения с $R_4 = Bz$ наблюдается значительное увеличение времени удерживания относительно соединения 14, где $R_4 = Ph$. Поскольку за счет метиленового мостика фенильное кольцо бензильного заместителя более лабильно, то возможна более выгодная его ориентация относительно поверхности полярного сорбента, что приводит к увеличению взаимодействия сорбат – сорбент ($\Delta(\Delta G) = 1290$ Дж/моль).

С введением в молекулу Q электроноакцепторных групп (F , Cl) электронная плотность на карбонильных группах уменьшается, что ведет к ослаблению межмолекулярного взаимодействия молекулы *орто*-бензохинона с полярным сорбентом. Но при этом хлорпроизводные Q элюируются быстрее фторпроизводных. Известно, что атомы галогенов проявляют близкий по значению индуктивный эффект (значение σ_I константы Гаммета [12] в этом случае равно 0.45 и 0.42 для фтора и хлора соответственно), но атом фтора является более сильным электронодонором по мезомерному эффекту ($\sigma_R = -0.39$), чем атом хлора ($\sigma_R = -0.19$). Поэтому по сумме электронных эффектов σ_p (0.06 и 0.23 для атомов фтора и хлора соответственно) понижение электронной плотности на карбонильных группах более значительно в хлорпроизводных Q, чем во фторпроизводных. Приведенные в таблице расчетные величины $\Delta(\Delta G)$ позволяют заключить, что вклад одного атома хлора в уменьшение удерживания Q в 2.5 раза больше, чем одного атома фтора, а двух атомов хлора – в 3.3 раза больше, чем двух атомов фтора. Порядок элюирования галогензамещенных *орто*-бензохинонов в ОФ-условиях на неполярном сорбенте противоположен таковому на полярном сорбенте (таблица).

Противоположный эффект наблюдается для пары *орто*-бензохинонов с электронодонорными группами ($R_4 = R_5 = OMe$). Поведение метоксиль-

ных производных 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 было исследовано нами ранее в условиях НФ ВЭЖХ на сорбенте Silasorb 600 (размер зерен 5 мкм). В качестве подвижной фазы применяли двухкомпонентную смесь гексан – диэтиловый эфир в соотношении 10 : 1, при объемной скорости потока подвижной фазы 1 мл/мин. В этих условиях исправленное время удерживания (t'_R) 3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2; 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2; и 4,5-ди-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинона-1,2 соответственно 2.98, 1.45 и 4.05 мин. Как и следовало ожидать, производные, содержащие одну метокси группу элюируются раньше относительно ди-метоксизамещенных Q. Интересно, что 4-метокси-3,6-ди-*трет*-бутилбензохинон-1,2 элюируется перед 3,6-ди-*трет*-бутилбензохиноном-1,2. С одной стороны метокси группа, обладающая электронодонорным эффектом ($\sigma_p = -0.27$), увеличивает электронную плотность на карбонильной группе, к тому же атом кислорода метоксильной группы сам может предоставлять *n*-электроны для образования водородной связи с гидроксильными группами поверхности сорбента, что в целом должно приводить к увеличению времени удерживания такого соединения относительно соединения 5. Очевидно, в этом рассматриваемом случае ~10% содержание модификатора в подвижной фазе приводит к тому, что сорбция метоксильных производных осуществляется по обращенно-фазовому механизму.

При разделении соединений в ВЭЖХ большое влияние оказывает ориентация молекул сорбата относительно поверхности сорбента, а также экранирование полярных групп соседними неполярными [13]. Во многих случаях сближение неполярного заместителя с полярным в *орто*-положении приводит к ослаблению удерживания на полярном сорбенте. Если же обе группы в *орто*-положении полярные и между ними не могут возникать межмолекулярные водородные связи, то молекула может наиболее выгодно ориентироваться относительно силанольных групп поверхности силикагеля, что увеличивает удерживание.

Так происходит и в случае трех пар изомеров, представленных в таблице (соединения 5/24, 17/25, 19/26). Экранирование C=O-группы заместителем $R_3 = Bu'$ приводит к тому, что соединение 5 элюируется в условиях НФ ВЭЖХ значительно раньше соединения 24 в котором *трет*-бутильный заместитель находится в положении 4. Удаленное расположение *трет*-бутильной группы дает возможность C=O-группам более выгодно ориентироваться на поверхности сорбента, за счет чего возрастает специфическое взаимодействие сорбат – сорбент и увеличивается время удерживания. Аналогично объясняется наиболее сильное удерживание соединений 25 и 26 (заместители $R_3 = Cl$, NO_2 расположены в *орто*-положении к C=O груп-

пе) относительно их изомеров 17 и 19, а так же поведение соединения 19 ($R_4 = NO_2$) относительно соединения 5. С одной стороны, являясь сильным акцептором ($\sigma_p = 0.78$), нитро-группа понижает электронную плотность на карбонильных группах, что ведет к ослаблению взаимодействия молекулы *орто*-бензохинона с сорбентом ($t'_R(19) < t'_R(5)$). С другой – она является дополнительным активным центром сорбции, предоставляющим *n*-электроны двух атомов кислорода для образования водородной связи с поверхностью сорбента, что должно приводить к $t'_R(19) > t'_R(5)$. Очевидно, удаленное расположение полярных групп в молекуле 19, к тому же, разделенных объемной *трет*-бутильной группой, создающей пространственные препятствия для сорбции как карбонильными группам, так и нитро-группе, приводит к уменьшению времени удерживания соединения 19, относительно соединения 5.

При сорбции на неполярном сорбенте полярные группы молекул сорбатов направлены в сторону элюента. Поэтому осуществляются те же взаимодействия, описанные выше для пар изомеров, только по отношению к полярной подвижной фазе. Таким образом, в системе ОФ ВЭЖХ для молекул с менее стерически затрудненными полярными группами (соединения 24, 25, 26) время удерживания меньше, так как проявляется более сильное межмолекулярное взаимодействие сорбат–элюент по сравнению с молекулами их изомеров 5, 16, 18 соответственно.

Многие авторы стремятся установить количественную зависимость между молекулярной структурой и хроматографическими параметрами – “Количественное соотношение структура–удерживание” [14]. Для предсказания характеристик удерживания в ВЭЖХ часто привлекают такие физико-химические параметры, как константы гидрофобности заместителя (π), константы заместителей Гаммета – Тафта (σ), стерические константы (E_s). Установлено, что один или несколько указанных параметров можно связать простыми линейными зависимостями с $\lg k'$ для данного гомологического ряда или класса соединений.

Проведенный корреляционный анализ для ряда исследуемых *орто*-бензохинонов показал, что одного из выбранных параметров (E_s , n_C) недостаточно для описания взаимосвязи структура – удерживание. Поэтому использовалось многопараметровая корреляция по уравнению

$$\lg k' = a_0 + a_1 E_s + a_2 n_C + a_3 \sigma_p, \quad (1a)$$

$$\lg k' = a_0 + a_1 E_s + a_2 n_C + a_4 \sigma_I + a_5 \sigma_R, \quad (1б)$$

где k' – коэффициент емкости, рассчитанный как $k' = (t - t_0)/t_0$; E_s – стерическая константа Тафта заместителя; n_C – число атомов углерода в алкильном

заместителе; $\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$ (где σ_I – универсальная индуктивная константа заместителя, σ_R – параметр, характеризующий резонансные свойства заместителя); $a_0, a_1, a_2, \dots$ – коэффициенты уравнения.

Коэффициент корреляции в этом случае достигает величины больше 0.99 для выборки из пяти соединений с алкильными заместителями как R_3 , так и R_4 . Удерживание *орто*-хинонов с $R_4 = R_5 = \text{Hal}$ можно описать с помощью уравнений

$$\lg k' = a_0 + a_1 \sigma_p \quad (2a)$$

или

$$\lg k' = a_0 + a_1 \sigma_I + a_2 \sigma_R. \quad (2б)$$

В этом случае для выборки, включающей соединения 5, 16, 17, 21, 22, уравнение имеет вид

$$\lg k' = (0.69 \pm 0.02) - (1.66 \pm 0.06) \sigma_I - (1.60 \pm 0.08) \sigma_R, \\ r = 0.997, \quad s = 0.02, \quad n = 5.$$

Таким образом, предложенная модель хорошо описывает удерживание молекул *орто*-бензохинонов в хроматографической системе полярный сорбент – слабополярный элюент.

Из данных таблицы следует, что удерживание алкилзамещенных *орто*-бензохинонов в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ зависит от положения алкильного заместителя в хиноновом кольце и возрастает с увеличением числа метиленовых групп в алкильном заместителе. Удерживание в этом случае преимущественно определяется неспецифическим межмолекулярным взаимодействием сорбат – сорбент и осуществляется посредством взаимодействия алкильных заместителей хинонового кольца с октадецильными группами поверхности сорбента. Высокие значения коэффициентов корреляции, полученных при анализе уравнения (3)

$$\lg k' = a_0 + a_1 n_C, \quad (3)$$

свидетельствуют о существовании зависимости параметров удерживания от числа атомов углерода в алкильном заместителе. Для выборки из 10 соединений, включающих алкил-замещенные *орто*-бензохиноны, уравнение имеет вид

$$\lg k' = (-0.56 \pm 0.03) + (0.14 \pm 0.003) n_C, \\ r = 0.998, \quad s = 0.02, \quad n = 10.$$

Включение в расчет по (3) соединений с метоксильными заместителями дает следующий результат

$$\lg k' = (-0.57 \pm 0.05) + (0.14 \pm 0.01) n_C, \\ r = 0.990, \quad s = 0.05, \quad n = 12.$$

Коэффициент корреляции уменьшается при включении в выборку соединений, содержащих Ph-, Bz-заместители

$$\lg k' = (-0.32 \pm 0.13) + (0.11 \pm 0.01) n_C, \\ r = 0.911, \quad s = 0.13, \quad n = 15.$$

Это свидетельствует о том, что при расчете корреляционной зависимости $\lg k'$ от n_C , с выборкой, включающей соединения с полярными заместителями, необходимо учитывать вклад этих заместителей в межмолекулярное взаимодействие с элюентом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The chemistry of the quinonoid compounds / Ed. by S. Patai, Z. Rappoport. L.: N.Y.; Sydney; Toronto: John Wiley, 1974. Part 1, 2. 1274 p.
2. Абакумов Г.А., Черкасов В.К., Абакумова Л.Г. и др. // Металлоорганическая химия. 1991. Т. 4. № 4. С. 925.
3. Abakumov G.A., Cherkasov V.K., Abakumova L.G. et al. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 491. P. 127.
4. Крюков А.И., Шерстюк В.П., Дилунг И.И. Фотоперенос электрона и его прикладные аспекты. Киев: Наукова думка, 1982. 239 с.
5. Левин П.П., Кузьмин В.А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 527.
6. Макаренко Н.П., Куликова Т.И., Дружков Н.О. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1063.
7. Лабораторная техника органической химии. / Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966. С. 602.
8. MacPhee J.A., Panaye A., Dubois J.-E. // Tetrahedron. 1978. V. 34. P. 3553.
9. Чесноков С.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2001. № 12. С. 2258.
10. Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1980. V. 13. № 11. P. 669.
11. Ageev A.N., Kiselev A.V., Yashin Ya.I. // Chromatographia. 1981. V. 14. № 11. P. 638.
12. Hansch C., Leo A., Taft R.W. // Chem. reviews. 1991. V. 91. № 2. P. 168.
13. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. С. 198.
14. Kaliszan R. Structure and retention in chromatography: A chemometric approach. Amsterdam: Horwood, 1997. P. 224.

ИНИЦИИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В СИСТЕМЕ ТВЕРДЫЙ ДИЭЛЕКТРИК–ГАЗ–ЖИДКОСТЬ

© 2004 г. Н. А. Аристова*, И. М. Пискарев**, А. В. Ивановский***,
В. Д. Селемир***, Г. М. Спиров***, С. И. Шлепкии***

**Нижнетагильский технологический институт*

Уральского государственного технического университета (УПИ)

***Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобелевича, Москва*

E-mail: piskarev@depni.npi.msu.su

****Российский федеральный ядерный центр (РФЯЦ-ВНИИЭФ), Саров Нижегородской области*

Поступила в редакцию 20.06.2003 г.

Исследован выход активных частиц (радикалов $\text{OH}^\bullet$, озона, пероксида водорода, ионов NO_3^-), образующихся в слабоионизованной плазме вспышечного коронного электрического разряда ($V = 10$ кВ, $I \sim 10$ мА, $f \sim 100$ кГц) и наносекундного стримерного разряда ($V = 75$ кВ, $I \sim 80$ А, $f = 0.1$ Гц). Изучено перемешивание жидкости, обусловленное движением ионов в импульсном электрическом поле. Установлено, что наносекундный стримерный разряд по вызываемому им химическому эффекту эквивалентен пучку ускоренных электронов с энергией не менее 10 МэВ.

Возможность осуществления химических превращений под действием электрического разряда была обнаружена почти сто лет назад. В первых экспериментах был установлен необычный характер химических реакций. Оказалось также, что выход реакций превышает фарадеевский (т.е. при прохождении в цепи одного электрона происходит больше одного акта химических превращений). Детальные исследования процессов под действием электрического разряда проводились в разных лабораториях, было накоплено много интересных данных [1, 2]. Практическое применение нашло генерирование озона [3], а также сжигание веществ в высокотемпературной плазме. Ожидалось, что электрический разряд имеет большие перспективы применения для непосредственного осуществления химических реакций [4]. В последнее время интерес к электрическому разряду снова начал возрастать [5], так как было накоплено много новых данных по свойствам активных частиц, образующихся в плазме газового разряда, что открывает новые подходы к наблюдавшимся ранее явлениям и дает надежду на их практическое применение.

Под действием электрического разряда в газовой фазе генерируются активные частицы – радикалы, взаимодействие которых определяет дальнейший ход химических превращений. Реакции радикалов детально изучались на протяжении десятков лет, и в этой области накоплен большой материал. Развитие химии высоких энергий позволило рассматривать реакции под действием электри-

ческого разряда как двухступенчатый процесс, в котором первая стадия – образование химически активных частиц и их реакции между собой, а вторая – реакции активных частиц с другими веществами [6]. В рамках такого подхода появляется возможность использовать для описания и анализа реакций большой объем имеющихся в литературе данных, а также сравнивать различные процессы генерирования активных частиц.

В связи с этим представляет интерес проанализировать инициирование химических реакций под действием импульсного электрического разряда при напряжениях 10 и 75 кВ в системе твердый диэлектрик–газ–жидкость, импульсных токах от единиц миллиампер до десятков ампер, длительности импульса меньше 0.1 мкс и малом среднем токе одного электрода (не более 0.1 мА). Импульсы с такими характеристиками создают слабо ионизованную плазму и малую концентрацию активных частиц, так что большинство активных частиц не гибнут во взаимодействиях между собой, а успевают прореагировать с другими веществами [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реактор из стекла цилиндрической формы 1 (см. рис. 1) с диаметром основания 12 см, высотой 22 см, объемом 2.5 дм³. Сверху реактор закрывали фторопластовой пробкой 2, в которой имелись отверстия для ввода разрядных электродов 5. Обработываемую жидкость 8 нали-

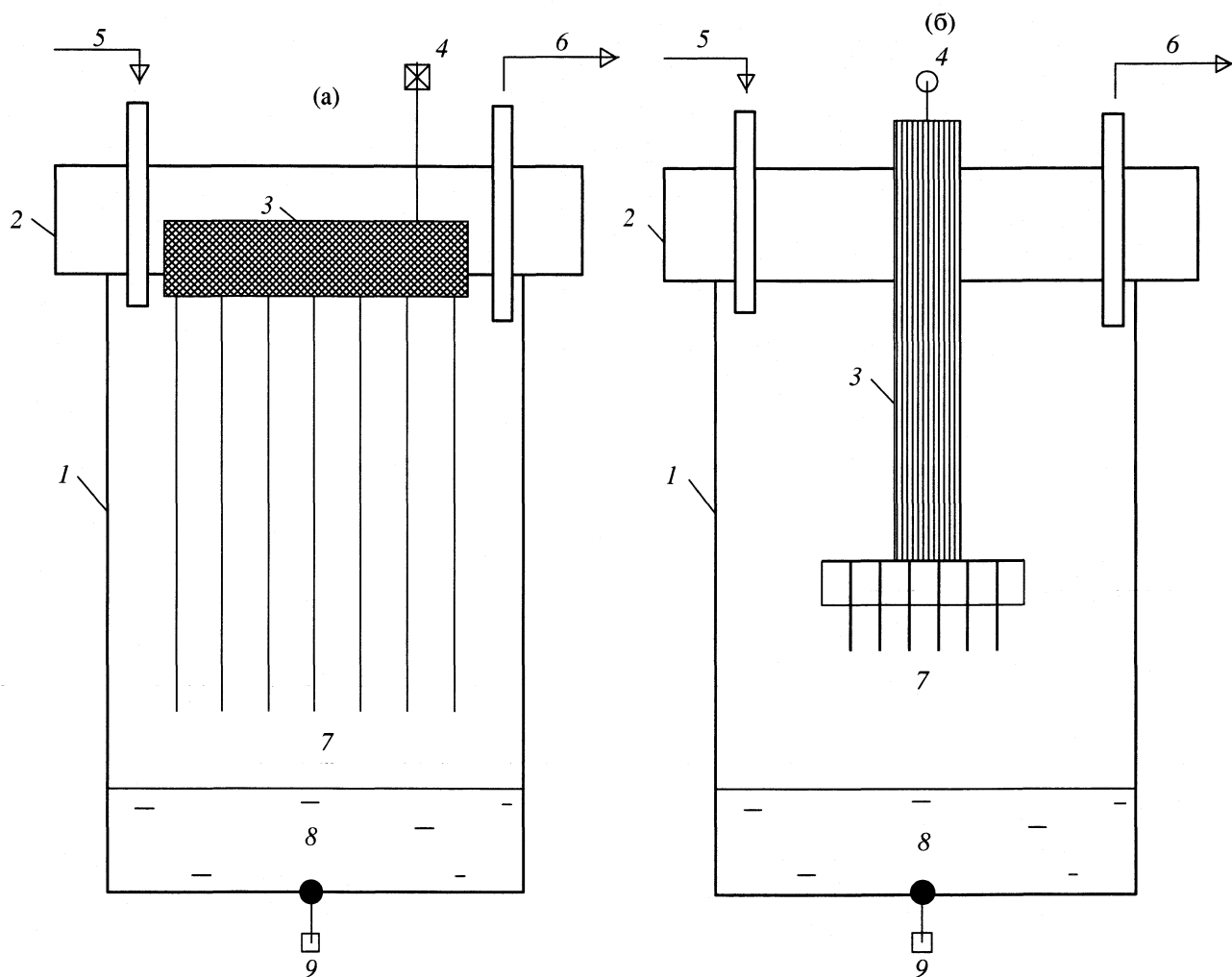


Рис. 1. Эскиз реактора для изучения активных факторов электрического разряда: а – вспышечного коронного, б – наносекундного стримерного. Пояснения см. текст.

вали на дно сосуда. Толщина слоя жидкости составляла от 10 до 100 мм. В дне реактора имелось отверстие для ввода контактного электрода 9, соединенного с заземляющей шиной источника питания. Высокое напряжение подвели к разрядным электродам через клемму 4. Исследования выполняли для двух видов импульсного разряда: вспышечного коронного и наносекундного стримерного.

Вспышечный коронный разряд осуществляли следующим образом (см. рис. 1а). На каждый разрядный электрод (всего электродов было семь) через отдельное балластное сопротивление 13.2 МОм (резисторную матрицу 3) от источника постоянного тока подавали напряжение 11 кВ. Расстояние от электродов до поверхности жидкости было 6 мм. Суммарный средний ток семи электродов составлял 0.5 мА при отрицательной полярности напряжения и 0.3 мА при положительной, а разности потенциалов на каждом из электродов относительно земли

достигали 10–10.5 кВ. При таком напряжении на острие электрода происходили лавинообразное образование ионов и рост разрядного тока. С ростом разрядного тока увеличивались падения напряжений на балластных резисторах, напряжения на электродах уменьшались, рост лавин замедлялся или прекращался совсем. После прекращения импульса процесс возобновлялся. Параметры импульса тока разряда определялись величиной емкости электрода относительно земли, сопротивлением слоя обрабатываемой жидкости и составляли: амплитуда ~10 мА, длительность меньше 0.1 мкс. Частота следования импульсов, определялась параметрами зарядной цепи (балластным сопротивлением и емкостью электрода) и составляла ~100 кГц.

Наносекундный стримерный разряд возникал при подаче на разрядные электроды импульса напряжения амплитудой 75 кВ (см. рис. 1б). Напряжение подавалось коаксиальным кабелем через

клемму 4, оплетка кабеля соединялась с контактным электродом 9 на дне реактора. Каждый электрод (всего использовалось семь разрядных электродов) соединялся с коаксиальным кабелем через индуктивную развязку 3. Импульсы формировались трехступенчатым генератором Аркадьева–Маркса. Напряжение питания каждой ступени 25 кВ. Расстояние между электродами и поверхностью жидкости составляло 55 мм. В этих условиях возникали импульсы тока амплитудой ~80 А длительностью по основанию 60 нс. Частота повторения определялась задающим генератором и составляла 0.1 Гц, суммарный средний ток ~0.5 мкА. Исследования проводились как при положительной, так и при отрицательной полярности импульса высокого напряжения.

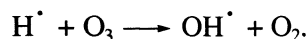
Продукты, образующиеся при электрическом разряде, идентифицировали химическими методами по выходу специфических реакций. Суммарный выход всех окислителей определяли иодометрически (образование молекулярного иода в растворе KI), выход радикалов $\text{OH}^\cdot$ – по окислению щавелевой кислоты, которая практически совсем не взаимодействует с озоном, пероксид водорода – иодометрически, добавлением в обработанный раствор 0.1 М KI, выход кислотных остатков – по изменению pH раствора. Применение разностных методов к перечисленному выше набору данных, а также выбор условий эксперимента, позволял оценить каждый активный фактор в отдельности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Под действием электрического разряда в газе между твердым электродом и поверхностью жидкости происходит много физических и химических процессов. Часть процессов обратимы (например, ионы рекомбинируют), другая часть приводит к необратимым изменениям физического состояния и химического состава обрабатываемых объектов. Эти необратимые процессы будем называть активными факторами электрического разряда. В данной работе мы рассмотрим следующие активные факторы электрического разряда: 1) образование свободных радикалов и молекулярных продуктов, 2) перемешивание жидкости движением ионов в импульсном электрическом поле.

Образование свободных радикалов и молекулярных продуктов. При прохождении через газ импульса электрического тока в газе образуются ионы и высоковозбужденные состояния молекул. Распад возбужденных молекул и рекомбинация ионов приводят к образованию свободных радикалов. При разряде на воздухе в присутствии паров воды образуются первичные радикалы $\text{OH}^\cdot$, $\text{H}^\cdot$, $\text{O}^\cdot$ и $\text{N}^\cdot$. Взаимодействие первичных радикалов приводит к образованию вторичных радикалов $\text{HO}_2^\cdot$ и мо-

лекулярных продуктов O_3 , H_2O_2 и NO_3^- [8, 9]. В слабоионизированной плазме электрического разряда выход озона почти на порядок больше выхода радикалов [8]. Озон как стабильный продукт накапливается в процессе обработки, его концентрация становится на много порядков больше концентрации других продуктов, поэтому по окончании переходного процесса после начала обработки (в стационарном состоянии) все радикалы взаимодействуют в первую очередь с озоном. В результате радикалы $\text{H}^\cdot$ трансформируются:



Радикалы $\text{OH}^\cdot$ и $\text{HO}_2^\cdot$ в присутствии озона превращаются один в другой: $\text{OH}^\cdot \longleftrightarrow \text{HO}_2^\cdot$, в результате они не гибнут и могут участвовать в реакциях с другими веществами, но на поддержание “жизни” радикалов расходуется озон [8]. При отсутствии в газовой фазе над поверхностью воды кислорода и соответственно озона радикалы $\text{OH}^\cdot$ и $\text{H}^\cdot$, образующиеся при развале молекул воды, мгновенно рекомбинируют и не участвуют в других реакциях [9]. Если плотность ионизации в разряде слишком велика [7], то образующиеся первичные радикалы будут взаимодействовать в первую очередь между собой. В результате большинство радикалов погибнут, образуя как активные, так и неактивные молекулярные продукты.

Экспериментально выход радикалов определяли по окислению вещества, очень слабо взаимодействующего с озоном и атомарным кислородом, но хорошо окисляемому радикалами $\text{OH}^\cdot$, – щавелевой кислоты [10]. Концентрация щавелевой кислоты должна быть не меньше определенного значения, так как в противном случае большая часть радикалов погибнет во взаимодействиях между собой и не будет зарегистрирована. Зависимость выхода окисления щавелевой кислоты Y от ее концентрации (c) для вспышечного коронного разряда при отрицательной полярности (средний ток 0.5 мА) представлена на рис. 2. Видно, что выход Y выходит на плато ($Y = 22$ моль/моль электронов) при $c \sim 0.05$ моль/л (0.1 н.) и падает при меньших концентрациях. На окисление одной молекулы щавелевой кислоты расходуются два радикала $\text{OH}^\cdot$, т.е. при прохождении в цепи одного электрона поглощается 44 радикала. Эта величина несколько больше фактически образуемого количества радикалов, так как в окисление щавелевой кислоты дает вклад цепной процесс [10], и полученный выход является завышенным на 30% (фактическое значение выхода радикалов $Y(\text{OH}^\cdot) \sim 32$ моль/моль электронов [8]). С учетом этого щавелевую кислоту можно использовать для оценки выхода радикалов.

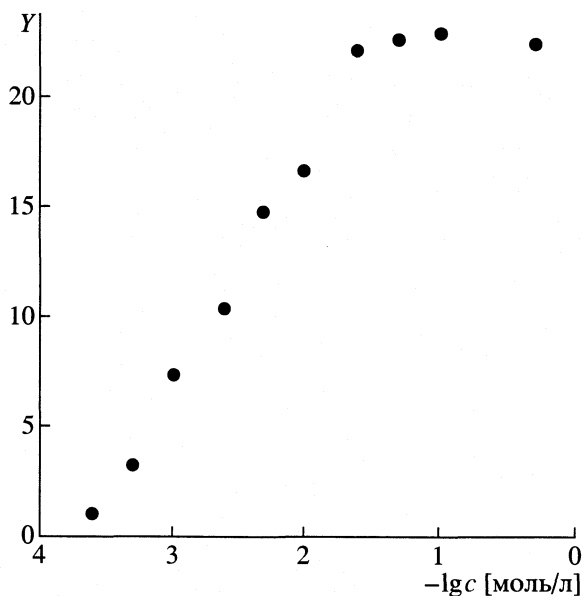


Рис. 2. Зависимость выхода окисления щавелевой кислоты Y (моль/моль электронов) от ее концентрации.

Выход радикалов при наносекундном стримерном разряде и среднем токе 0.5 мкА определен с использованием 0.01 н. раствора щавелевой кислоты. Средний ток разряда был в 1000 раз меньше, чем в эксперименте на рис. 2, ожидаемая концентрация радикалов была также намного меньше, поэтому при концентрации щавелевой кислоты, меньшей в 10 раз, практически все радикалы использовались на ее окисление [7]. Для определения пероксида водорода и конечного продукта превращений радикалов $N^{\bullet}$ (ионов NO_3^-) в реактор заливали 100 мл дистиллированной воды, для определения озона – 0.1 н. раствор KI. Выход ионов NO_3^- оценивали по изменению pH раствора, содержание пероксида водорода определяли титрованием $KMnO_4$, а также тиосульфатом натрия после добавления KI, озон – по окислению I^- в растворе KI титрованием обработанного раствора тиосульфатом натрия [8, 9].

Результаты эксперимента представлены в таблице. Видно, что выход активных продуктов в стримерном разряде при напряжении 75 кВ существенно больше, чем при вспышечном разряде с напряжением 10 кВ. Выход продуктов сильно зависит от полярности высокого напряжения на разрядном электроде. Для положительной полярности больше выход молекулярных продуктов (озона и пероксида водорода), а радикалы в пределах чувствительности метода регистрации не обнаружены. Для отрицательной полярности радикалы $OH^{\bullet}$ уверенно обнаружены. Это может быть связано с природой носителей заряда при разных полярностях как постоянного, так и импульсного напряжения. При положительной полярности носителями заряда являются положительные ионы, при отрицательной – большой вклад кроме ионов дают электроны. Электроны более подвижны, и на длине свободного пробега между столкновениями с молекулами газа они набирают существенно большую энергию, чем ионы. Поэтому столкновение с электроном способно создать более высоко реакционноспособную частицу.

Выход пероксида водорода при положительной полярности напряжения на разрядном электроде для обоих видов разряда больше, чем при отрицательной полярности. Это может быть связано с энергией образующихся радикалов $OH^{\bullet}$ [11]. При отрицательной полярности энергия радикалов должна быть выше. Молекулы пероксида водорода, образующиеся из таких радикалов, оказываются в возбужденном состоянии и быстро распадаются.

Близкие результаты по выходам активных частиц были получены в работах [12, 13], где исследовался импульсный коронный разряд в воздухе над поверхностью воды. В этих работах использовался одноступенчатый импульсный генератор с напряжением питания 15–30 кВ, величиной разрядной емкости 1 нФ и при частоте повторения импульсов до 100 Гц. Радикалы $OH^{\bullet}$, образующиеся при электрическом разряде, были обнаружены методом электронного спинового резонанса.

Выход радикалов и молекулярных продуктов при электрическом разряде на воздухе в насыщенных парах воды (число молекул продукта на 100 эВ затраченной в разряде энергии)

Продукт	$Y_1(-)$	$Y_1(+)$	$Y_2(-)$	$Y_2(+)$
$OH^{\bullet}$	0.32 ± 0.01	<0.01	1.4 ± 0.4	<0.3
$N^{\bullet} (NO_3^-)$	0.056 ± 0.005	0.06 ± 0.01	0.047 ± 0.01	0.035 ± 0.01
O_3	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.5	2.1 ± 0.1	2.6 ± 0.1
H_2O_2	0.01 ± 0.005	0.02 ± 0.005	0.12 ± 0.05	0.4 ± 0.05

Обозначения: $Y_1(-)$, $Y_1(+)$ – вспышечный коронный разряд, $V = 10$ кВ, $I_{cp} = 0.5$ мА; $Y_2(-)$, $Y_2(+)$ – наносекундный стримерный разряд, $V = 75$ кВ, $I_{cp} = 0.5$ мА, полярности напряжения на разрядном электроде $(-)$ – отрицательная; $(+)$ – положительная.

Все продукты, обнаруженные при электрическом разряде в среде кислорода воздуха, – окислители. Наибольший суммарный выход окислителей получен в наносекундном стримерном разряде при отрицательной полярности напряжения: $3.5 \pm 0.4 (100 \text{ эВ})^{-1}$. Такую же величину имеет выход окислительных частиц при радиационно-химическом процессе [14].

Перемешивание жидкости движением ионов в импульсном электрическом поле. Для изучения перемешивания жидкости использовался 0.1 н. раствор KI. Толщина слоя жидкости составляла 100 мм (1 л раствора). Молекулярный иод, появляющийся в бесцветном растворе под действием активных частиц, образующихся при электрическом разряде в газовой фазе, окрашивает раствор в характерный красно-коричневый цвет, удобный для визуального наблюдения. При прохождении импульсов электрического тока только через раствор KI за время эксперимента (~1 ч) никаких изменений цвета раствора не происходило. Для того, чтобы наблюдать это, в цепь контактного электрода 9 (см. рис. 1) включали электролитическую ячейку, т.е. сосуд с двумя электродами из алюминиевой проволоки диаметром 2 мм, погруженными в раствор KI.

При вспышечном разряде наблюдалось окрашивание верхнего слоя жидкости толщиной ~20 мм за несколько минут. Со временем толщина окрашенного слоя увеличивалась, однако, верхние 20 мм оставались окрашенными более заметно. В работе [7] для тех же условий вспышечного разряда наблюдалось обесцвечивание слоя раствора KMnO_4 толщиной также ~20 мм.

При наносекундном стримерном разряде в жидкости сначала появлялись окрашенные на всю глубину (100 мм) треки, их количество постепенно увеличивалось. На поверхности появлялся тонкий слой окрашенной жидкости, толщина которого постепенно увеличивалась. Через ~20 мин обработки вся жидкость становилась равномерной окрашенной.

Рассмотрим возможное объяснение наблюдаемого явления. Носителями электрического заряда в растворах являются положительные и отрицательные ионы. Скорость движения ионов пропорциональна напряженности электрического поля в жидкости E . Величина E в свою очередь пропорциональна плотности электрического тока: $E = I/\rho S$, где I – величина тока, ρ – проводимость жидкости, S – поверхность, которую занимают носители заряда в плоскости, перпендикулярной направлению электрического поля. При электрическом разряде на поверхность жидкости попадает определенный заряд. Для того, чтобы рекомбинировать, он должен попасть на второй электрод (контактный), расположенный в глубине жидкости на дне сосуда. Поэтому после пробоя газового промежутка начинается движение носителей заряда от места

их попадания на поверхности жидкости к контактному электроду. В первый момент, как только сгусток электронов попал в жидкость, плотность заряда, плотность тока и напряженность поля в этой точке поверхности максимальны. При вспышечном коронном разряде время перемешивания жидкости оказывалось ~5–10 мин [7]. По мере движения в глубь жидкости сгусток зарядов может расползаться, площадь s увеличивается, напряженность поля уменьшается, и скорость движения ионов уменьшается. На определенной глубине площадь поверхности s возрастет настолько, что время перемешивания оставшегося слоя жидкости при данной величине тока разряда будет много больше времени эксперимента, и перемешивание практически прекратится. Рассмотренная картина движения носителей заряда качественно описывает перемешивание жидкости при вспышечном разряде.

При переходе к стримерному наносекундному разряду амплитуда тока возрастает в $\sim 10^4$ раз. Напряженность поля и скорость движения носителей заряда также намного возрастают. Время перемешивания слоя жидкости в области локализации носителей заряда становится малым и может составлять секунды. Видимо, поэтому в жидкости появляются треки, окрашенные на всю глубину и напоминающие треки от ускоренных частиц высокой энергии. При первом импульсе тока окрашивания не происходит, так как на поверхности жидкости еще не накопились окрашенные продукты реакции. После прохождения нескольких импульсов появляются окрашенный верхний слой и первый трек на всю глубину. Новые треки возникают не при каждом импульсе, однако, со временем количество треков растет, и постепенно раствор становится окрашенным на всю глубину. При дальнейшей обработке густота окраски увеличивается. Окрашивание всей жидкости происходит за счет того, что движением ионов на поверхность жидкости доставляются новые молекулы KI, а образовавшийся при взаимодействии с окислителями молекулярный иод увлекается в глубь раствора. В результате окислению подвергаются молекулы веществ, находящихся в растворе на глубине до 100 мм. Улучшение перемешивания с увеличением амплитуды импульсов тока может быть связано еще и с тем, что с увеличением тока растет энергия, выделяющаяся в жидкости и расходующаяся на движение молекул жидкости, так как потеря энергии пропорциональна I^2/ρ .

Таким образом, стримерный наносекундный сильноточный электрический разряд по своему химическому действию на раствор эквивалентен пучку ускоренных электронов с энергией не менее 10 МэВ. Импульсный характер разряда обеспечивает обработку жидкости на значительную

глубину, а выход окислителей такой же, как под действием электронного пучка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В.И. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 37.
2. Hickling A. // Modern Aspects of Electrochemistry. L.: Butterworths, 1971. № 6. Р. 329.
3. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
4. Андреев Д.Н. Органический синтез в электрических разрядах. Под ред. А.Д. Петрова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1953. 334 с.
5. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. // Теорет. основы хим. технологии. 1999. Т. 33. № 4. С. 357.
6. Аристова Н.А., Пискарев И.М. // Там же. 2003. Т. 37. № 2. С. 197.
7. Пискарев И.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 1976.
8. Пискарев И.М. // Там же. 2000. Т. 74. № 3. С. 546.
9. Пискарев И.М. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 1997.
10. Аристова Н.А., Карпель Вель Лейтнер Н., Пискарев И.М. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 3. С. 228.
11. Piskarev I.M. // Indian J. Chem. 1999. V. 38A. P. 280.
12. Van Veldhuizen E.M., Zhou L.M., Rutgers W.R. // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1998. V. 18. № 1. P. 91.
13. Hoebe W.F.L.M. Pulsed corona – induced degradation of organic materials in water. Eindhoven.: Technische Universiteit Eindhoven. Proefschrift, 2000. 163 p.
14. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 439 с.

УДК 541.64

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИОГЛОБИНА И АЛЬБУМИНОВ С ДОДЕЦИЛБЕНЗИЛСУЛЬФОНАТОМ НАТРИЯ

© 2004 г. Хонг-Вен Гао*, Ронг Шен**, Я-Лей Жанг*

*Университет Тонги, Шанхай, Китай

**Университет Анзуй, Хефэй, Китай

E-mail: hwgao@mail.tongji.edu.cn

Поступила в редакцию 03.03.2003 г.

Методом микроповерхностной адсорбции – спектральных поправок (MSASC) исследовано взаимодействие додецилбензилсульфоната натрия (SDBS) с пиронином В (PRB) и белками трех типов: бычьим сывороточным альбумином (BSA), миоглобином (Mb) и овальбумином (OVA). Установлено, что агрегирование описывается изотермой адсорбции Ленгмюра. Дана характеристика агрегатам SDBS – PRB и SDBS – белок. При анализе констант связывания, полученных методом MSASC, с использованием приближения точки перегиба показано, что при pH 2.81 и температуре 30°C образуются следующие продукты: PRB · SDBS, SDBS₁₁₀ · BSA, SDBS₆₉ · OVA и SDBS₂₃ · Mb. Данные исследования агрегирования SDBS на белках применены для анализа образцов с удовлетворительными результатами.

Процесс агрегирования малых молекул на биомакромолекулах постоянно привлекает внимание многих ученых-химиков [1–5]. Так, часто используют краситель в качестве спектрального зонда при исследовании взаимодействия малой молекулы с макромолекулой, особенно в случае спектрально не активных молекул, или молекул со слабо выраженным спектром, например, лекарственных препаратов, поверхностно-активных веществ, пестицидов и ядовитых веществ. Точный анализ этого взаимодействия весьма полезен с точки зрения понимания химического взаимодействия, имеющего место в биологическом объекте, и последующей разработки нового лекарственного препарата или выведения токсичного вещества из организма. Понимание этого физико-химического взаимодействия также может помочь в дальнейшем исследовании взаимодействий между макромолекулами, например, полимера с белком [6–8], белка с ДНК [9, 10], что позволит восстанавливать ДНК и разработать новый тип антиканцерогенов. Широко используется молекулярная спектроскопия: модели Песавенто [11] и Скотчарда [12] признаны классическими для характеристики продукта агрегирования [22]. Недавно метод микроповерхностной адсорбции – спектральных поправок (MSASC) был применен для исследования взаимодействия красителя с макромолекулами [18–20]. В настоящей работе мы продолжаем изучение этим методом процессов агрегирования спектрально не активных молекул на поверхности макромолекулы. Помимо этого для характеристики продукта агрегирования использовали также приближение точки перегиба [21]. В качестве примера было детально исследовано взаимодействие доде-

цилбензилсульфоната натрия (SDBS) с бычьим сывороточным альбумином (BSA), миоглобином (Mb) и овальбумином (OVA) с использованием пиронина В (PRB) в качестве спектрального зонда. Предлагаемый модифицированный подход характеризуется хорошей точностью и простотой. Структура PRB представлена формулой:



В кислой среде PRB образует двухвалентный катион, что обусловлено протонизацией боковой третичной аминогруппы и изомеризацией боковой фенольной группы, а в нейтральном растворе – одновалентный катион. Безусловно, анионы могут адсорбироваться на анионной поверхности, например, SDBS. Аналогично протонирование аминогруппы в молекуле белка может само по себе вызвать появление множества положительных зарядов, вследствие чего SDBS может адсорбироваться на поверхности белка. Агрегирование PRB на SDBS и группирование SDBS на поверхности белка описываются изотермой адсорбции Ленгмюра. Агрегаты исследовали по методу MSASC и в приближении точки перегиба. Образование агрегатов PRB · SDBS, SDBS₁₁₀ · BSA, SDBS₆₉ · OVA и SDBS₂₃ · Mb наблюдали при комнатной температуре и pH 2.81. Рассчитывали константы равновесия образования агрегатов. По агрегированию SDBS на поверхности белка определяли количе-

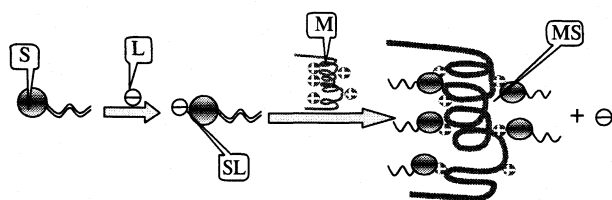


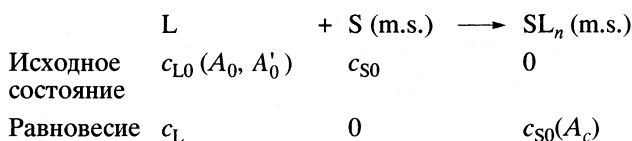
Рис. 1. Агрегация L на поверхности мономера S, замещение L и агрегирование S на поверхности белка (M).

ство белка в образцах. Получены вполне удовлетворительные результаты.

МЕТОД MSASC

Как видно из рис. 1, заряженный поверхностно-активный мономер (S) может притягивать противоположно заряженный краситель-зонд (L); агрегирование L на поверхности S также подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Ранее было выдвинуто предположение о синергизме сольюбилизации, стабилизации и повышения чувствительности ПАВ, например, синергетическое возмущение [22], образование водородных связей [23], мицеллярный катализ [24], агрегирование в электростатическом поле [25] и т.д. На основании предложенных моделей разработан механизм адсорбции на микроповерхности, объединяющий мицеллярный катализ и теорию агрегирования в электростатическом поле. В сочетании с методом спектральной коррекции [26–29], названным MSASC-методом, это обеспечивает очень полезную экспериментальную методику изучения физико-химического взаимодействия между молекулами.

Как видно из рис. 1, краситель-зонд (L) может притягиваться противоположно заряженным ПАВ (S) с образованием агрегата SL, что подчиняется уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра [30]. Равновесие S–L в растворе устанавливается по схеме (m.s. – фазовое состояние микроповерхности):



Уравнение изотермы Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{N} + \frac{1}{KNc_L} = a + b/c_L, \quad (1)$$

где K – константа равновесия, c_L – молярность не связанного L, γ – молярное отношение адсорбированного L к S. По мере увеличения концентрации L величина γ приближается к максимальному числу N. Как N, так и K можно вычислить по графику

зависимости γ^{-1} от c_L^{-1} . Величины c_L и γ рассчитывают по соотношениям [26–29]:

$$\gamma = n = \eta c_{L0}/c_{S0}, \quad (2)$$

$$c_L = (1 - \eta)c_{L0}, \quad (3)$$

где

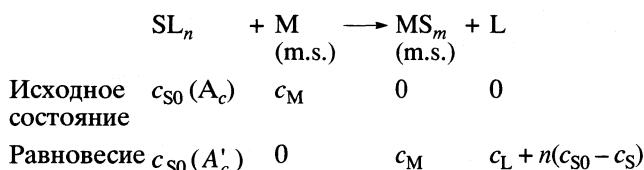
$$\eta = (A_c - \Delta A)/A_0. \quad (4)$$

Здесь c_{S0} и c_{L0} – молярности S и L в исходном растворе, η характеризует активную фракцию L, A_c , A_0 и ΔA – соответственно реальное поглощение продукта S–L, поглощение L, измеренное относительно воды, и поглощение раствора S–L относительно контрольного раствора, измеренные непосредственно на длине волны пика λ_2 . Значение A_c рассчитывают по формуле:

$$A_c = (\Delta A - \beta \Delta A')/(1 - \alpha\beta), \quad (5)$$

где $\Delta A'$ – поглощение раствора S–L, измеренное на длине волны минимума λ_1 , α и β – поправочные коэффициенты, определяемые экспериментально непосредственно для SL_n и L-раствора.

В рассматриваемой реакции добавление биомакромолекулы (M) приведет к замещению L и образованию нового агрегата MS. Схема этого процесса проведена на рис. 1 и выражается следующей реакцией:



Это обусловлено тем, что протонирование аминогрупп ($-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$) в молекуле M и группы $-\text{COO}^-$ приводит к появлению множества сильных микроэлектростатических полей. Агрегирование ионов S на поверхности M происходит за счет электростатического притяжения. В то же время это агрегирование подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Таким образом, MS_N (N – максимальное координационное число) можно определять, измеряя изменение содержания SL_n -агрегата. Коэффициенты реакции рассчитывали по соотношениям:

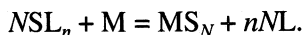
$$\gamma = m = \frac{c_{S0} - c_S}{c_M} = \frac{c_{S0} - c_S}{c_{S0}} \frac{c_{S0}}{c_M} = \eta \frac{c_{S0}}{c_M}, \quad (6)$$

$$c_S = c_{SL} = (1 - \eta)c_{S0}, \quad (7)$$

где

$$\eta = (A_c - A'_c)/A_c = \Delta A_c/A_c. \quad (8)$$

В рассматриваемой реакции при добавлении определенного типа белков (М) происходит замещение (рис. 1) согласно схеме:



Это обусловлено тем, что протонирование множества аминогрупп ($-\text{NH}_2$ и $-\text{NH}$) в М и групп $-\text{COO}^-$ приводит к возникновению большого количества микроэлектростатических полей, что вызывает агрегирование ионов S под действием электростатической силы. Аналогично агрегирование S на М также подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Таким образом, MS_N (N – максимальное координационное число) можно определять, контролируя изменение содержания SL_n и L.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре TU 1901 (PGeneral, Пекин) с 1см-кюветой. Индивидуальное поглощение измеряли на спектрофотометре Модель 722 (Shanghai 3-rd Analytical Instruments). Систему Drop Shape Analysis (DSA 10 MK 2, KRUSS GmbH, Германия) использовали для определения поверхностного напряжения растворов. Значение pH растворов измеряли на pH-метре (Leici Instruments, Шанхай). Температуру устанавливали и поддерживали постоянной с помощью электротермостата, Модель 116R (Chang-jiang Test Instruments of Tongjiang, Китай).

Стандартные растворы белка готовили путем растворения коммерчески доступного бычьего сывороточного альбумина (BSA) (Dongfeng Biological Technological, Шанхай), миоглобина (Mb) (Serva, Heidelberg, Германия) и овальбумина (OVA) (Shanghai Chemical Reagents of Chinese Medicine Group) в деионизированной воде. Содержание белка (w , мг/мл) в растворах определяли и рассчитывали из соотношения: $w = 1.45A_{280} - 0.74A_{260}$ [14], измеряя величину их поглощения при 260 и 280 нм методом УФ-спектрофотометрии. Стандартный базовый раствор SDBS (1.00 ммоль/л) готовили растворением додецилбензилсульфоната натрия (SDBS) (Shanghai Chemical Reagents) в деионизированной воде. Раствор PRB (1.00 ммоль/л) готовили растворением 0.5982 г пиронина В (PRB, концентрация 60%, Sigma Chemicals) в 1000 мл деионизированной воды. Значения pH растворов контролировали по буферным растворам Бриттона – Робинсона с pH от 1.73 до 9.93. Раствор NaCl с концентрацией 2.0 моль/л использовали для задания ионной силы водных растворов. Раствор 1% Na_2EDTA готовили для защиты металлов при определении белков.

Методы

Агрегирование PRB на поверхности SDBS. В 25 мл-мерную колбу помещали соответствующее

количество 1.00 ммоль/л SDBS, 2.5 мл буферного раствора (pH 2.81) и известный объем раствора PRB с концентрацией 1.00 ммоль/л. Объем смеси доводили до 25 мл деионизированной водой и тщательно перемешивали. Через 5 мин измеряли поглощение на 523 и 600 нм, используя соответствующий раствор сравнения без SDBS и вычисляли A_c , η , c_L и γ .

Агрегирование SDBS на поверхности белков. В 25мл-мерную колбу помещали 2.5 мл буферного раствора (pH 2.81) и известный объем раствора SDBS с концентрацией 1.00 ммоль/л. После перемешивания добавляли раствор PRB с концентрацией 1.00 ммоль/л в таком количестве, чтобы соотношение молярностей PRB : SDBS = 1.2. Объем смеси доводили до 20 мл и перемешивали. Через 5 мин добавляли известное количество раствора белка и доводили объем раствора до 25 мл. Тщательно перемешивали. По истечении 10 мин измеряли поглощение на 523 и 600 нм, используя соответствующий раствор сравнения без белка и вычисляли ΔA_c , η , c_L и γ .

Готовили два образца: образец 1 – 0.1%-ный раствор молочного порошка и образец 2 – 5%-ное детское питье. Образцы в количестве 0.50 мл помещали в 25мл-мерные пробирки. Добавляли 1 мл 1%-ного раствора ЭДТА. Все последующие операции аналогичны описанным выше. Измеряли поглощение ΔA на 523 нм относительно раствора сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние pH и спектральный анализ

Спектры поглощения растворов PRB и SDBS–PRB с различными значениями pH приведены на рис. 2. Сравнительный анализ кривых 1–10 показывает, что реакция лучше идет в кислой среде. Это объясняется тем, что ионы PRB^{2-} очень легко образуются и близко притягиваются к поверхности SDBS. В нейтральных и щелочных растворах образуются только ионы PRB^- , адсорбция которых на S вызывает голубой сдвиг спектра и уменьшает поглощение в области пика. Из всех спектров спектр 2 характеризуется наиболее глубоким минимумом и наибольшим максимумом. В данной работе исследования проводили при pH 2.81. Согласно кривой 11, пик PRB расположен при 527 нм. Спектральный пик агрегата PRB–SDBS находится при 563 нм (кривая 12). Агрегация сдвигает спектр в голубую область на 36 нм. Это обусловлено тем, что электростатическое притяжение часто гораздо слабее химической связи. Электростатическое притяжение вызывает только небольшое смещение спектра, образование же химической связи приводит к значительному смещению спектра. Однако видно (кривая 2), что максимум и минимум расположены соответственно на 600 и 523 нм.

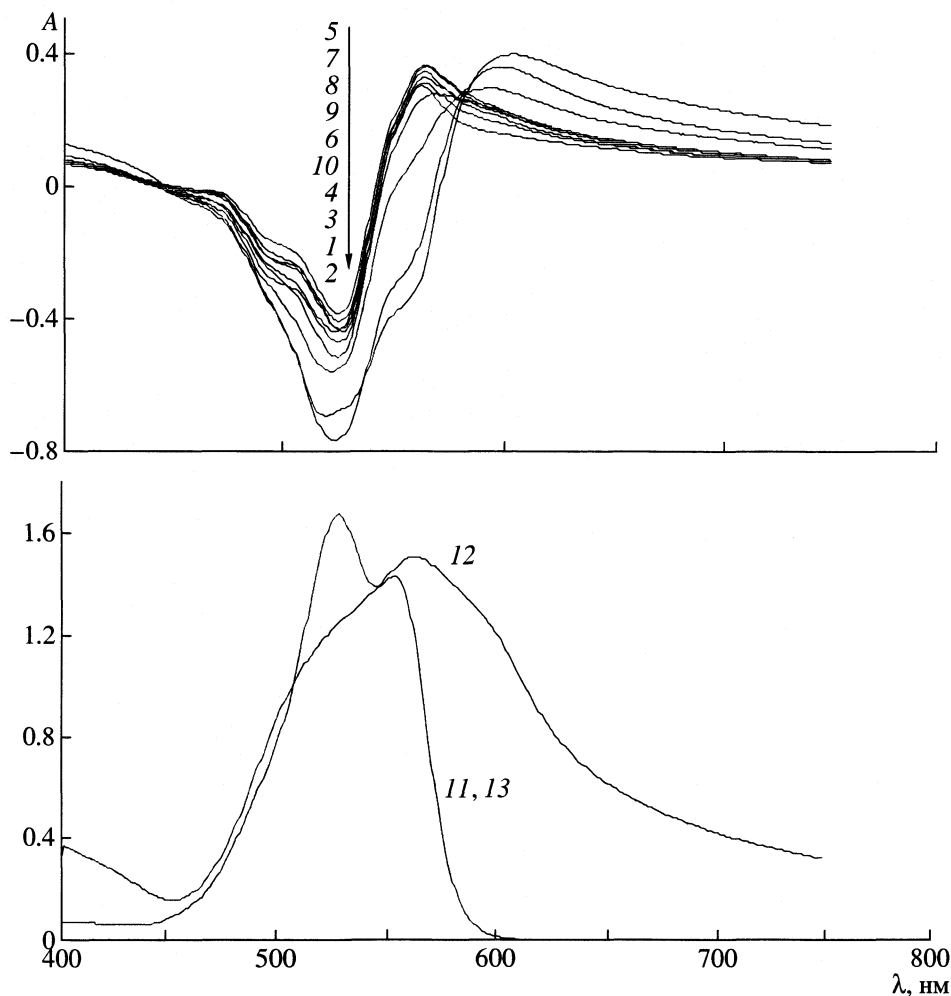


Рис. 2. Спектры поглощения растворов PRB, PRB-SDBS и RE-PRB-SDBS при pH 1.73 (1), 2.81 (2, 11–13), 3.85 (3), 4.88 (4), 5.30 (5), 5.81 (6), 6.08 (7), 7.00 (8), 8.27 (9) и 9.93 (10). Растворы 1–10 содержат 0.040 ммоль/л SDBS и 0.040 ммоль/л PRB, раствор 11 – 0.040 ммоль/л PRB, 12 – 0.040 ммоль/л PRB и 0.100 ммоль/л SDBS, 13 – 0.040 ммоль/л PRB, 0.100 ммоль/л SDBS и 0.100 мг/мл BSA. Спектры 1–10 снимали с использованием растворов сравнения, не содержащих SDBS, спектры 11–13 – в качестве раствора сравнения использовали воду.

В раствор SDBS-PRB добавили большое количество BSA и наблюдали замещение PRB. Спектр поглощения раствора замещения в присутствии большого количества BSA представлен кривой 13. Согласно кривой 11, BSA разрушает агрегат SDBS-PRB и связь PRB с поверхностью SDBS. По кривым 11 и 12 рассчитывали поправочные коэффициенты $\beta_{\text{PRB}} = 0.026$ и $\alpha_{\text{SDBS-PRB}} = 0.822$. Реальное поглощение агрегата SDBS-PRB определяли по $A_c = 1.02 (\Delta A - 0.026 \Delta A')$.

Анализ взаимодействия SDBS с PRB

Определяли отношения поглощений A_{523}/A_{600} растворов с различными концентрациями SDBS. Оно остается минимальным при молярном отношении SDBS и PRB от 2 до 10. В растворах, содержащих 0.020 ммоль/л PRB и 0.100 ммоль/л SDBS, не обнаружено PRB в свободном состоянии. Зна-

чение A_{523}/A_{600} увеличивается при молярном соотношении SDBS/PRB, превышающем 10. Это обусловлено образованием большой коллоидной частицы $\text{PRB} \cdot \text{SDBS}_n$ ($n \gg 1$), присутствие которой вызывает значительный сдвиг спектра. Для характеристики нековалентного взаимодействия использовали приближение точки перегиба [21]. Результаты показали, что точки перегиба на кривой поверхностного натяжения растворов всегда соответствуют молярному соотношению SDBS/PRB = 1 : 1. Следовательно, максимальное координационное число N PRB на поверхности SDBS можно принять равным 1. Это будет проанализировано далее.

Влияние ионной силы и температуры

Влияние ионной силы раствора на агрегирование PRB исследовали путем добавления раствора

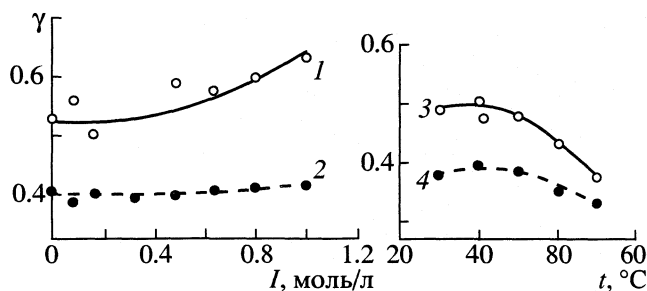


Рис. 3. Влияние ионной силы (1, 2) и температуры (3, 4) на γ при 0.040 ммоль/л, PRB [SDBS] = 0.040 (1, 3) и 0.080 ммоль/л (2, 4).

NaCl. Из рис. 3 (кривые 1 и 2) видно, что отношение связанного PRB к SDBS медленно возрастает с увеличением ионной силы. Это обусловлено тем, что увеличение ионной силы раствора усиливает ионизацию PRB, облегчая тем самым присоединение к поверхности SDBS.

Кривые 3 и 4 на рис. 3 показывают, что влияние температуры на отношение связанного PRB к SDBS (γ) уменьшается с ростом температуры, особенно выше 50°C. Это вызвано тем, что повышенные температуры приводят к быстрой десорбции молекул PRB из агрегата PRB–SDBS в соответствии с общей природой поверхностной адсорбции.

Характеристика агрегатов

Варьируя молярность SDBS, измеряли поглощение растворов SDBS – PRB при трех различных температурах. Рассчитывали значения γ и c_L в состоянии равновесия. Зависимости γ^{-1} от c_L^{-1} приведены на рис. 4. Согласно нашим наблюдениям, все зависимости линейны, т.е. агрегирование PRB на поверхности SDBS подчиняется уравнению изотермы Ленгмюра. Из пересечения зависимостей установили, что отношение в агрегате PRB : SDBS составляет 1 : 1 при 30°C, 2.5 – при 50°C и 2.7 – при 70°C, pH 2.81. По этим данным мы также выявили, что с увеличением температуры происходит десорбция PRB из агрегатов PRB–SDBS. По наклонам графиков рассчитали константы связывания, равные 2.43×10^4 , 4.38×10^4 и 2.50×10^4 при 30, 50 и 70°C соответственно.

Варьируя одновременно молярности SDBS и PRB при их постоянном соотношении 1 : 1.2, измеряли поглощение растворов SDBS–PRB–белок (M) при 30 и 50°C (температуры выше 60°C вызывали разрушение структуры белка). Рассчитывали γ для SDBS на поверхности белка и c_L для SDBS в состоянии равновесия. Зависимости γ^{-1} от c_L^{-1} приведены на рис. 5. Все агрегаты SDBS на BSA, OVA и Mb подчиняются уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра. По пересечениям гра-

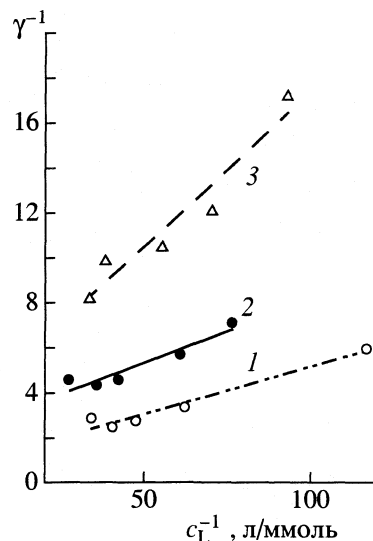


Рис. 4. Зависимости γ^{-1} от c_L^{-1} растворов, содержащих 0.020 ммоль/л SDBS и 0.0120–0.036 ммоль/л PRB при 30 (1), 50 (2) и 70°C (3); коэффициенты уравнения (1) для прямых 1, 2 и 3 соответственно равны $a = 1.01$, 2.47 и 3.55, $b = 0.0412$, 0.0571 и 0.139.

фиков определяли максимальное отношение SDBS/M в агрегате:

M	BSA	OVA	Mb
30°C	110 : 1	69 : 1	23 : 1
50°C	93 : 1	36 : 1	19 : 1

Максимальное значение SDBS/M также уменьшалось с увеличением температуры. По наклонам графиков рассчитывали константы связывания агрегатов SDBS–белок ($K_{\text{SDBS-M}} \times 10^{-6}$):

M	BSA	OVA	Mb
30°C	6.73	1.92	94.8
50°C	8.19	0.79	17.0

Из кривых 3 рис. 5 видно, что точки перегиба соответствуют отношениям SDBS к BSA, OVA и Mb, равным 100, 60 и 20. Результат согласуется с полученным ранее и подтверждает правильность найденного значения максимального координационного числа для SDBS на поверхности белков.

Приложение

При адсорбции SDBS на поверхности белков с PRB в качестве оптической пробы при pH 2.8 было использовано количественное определение белка в присутствии ЭДТА. Готовили стандартные серии различных растворов белка и измеряли поглоще-

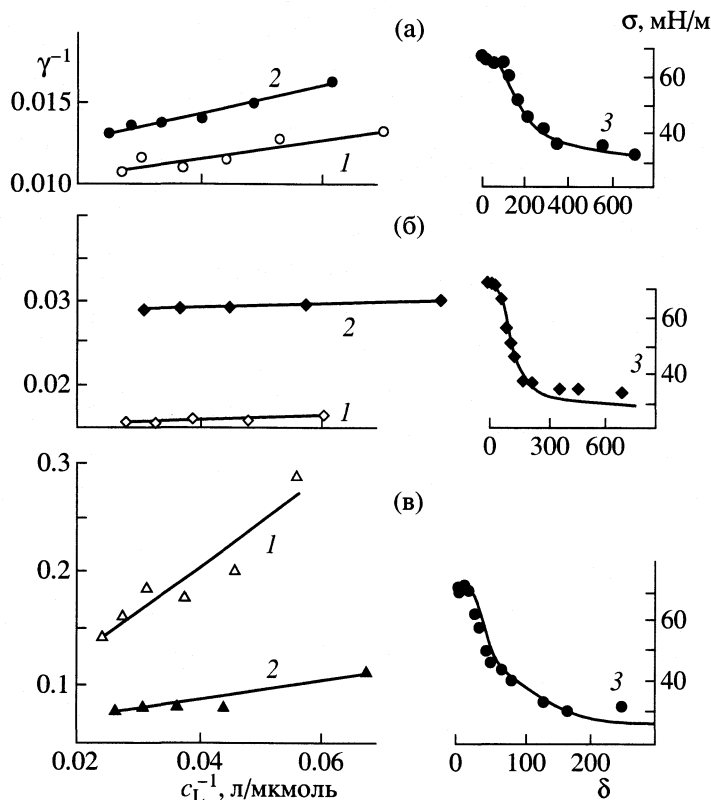


Рис. 5. Зависимости γ^{-1} от c_L^{-1} растворов SDBS – белок (М), содержащих 0.024–0.060 ммоль/л SDBS, 0.020–0.050 ммоль/л PRB и 0.2365 мг BSA (а), 0.2336 мг OVA (б) и 0.2243 мг Mb (в), при 30 (1) и 50°C (2). Кривые 3 – изменение поверхностного натяжения (σ) раствора, содержащего 0.9477 мг BSA (а), 0.9241 мг OVA (б) и 0.9347 мг Mb (в); δ – молярное отношение SDBS/М; коэффициенты уравнения (1) для прямых 1 и 2 в случае BSA соответственно равны $a = 0.091$ и 0.0108 , $b = 0.0612$ и 0.0885 , в случае OVA: $a = 0.0145$ и 0.0281 , $b = 0.0279$ и 0.0221 , в случае Mb: $a = 0.0427$ и 0.0517 , $b = 4.05$ и 0.880 .

ние при 523 нм. Получены уравнения регрессии для BSA:

$$\Delta A = -0.4223x^2 + 0.6453x - 0.0026 \quad (R = 0.9973),$$

для OVA:

$$\Delta A = -0.2565x^2 + 0.4095x + 0.0048 \quad (R = 0.9961),$$

для Mb:

$$\Delta A = -0.2628x^2 + 0.4805x - 0.0061 \quad (R = 0.9956)$$

(x – количество белка, мг). Все квадратные уравнения не подчиняются закону Ламберта–Бера. Проводили шесть повторных определений для 0.243 мг OVA, по результатам определяли среднее значение, которое составило 0.243 ± 0.006 мг.

Путем добавления 1% ЭДТА к образцам белка определяли влияние посторонних веществ, в том числе ионов, органических соединений и других ПАВ, на точность определения BSA (в качестве примера) при pH 2.81. При определении 0.300 мг BSA ошибка не превышала 10%. (Определения проводили в присутствии 1 мг Cl^- , SO_4^{2-} , Ac^- , 0.5 мг Тритона X-100, SDS, глюкозы, аминокислоты, Ca(II) , Mg(II) , 0.2 мг ДНК, РНК, F^- , 0.1 мг Mn(II) ,

Ni(II) , Zn(II) , Pb(II) , 0.05 мг Cu(II) , Co(II) , Cd(II) , Fe(III) и Hg(II)).

Были проанализированы два образца – молочный порошок (№ 1) и детское питание (№ 2). Содержание белка в образцах соответствовало маркировке на упаковках. Выход белка составил 90.0–113%, относительное стандартное отклонение не превышало 4.2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование взаимодействий PRB с SDBS и SDBS с белками подтверждает ленгмюровскую теорию монослойной агрегации маленьких молекул на поверхности макромолекул. Несмотря на то, что чувствительность метода MPASC не выше чувствительности других методов, он обеспечивает удовлетворительную точность и воспроизводимость результатов и имеет дополнительные преимущества в простоте и многосторонности. Использование метода MPASC и приближения точки перегиба для характеристики макромолекулярного продукта агрегирования отличается от таких экспериментальных методов, как метод Скотччар-

да [5], метод молярных отношений и метод сдвига равновесия [15]. Данный метод позволяет решить проблему влияния спектрального зонда и будет играть важную роль при изучении взаимодействия между макромолекулами.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Национального исследовательского центра высоких технологий и Программы развития Китая (863 Program, № 2002 АА 601320), а также Китайского национального фонда фундаментальных исследований (№ 50008011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pasternack R.F., Collings P.J.* // Science. 1995. V. 269. P. 935.
2. *Pasternack R.F., Gibbs E.J., Villafranca J.J.* // Biochemistry. 1983. V. 22. P. 2406.
3. *Neault J.F., TajmirRiahi H.A.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 114.
4. *Neault J.F., TajmirRiahi H.A.* // J. Biol. Chem. 1997. V. 272. P. 8901.
5. *Carlisle R.C., Read M.L., Wolfert M.A., Seymour L.W.* // Colloids Surfaces B. 1999. V. 16. P. 261.
6. *Howard K.A., Dash P.R., Ward M.K., Tomkins L.M. et al.* // Biochem. Biophys. Acta. General Subjects. 2000. V. 1475. P. 245.
7. *Steven Kuo J.H., Lo Y.L., Shau M.D., Cherng J.Y.* // J. Controlled Release. 2002. V. 81. P. 321.
8. *Mustafaev M.I., Yucel F., Ozturk S. et al.* // J. Immunolog. Methods. 1996. V. 197. P. 31.
9. *Muller C., Calsou P., Frit P., Salles B.* // Biochimie. 1999. V. 81. P. 117.
10. *Fumlyo S., Shunsuke K., Nobuyuki Y., Isao T., Makoto K.* // Biosci. Biotechnol. Biochem. 1999. V. 63. P. 2232.
11. *Pesavento M., Profumo A.* // Talanta. 1991. V. 38. P. 1099.
12. *Scatchard G., Scheinerg I.H., Armstrong S.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 535.
13. *Huang C.Z., Li Y.F., Li N.B. et al.* // Chin. J. Anal. Chem. 1999. V. 27. P. 1241.
14. *Cao Y., Li Y.J., He X.W.* // Chem. J. Chin. Universities. 1999. V. 20. P. 709.
15. *Huang C.Z., Liand Y.F., Li K.A.* // Anal. Lett. 1996. V. 30. P. 1305.
16. *Krang-Hansen U., Moller J.V.* // Biochem. Biophys. Acta. 1973. V. 295. P. 438.
17. *Krang-Hansen U.* // Mol. Pharmacol. 1988. V. 34. P. 160.
18. *Gao H.W., Yang J.X., Jiang J., Yu L.Q.* // Supramol. Chem. 2002. V. 14. P. 315.
19. *Gao H.W., Jiang J., Yu L.Q.* // Analyst. 2001. V. 126. P. 528.
20. *Gao H.W., Mei H.D.* // Macromol. Biosci. 2002. V. 2. P. 280.
21. *Gao H.W., Hu Z.J., Zhao J.F.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 376. P. 281.
22. *Ci X., Yang M.M.* // Chin. Sci. Bull. 1983. V. 16. P. 980.
23. *Zheng Y., Li L.D., Sun S.Q.* // Chin. J. Chem. Reagents. 1994. V. 6. P. 273.
24. *Саввинс П.К., Чернова П.К., Куднацева Л.М.* // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. С. 2127.
25. *Koharahitoshi* // Bunseki Kagaku. 1974. V. 23. P. 39.
26. *Gao H.W.* // Talanta. 2000. V. 52. P. 817.
27. *Gao H.W., Chen Y.S., Li Y.C.* // Mikrochim. Acta. 2001. V. 137. P. 141.
28. *Gao H.W., Li Y.C., Zhang P.F. et al.* // J. Anal. Chem. 2001. V. 56. P. 1007.
29. *Gao H.W., Ye Q.S.* // J. Ind. Chem. Soc. 2001. V. 78. P. 246.
30. *Langmuir I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1361.
31. *Murphy J.B., Kies M.W.* // Biochim. Biophys. Acta. 1960. V. 45. P. 382.
32. *Тихонов В.Н.* // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. С. 1501.
33. *Likussar W.* // Anal. Chem. 1973. V. 45. P. 192.
34. *Лаярев А.И.* // Завод. лаб. 1975. Т. 41. С. 534.

УДК 547.475.2:541.621.32

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2004 г. Т. А. Крысанова, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев, Е. Г. Давыдова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 16.09.2003 г.

Изопиестическим методом исследован характер взаимодействия воды с твердыми образцами аскорбиновой кислоты в широком интервале ее активности. Получена изотерма поглощения воды витамином С, ход которой связан с различным характером образования ассоциатов молекул воды как на поверхности аскорбиновой кислоты, так и в структурной матрице витамина С. На основании данных рентгенодифракционного анализа и ИК-спектроскопии предложена схема межмолекулярных взаимодействий в системе вода – аскорбиновая кислота. Рассчитана энергия Гиббса процесса взаимодействия воды с кристаллами витамина С.

Межмолекулярные взаимодействия в системе вода – биомолекула определяют растворимость соединения, его способность вступать в различные биологические превращения и позволяют получать сведения о молекулярных биохимических процессах, происходящих в клетках живых организмов. Изучение закономерностей взаимодействия воды с твердыми образцами биомолекул позволяет установить зависимость, отражающую связь структуры соединения с его гидратационной способностью [1].

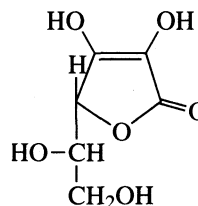
Взаимодействие воды с витаминами является малоизученной проблемой. Цель данной работы – дать количественную оценку гидратационной способности аскорбиновой кислоты и установить механизм ее взаимодействия с молекулами растворителя.

Выявленные закономерности взаимодействия воды в широком интервале ее активности с витамином С могут быть использованы для количественного описания действия гидратации на транспортные свойства витамина С, а также для обоснования условий выделения аскорбиновой кислоты, ее сушки и хранения в качестве лекарственного препарата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран витамин С (или L (+)-аскорбиновая кислота) фирмы “ВИФИТЕХ” (Москва), растворимость которого в воде при 293 К составляет 33.0 г/100 мл во-

ды. Структурная формула изучаемой аскорбиновой кислоты приведена ниже:



Некоторые физико-химические характеристики аскорбиновой кислоты [2, 3]: $t_{пл} = 190^\circ\text{C}$ (192) с разложением, $\rho = 1.65 \text{ г/см}^3$, молекулярная масса 176.14, $pK_1 = 4.25$, $pK_2 = 11.79$.

Исследование поглощения молекул воды аскорбиновой кислотой проводили изопиестическим методом в интервале активности растворителя (a_w) от 0.110 до 0.990 при $293.0 \pm 1.0 \text{ К}$ [4].

Навеску аскорбиновой кислоты массой 0.100 г приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул воды в паре. Время, в течение которого устанавливалось изопиестическое равновесие, зависело от активности растворителя и составляло от 5 до 30 суток. Контроль над достижением равновесия и определение количества поглощенного растворителя осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца.

Для получения надежного результата проводили серию из пяти параллельных опытов в идентичных условиях. Воспроизводимость результатов составила $S_r = 4.35 \times 10^{-3}$; доверительный интервал $W = \pm 4.51 \times 10^{-2}$. Необходимо отметить, что численное значение активности воды является критерием гигроскопичности соединения. Чем больше значение a_w для данного соединения (чем

ближе оно к 1), тем оно более устойчиво к поглощению влаги.

В качестве контрольных методов использовали метод ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры снимали на приборах "Specord 75 IR" и ИК-спектрометре ФТ-02 с фурье-преобразователем в интервале частот 400–4000 см^{-1} по методике [5]. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные [6, 7].

Рентгеноструктурный анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН 4-17 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1 и временем экспозиции 1 с в каждой точке на CoK_α -излучении. Для анализа полученных результатов проводили три параллельных измерения. Межплоскостные расстояния (d) и интенсивность (I) дифракционных линий оценивали по специальным программам [8]. Ошибка применяемого метода составила 5%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для твердых образцов аскорбиновой кислоты методом изопиестического анализа получены экспериментальные количественные данные по поглощению молекул воды, обладающих различной активностью. Изотерма поглощения растворителя, представляющая собой зависимость количества поглощенных молекул воды молекулой аскорбиновой кислоты от активности воды, представлена на рис. 1. Установлено, что изотерма имеет форму, выпуклую по отношению к оси абсцисс. На первом, более протяженном участке изотермы в области активностей воды от 0.110 до 0.937 наблюдается незначительное поглощение растворителя аскорбиновой кислотой ($n \leq 0.2$, n – число молей воды на моль аскорбиновой кислоты; менее 1%). Вид изотермы предполагает слабое взаимодействие в системе вода–аскорбиновая кислота [9].

Вероятно, на начальной стадии поглощения происходит адсорбция растворителя на поверхности аскорбиновой кислоты. Согласно данным ИК-спектроскопии, присутствие незначительного количества растворителя в структуре аскорбиновой кислоты приводит к появлению полосы поглощения при 3799 см^{-1} , характеризующей свободные одиночные молекулы воды, что подтверждает адсорбцию растворителя, локализованного на поверхности активных групп аскорбиновой кислоты. Таким образом, в данной области активности воды устанавливается равновесие между молекулами растворителя в паре и адсорбированными молекулами. Видимо, поглощенные витамином С молекулы воды становятся как бы препятствием для дальнейшей сорбции растворителя, что выражается в неизменности интенсивности его поглощения. Известно, что чем сложнее органическое соединение, поглощающее воду, тем ярче выра-

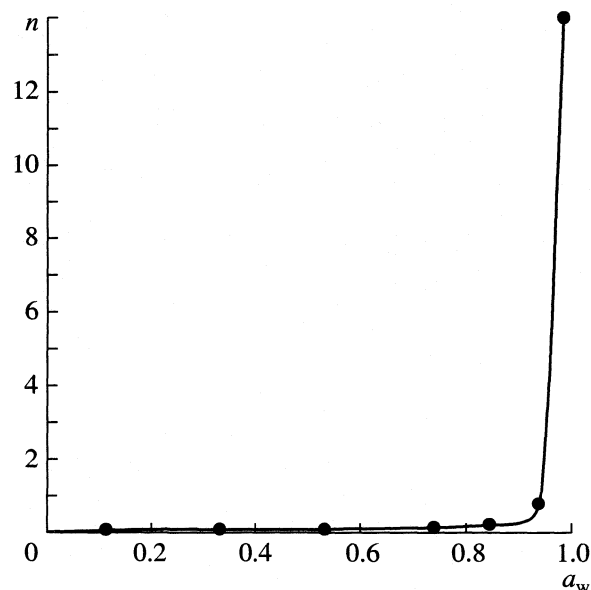


Рис. 1. Изотерма поглощения молекул воды молекулами аскорбиновой кислоты при 293 К.

жено уменьшение сорбции растворителя в большом интервале активности воды [10].

В предварительных опытах по определению количества молекул воды в аскорбиновой кислоте гравиметрическим методом (при высушивании препарата при 120°C) было установлено, что содержание молекул воды в исходном образце составляло менее 1% и соответствовало поглощению растворителя в интервале $a_w = 0.110$ – 0.937 , выявленному изопиестическим методом.

Дальнейшее увеличение активности воды ($a_w > 0.937$) приводит к стремительному росту гидратационной способности витамина С, что может быть связано с взаимодействием молекул воды со всеми активными гидроксильными группами аскорбиновой кислоты. Функциональные гидроксильные группы обеспечивают конформационную устойчивость и гибкость молекул аскорбиновой кислоты, а также возможность формирования надмолекулярных образований [11].

От числа лиофильных центров зависит склонность адсорбированных молекул воды ассоциировать друг с другом. Видимо, энергия взаимодействия молекул воды с такими центрами достаточна, чтобы обеспечить локализацию первых адсорбированных молекул воды, а с их помощью и образование ассоциатов растворителя как на поверхности аскорбиновой кислоты, так и в структурной матрице витамина С. Молекулы воды, участвующие в образовании водородных связей с молекулами аскорбиновой кислоты, находятся в ассоциированном состоянии, на что указывают результаты ИК-спектроскопии. О наличии подобных образований в молекуле аскорбиновой

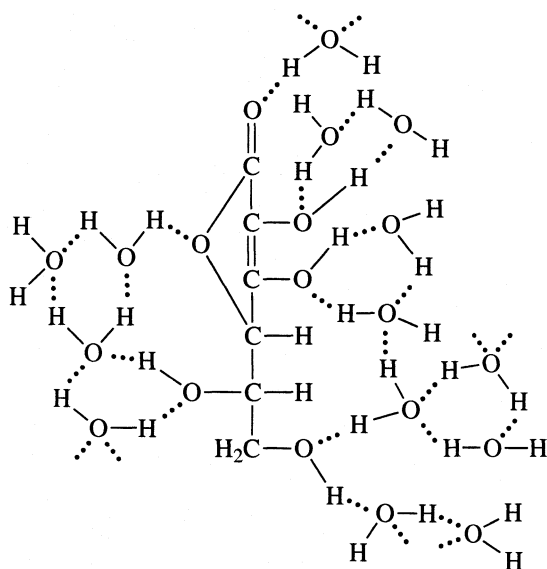


Рис. 2. Схема гидратации аскорбиновой кислоты.

кислоты свидетельствует появление полос поглощения при $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, характеризующих полиассоциаты вода – вода вблизи ОН-групп аскорбиновой кислоты [6, 12].

Количество взаимодействующих с витамином С молекул воды при активности растворителя 0.980 составляет 14 молекул H_2O на молекулу аскорбиновой кислоты. При данной активности воды отмечается ограниченно растворимое состояние при взаимодействии молекул растворителя с молекулами витамина С. Молекулы растворителя, взаимодействующие с витамином С при $a_w = 0.980$, могут находиться как в виде ассоциатов молекул воды, локализованных у функциональных групп аскорбиновой кислоты (полосы поглощения $3410, 3530\text{ см}^{-1}$), так и в виде свободных молекул воды, не испытывающих влияния этих групп (полоса поглощения 3799 см^{-1}). Предполагаемая согласно данным ИК-спектроскопии схема взаимодействия молекул воды с аскорбиновой кислотой при активности воды равной 0.980 представлена на рис. 2.

Из данных по изотермам поглощения воды витамином С при постоянстве температуры и давления было рассчитано изменение энергии Гиббса [13]:

$$\Delta G_{\text{hydr}} = -RT \int_0^{n_w} \ln a_w dn,$$

где n – количество молей воды на моль аскорбиновой кислоты, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Выражение под интегралом находили графическим интегрированием зависимости $nRT/a_w - a_w$.

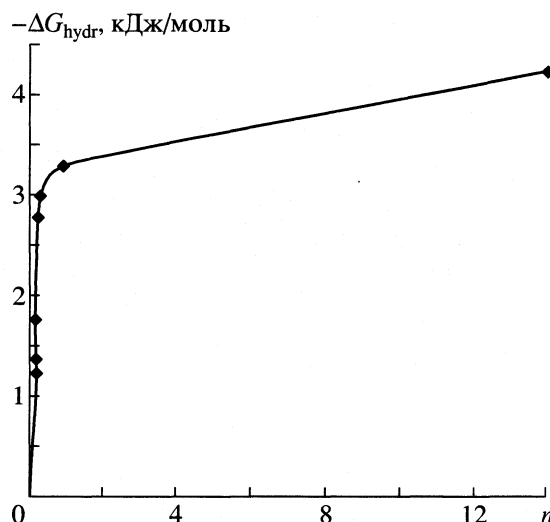


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса набухания аскорбиновой кислоты от количества поглощенных молекул воды.

Изменение энергии Гиббса (ΔG_{hydr}) в процессе взаимодействия молекул растворителя с образцами аскорбиновой кислоты определяет химическое сродство между молекулами воды и различными центрами в биомолекулах. Полученное значение ΔG_{hydr} свидетельствует об энергетической выгодности процесса (рис.3). Обнаружено, что наиболее сильное изменение свободной энергии набухания наблюдается при поглощении первой молекулы воды витамином С. Вероятно, такое изменение ΔG_{hydr} обусловлено взаимодействием молекул растворителя с наиболее депротонированной гидроксильной группой аскорбиновой кислоты. При дальнейшем увеличении количества поглощенных молекул растворителя энергия Гиббса изменяется в меньшей степени.

Авторами работ [14,15] отмечается, что изменение энергии Гиббса и количество поглощенных молекул воды зависят от силы связи между молекулами биологически активных веществ в кристаллической решетке. Чем она больше, тем слабее взаимодействия в системе вода–биомолекула. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии характера структуры аскорбиновой кислоты на постройки из молекул воды.

Для установления влияния молекул воды на кристаллическую структуру аскорбиновой кислоты был проведен рентгенодифракционный анализ. Установлено, что на дифрактограмме образца витамина С в гидратированном состоянии присутствуют дополнительные пики, соответствующие изменению структуры аскорбиновой кислоты. Данный факт может быть обусловлен участием молекул воды в образовании структурной матри-

цы витамина С. Отмечено уменьшение кристалличности образца, насыщенного водой.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволили сделать вывод о количестве молекул воды, поглощенных аскорбиновой кислотой, и об энергии взаимодействия в системе вода–витамин С, которые определяются природой и числом активных групп витамина, их взаимным расположением в молекуле и участием во внутри- и межмолекулярных Н-связях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Букин В.А., Сарвазян А.П., Харакоз Д.П. Вода в дисперсных системах. М., 1989. С. 45–63.
2. Девис М.О., Остин Д., Патридж Д.Д. Витамин С. Химия и биохимия / Пер. с англ. М.Б. Костиной. М.: Мир, 1999. 176 с.
3. Коротченкова Н.В., Самаренко В.Я. Витамины алифатического ряда. Л.: ЛХФИ, 1991. 157 с.
4. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск, 1976. С. 20–54.
5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. 240 с.
6. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1987. 188 с.
7. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
8. Васильев Д.М. Дифракционные методы исследования структур. М.: Металлургия, 1977. 248 с.
9. Котова Д.Л. Физико-химическое состояние воды в сульфокатионообменниках при сорбции аминокислот: Дис....канд.хим. наук. Воронеж, 1992. 162 с.
10. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / Сост. В.К. Абросимов, А.Г. Крестов, Г.А. Альпер и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
11. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. 403 с.
12. Zagorodni A.A., Kotova D.L., Selemenov V.F. // Reactive and Functional Polymers. 2002. № 53. P. 157.
13. Yamaotsu N., Moriguchi L., Hirono S. // Chem. And.Pharm.Bull. 1995. V.43. № 5. P. 717.
14. Котова Д.Л., Виноградова О.А., Калинина Л.М. // Журн. физ.химии. 2002. Т. 76. №12. С. 2247.
15. Биохимическая термодинамика / Под ред. Л.А. Блюменфельда. М.: Мир, 1982. С. 192.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 543.8

ДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПУЗЫРЬКОВ В КАВИТАЦИОННОМ ОБЛАКЕ

© 2004 г. И. М. Маргулис, М. А. Маргулис

Государственный научный центр Российской Федерации "Акустический институт им. Н.Н. Андреева",
Москва

Поступила в редакцию 10.12.2002 г.

Получены новые уравнения, описывающие радиальное и поступательное движения кавитационного пузырька в поле плоской гармонической стоячей и бегущей волн, в ударной волне, в поле другого пузырька, в потоке жидкости, в кавитационном облаке. Показано, что максимальная температура газа при сжатии пузырька в бегущей звуковой волне, в ударной волне и в кавитационном облаке уменьшается в несколько раз (ниже 1000 К) вследствие его поступательного движения, поэтому сжатием такого пузырька невозможно объяснить обычно наблюдаемый максимум спектра сонолюминесценции (СЛ), соответствующий 4000–8000 К. На основании новых уравнений рассчитан критический индекс кавитации K_{cr} , при котором взаимодействие пузырьков значительно влияет на их динамику, и показано, что он хорошо коррелирует с определенным из анализа экспериментальных данных. Установлено, что влияние соседних пузырьков на движение пузырька в обычном кавитационном облаке значительно, а не пренебрежимо мало, как считалось ранее. Сделан вывод, что механизм СЛ из такого пузырька не тепловой, а электрический. С помощью предложенной модели объяснено отличие СЛ из такого пузырька от термического свечения неподвижного одиночного пузырька.

Кавитация оказывает большое влияние на протекание многих химических и физико-химических процессов [1–3], что широко используется в химической технологии. Численные расчеты по обычным уравнениям динамики сферического неподвижного изолированного кавитационного пузырька показывают, что при определенных условиях температура в пузырьке в момент наибольшего сжатия может достигать нескольких тысяч градусов [4]. Например, уравнение Келера – Миксиса (КМ) можно представить в виде [5, 6]:

$$\begin{aligned} r\ddot{r}(1-M) + \frac{3}{2}\dot{r}^2\left(1 - \frac{M}{3}\right) = \\ = \frac{(1+M)}{\rho_L} \left[p_\infty \left(t + \frac{r}{c_0} \right) - (p_g + p_v) - \frac{2\sigma}{r} + \frac{4\mu\dot{r}}{r} \right] + (1) \\ + \frac{r}{\rho_L c_0} \frac{d}{dt} \left((p_g + p_v) + \frac{2\sigma}{r} - \frac{4\mu\dot{r}}{r} \right), \end{aligned}$$

где t – время, r – радиус пузырька, $\dot{r}$ – радиальная скорость, p_∞ – давление в жидкости, p_g и p_v – давление газа и пара в пузырьке, ρ_L , μ и σ – плотность, вязкость и поверхностное натяжение жидкости, $M = \dot{r}/c_0$, c_0 – скорость звука в жидкости без пузырьков. Существуют специальные условия, когда высокие температуры в пузырьке действительно могут достигаться: при сжатии пузырька в однопузырьковой камере [7, 8] или при сжатии сферически-симметричного лазерного пузырька

[9]. Однако эти уравнения не применимы для описания динамики пузырьков в многопузырьковом кавитационном поле. Действительно, по крайней мере, 18 (!) групп экспериментальных результатов по многопузырьковой кавитации показывают, что высокие температуры в таких пузырьках не достигаются, и механизм сонолюминесценции (СЛ) и звукохимических реакций является не тепловым, а электрическим [1–3, 10]. Поступательное движение колеблющегося пузырька под действием внешнего градиента давления ∇p_∞ обычно описывают с помощью средней за период колебаний силы (Бьеркнеса) [11, 12]:

$$F_B = -\langle \nabla p_\infty(x, t) V(t) \rangle, \quad (2)$$

где V – объем пузырька, x – координата, вдоль которой осуществляется поступательное движение, t – время, $\langle \rangle$ – усреднение по времени. Ускорение пузырька получают, деля F_B на среднюю за период присоединенную массу $\rho_L \langle V \rangle / 2$. Но рассчитываемые таким образом средние за период колебаний поступательные скорости $\langle u \rangle$ оказываются значительно меньше определенных экспериментально.

Таким образом, необходимо значительно модифицировать существующие уравнения, поскольку в соответствии с ними пузырек должен был бы слишком сильно сжиматься и слишком медленно двигаться поступательно, что противоречит экспериментальным результатам. Мы предположили [13, 14], что для адекватного описания динами-

ки пузырька необходимо дополнительно учитывать его *поступательное движение*. Сжатие пузырька, колеблющегося в поле бегущей гармонической волны, значительно демпфируется его поступательным движением: происходит “перекачка” части энергии радиального движения пузырька в энергию его поступательного движения. Для описания *реального перемещения* пузырька использование силы Бьеркнеса некорректно, так как радиус, а, следовательно, и присоединенная масса пузырька, изменяются. Действительно, в общем случае среднее от отношения не равно отношению средних [13, 14]:

$$\langle u \rangle = -\frac{2}{\rho_L} \left\langle \frac{1}{V} \left(\int_0^t (\nabla p_\infty V) dt \right) \right\rangle \neq -\frac{2}{\rho_L} \frac{\langle \nabla p_\infty(x, t) V(t) \rangle_t}{\langle V \rangle_t}. \quad (3)$$

Более правильным является непосредственное определение зависимости *перемещения* пузырька от времени или, при неизменной звуковой частоте, средней *скорости* $\langle u \rangle$ пузырька от времени согласно выведенным уравнениям. Рассчитываемая по уравнению (3) величина $\langle u \rangle$ оказалась значительно больше, чем получаемая при использовании силы Бьеркнеса (2).

В данной работе на основании предложенных в [13, 14] уравнений описывается в общем виде движение пузырька в кавитационном облаке. Для этого мы рассмотрим основные причины его радиального и поступательного движений: взаимодействие с акустическими полями, с ударной волной, с другим пузырьком, с потоками жидкости.

Согласно [13, 14], радиальное и поступательное движения кавитационного пузырька можно описать следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} r\ddot{r}(1-M) + \frac{3}{2}\dot{r}^2(1-M/3) + \frac{u^2}{4} + \frac{r\dot{u}}{6} + \frac{\dot{r}u}{2} = \frac{1}{\rho_L}(1+M)[p_\infty(t+r/c_0) - p_b(t)] + \frac{r}{\rho_L c_0} \frac{dp_b(t)}{dt}, \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \mathbf{u} = \frac{1}{V} \left(-\frac{2}{\rho_L} \int_0^t (\nabla p_\infty V + 4\pi r \mu \mathbf{u}) dt + \mathbf{u}(0)V(0) \right), \end{cases} \quad (5)$$

$$p_b(t) = (p_g + p_v) + 2\sigma/r - 4\mu\dot{r}/r - \mu u/(3r), \quad (6)$$

где u – поступательная скорость, p_b – давление в пузырьке. Согласно [15, 16], сумма давлений газа и пара, как при растяжении, так и при сжатии пузырька, описывается формулой:

$$p_g + p_v = \left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0} \right) \left(\frac{r_0^3}{r^3 - b_1^3} \right)^\gamma + p_s, \quad (7)$$

где r_0 – начальный радиус, при изотермическом растяжении $\gamma = 1$, при сжатии, которое считается адиабатическим, значение γ равно отношению теплоемкостей, p_{g0} и p_s – давление газа при $t = 0$ и давление насыщенного пара при неизменной температуре жидкости T_∞ ; $b_1^3 \equiv 3nb/4\pi$, b – константа Ван-дер-Ваальса, n – число молей газа. Однако при использовании (7) величина $T_{\max}$ не зависела от температуры жидкости T_∞ , что противоречит экспериментальным данным. В наших работах [1, 14] показано, что формула (7) справедлива только при расширении пузырька, а при быстром сжатии испарение и конденсация не успевают происходить, и пар ведет себя как газ, и

$$p_g + p_v = \left[\left(p_{g0} + \frac{2\sigma}{r_0} \right) \left(\frac{r_0}{R_m} \right)^3 + p_s \right] \left(\frac{R_m^3}{r^3 - b_1^3} \right)^\gamma, \quad (8)$$

где R_m – максимальный радиус пузырька. При этом зависимость $T_{\max}$ от T_∞ соответствует экспериментальным данным, а величина $T_{\max}$ уменьшается в $\sim (p_s + p_g(R_m))/p_g(R_m)$ раз [14]. Корректность (8) подтверждается численными расчетами [17].

При движении кавитационного пузырька в пучности стоячей волны $u_\infty = 0$, и пузырек неподвижен, его движение определяется не системой уравнений (4)–(6), а одним уравнением (4), переходящим в уравнение КМ (1). Рассмотрим основные случаи взаимодействия.

ДВИЖЕНИЕ КАВИТАЦИОННОГО ПУЗЫРЬКА В ПОЛЕ БЕГУЩЕЙ ГАРМОНИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

Давление в жидкости p_∞ и скорость жидкости u_∞ описываются формулами:

$$\begin{aligned} p_\infty &= p_h - p_m \sin(\omega t - kx), \\ u_\infty &= -u_m \sin(\omega t - kx), \end{aligned} \quad (9)$$

где p_h – гидростатическое давление, p_m и $u_m = p_m/(\rho_L c)$ – амплитуды звукового давления и скорости, ω – круговая частота, c – скорость звука в жидкости с пузырьками. На рис. 1 приведены результаты численных расчетов нелинейных коле-

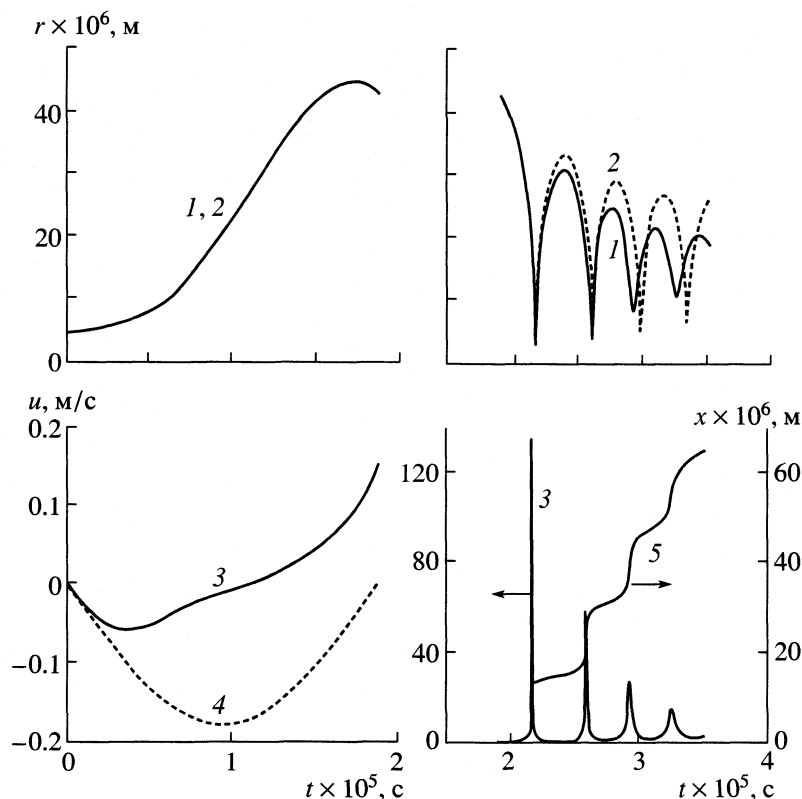


Рис. 1. Зависимости радиуса пузырька (1, 2), его поступательной скорости (3, 4) и поступательного перемещения (5) от времени в поле бегущей волны (9). Кривые 1 и 4 построены без учета взаимного влияния радиального и поступательного движений, а кривые 2, 3 и 5 – с его учетом. Параметры расчета: $r_0 = 4.5$ мкм, $p_m = 1.325$ атм, $\omega = 2\pi \times 26.5$ кГц, жидкость – вода ($\rho = 10^3$ кг/м³, $\sigma = 73$ мН/м, $\mu = 10^{-3}$ Па с), температура жидкости 20°C ($p_s = 0.025$ атм). Кривые 2, 3, 5 рассчитаны по формулам (4)–(6), кривая 1 – по уравнению КМ (1). Давление газа и пара в фазах изотермического растяжения и адиабатического сжатия рассчитывалось по (7), (8).

баний парогазового пузырька. В фазе растяжения поступательное движение пузырька практически не влияет на радиальное. Однако зависимость (3) $u(t)$ значительно отличается от аналогичной зависимости (4) $u(t) = -2u_m \sin \omega t$ для пузырька постоянного радиуса: например, при $10 < t < 20$ мкс пузырек постоянного радиуса движется к излучателю, а пузырек переменного радиуса – от излучателя. При быстром сжатии пузырька его поступательный импульс остается приблизительно постоянным, и так как присоединенная масса пузырька пропорциональна V^{-1} , поступательная скорость $u \approx u(R_m)(R_m/r)^3$ увеличивается от 0.1 м/с при $r = R_m$ до 135 м/с (!) в момент наибольшего сжатия. Учет поступательного движения приводит к уменьшению максимальной температуры при сжатии пузырька $T_{\max}$ в 3 раза (до 2800 К) и максимальной радиальной скорости $\dot{r}_{\max}$ в 4 раза (до 140 м/с) [13]. Дополнительный учет одного только теплообмена между газом в пузырьке и окружающей жидкостью приводит к уменьшению $T_{\max}$ в 2–5 раз, а давления – на порядок [17, 18], в расче-

тах также не учитывалась несферичность формы пузырька при сжатии, которая тоже уменьшает $T_{\max}$. При уменьшении скорости звука в пузырьковой жидкости c до 500 м/с величина $T_{\max} < 1000$ К [13] (в воде с пузырьками значение c уменьшается до 15–100 м/с [19, 20]). Таким образом, в реальных кавитационных пузырьках в поле бегущей волны максимально достижимая $T_{\max} < 1000$ К [13, 14].

Анализ рис. 1 показывает, что при нелинейных колебаниях поступательное движение пузырька осуществляется скачкообразно (кривая 5): видимое нами плавное поступательное движение есть на самом деле последовательность скачков, которые совершаются один или несколько раз за период колебаний (при каждом быстром сжатии и последующем быстром растяжении), а все остальное время пузырьки практически неподвижны. Ниже, в соответствии с общепринятой терминологией, быстрые сжатия и последующие растяжения мы будем называть “отскоками” – (“bounces” [8]).

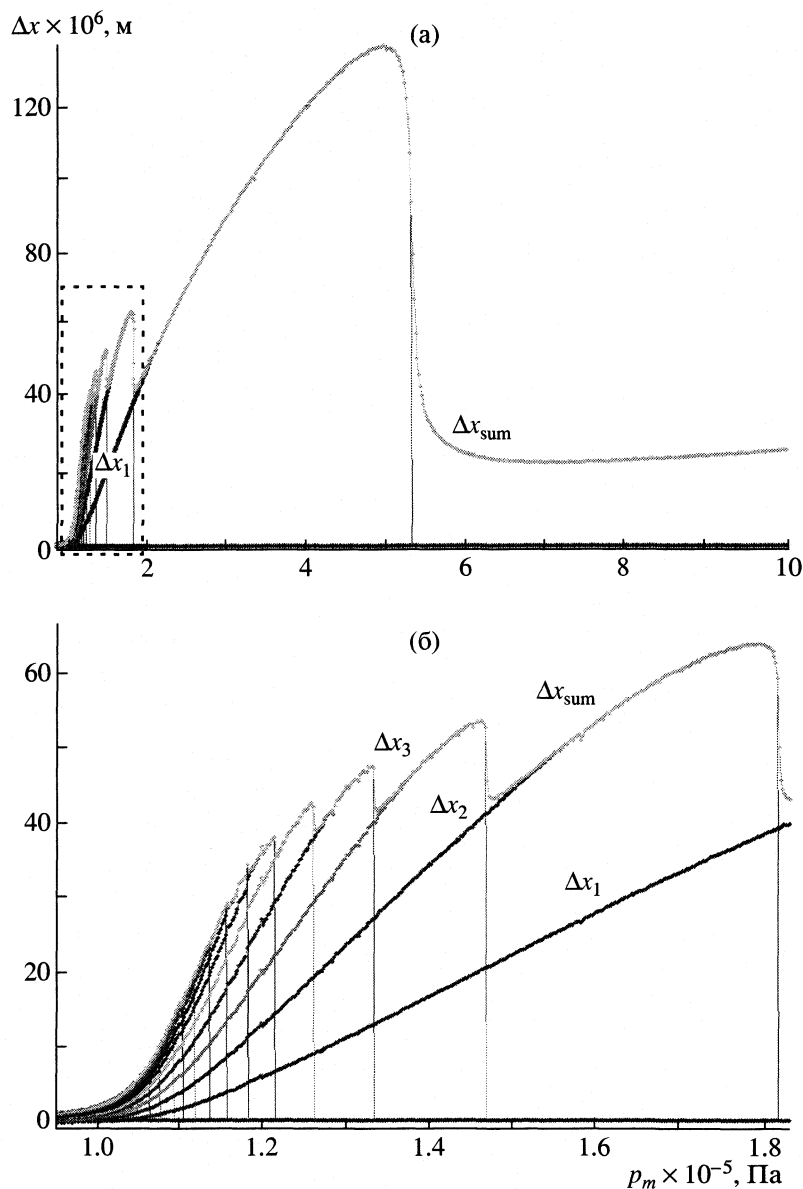


Рис. 2. Зависимости полного поступательного перемещения Δx_{sum} пузырька за один период колебаний, а также перемещения $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_i$ пузырька за время 1, 2, ..., i “отскока” в поле бегущей гармонической волны (9) от амплитуды p_m звукового давления. Параметры расчета такие же, как на рис. 1.

Например, пузырек на рис. 1 совершает четыре “отскока”.

Зависимость полного перемещения Δx_{sum} пузырька за один период колебаний от p_m представлена на рис. 2. Обозначим через N и Δx_{sum} количество “отскоков” и перемещение пузырька за период колебаний, Δx_i – перемещение пузырька за время от нуля до i -го “отскока”. Казалось бы, с увеличением p_m величина Δx_{sum} должна монотонно возрастать, однако, на самом деле наблюдается более сложная зависимость. При увеличении p_m наблюдается плавное увеличение Δx_{sum} , пока число “отскоков” N остается постоянным. При достижении p_m определенной величины пузырек

не успевает совершить N -й “отскок”, Δx_{sum} уменьшается на величину Δx_N , и далее эта картина повторяется. Таким образом, полное перемещение Δx_{sum} определяется двумя конкурирующими процессами: при увеличении p_m возрастает перемещение Δx_i на каждом “отскоке” (зависимость Δx_i от p_m квадратична при $p_m = 0.9$ – 1.2 атм и линейна при $p_m > 1.2$ атм), а количество “отскоков” N уменьшается. Максимум $\Delta x_{\text{sum}} \approx 136$ мкм при 5.2 атм, когда пузырек еще успевает “схлопнуться” один раз за период; при дальнейшем увеличении p_m следует резкий спад Δx_{sum} , поскольку сильное сжатие пузырька отсутствует.

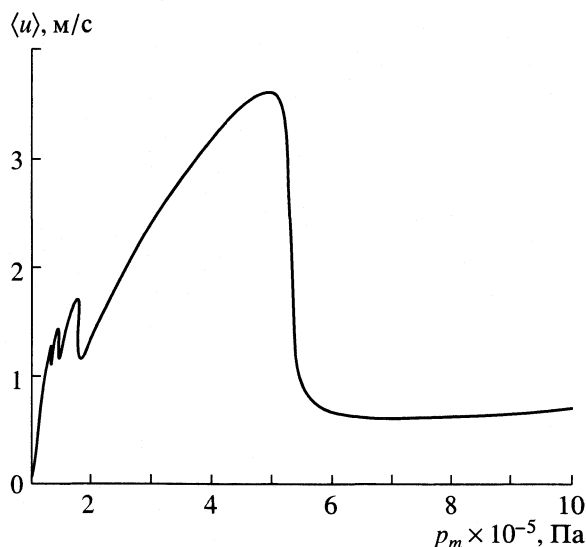


Рис. 3. Зависимость средней за период поступательной скорости пузырька $\langle u \rangle$ в бегущей волне (9) от амплитуды звукового давления p_m . Параметры расчета такие же, как на рис. 1.

Проведенные расчеты показали, что полное перемещение Δx_{sum} пузырька за период составляет несколько десятков микрометров, т.е. значительно больше амплитуды смещения частиц жидкости в акустической волне $(p_m/(\rho_L c \omega)) \sim 0.1\text{--}2$ мкм). Средняя скорость, рассчитанная из данных рис. 2, с помощью $\langle u \rangle = \Delta x_{\text{sum}} \omega / 2\pi$ в бегущей волне (9) в зависимости от p_m представлена на рис. 3. Эта зависимость соответствует экспериментам [1, 21], согласно которым, при развитой кавитации и при различных интенсивностях звука $\langle u \rangle \sim 0.3\text{--}3$ м/с [1], 1–2 м/с [21].

ДВИЖЕНИЕ ПУЗЫРЬКА В ПОЛЕ ПЛОСКОЙ СТОЯЧЕЙ СИНУСОИДАЛЬНОЙ ВОЛНЫ

Давление в жидкости p_∞ и ее скорость u_∞ описываются формулами:

$$\begin{aligned} p_\infty &= p_h - p_m \cos kx \sin \omega t, \\ u_\infty &= u_m \sin kx \cos \omega t. \end{aligned} \quad (10)$$

Для определенности мы положили $u(0) = 0$. Тогда (5) можно упростить:

$$u = \frac{2}{V} \int_0^t \left(\frac{V \omega p_m \sin kx}{\rho_L c} \sin \omega t - 4\pi r \mu u \right) dt. \quad (11)$$

В отличие от бегущей волны, когда отношение p_m/u_m не зависит от координаты x , в стоячей волне $p_m/u_m \sim \cotg kx$. Поэтому в области $kx \sim 0, \pi, 2\pi, \dots$ ско-

рость u_m мала, и влияние поступательного движения пузырька на его радиальные пульсации незначительно; при $kx \sim \pi/2, 3\pi/2, 5\pi/2, \dots$ скорость u_m велика, и это влияние весьма велико. Рассмотрим нелинейные колебания парогазового пузырька в воде в плоской стоячей волне при $p_m \cos kx = 1.325$ атм. Чтобы отношение p_m/u_m было таким же, как в бегущей волне, выбираем $kx = \pi/4$. Остальные параметры расчета – как на рис. 1. Поступательная скорость увеличивается от 0.08 м/с при $r = R_m$ до 106 м/с в момент наибольшего сжатия. При учете поступательного движения значение T_{max} уменьшается от 4200 до 3250 К. Смещение за период $\Delta x_{\text{sum}} \approx 40$ мкм, что меньше смещения в бегущей волне (47 мкм), но значительно больше рассчитанного с помощью $F_B(1)$ (1.2 мкм).

ДВИЖЕНИЕ ПУЗЫРЬКА В ПОЛЕ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Давление пилообразной ударной волны в точке, где расположен пузырек ($x = 0$), и градиент давления вдоль оси x можно записать в виде:

$$p_\infty = \begin{cases} p_m t/t_1; \\ p_m(t_{yB} - t)/(t_{yB} - t_1); \\ p_m(t - 2t_{yB})/t_1; \\ 0; \end{cases}$$

$$\nabla p_\infty = \begin{cases} p_m/t_1 c; & t < t_1; \\ -p_m/(t_{yB} - t_1) c; & t_1 < t < (2t_{yB} - t_1); \\ p_m/t_1 c; & (2t_{yB} - t_1) < t < 2t_{yB}; \\ 0; & 2t_{yB} < t; \end{cases}$$

где t_{yB} – длительность ударной волны сжатия, а также последующей волны растяжения, p_m – пиковое давление, t_1 – время нарастания импульса. Выберем параметры расчета в соответствии с данными экспериментов [22]: $p_m = 110$ атм, $t_{yB} = 3.3 \times 10^{-6}$ с, жидкость – вода, начальный радиус пузырька $r_0 = 350$ мкм, давление газа в пузырьке изменяется по адиабате, $\gamma = 1.4$, при $t = 0$ значение $p_g + p_v = 1$ атм. Расчет проводился по уравнениям (4)–(6), мы положили $t_1 = 0.1 t_{yB}$, увеличение t_1 приводит к уменьшению T_{max} . При учете поступательного движения происходит уменьшение T_{max} от 4950 до 1610 К, $\dot{r}_{\text{max}}$ – от 540 до 150 м/с, давления парогазовой смеси в момент наибольшего сжатия – от 18.2 до 0.41 кбар, время сжатия пузырька увеличивается от 4 до 4.3 мкс. Максимальная поступательная скорость $u_{\text{max}} = 360$ м/с, полное перемещение пузырька за время быстрого сжатия и последующего растяжения – скачка $\Delta x_{\text{sum}} = 280$ мкм и

оказывается близко к r_0 . В этом примере волна растяжения при $t_{\text{ув}} < t < 2t_{\text{ув}}$ практически не влияет на параметры сжатия пузырька (T_{max} , $\dot{r}_{\text{max}}$ и т.д.), поскольку она действует уже на заключительной стадии сжатия пузырька. С учетом одного только теплообмена величина T_{max} должна уменьшиться в 2–5 раз, максимальное давление в парогазовой смеси – в 10–100 раз [17–20], причем это давление оказывается одного порядка с p_m . Таким образом, максимальная температура парогазовой смеси реально не превышает 500°C. Проведенный анализ показывает, что максимальные параметры сжатия пузырька, движущегося в поле мощной ударной волны ($p_m = 110$ атм), практически такие же, как при сжатии пузырька в поле достаточно слабых акустических волн ($p_m = 1.325$ атм).

ДВИЖЕНИЕ ПУЗЫРЬКА В ПОЛЕ ДРУГОГО ПУЗЫРЬКА

Для описания взаимодействия пузырьков обычно используют вторичную силу Бьеркнеса [11]. Определим поступательное движение второго пузырька в поле давления первого пузырька. Для упрощения и наглядности расчетов пренебрежем сжимаемостью жидкости. Первый пузырек на расстоянии H от своего центра создает давление [11]:

$$p_1(t) = \frac{\rho_L}{4\pi H} \ddot{V}_1. \quad (12)$$

Подставляя p_1 в (2), получим выражение для вторичной силы Бьеркнеса [9, 11, 12]:

$$F_{B2} = \frac{\rho}{4\pi H^2} \langle \dot{V}_1 \dot{V}_2 \rangle. \quad (13)$$

Однако, как было замечено выше, описание движения тела переменной массы с помощью средней за период колебаний силы может приводить к некорректным результатам даже в рамках линейной акустики; необходимо определять среднюю скорость $\langle u \rangle$ пузырька.

Поступательную скорость второго пузырька в поле давления (12) первого пузырька, согласно (5), можно записать следующим образом:

$$u_2(t) = \frac{1}{V_2} \left(-\frac{2}{\rho_L} \int_0^t \left(\frac{-\rho_L}{4\pi H^2} \ddot{V}_1 V_2 + 4\pi r \mu u \right) d\tau + u(0)V(0) \right). \quad (14)$$

Если пренебречь вязкостью и считать $u_2(0) = 0$, (14) можно существенно упростить:

$$u_2(t) = \frac{1}{4\pi V_2} \int_0^t \left(\frac{\ddot{V}_1 V_2}{H^2} \right) d\tau. \quad (15)$$

Заметим, что расчет $\langle u \rangle$ с использованием (15) отличается от расчета с помощью вторичной силы Бьеркнеса F_{B2} (13), так как в общем случае среднее от отношения не равно отношению средних, и выражения под знаком интеграла различны (см. также (3)):

$$\langle u \rangle = \left\langle \frac{1}{4\pi V_2} \int_0^t \left(\frac{\ddot{V}_1 V_2}{H^2} \right) d\tau \right\rangle \neq \frac{1}{\langle 4\pi V_2 \rangle} \left\langle \int_0^t \left(\frac{\dot{V}_1 \dot{V}_2}{H^2} \right) d\tau \right\rangle. \quad (16)$$

Линейные колебания пузырьков в акустическом поле. Выражение для средней за период поступательной скорости можно получить, усредняя (15):

$$\langle u_2 \rangle = \frac{V_{1m} V_{2m} \omega^2}{4\pi H^2 V_{20}} \left(\frac{t \cos \varphi}{2} + \sin \varphi \right), \quad (17)$$

где φ – разность фаз колебаний второго и первого пузырьков, V_{20} – равновесный объем второго пузырька, V_{1m} и V_{2m} – амплитуды колебаний объемов первого и второго пузырьков, определяемые формулой [23]

$$V_m = 4\pi r_0 p_m / \rho_L (\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2), \quad (18)$$

где $\omega_{\text{res}} = (3\gamma p_0 / \rho_L)^{1/2} / r_0$ – резонансная частота пузырька, определяемая из формулы Минаэрта [24]. Формула (17) отличается на константу от аналогичного выражения, полученного с помощью силы F_{B2} (13). В частности, пузырьки, колеблющиеся со сдвигом фаз $\varphi = \pi/2$, движутся по направлению друг к другу с постоянной скоростью, хотя, если бы расчет проводился с помощью силы F_{B2} (13), которая в данном случае равна нулю, мы бы получили, что пузырьки неподвижны.

Нелинейные колебания пузырьков в акустическом поле. Рассмотрим взаимодействие двух пузырьков, расстояние между которыми равно H , в поле пучности плоской стоячей волны (10). Пусть изменение амплитуды волны происходит в направлении y , перпендикулярном линии, соединяющей пузырьки (направление x). Тогда поступательное движение пузырьков вдоль оси x будет определяться только взаимодействием с другим пузырьком, а не градиентом давления в акустической волне. Используя уравнения (4) и (14), получим систему уравнений движения второго пузырька в поле давления (12) первого:

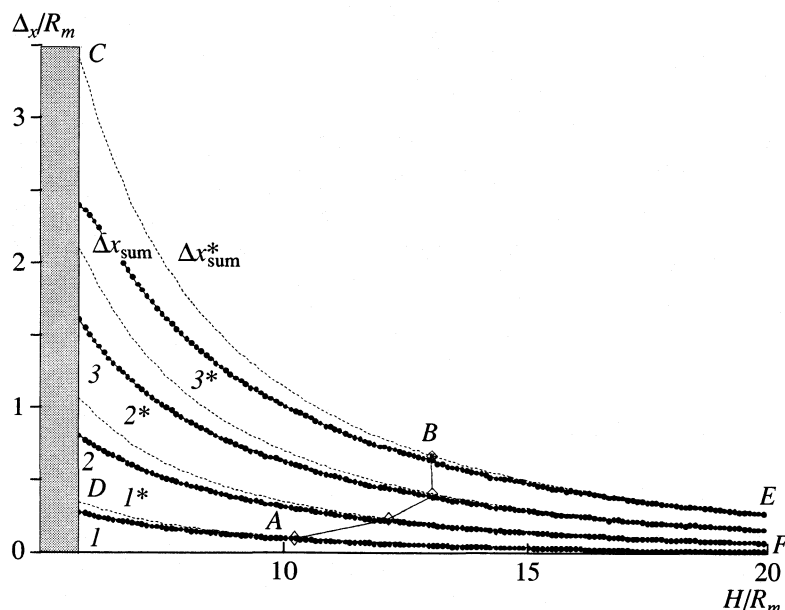


Рис. 4. Зависимости полного поступательного перемещения Δx_{sum} пузырька за период колебаний, а также его перемещения $\Delta x_1 - \Delta x_3$ за время 1–3 “отскока” (1–3) в поле давления (12), создаваемом симметричным пузырьком, от безразмерного расстояния H/R_m между ними. Параметры расчета такие же, как на рис. 1, расчет проводился по системе уравнений (19), (20); 1^*-3^* – перемещение за время 1–3 “отскока”, Δx_{sum}^* – полное перемещение пузырька за период колебаний без учета взаимного влияния поступательного и радиального движений пузырька.

$$\left\{ \begin{aligned} r\dot{r}\left(1 - \frac{\dot{r}}{c_0}\right) + \frac{3}{2}\dot{r}^2\left(1 - \frac{\dot{r}}{3c_0}\right) + \frac{u_2^2}{4} + \frac{1}{6}r_2\dot{u}_2 + \frac{\dot{r}_2u_2}{2} = \\ = \frac{1}{\rho_L}\left(1 + \frac{\dot{r}}{c_0}\right)\left(p_h - p_m \sin\left[\omega\left(t + \frac{r}{c_0}\right)\right] + \frac{\rho_L \ddot{V}_2}{4\pi H} - p_b(t)\right) + \frac{r}{\rho_L c_0} \frac{dp_b(t)}{dt}, \end{aligned} \right. \quad (19)$$

$$u_2 = -\frac{1}{V_2} \int_0^t \left(-\frac{\ddot{V}_1 V_2}{4\pi H^2} + \frac{8\pi r_2 \mu u_2}{\rho_L} \right) d\tau. \quad (20)$$

В (19) давление p_b определяется из (6). Система (19), (20) описывает также движение пузырька вблизи твердой стенки, если положить расстояние от центра пузырька до стенки $H \equiv x/2$ и считать первый пузырек эквивалентным второму. Экспериментально [9] и теоретически [12, 25] показано, что при сжатии пузырька он начинает двигаться в сторону твердой стенки под действием так называемой силы “отображения”.

Рассмотрим взаимодействие двух одинаковых нелинейно колеблющихся пузырьков.

Перемещение пузырька в зависимости от безразмерного расстояния H/R_m до симметричного пузырька при неизменной амплитуде звукового давления p_m представлено на рис. 4, там же представлены перемещения $\Delta x_1 - \Delta x_3$ за время первого – третьего сжатия и полное перемещение Δx_{sum} за период колебаний. Параметры акустического по-

ля и пузырьков такие же, как на рис. 1. При этих условиях максимальный размер R_m пузырька не зависит от расстояния между пузырьками и составляет 44 мкм. Закрашенная зона при $H/R_m < 6$ соответствует коалесценции пузырьков за время, меньшее периода колебаний. Показаны перемещения $\Delta x_1^* - \Delta x_3^*$ и Δx_{sum}^* для случая, когда влиянием поступательного движения пузырька на радиальное пренебрегают, т.е. (19) переходит в уравнение КМ (1). Тогда в отсутствие вязкости в (20) величину H можно вынести из-под знака интеграла, и поступательная скорость и перемещение пропорциональны H^{-2} . Ромбами для каждой из кривых 1^*-3^* и Δx_{sum}^* показаны точки, когда разность между линиями 1^*-3^* и линиями $1-3$ равна 10%. Согласно рис. 4, для $p_m = 1.325$ атм влияние поступательного движения на радиальное незначи-

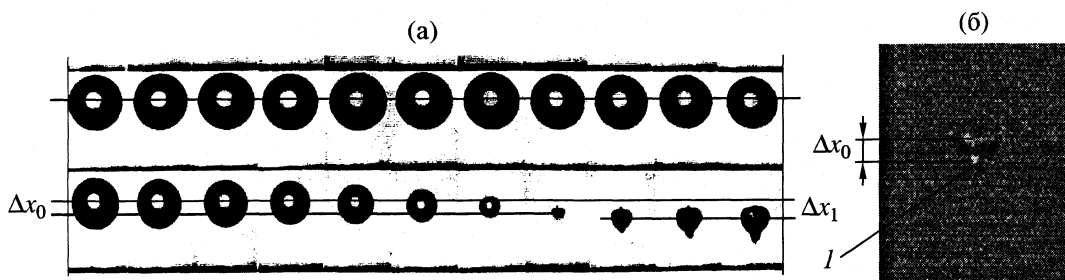


Рис. 5. Кинограмма движения лазерного пузырька вблизи твердой стенки [9] (а) и определение смещения x_0 центра сжавшегося пузырька по отношению к центру пузырька радиуса R_m с помощью экспериментальных данных [9, 25] по регистрации местоположения (l) светящегося пятна.

тельно при $H/R_m > 12$ (область $ABEF$). При $H/R_m < 12$ (область левее $ABCD$) взаимодействие между пузырьками оказывается сильным, поступательное движение демпфирует радиальное сжатие, и необходимо учитывать взаимное влияние поступательного и радиального движения.

Динамика лазерного пузырька вблизи твердой поверхности. Кинограмма движения лазерного пузырька вблизи твердой поверхности представлена на рис. 5а [9]. Мы впервые заметили, что, в соответствии с предложенной нами моделью, практически все время пузырек неподвижен, но при быстром сжатии и последующем растяжении совершает “скачок” по направлению к стенке. В [9, 25] с большой точностью (несколько микрометров) экспериментально определено смещение светящегося пятна, образующегося в момент максимального сжатия лазерного пузырька, относительно центра пузырька при $r = R_m$ (см. рис. 4б). Поскольку светящееся пятно находится в центре сместившегося пузырька, смещение пятна равно смещению Δx_0 центра пузырька при его сжатии. В таблице показано соответствие экспериментальных [9, 25] и данных расчета смещения Δx_0 лазерного пузырька за время сжатия, а также смещения Δx_1 при сжатии и последующем растяжении (рис. 4а). Расчет параметров лазерного пузырька проводился по уравнениям (19), (20) при $p_m = 0$, давление парогазовой смеси рассчитывалось по адиабате и при растяжении, и при сжатии. Согласно расчетам, значения Δx_0 и Δx_1 практически не зависят от закона изменения давления парогазовой смеси, т.е. расчеты с изотермическим и адиа-

батическим изменением давления приводят к практически одинаковым Δx_0 и Δx_1 . Величины Δx_0 и Δx_1 в основном определяются радиусом $r_{\min}$ в момент наибольшего сжатия и максимальным радиусом R_m . Если значение r_0 становится меньше $r_{\min}$, то величины Δx_0 и Δx_1 не зависят от r_0 , а определяются поступательным движением пузырька; при этом $r_0 \ll r_{\min}$. В расчете задано $r_0 = 30$ мкм, и радиус $r_{\min}$ не зависел от r_0 . При сжатии пузырьки деформировались, и образовывалась кумулятивная струя по направлению к твердой стенке, поэтому существует некоторая погрешность в экспериментальном определении Δx_1 . В таблице показаны диапазоны, в которых находится Δx_1 ; нижний предел рассчитывался по сферической части пузырька, верхний – по концу кумулятивной струи; рассчитанные значения Δx_0 и Δx_1 соответствуют экспериментальным данным [9, 25].

ДВИЖЕНИЕ ПУЛЬСИРУЮЩЕГО ПУЗЫРЬКА В ПОТОКЕ ЖИДКОСТИ, КОТОРЫЙ ИМЕЕТ ПОСТОЯННУЮ СКОРОСТЬ

Пусть пузырек движется в жидкости вдоль оси трубы, поступательная скорость жидкости постоянна и равна U_0 . Тогда на пузырек действует только градиент давления вдоль оси трубы, связанный с вязкостью

$$\nabla p_{\infty}(t) = 8\pi\mu(U_0 - u(t))r/\rho_L V. \quad (21)$$

Пусть также в жидкости создается стоячая цилиндрическая волна с пучностью на оси трубы; при этом градиент давления от акустической волны

Сравнение рассчитанных нами значений смещения лазерного пузырька по направлению к твердой стенке с экспериментальными [9, 25] ($\gamma_0 = H/R_m$, R_m – в мкм)

γ_0	R_m	Δx_0 , мкм		γ_0	R_m	Δx_0 , мкм	
		опыт	расчет			опыт	расчет
4.7	830	135	130	1.8	1450	1450–1700	1500
5.9	830	103	92	2.45	2000	1100–1380	1250

равен нулю. Таким образом, пузырек участвует одновременно в двух движениях: поступательном (вследствие воздействия вязких сил со стороны поступательно движущейся жидкости), и радиальном (вследствие воздействия акустического поля). Пусть в начальный момент времени скорость пузырька равна U_0 . На рис. 6 представлена зависимость максимальных параметров при сжатии пузырька от U_0 . Согласно расчетам, при $U_0 \geq 10$ м/с влияние потока жидкости на параметры пузырька при его сжатии значительно.

При акустической кавитации скорости стационарных потоков жидкости, как правило, не превосходят 1 м/с [1], и можно полагать, что в воде демпфирование сжатия пузырьков вследствие движения в этих потоках незначительно. Однако в сильновязких жидкостях, например, в глицерине, эффект демпфирования может быть велик. Поступательное движение пузырьков в поле акустических волн в воде определяется в основном их взаимодействием с акустической волной и с другими пузырьками. При гидродинамической кавитации скорость потоков жидкости варьирует от 10 до нескольких сотен м/с [1], и демпфирующее влияние поступательного движения пузырька в потоке жидкости на его сжатие должно быть существенным. Значительный вклад в поступательное движение пузырька должно также вносить взаимодействие с другими пузырьками и с акустической волной, если она есть.

ОБЩАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ДИНАМИКИ ПУЗЫРЬКА В КАВИТАЦИОННОМ ОБЛАКЕ

В настоящее время наиболее общая система уравнений с учетом всех видов взаимодействий пузырьков в кавитационном облаке получена в [9].

Для i -го пузырька система уравнений записывается в виде:

$$\frac{1}{2} \rho_L \langle V_i(t) \rangle \mathbf{u}_i = \mathbf{F}_{B1}^i + \mathbf{F}_{B2}^i + \langle \mathbf{F}_{vis}^i \rangle, \quad (22)$$

$$\mathbf{F}_{B1}^i = -\langle \nabla(p_\infty(x_i, t) V(t)) \rangle, \quad (23)$$

$$\mathbf{F}_{B2}^i = -\frac{\rho_L}{4\pi} \sum_{j \neq i} (\langle \dot{V}_i(T) \dot{V}_j(T) \rangle \mathbf{H}_{ij} / |\mathbf{H}_{ij}|^3). \quad (24)$$

В этих формулах $\mathbf{F}_{B1}^i$ отвечает за взаимодействие пузырька с внешним акустическим полем p_∞ (см. (2)), $\mathbf{F}_{B2}^i$ – за взаимодействие между пузырьками (см. (13)), $\mathbf{H}_{ij}$ – вектор, направленный от i -го пузырька к j -му, его модуль равен расстоянию между i и j пузырьками, объем пузырька V рассчитывался по уравнению КМ (1), $\langle \mathbf{F}_{vis}^i \rangle$ – усредненная вязкостная сила.

По уравнениям (22)–(24) следует сделать несколько замечаний.

1. Не учитывалось влияние поступательного движения пузырьков на радиальное, поэтому максимальная температура при сжатии пузырьков не зависит от их поступательного движения.

2. Рассматривалось движение пузырьков под действием усредненных по периоду сил Бьеркнеса; более правильным является непосредственное определение $\langle u \rangle(t)$ согласно (3), (5).

3. При сжатии пузырьков давление пара и газа определяли из уравнения (7), не учитывающего неравновесность процессов испарения и конденсации. Необходимо использовать (8).

С учетом этих замечаний получим уточненную систему уравнений динамики пузырька в кавитационном облаке:

$$\left\{ \begin{aligned} r\dot{r}\left(1 - \frac{\dot{r}}{c_0}\right) + \frac{3}{2}\dot{r}^2\left(1 - \frac{\dot{r}}{3c_0}\right) + \frac{u_2^2}{4} + \frac{1}{6}r_2\dot{u}_2 + \frac{\dot{r}_2u_2}{2} = \\ = \frac{1}{\rho_L}\left(1 + \frac{\dot{r}}{c_0}\right)\left(p_\infty^i\left(t + \frac{r}{c_0}\right) + p_1^i\left(t + \frac{r}{c_0}\right) + p_2^i\left(t + \frac{r}{c_0}\right) - p_b(t)\right) + \frac{r}{\rho_L c_0} \frac{dp_b(t)}{dt}, \end{aligned} \right. \quad (25)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \langle \mathbf{u}^i \rangle_T = \left\langle \frac{1}{V} \left(-\frac{2}{\rho_L} \int_0^t (\mathbf{F}_1^i(\tau) + \mathbf{F}_2^i(\tau) + \mathbf{F}_{vis}^i(\tau)) d\tau + \mathbf{u}(0) V^i(0) \right) \right\rangle, \end{aligned} \right. \quad (26)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{F}_1^i(\tau) = -\nabla(p_\infty(x_i, \tau)) V^i(\tau), \end{aligned} \right. \quad (27)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{F}_2^i(\tau) = -\frac{\rho_L V_i(\tau)}{4\pi} \sum_{j \neq i} \left(\frac{\ddot{V}_j(\tau) \mathbf{H}_{ij}}{|\mathbf{H}_{ij}|^3} \right), \end{aligned} \right. \quad (28)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \mathbf{F}_{vis}^i(\tau) = 4\pi\mu(\mathbf{u}_\infty - \mathbf{u}(\tau))r. \end{aligned} \right. \quad (29)$$

В этих формулах p_∞ – давление, создаваемое акустическими волнами и гидродинамическими потоками, $\mathbf{F}_{\text{vis}}^i$ – вязкостная сила. В отличие от сил Бьеркнеса силы $\mathbf{F}_1^i$ и $\mathbf{F}_2^i$ представляют собой *мгновенные* значения сил в момент времени $\tau < t$, а не усредненные за период колебаний.

На основании полученных результатов можно определить степень влияния взаимодействия пузырьков на их поступательное движение по сравнению с влиянием акустического поля. Обычно полагают, что влияние пузырьков пренебрежимо мало по сравнению с влиянием акустического поля [9, 12, 25, 26], так как первичная сила Бьеркнеса (2), как правило, значительно превосходит вторичную (13). В [26] получен критический индекс кавитации (отношение максимального объема пузырьков к объему кавитационного облака), при котором взаимодействие пузырьков значительно влияет на их динамику: $K_{\text{cr}} \approx 0.125$. При этом считалось, что наиболее важным фактором является действие бернуллиевого давления.

Однако, как было показано выше, необходимо сравнивать не силы, действующие на пузырек, а *полные перемещения* Δx_{sum} пузырька за период колебаний. Например, значение Δx_{sum} пузырька в поле *бегущей* волны оказалось больше, чем для пузырька в поле аналогичной *стоячей* волны, хотя в первом случае сила Бьеркнеса вообще равна нулю! На рис. 7 представлены результаты расчетов смещения Δx_{sum} пузырьков за период колебаний, если пузырек движется только в поле бегущей акустической волны (9) ($p_m = 1.325$ атм (см. рис. 2)), и если пузырек движется только в поле, созданном другим кавитационным пузырьком ($H/R_m = 10$). Величина $H/R_m = 10$ соответствует весьма малому индексу кавитации $K \approx 0.001$. В области $p_m = 1.5$ –5 атм перемещение Δx_{sum} , вызванное взаимодействием с симметричным пузырьком, всего в 2–2.5 раза меньше, чем Δx_{sum} вследствие взаимодействия с бегущей акустической волной (9), а при $p_m = 1.0$ –1.3 атм перемещение пузырька в первом случае выше! Этот результат можно объяснить тем, что пузырек при $p_m = 1.0$ –1.3 атм растягивается слабо, расстояние $H = 10R_m$ между пузырьками мало, а сила взаимодействия, пропорциональная H^{-2} , велика.

Согласно приведенным расчетам, взаимодействие между пузырьками вносит существенный вклад в их поступательное движение, который сравним (а иногда и превосходит) вклад от взаимодействия пузырьков с акустической волной.

В [9, 25] экспериментально изучалась зависимость потока СЛ из лазерного пузырька от расстояния l от центра пузырька до твердой поверхности. Влияние близости твердой стенки на сжатие пузырька характеризуется отношением $\gamma_0 \equiv l/R_m$. Интенсивность СЛ резко уменьшается при прибли-

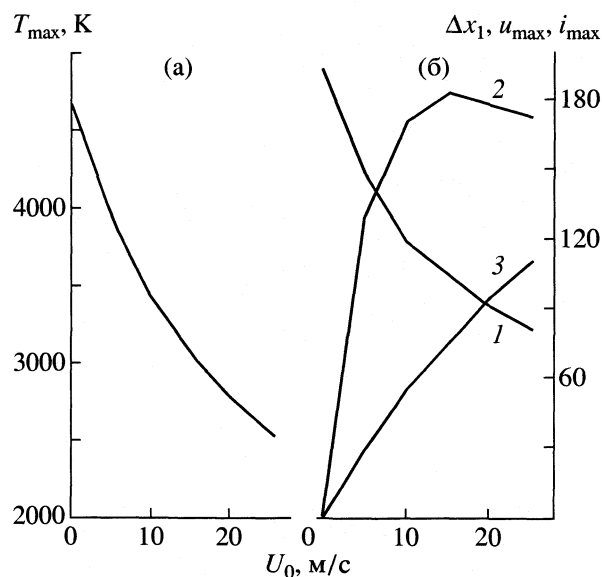


Рис. 6. Зависимости максимальных параметров при сжатии пузырька (а – температуры, б – максимальной радиальной i_{max} (1) и поступательной u_{max} (2) скорости (м/с), и перемещения x_1 , мкм (3) за время первого сжатия) от скорости U_0 потока жидкости. Параметры расчета такие же, как на рис. 1.

жении пузырька к твердой поверхности, когда увеличиваются деформация поверхности и скорость поступательного движения; при $\gamma_0 \leq \gamma_{\text{cr}} = 4.2$ СЛ прекращается. Аналогичные результаты получаются при рассмотрении взаимодействия между двумя одинаковыми пузырьками, если расстояние между ними равно $2l$, т.е. свечение при сжатии пузырьков отсутствует, если расстояние между ними не превышает $8.4R_m$. В результате анализа экспериментальных данных [9, 26] в [27] нами был получен критический индекс кавитации K_{cr} , при котором деформация пузырьков и их поступательное движение в кавитационном облаке приводят к отсутствию свечения и высоких температур:

$$K_{\text{cr}} = (2\gamma_{\text{cr}})^{-3}. \quad (30)$$

Для воды $K_{\text{cr}} = 1.7 \times 10^{-3}$, что на два порядка меньше величины 0.125 [26]. Согласно многочисленным экспериментам, при умеренной интенсивности и развитой кавитации в воде $K \sim 10^{-2}$ –0.9 [26], $K \gg K_{\text{cr}}$.

Таким образом, в кавитационном облаке практически все пузырьки деформированы, они сильно взаимодействуют друг с другом, и $T_{\text{max}} < 1000$ К. Анализ [1] скоростных голографических кинокадров [21] кавитационного облака (УЗ-частота 22 кГц) показал, что практически все пузырьки деформированы, их поверхности испещрены выступами, т.е. взаимодействие между пузырьками значительно. Поэтому в рамках тепловых теорий невозможно объяснить континуум спектра СЛ, соответству-

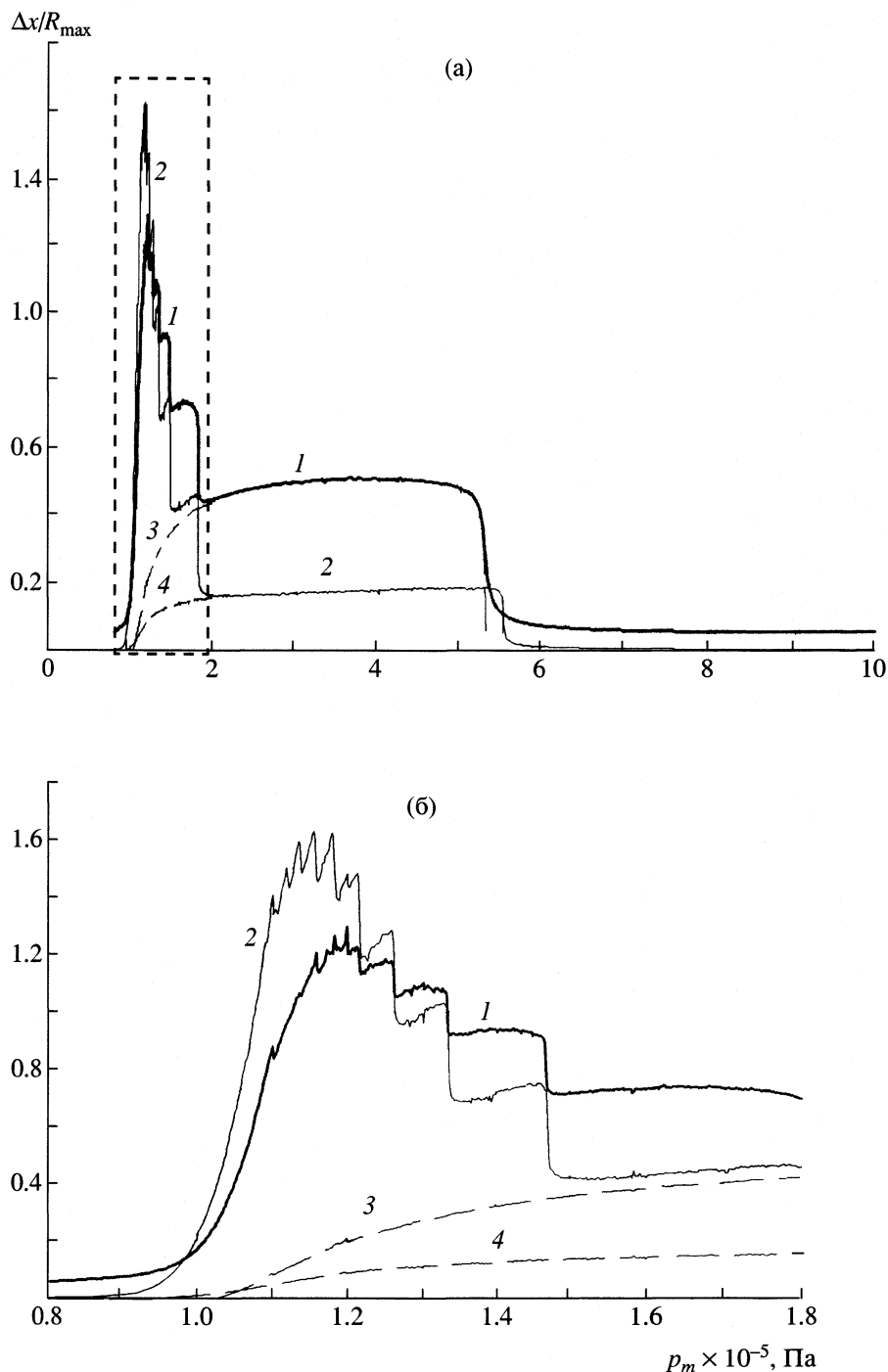


Рис. 7. Зависимости полного поступательного перемещения Δx_{sum} пузырька за период колебаний (1, 2) и смещения Δx_1 пузырька за время первого “отскока” (3, 4) от амплитуды звукового давления p_m ; 1, 3 – пузырек в поле бегущей волны (9), 2, 4 – в поле симметричного пузырька, находящегося на расстоянии $H/R_m = 10$. Параметры расчета такие же, как на рис. 1.

ющий 4000–8000 К, возникновение многих звукохимических реакций и др. Необходимо предположить электрический механизм СЛ из пузырька в кавитационном облаке. Согласно теории локальной электризации [1–3, 10], эта температура соответствует энергии, которую набирают электроны в

электрическом поле на длине свободного пробега во время пробоя в газовой фазе.

Приведенные результаты позволяют понять причину различия в динамике “одиночного” пузырька и “обычного” пузырька в кавитационном облаке, приводящего к разным механизмам СЛ: сильное

“термическое” свечение “одиночного” пузырька и слабое люминесцентное свечение “обычного” пузырька при электрическом пробое внутри него. Кроме того, они позволили обнаружить помимо релеевского, шлихтинговского и экартовского течений, новый тип движения пузырьков и соответственно потоков – прерывистые потоки. Полученные данные позволяют понять одну из причин возникновения мощных потоков кавитационных пузырьков, особенности взаимодействия кавитационных пузырьков с акустическим полем, механизм возникновения кумулятивных струй и других эффектов.

Авторы благодарят М.А. Миронова за полезные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-16397А и № 03-02-16232), гранта НШ-1176-2003-2 и МНТЦ (проект № 1471).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Margulis M. A.* Sonochemistry and Cavitation. L.: Gordon and Breach, 1995. P. 543.
2. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М.: Химия, 1986. С. 286.
3. *Маргулис М.А.* // Усп. физ. наук. 2000. № 3. С. 263.
4. *Noltingk B.E., Neppiras E.A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
5. *Keller J.B., Miksis M.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1980. V. 68. P. 628.
6. *Prosperetti A., Lezzi A.* // J. Fluid Mech. 1986. V. 168. P. 457.
7. *Crum C.C., Reynolds G.T.* // J. Acoust. Soc. Amer. 1985. V. 78. P. 137.
8. *Barber B.P., Hiller R.A., Lofstedt R. et al.* // Physics Reports. 1997. V. 281. P. 65.
9. *Lauterborn W., Kurz T., Mettin R., Ohl C.D.* // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine and S.A. Rice. L.: John Wiley and Sons, Inc. 1999. V. 110. P. 295.
10. *Margulis M.A., Margulis I.M.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2001. V. 9. C. 1.
11. *Bjerknes V.F.K.* Fields of Force, N.Y.: Columbia University Press, 1906. P. 173.
12. *Metin R., Akhatov I., Parlitz U. et al.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 3. P. 2924.
13. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1871.
14. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 4. С. 478.
15. *Noltingk B.E., Neppiras E.A.* // Proc. Phys. Soc. 1950. V. 63B. P. 674.
16. *Акуличев В.А.* // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука. 1968. С. 131.
17. *Маргулис И.М., Маргулис М.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 527.
18. *Маргулис М.А., Дмитриева А.Ф.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 875.
19. *Бетчелор Г.К.* // Междунар. симп. “Современные проблемы и методы гидромеханики”. Тард. Польша, 1967. С. 1.
20. *Нагоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р.* Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 248.
21. *Ebeling K.J.* // Proc. Soc. Photo-Opt. Instr. Eng. 1980. V. 136. № 2. P. 348.
22. *Воронин Д.В., Санкин Г.Н., Тесленко В.С.* // Тр. 11 сессии Рос. Акуст. об-ва. М., 2001. Т. 1. С. 175.
23. *Исакович М.А.* Общая акустика. М.: Наука, 1973. С. 495.
24. *Minnaert M.* // Phil. Mag. 1933. V. 16. № 104. P. 235.
25. *Ohl C.D., Lindau O., Lauterborn W.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 393.
26. *Розенберг Л.Д.* // Мощные ультразвуковые поля / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука, 1968. С. 223.
27. *Маргулис М.А., Маргулис И.М.* // Тр. 11 Сессии Рос. Акуст. об-ва. М., 2001. Т. 1. С. 4.

УДК 548.053

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2004 г. Х. Т. Шидов, К. А. Гетажеев, Т. А. Орквасов

Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик

Поступила в редакцию 15.07.2003 г.

Исследовано влияние внешнего электрического поля на поведение жидкой прослойки (в контакте двух разнородных веществ) в процессе контактного плавления.

Известно, что в металлах электрическое поле вызывает не только электронный ток, но и перемещение собственных или примесных ионов – электролиз сплавов [1–6]. Для объяснения качественных закономерностей движения ионов в амальгамах Скаупи предположил, что примесные ионы могут отличаться зарядами от ионов металла-растворителя и ввел представление о взаимном трении электронов и ионов.

В настоящее время проводятся исследования по использованию электропереноса для очистки металлов от микропримесей в сочетании с зонной плавкой [7–10]. Электроперенос и другие формы переноса массы, индуцируемого током, существенны в таком важном техническом процессе как электросварка. Представляет определенный интерес изучение контактного плавления в электрическом поле.

Предположим, что в какой-то момент времени t в контакте двух разнородных веществ имеется жидкая прослойка. Найдем функцию распределения концентрации в этой прослойке при наличии электрического поля:

$$j = j_1 + j_n, \quad (1)$$

$$j_1 = -D \text{grad} c, \quad (2)$$

$$j_n = \vartheta_i E c, \quad (3)$$

где D – коэффициент взаимодиффузии, ϑ_i – средняя скорость перемещения, E – напряженность электрического поля, c – концентрация второго компонента. Обозначив $\vartheta_i E = B_0$, имеем

$$j_n = c B_0. \quad (4)$$

Подставляя (4) и (2) в (1), получим

$$j = -D \text{grad} c + c B_0. \quad (5)$$

Здесь необходимо учитывать, что значение B_0 определяет направление потока и может быть как

положительным, так и отрицательным. Уравнение диффузии с учетом (5) запишется в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} - c B_0 \right). \quad (6)$$

В работе [11] математически описывается процесс контактного плавления в нестационарном режиме. Однако при небольших перепадах граничных концентраций в жидкой прослойке процесс в первом приближении можно считать стационарным. Будем рассматривать квазистационарный режим, когда концентрация не зависит от времени, т.е. $\partial c / \partial t = 0$. Тогда (6) принимает вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} - c B_0 \right) = 0, \quad (7)$$

$$c|_{x=0} = c_2, \quad c|_{x=\delta} = c_3, \quad (8)$$

где δ – толщина жидкой прослойки, c_2, c_3 – ликвидусные концентрации на диаграмме состояния двойной системы.

Будем считать, что коэффициент D является постоянным и не зависит от концентрации. Тогда решением (7), удовлетворяющим граничным условиям (8), при небольших перепадах концентраций c_2 и c_3 будет

$$c(x) = \frac{c_3 - c_2}{e^{m\delta} - 1} e^{mx} - \frac{c_3 - c_2 e^{m\delta}}{e^{m\delta} - 1}, \quad (9)$$

где

$$m = B_0 / D. \quad (10)$$

Уравнение для парциальных скоростей контактного плавления получим из условия баланса вещества на обеих границах разделов фаз жидкость – твердые фазы [10]:

$$\vartheta_1 (c_2 - c_0) = \frac{N_3}{N_1} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=0}, \quad (11)$$

$$\vartheta_2(c_5 - c_3) = \frac{N_3}{N_2} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=\delta}, \quad (12)$$

где N_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) – число частиц в единице объема твердых и жидких фаз, c_0, c_5 – концентрации вдали от границ разделов жидкость – твердые фазы. Подставляя (9) в (11) и (12), будем иметь

$$\vartheta_1 = B_0 \frac{N_3 c_3 - c_2}{N_1 c_2 - c_0} \frac{1}{e^{m\delta} - 1}, \quad (13)$$

$$\vartheta_2 = B_0 \frac{N_3 c_3 - c_2}{N_2 c_5 - c_3} \frac{e^{m\delta}}{e^{m\delta} - 1}. \quad (14)$$

В отсутствие внешнего поля формулы (13) и (14) переходят в обычные выражения для парциальных скоростей контактного плавления [12]. Действительно, разлагая в знаменателях (13) и (14)

$$e^{m\delta} = 1 + m\delta, \quad (15)$$

а в числителе принимая $e^{m\delta} \approx 1$ и учитывая (11), будем иметь

$$\vartheta_{10} = \frac{N_3 D c_3 - c_2}{N_1 \delta c_2 - c_0}, \quad (16)$$

$$\vartheta_{20} = \frac{N_3 D c_3 - c_2}{N_2 \delta c_5 - c_3}. \quad (17)$$

Для оценки влияния электрического поля на скорости контактного плавления разделим (13) на (16), (14) на (17):

$$k_1 = \frac{\vartheta_1}{\vartheta_{10}} = \frac{B_0 \delta}{D} \frac{1}{e^{m\delta} - 1}, \quad (18)$$

$$k_2 = \frac{\vartheta_2}{\vartheta_{20}} = \frac{B_0 \delta}{D} \frac{e^{m\delta}}{e^{m\delta} - 1}. \quad (19)$$

Легко видеть, что при $m \approx 0$ значение $k_1 = k_2 = 1$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогов В.И., Орквасов Т.А.* // Расплавы. 1995. № 5. С. 160.
2. *Рогов И.В., Ахкубеков А.А., Савинцев П.А., Рогов В.И.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 2. С. 66.
3. *Рогов В.И., Савинцев П.А.* Контактное плавление металлов. Нальчик: Изд-во Кабард.-Балк. ун-та, 1983. С. 97.
4. *Зайт В.* Диффузия в металлах. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. *Гуров К.П.* // Диффузия в металлах и сплавах. Тула: Изд. ТПИ, 1968.
6. *Фикс В.Б.* Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1969.
7. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970.
8. *Байдак Г.В., Белащенко Д.К.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 3. С. 41.
9. *Белащенко Д.К.* Исследование расплавов методом электропереноса. М.: Атомиздат, 1974. С. 88.
10. *Темкин Д.Е.* // Изв. АН СССР. Металлы. 1967. № 3. С. 219.
11. *Белащенко Д.К.* // Там же. 1986. № 6. С. 66.
12. *Гетажеев К.А., Савинцев П.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. № 5. С. 95.

УДК 536.54:54–386:547.294+546.666

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИДА МАГНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. М. М. Арутюнян, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 08.09.2003 г.

Методом калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта в изопериболическом калориметре определены тепловые эффекты взаимодействия растворов хлорида магния и масляной кислоты при ионной силе 0.5, 1 моль/л KCl, pH 5.0 и 298 К.

Литературные сведения по термодинамическим характеристикам комплексообразования магния с масляной кислотой имеют лишь отрывочный характер. Так, известны pH-метрические исследования по определению констант диссоциации бутиратных комплексов ионов магния [1, 2]. В [3, 4] изучена ионная ассоциация монокарбоксилатных солей магния при 25, 35 и 45°C с применением ион-селективных электродов. Определение теплоты взаимодействия водных растворов масляной кислоты с ионом магния не проводилось. Некоторые авторы предполагают небольшой по абсолютной величине и эндотермичный ход реакции именно с солями магния [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали хлорид магния (“х.ч.”) и *n*-масляную кислоту (“ч.”). Масляную кислоту (HL) очищали двойной перегонкой. Концентрацию масляной кислоты устанавливали кислотнo-основным титрованием с крезоловым красным. Содержание магния в рабочих растворах находили комплексонометрическим титрованием с мурексидом. Перед титрованием раствор масляной кислоты доводили до pH 5 добавлением бескарбонатного раствора КОН. Кислотность растворов измеряли иономером ЭВ-74 при 298 К с точностью ± 0.05 единиц pH, до и после каждого калориметрического опыта.

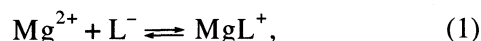
Энтальпии взаимодействия определяли в изопериболическом калориметре титрования с непрерывным вводом титранта и автоматической записью кривой температура–время. Калориметром служил сосуд Дьюара рабочей емкостью 25 мл с термисторным датчиком температуры. Температуру оболочки поддерживали равной 298 ± 0.005 К. Градуировку калориметра проводили по электрическому току.

При определении тепловых эффектов взаимодействия водных растворов масляной кислоты и хлорида магния в качестве калориметрической

жидкости использовали растворы масляной кислоты 0.1 моль/кг H₂O, с ионной силой 0.5, 1 моль/л водных растворов хлорида калия; pH начала титрования устанавливали равным 5. Титрантом служили растворы хлорида магния (1.0–1.5 моль/кг H₂O). В ходе опыта титрант подавался в калориметр из термостатированной емкости с помощью микронасоса с точностью не менее $\pm 0.1\%$. Масса добавленного в ходе каждого опыта титранта не превышала 0.5 г. Обработку получаемых термограмм калориметрического титрования проводили методом отрезков [6]. Дополнительно измеряли теплоты взаимодействия раствора хлорида магния с водными растворами фонового электролита при pH 5. Погрешность измерений оценивали доверительным интервалом с вероятностью 95%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термограммы калориметрического титрования растворов масляной кислоты раствором хлорида магния носили эндотермичный характер. Процессы, происходящие в реакционной системе, можно описать уравнениями



Тепловой эффект, измеренный при смешении растворов хлорида магния и *n*-масляной кислоты ($\Delta_{\text{mix}}H$), складывается из суммарного теплового эффекта реакций (1–3) (Δ_rH), теплового эффекта разведения хлорида магния ($\Delta_{\text{dil}}H_{\text{M}}$) в водном растворе заданного состава и теплового эффекта разведения *n*-масляной кислоты за счет добавления водного раствора титранта.

Учитывая малый объем добавки в избранных условиях, тепловой эффект разведения лиганда за счет добавления раствора металла практичес-

Теплоты взаимодействия растворов масляной кислоты и хлорида магния при $I = 0.5$, 1 моль/л KCl, pH 5 и 298 K (кДж/моль)

$-\Delta H_{\text{mix}}$	$-\Delta_{\text{dil}} H_M$	$-\Delta H_{\text{mix}}$	$-\Delta_{\text{dil}} H_M$
$I_M = 0.5$		$I_M = 1$	
8.62, 8.52	8.23	4.01, 3.95	4.16
8.67, 8.61	8.59	4.38, 3.83	4.00
8.94, 8.90	8.50	4.28	4.08
(8.71 $\pm$ 0.01)	(8.44 $\pm$ 0.05)	(4.09 $\pm$ 0.03)	(4.08 $\pm$ 0.06)

Примечание. В скобках приведены средние значения величин. Значения $\Delta_r H = -0.27 \pm 0.05$ и -0.01 ± 0.06 в случае $I_M = 0.5$ и 1 соответственно.

ки равен нулю и не принимался во внимание в расчетах.

Тепловой эффект разведения хлорида магния в водном растворе заданного состава (0.5; 1 моль/л KCl и pH 5) установлен дополнительной серией опытов, что позволило учесть протекание в растворе наряду с реакциями (1)–(3) и процесс образования хлоридных комплексов ионов магния MgCl^+ . Вклад данного процесса в суммарный тепловой эффект взаимодействия очень мал вследствие чрезвычайно низкой константы устойчивости [7–8]. Процессы гидроксообразования иона магния при pH 5 не происходят [9].

Суммарный тепловой эффект реакций (1)–(3) получен по уравнению

$$\Delta_r H = \Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{dil}} H_M, \quad (4)$$

рассчитанные величины представлены в таблице.

Вклад, вносимый в величину $\Delta_r H$ реакцией (3), установили, исходя из дополнительно проделанного эксперимента по определению энтальпии диссо-

циации n -масляной кислоты при $I = 0.5$, 1 моль/л KCl и 298 K, на основе результатов термометрического кислотно-основного титрования. Найденные энтальпии диссоциации n -масляной кислоты при $I = 0.5$, 1 моль/л KCl соответственно равны 1.77 ± 0.24 и 2.02 ± 0.30 кДж/моль.

Установленные тепловые эффекты взаимодействия растворов хлорида магния и масляной кислоты для реакций (1), (2) при $I = 0.5$, 1 моль/л KCl, с учетом энтальпий диссоциации масляной кислоты соответственно равны: -2.04 ± 0.24 и -2.03 ± 0.31 кДж/моль, что хорошо согласуется с предположением автора [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухно И.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Краснодар: КубГУ, 1998. 24 с.
2. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 208 с.
3. Shehata Hasan A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. 90. 22. P. 3401.
4. Emara Mostafa M., Farid Nazik A., Wasfi Ahmed // Electrochim. Acta. 1981. 26. № 12. P. 1705.
5. Васильев В.П. // Журн. Всес. хим. общества. 1984. Т. 29. № 3. С. 308.
6. Экспериментальные методы химии растворов: Спектроскопия и калориметрия /Под ред. И.С. Перельгина, Л.Л. Кимтиса, В.И. Чижики и др. М.: Наука, 1995. 380 с.
7. Fein J.B. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. № 4. P. 955.
8. Skipper N.T., Neilson G.W., Cummings S.C. // J. Phys. Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 3489.
9. Фиштик И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. Кишинев: Штиинца, 1988. 340 с.

УДК 541.8

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНА

© 2004 г. В. Г. Цветков*, М. Н. Родникова**, Д. Б. Каюмова**, И. А. Кузнецова**

*Научно-исследовательский институт химии при Нижегородском государственном университете

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

Поступила в редакцию 10.10.2003 г.

Измерены энтальпии смешения этиленгликоля с тетраметилмочевиной (ТММ) во всей области концентраций при 298 К. Полученные результаты сравнены с тепловыми эффектами смешения в системе вода–ТММ. Отмечено значительно большее взаимодействие ТММ с водой. Измерена энтальпия смешения ТММ с дейтероэтиленгликолем $D_2O(CH_2)_2OD_2$ при соотношении компонентов 1 : 1. Полученный изотопный эффект сравнен с изотопным эффектом в его смесях с ацетоном и метилацетатом. Сделан вывод о связи изотопного эффекта с энергией взаимодействия. Измерен тепловой эффект растворения 1,3-диметилмочевины в этиленгликоле для нескольких концентраций, проведено сравнение свойств ди- и тетраалкилзамещенных мочевины.

Тетраметилмочевина (ТММ) – единственное из метильных производных мочевины, являющееся жидкостью при нормальных условиях. Это полярный ($\mu = 3.34$ D) [1] апротонный растворитель, смешивающийся с водой во всех отношениях при 298 К. Гидрофобный характер гидратации молекулы ТММ отмечен в ряде работ [2–4]. Представляло интерес исследовать взаимодействие ТММ с другим растворителем, кроме воды, обладающим пространственной сеткой Н-связей, – этиленгликолем (ЭГ), тем более, что ряд аномальных физико-химических свойств, характерных для водных систем, были найдены и в системе ЭГ–ТММ [5].

В калориметре с адиабатической оболочкой (модифицированный калориметр Скуратова [6]) при 298 К были измерены энтальпии смешения ЭГ с ТММ. Полученные результаты представлены в таблице и на рисунке. Энтальпия смешения ТММ с избытком ЭГ составила $\Delta H = -920$ кал/моль ТММ, а энтальпия смешения ЭГ с избытком ТММ равна -1100 кал/моль ЭГ. Для водной системы ТММ аналогичные величины составляют $\Delta H = -5850$ кал/моль ТММ и $\Delta H = -1180$ кал/моль H_2O [7]. Таким образом, взаимодействие с водой значительно сильнее, чем с ЭГ. Кроме того, диаграмма энтальпий смешения ЭГ с ТММ (см. рисунок) слегка смещена в область больших концентраций ТММ, а диаграмма H_2O – ТММ – в область меньших концентраций ТММ. Возможно, ЭГ при избытке ТММ может образовывать две водородные связи.

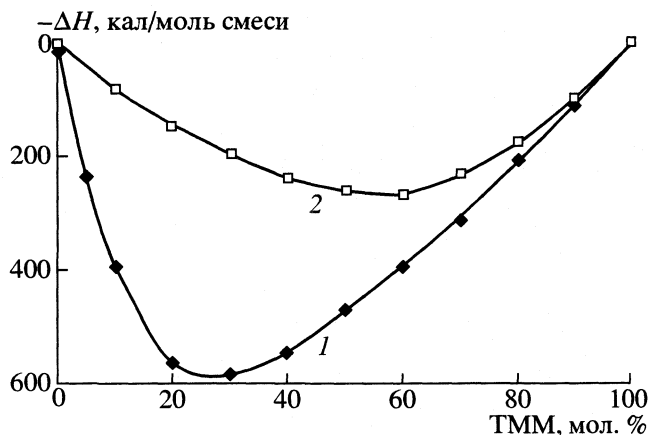
Изотопный эффект в теплотах смешения ТММ с ЭГ мы исследовали на примере теплот смешения ТММ с ЭГ и ТММ с дейтероэтиленгликолем (ДЭГ) $D_2O(CH_2)_2OD_2$ при соотношении компонентов 1 : 1. Тепловой эффект при смешении с ДЭГ

равнялся -365 кал/моль ТММ, а при смешении с ЭГ -500 кал/моль ТММ. Таким образом, изотопный эффект составил 135 кал/моль ТММ. Для сравнения измерили тепловой эффект смешения ЭГ и ДЭГ с метилацетатом (МА) при соотношении компонентов 1 : 1 при 298 К, равный 565 и 556 кал/моль МА, т.е. в пределах ошибок изотопный эффект равен нулю. В работе [8] мы нашли данные по изотопному эффекту в системе ЭГ – ацетон. Он равен 22 кал/моль при соотношении компонентов 1 : 1 (-212 кал/моль ДЭГ и -234 кал/моль ЭГ). Таким образом, сравнивая три приведенные системы, можно сделать вывод, что чем сильнее взаимодействие, тем больше изотопный эффект.

Было интересно сравнить термохимические свойства системы ЭГ–ТММ с этиленгликолевыми растворами других метилзамещенных мочевины. С этой целью нами были измерены энтальпии растворения 1,3-диметилмочевины (1,3-ДММ) в ЭГ для нескольких концентраций. Тепловой эффект растворения для концентрации 2.57 и 14.6 мол. % 1,3-ДММ составил 1830 и 1930 кал/моль 1,3-ДММ соответственно. Следовательно, тепловой эффект мало зависит от концентрации (слабо увеличивается эндотермичность), вероятно, стремясь к энтальпии плавления при данной температуре [9].

Энтальпии смешения ЭГ с ТММ, кал/моль смеси (c – концентрация ТММ, мол. %)

c	$-\Delta H$	c	$-\Delta H$	c	$-\Delta H$
10	82	40	228	70	225
20	146	50	250	80	178
30	198	60	272	90	99



Зависимости энтальпий смешения ТММ с водой (1) и этиленгликолем (2).

Таким образом, ТММ – дипольный апротонный растворитель, способный образовывать Н-связи, как с водой, так и с ЭГ. Взаимодействие ТММ с H_2O значительно сильнее, чем с ЭГ. Исследование изотопного эффекта в теплотах смешения ЭГ и ДЭГ с различными веществами при соотношении компонентов 1 : 1 позволило сделать вывод о том, что чем больше взаимодействие, тем больше изотопный эффект. Эндотермичность растворения 1,3-ДММ, которая является кристаллическим

веществом при комнатной температуре, указывает на слабое взаимодействие в системе ЭГ–1,3-ДММ и на роль энтропийного фактора в процессе растворения [9].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32836) и гранта ОХНМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. С. 414.
2. Товчигречко А.Д., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 4. С. 431.
3. Cser L., Jancso G., Papoular R., Grosz T. // Physica. B. 1988. V. 156–157. P. 145.
4. Чабан И.А., Родникова М.Н., Жакова В.В. // Биофизика. 1996. Т. 41. № 2. С. 293.
5. Чабан И.А., Родникова М.Н., Кривохижа С.В. и др. // Журн. физ. химии 1997. Т. 71. №12. С. 3183.
6. Цветков В.Г. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Ин-т химии неводных растворов, 1986.
7. Цветков В.Г., Новоселова Н.В., Климин Б.В. // Тез. IV конф. по калориметрии. Тбилиси, 1973. С. 293.
8. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. С. 253.
9. Кабо Г.Е., Мирошниченко Е.А., Френкель М.Л. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 750.

ЕЛЕНА НИКОЛАЕВНА ГУРЬЯНОВА (1911–2004)



На 93-м году жизни скончалась Елена Николаевна Гурьянова – известный физикохимик, доктор химических наук, профессор.

Вся научная деятельность Е.Н. Гурьяновой прошла в Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова, в аспирантуру которого она поступила в 1932 г. и где проработала

более полувека. За годы работы в Карповском институте Елена Николаевна воспитала плеяду талантливых учеников, выполнивших под ее руководством обширные циклы исследований взаимосвязи между строением и реакционной способностью органических соединений и комплексов с переносом заряда. Эти работы – общепризнанный фундаментальный вклад Е.Н. Гурьяновой и ее учеников в теорию комплексообразования и межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия. Во многом благодаря активной и плодотворной деятельности Е.Н. Гурьяновой и ее научной школы в физико-химическом эксперименте нашли широкое применение такие уникальные методы как диэлектрометрия и прецизионная калориметрия. Мировую известность получила написанная Еленой Николаевной в соавторстве с сотрудниками монография “Донорно-акцепторная связь”, ставшая популярным учебным пособием для студентов и аспирантов не только в России, но и за рубежом.

Елену Николаевну отличало стремление к постоянному научному поиску, в духе которого она воспитывала своих многочисленных учеников, ставших высококвалифицированными специалистами (28 кандидатов и 2 доктора наук). Она была скромным, доброжелательным, обаятельным человеком.

Светлая память о Елене Николаевне Гурьяновой навсегда сохранится в сердцах ее учеников и коллег.