

ISSN 0044-4537

Том 78, Номер 10

Октябрь 2004



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 10 2004 Октябрь

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. Полторак,
А.Я. Розовский, Н.Ф. Степанов (*ответственный секретарь*),
Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119991 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Издательство "Наука"

Российская академия наук, 2004 г.
Редакция "Журнала физической
химии", составитель, 2004 г.

Вниманию читателей
В 2005 году “Журналу физической химии” – 75 лет!

В течение всего года в журнале будут публиковаться обобщающие статьи ведущих ученых, посвященные оригинальным результатам исследований по актуальным направлениям физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 78, номер 10, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические параметры тетранатрийуранилтрикарбоната
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, М. А. Князева 1735
- Термодинамические характеристики ураноборатов рубидия и цезия
Н. Г. Черноруков, Н. В. Карякин, А. В. Князев, В. О. Хомякова, Ю. С. Сажина 1741
- Энтальпии смешения N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот с диэтиленгликолем
А. М. Зайчиков, Г. Н. Левочкина 1747
- Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства GaSe
*А. В. Тюрин, К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов,
Л. Н. Голушина, А. Д. Изотов, В. П. Зломанов* 1754

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Механизм гидрирования β -децилоксипропионитрила
Т. С. Абильдин, К. А. Жубанов, Н. Б. Бижан 1758
- Кинетика образования твердой фазы при химическом осаждении никеля
Н. В. Соцкая, Л. Ю. Демина, О. В. Бочарова 1764
- Влияние давления на константу скорости реакции разложения алифатических нитросоединений в сверхкритической воде
В. И. Аникеев, А. Ермакова, А. В. Головизин, М. Гото 1769
- Исследование механизма образования комплексов метана с катионами оксидов молибдена в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса
В. Б. Гончаров 1776
- Влияние металлов первого переходного ряда на физико-химические свойства $Co/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторов синтеза Фишера–Тропша
*Е. В. Лифанов, Ен Хва Ким, А. В. Торопова, Ф. А. Мильман,
О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт* 1789
- Радионуклидная диагностика механизма термогидролиза солей алюминия
И. В. Мелихов, С. Б. Баронов, С. С. Бердоносков 1794

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Расчет диффузионного потока вещества с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии в бинарном растворе
Д. А. Гаврюшенко, Ю. В. Кулик, В. М. Сысоев 1802

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Расчет характеристик гидратных оболочек ионов Cl^- и H_3O^+ в парах воды методом Монте-Карло
С. В. Шевкунов 1808

| | |
|---|------|
| Стереоатомная модель и строение кристаллов насыщенных углеводов <i>А. П. Шевченко, В. Н. Сержкин</i> | 1817 |
| Модели зарождения и роста углеродной нанотрубки типа “zig-zag” на поверхности алмаза <i>Н. Г. Лебедев, И. В. Пономарева, Л. А. Чернозатонский</i> | 1826 |
| Квантово-химическое исследование кластерных органотетрамагнийгидридов <i>И. П. Глориозов, В. В. Смирнов, Л. А. Тюрина</i> | 1834 |
| Строение и химические превращения бетаинов $Me_2E^{14(-)}-CH_2-(+)^{15}Me_3$ ($E^{14} = Si, Ge, Sn$; $E^{15} = P, As$) и реакция 1,3-ди(<i>трет</i> -бутил)-2,3-дигидро-1Н-1,3,2-дiazасилол-2-илидена с триметилметилефосфораном <i>М. С. Нечаев, Ю. А. Устьянюк, В. В. Лунин, Н. Н. Землянский, И. В. Борисова, Р. Б. Вест</i> | 1841 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

| | |
|---|------|
| Свойства мономолекулярных слоев и пленок Ленгмюра–Блоджетт на основе β -циклодекстринов с различным числом алкильных цепей <i>С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Д. А. Горин, К. Е. Панкин, М. А. Гецьман, Г. И. Курочкина, А. Е. Глазырин, М. К. Грачев</i> | 1852 |
| Кинетика химического осаждения ультрадисперсной меди в сульфокатионообменник <i>Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, Д. В. Конев, С. В. Пешков</i> | 1858 |

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

| | |
|---|------|
| Обращенно-фазовая ВЭЖХ некоторых производных индола <i>В. И. Дейнека, В. А. Хлебников, С. В. Симаков, А. Ю. Шапошников, С. Е. Савотченко</i> | 1864 |
| Состояние воды в катионообменных мембранах различной химической природы <i>В. В. Котов, С. А. Соколова, Г. А. Нетесова, И. В. Кузнецова</i> | 1869 |
| Работа разделения бинарной смеси идеальных газов в симметричном каскаде <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i> | 1874 |

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

| | |
|--|------|
| Термохимическое исследование предмицеллярной ассоциации и мицеллообразования в водном растворе децилсульфата натрия <i>В. С. Кузнецов, Н. В. Усольцева, В. В. Быкова, В. П. Жердев, Г. А. Ананьева</i> | 1879 |
| Влияние температуры на характеристики кислотно-основного равновесия в среде расплавленного хлорида натрия <i>В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва</i> | 1886 |

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

| | |
|--|------|
| Образование и агрегация дефектов при фотолизе $AgHal$ и AlH_3 <i>М. А. Горяев, В. С. Герасимов</i> | 1890 |
| Антиферромагнитные взаимодействия в оксидах $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ ($A = Ca, Sr, Ba$; $A' = Zn, Cu, Ni$) <i>Л. В. Золотухина, Е. В. Заболоцкая, Г. В. Базуев</i> | 1895 |

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

| | |
|--|------|
| Расчет стандартных энтальпий образования продуктов диссоциации алифатических аминокислот и дипептидов в водных растворах <i>О. Ю. Зеленин, Л. А. Кочергина</i> | 1899 |
|--|------|

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Особенности отклика тонких пленок Pt/SnO₂ : Sb на воздействие CO

*О. В. Анисимов, Н. К. Максимова, Н. Г. Филонов, Л. С. Хлудкова,
Е. В. Черников, Р. В. Черных*

1904

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изопиестическое определение коэффициентов активности
воды в растворах полиэтиленгликоль–вода

А. М. Сафиулина, В. П. Николаев, И. Г. Тананаев

1910

Дифференциальные энтальпии ионного обмена протонов на катионы
натрия и аммония в сетчатых каликсаренсодержащих полимерах

Е. В. Остапова, Г. Н. Альтшулер

1914

Кислотно-основные свойства никотинамида в водно-ацетоновых растворах

В. А. Исаева, Ж. Ф. Гессе, В. А. Шарнин

1917

ХРОНИКА

Алексей Анфимович Лопаткин (1930–2004 гг.)

1920

Сдано в набор 21.04.2004 г.

Подписано к печати 16.08.2004 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 365 экз.

Зак. 8689

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации
Учредитель: Российская академия наук

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

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

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

Contents

Vol. 78, No. 10, 2004

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- The Thermodynamic Parameters of Tetrasodiumuranyltricarboxylate
N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, and M. A. Knyazeva 1735
- The Thermodynamic Characteristics of Rubidium and Cesium Uranoborates
N. G. Chernorukov, N. V. Karyakin, A. V. Knyazev, V. O. Khomyakova, and Yu. S. Sazhina 1741
- The Enthalpies of Mixing N,N-Disubstituted Amides of Carboxylic Acids with Diethylene Glycol
A. M. Zaichikov and G. N. Levochkina 1747
- The Low-Temperature Heat Capacity and the Thermodynamic Properties of GaSe
A. V. Tyurin, K. S. Gavrichev, V. E. Gorbunov, L. N. Golushina, A. D. Izotov, and V. P. Zlomanov 1754
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- The Mechanism of Hydrogenation of β -Decyloxypropionitrile
T. S. Abil'din, K. A. Zhubanov, and N. B. Bizhan 1758
- The Kinetics of Solid Phase Formation in the Chemical Deposition of Nickel
N. V. Sotskaya, L. Yu. Demina, and O. V. Bocharova 1764
- Effect of Pressure on the Rate Constant of the Decomposition of Aliphatic Nitrocompounds in Supercritical Water
V. I. Anikeev, A. Ermakova, A. V. Golovizin, and M. Hoto 1769
- An Ion Cyclotron Resonance Study of the Mechanism of Formation of Methane Complexes with Molybdenum Oxide Cations in the Gas Phase
V. B. Goncharov 1776
- The Influence of First Transition Row Metals on the Physicochemical Properties of Co/ γ -Al₂O₃ Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts
E. V. Lifanov, Kim En Khva, A. V. Toropova, F. A. Mil'man, O. A. Kolotygin, and F. K. Shmidt 1789
- Radionuclide Diagnostics of the Mechanism of Thermal Hydrolysis of Aluminum Salts
I. V. Melikhov, S. B. Baronov, and S. S. Berdonosov 1794
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Calculation of the Diffusion Flux for a Concentration-Dependent Diffusion Coefficient
D. A. Gavryushenko, Yu. V. Kulik, and V. M. Sysoev 1802
-

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- Monte Carlo Calculations of the Characteristics of the Hydration Sheaths of the Cl⁻ and H₃O⁺ Ions in Water Vapor
S. V. Shevkunov 1808
- A Spatial Model of Saturated Hydrocarbon Crystals
A. P. Shevchenko and V. N. Serezhkin 1817
- Models of Nucleation and Growth of a Zigzag-Type Carbon Nanotube on the Surface of Diamond
N. G. Lebedev, I. V. Ponomareva, and L. A. Chernozatonskii 1826
- A Quantum-Chemical Study of Cluster Organotetramagnesium Hydrides
I. P. Gloriozov, V. V. Smirnov, and L. A. Tyurina 1834

The Structure and Chemical Transformations of Betaines $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}-\text{CH}_2-(+)\text{E}^{15}\text{Me}_3$
($\text{E}^{14} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$ and $\text{E}^{15} = \text{P}$ and As) and the Reaction between
1,3-Di(*tert*-butyl)-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazasilol-2-ilidene
and Trimethylmethylenephosphorane

*M. S. Nechaev, Yu. A. Ustynyuk, V. V. Lunin, N. N. Zemlyanskii,
I. V. Borisova, and R. B. West*

1841

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Properties of Monomolecular Layers and Langmuir–Blodgett Films
on the Basis of β -Cyclodextrins with Various Numbers of Alkyl Chains

*S. N. Shtykov, B. N. Klimov, D. A. Gorin, K. E. Penkin, M. A. Gets'man,
G. I. Kurochkina, A. E. Glazyrin, and M. K. Grachev*

1852

Kinetics of the Chemical Deposition of Ultrafine Copper in a Sulfocationite

T. A. Kravchenko, N. V. Sotskaya, D. V. Konev, and S. V. Peshkov

1858

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Reverse-Phase HPLC of Some Indole Derivatives

V. I. Deineka, V. A. Khlebnikov, S. V. Simakov, A. Yu. Shaposhnikov, and S. E. Savotchenko

1864

State of Water in Cationite Membranes of Various Chemical Natures

V. V. Kotov, S. A. Sokolova, G. A. Netesova, and I. V. Kuznetsova

1869

Work of Separation of a Binary Mixture of Ideal Gases in a Symmetric Cascade

V. P. Chizhkov and N. V. Sterkhov

1874

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Thermochemical Analysis of Premicellar Association and Micellization
in Aqueous Solutions of Sodium Decyl Sulfate

V. S. Kuznetsov, N. V. Usol'tseva, V. V. Bykova, V. P. Zherdev, and G. A. Anan'eva

1879

Effect of Temperature on Acid–Base Equilibria in a Molten Sodium Chloride Medium

V. L. Cherginets and T. P. Rebrova

1886

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Formation and Aggregation of Defects Induced by Photolysis

M. A. Goryaev and V. S. Gerasimov

1890

Antiferromagnetic Interactions in $\text{A}_{3n+3m}\text{A}'_n\text{Mn}_{3m+n}\text{O}_{9m+6n}$
Oxides ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{A}' = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$)

L. V. Zolotukhina, E. V. Zabolotskaya, and G. V. Bazuev

1895

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Calculations of the Standard Enthalpies of Formation of the Products of Dissociation
of Aliphatic Amino Acids and Dipeptides in Aqueous Solutions

O. Yu. Zelenin and L. A. Kochergina

1899

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Specific Features of the Response of Thin Pt/SnO_2 : Sb Films to CO Impact

*O. V. Anisimov, N. K. Maksimova, N. G. Filonov,
L. S. Khludkova, E. V. Chernikov, R. V. Chernykh*

1904

SHORT COMMUNICATIONS

Isopiestic Measurement of the Activity Coefficients for Water
in Aqueous Solutions of Polyethylene Glycol

A. M. Safiulina, V. P. Nikolaev, and I. G. Tananaev

1910

Differential Enthalpies of Ion Exchange of Sodium and Ammonium Cations
for Protons in Calixarene-Containing Cross-Linked Polymers

E. V. Ostapova, G. N. Al'tshuler

1914

Acid-Base Properties of Nicotinamide in Aqueous-Acetone Solutions

V. A. Isaeva, Zh. F. Gesse, V. A. Sharnin

1917

CHRONICLE

Aleksei Anfimovich Lopatkin (1930–2004)

1920

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕТРАНАТРИЙУРАНИЛТРИКАРБОНАТА

© 2004 г. Н. В. Карякин, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, М. А. Князева

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К кристаллического $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ (-4010.0 ± 8.0 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 10–640 К изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения. Вычислена его стандартная энтропия [-949.0 ± 2.1 Дж/(моль К)] и функция Гиббса образования (-3727.0 ± 8.5 кДж/моль) при 298.15 К. Вычислены стандартные термодинамические функции процесса растворения тетранатрийуранилтрикарбоната.

Синтез тетранатрийуранилтрикарбоната осуществляли взаимодействием карбоната уранила квалификации “х.ч.” с карбонатом натрия квалификации “ос.ч.”. Для этого 0.001 кг UO_2CO_3 заливали раствором, содержащим необходимое для стехиометрии получаемого соединения количество карбоната натрия, и упаривали до сухого остатка при 80°C.

Элементный анализ на содержание натрия и урана проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. Содержание углерода определяли с помощью термогравиметрии по удалению трех молей углекислого газа из соединения при температуре 800°C. По данным элементного анализа ($\text{Na}_2\text{O} - 22.85$ (22.87)%, $\text{UO}_3 - 52.75$ (52.77)%, $\text{CO}_2 - 24.35$ (24.36)% (в скобках приведены результаты вычислений)) состав полученного соединения отвечал формульной единице $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, CoK_α -излучение. По результатам рентгенофазового анализа $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ имеет слоистое строение. Основой структуры является катион-уранил-анионный комплекс, в состав которого входят уранил-карбонатные анионы $\{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3\}^{4-}$ и связывающие их в слой ионы натрия [1]. Состав слоя отражает формула $\{\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]\}^{3-}$. Слои связаны между собой тремя дополнительными катионами натрия на формульную единицу. Индексирование рентгенограммы соединения было выполнено в тригональных осях. Параметры элементарной ячейки $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ оказались равными: $a = 9.313$ (1), $c = 12.883$ (4) Å, что находится в соответствии со структурными данными [1].

Термохимия тетранатрийуранилтрикарбоната

Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [2, 3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5$ см³), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40$ см³) с раствором фтороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Ш-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации “ос.ч.” в бидистиллированной воде.

Энтальпия растворения KCl (0.2 М) составила $\Delta_r H^\circ(298) = 17.53 \pm 0.04$ кДж/моль. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты определения энтальпии растворения $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ в 13.5 М водном растворе фтороводородной кислоты при 298.15 К. Погрешность энтальпии растворения рассчитывали по распределению Стьюдента.

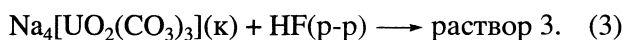
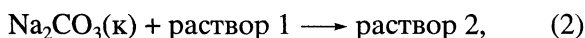
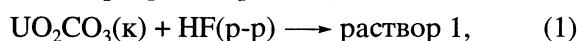
Для расчета стандартной энтальпии образования $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ была выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 К опре-

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ в 13.5М растворе фтороводородной кислоты, $T = 298.15 \text{ K}$

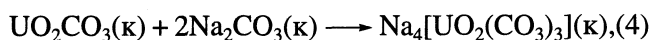
| m , г | Δt , К | $\Delta t_{\text{н}}$, К | q , Дж | C_p , Дж/К | $-\Delta_f H^\circ(298)$, Дж | $-\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль |
|---------|----------------|---------------------------|----------|--------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 0.2083 | 0.183 | 0.155 | 32.29 | 208.3 | 38.12 | 99.2 |
| 0.2080 | 0.186 | 0.156 | 32.33 | 207.2 | 38.54 | 100.4 |
| 0.2085 | 0.187 | 0.157 | 32.34 | 206.0 | 38.52 | 100.1 |

Обозначения: m – масса вещества, Δt и $\Delta t_{\text{н}}$ – подъем температуры в результате химической реакции и в результате пропускания электрического тока через нагреватель соответственно, q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель; C_p – энергетический эквивалент калориметрической системы; $\Delta_f H^\circ(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества. Среднее значение $\Delta_f H^\circ(298) = -99.9 \pm 0.4$ кДж/моль.

деляли энтальпии реакций следующих соединений с 13.5М фтороводородной кислотой (табл. 2)



По данным авторов [4] комплексобразование в растворах 2, 3 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (2), (3) вправо; кроме того навески реагентов были подобраны таким образом, чтобы количество выделяющегося углекислого газа в реакциях (1) и (2) было равно количеству выделяющегося газа в (3). Поскольку атомные соотношения элементов в левых частях уравнений (1), (2) и (3) одинаковы, полагали, что составы образующихся растворов (1), (2) и (3) идентичны. С учетом этих замечаний вычитание суммы уравнения (1) и удвоенного уравнения (2) из уравнения (3) приводит к схеме реакции



энтальпия которой по закону Гесса равна

$$\begin{aligned} \Delta_f H_4^\circ(298) &= \Delta_f H_1^\circ(298) + 2\Delta_f H_2^\circ(298) - \\ &- \Delta_f H_3^\circ(298) = -53.3 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

По величине $\Delta_f H_4^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических UO_2CO_3 (-1698.0 ± 8.0) [5] и Na_2CO_3 (-1129.43 ± 0.25) [6] вычисляли стан-

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 13.5 М фтороводородной кислоты при 298.15 К (в скобках приведены средние значения)

| Реакция | $-\Delta_f H^\circ(298)$, кДж/моль |
|---------|---------------------------------------|
| (1) | 56.4, 54.2, 51.4 (54.0 ± 1.4) |
| (2) | 49.6, 49.8, 49.4 (49.6 ± 0.1) |
| (3) | 99.2, 100.4, 100.1 (99.9 ± 0.4) |

дартную энтальпию образования при 298.15 К кристаллического тетранатрийуранилтрикарбоната

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3], \text{к}) &= \Delta_f H_4^\circ(298) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(298, \text{UO}_2\text{CO}_3, \text{к}) + 2\Delta_f H^\circ(298, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{к}) = \\ &= -4010.0 \pm 8.0 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Теплоемкость и термодинамические функции тетранатрийуранилтрикарбоната

Теплоемкость $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ в интервале от 10 до 340 К измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ-1 [7]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали, объемом ($V = 1.5 \text{ см}^3$). Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале от 10 до 40 К; 0.5% в интервале от 40 до 80 К и 0.2–0.3% в интервале от 80 до 340 К. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученного вещества около усредняющей кривой.

Теплоемкость в интервале 330–640 К измеряли с помощью адиабатического динамического калориметра, работающего по принципу тройного теплового моста (АДКТТМ) со скоростью нагрева 1.5 К/мин. Экспериментальные точки температурной зависимости изобарной теплоемкости тетранатрийуранилтрикарбоната в интервале 10–300 К приведены в табл. 3. На рис. 1 изображена данная зависимость во всем изученном интервале температур. В интервале 55–65 К проявляется аномальное увеличение теплоемкости $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. По классификации Мак-Каллафа [8] наблюдаемый переход относится к типу G (glass-like, стеклоподобный) в связи с очевидным его сходством с переходами в стекло, которые наблюдаются для

многих переохлажденных жидкостей и аморфных полимеров.

Действительно, как при переходе жидкости в стекло, так и при переходе типа G в твердом (кристаллическом) веществе происходит “вымораживание” некоего взаимного расположения структурных единиц, не отвечающее минимуму функции Гиббса, которому соответствует определенная избыточная по отношению к более упорядоченному кристаллу энтропия. Температуру перехода кристалл I (низкотемпературная форма) → кристалл II (высокотемпературная форма) определяли по точке перегиба графика $C_p = f(T)$ и излома графика $S^\circ = f(T)$ в интервале перехода (рис. 2). Получили практически совпадающий результат $T_{tr} = 60.5 \pm 0.5$ К. Увеличение теплоемкости при $T_{tr} (\Delta C_p(T_{tr}) = 98.4$ Дж/(моль К)) находили графически по температурной зависимости теплоемкости в интервале перехода (линия АВ, рис. 2).

В интервале 360–450 К на кривой $C_p = f(T)$ $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ наблюдается эндотермический пик. По данным высокотемпературной рентгенографии в указанном интервале температур происходит разупорядочение кристаллов тетранатрийуранилтрикарбоната и переход его в метастабильное рентгеноаморфное состояние. При длительном отжиге вещества при 400 К происходит кристаллизация в тригональную модификацию. Графическим интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p T = f(T)$ в области перехода определяли энтальпию ($\Delta_{tr} H^\circ = 50.2 \pm 0.2$ кДж/(моль К)) и энтропию ($\Delta_{tr} S^\circ = 130.0 \pm 3.0$ Дж/(моль К)) перехода. По полученным данным вычисляли температуру перехода, которая оказалась равной $T_{tr} = 386 \pm 5$ К.

Эндотермический пик в интервале 550–590 К и аномальное увеличение теплоемкости выше 590 К по результатам термогравиметрического анализа связаны с распадом и декарбокисилированием соединения.

Для расчета термодинамических функций кристаллов I, II и рентгеноаморфного $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ экспериментальные значения теплоемкости кристалла в интервале от 10 до 18 К экстраполировали к 0 К по уравнению $C_p = 2.44 \times 10^{-3} T^{2.87}$. Значение степени в данном уравнении показывает, что структура $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ занимает промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами [9]. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученного вещества. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 4.

Для оценки различия термодинамических функций кристалла I и кристалла II по эксперименталь-

Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль К)) кристаллического $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

| T, К | C_p | T, К | C_p | T, К | C_p |
|-------|--------|--------|-------|--------|-------|
| 10.25 | 0.6657 | 50.32 | 18.75 | 154.02 | 295.3 |
| 10.80 | 0.9686 | 52.37 | 19.40 | 159.83 | 301.8 |
| 11.27 | 1.557 | 55.15 | 20.02 | 165.62 | 308.1 |
| 11.75 | 2.626 | 57.17 | 27.29 | 171.41 | 314.4 |
| 12.39 | 2.973 | 59.09 | 55.57 | 177.20 | 320.1 |
| 13.12 | 4.158 | 60.94 | 85.21 | 182.96 | 325.7 |
| 13.85 | 5.288 | 63.15 | 120.1 | 188.71 | 331.1 |
| 14.61 | 5.863 | 65.51 | 134.1 | 194.47 | 336.6 |
| 15.34 | 6.461 | 67.98 | 139.0 | 200.21 | 341.3 |
| 16.06 | 7.587 | 70.47 | 145.8 | 205.96 | 346.3 |
| 16.77 | 8.319 | 72.96 | 154.9 | 211.70 | 351.7 |
| 17.49 | 9.128 | 75.48 | 160.3 | 217.43 | 356.5 |
| 18.20 | 9.497 | 77.99 | 167.1 | 223.17 | 361.1 |
| 18.89 | 10.94 | 78.13 | 170.9 | 228.85 | 368.6 |
| 19.58 | 11.75 | 80.13 | 174.5 | 234.57 | 373.2 |
| 20.26 | 12.30 | 84.22 | 182.9 | 240.33 | 377.2 |
| 21.88 | 12.36 | 90.02 | 196.0 | 246.06 | 378.7 |
| 24.22 | 12.42 | 95.83 | 208.1 | 251.77 | 384.0 |
| 26.57 | 12.48 | 101.64 | 219.5 | 257.43 | 388.5 |
| 28.87 | 12.52 | 107.46 | 230.1 | 263.13 | 392.9 |
| 32.08 | 12.57 | 113.28 | 240.0 | 268.81 | 397.5 |
| 34.23 | 13.43 | 119.10 | 249.4 | 274.46 | 401.4 |
| 38.47 | 14.13 | 124.93 | 257.9 | 280.10 | 405.8 |
| 40.58 | 15.84 | 130.75 | 266.2 | 285.72 | 410.1 |
| 44.09 | 16.80 | 136.57 | 274.0 | 291.32 | 414.5 |
| 46.16 | 17.45 | 142.39 | 281.6 | 296.01 | 418.3 |
| 48.25 | 18.10 | 148.21 | 288.5 | | |

ным данным теплоемкости $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ в интервале 65–85 К выполнили экстраполяцию его теплоемкости к 0 К по уравнению, представляющему собой комбинацию функций Дебая и Эйнштейна $C_p = 55.38 C_D \left(\frac{128}{T} \right) + 330.0 C_E \left(\frac{282}{T} \right)$ (пунктирная линия, рис. 1).

Результаты расчета термодинамических функций кристалла II в интервале 0–300 К приведены в табл. 4. Тогда различие энтальпий кристалла II и кристалла I при $T_{tr} = 60.5$ К составило 1.50 кДж/моль; аналогичное различие энтропий при той же температуре равно 33.0 Дж/(моль К). Приняв, в первом приближении, эту величину равной конфигурационной энтропии кристалла II, которая в пре-

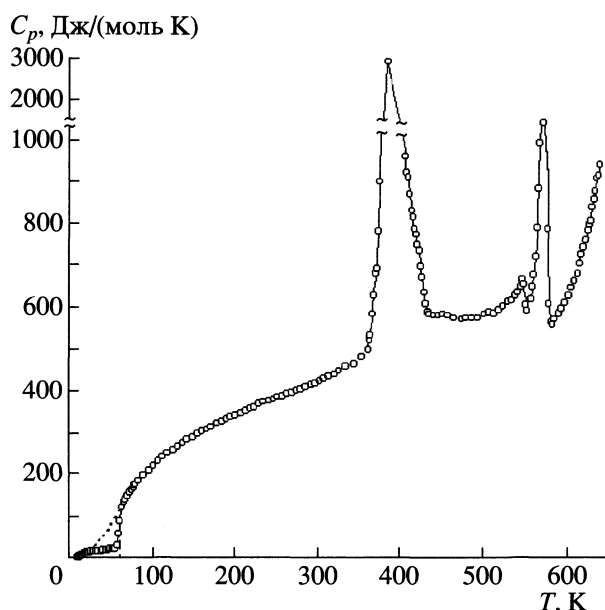


Рис. 1. Температурная зависимость изобарной теплоемкости $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

делах погрешности расчета совпадает с его полной нулевой энтропией (при $T \rightarrow 0 \text{ K}$), полагаем, что “замороженная” при температуре перехода T_{tr} разупорядоченность кристалла II $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ практически не имеет никакой другой составляющей, кроме конфигурационной.

По абсолютным энтропиям $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и соответствующих простых веществ ($51.30 \pm 0.21 \text{ Na}$ [6], $5.74 \pm 0.13 \text{ C}$ (графит) [10], $50.21 \pm 0.17 \text{ U}$ [11], $205.037 \pm 0.033 \text{ Дж/(моль K)}$ O_2 [12]) вычисляли стандартную энтропию образования при 298.15 K изученного соединения

$$\begin{aligned} \Delta_f S^\circ(298, \text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3], \text{к}) = \\ = -949.0 \pm 3.0 \text{ Дж/(моль K)}. \end{aligned}$$

По этой величине и стандартной энтальпии образования вычисляли стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 K тетрауранилтрикарбоната

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(298, \text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3], \text{к}) = \\ = -3727.0 \pm 8.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

По полученным и литературным данным вычисляли термодинамические функции процесса равновесия осадок – раствор, который с учетом комплексобразования ионов UO_2^{2+} и CO_3^{2-} ($K_a = 1.5 \times 10^{21}$ [11]) в водном растворе можно представить в виде следующей схемы

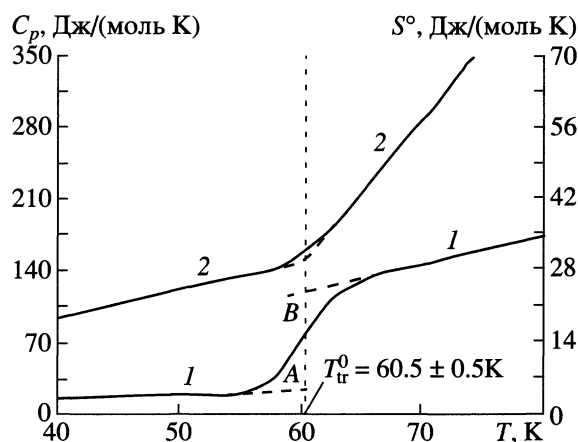
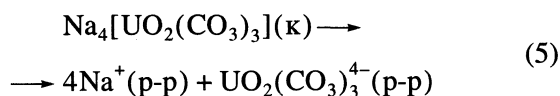


Рис. 2. Определение температуры перехода кристалл I \rightarrow кристалл II тетрауранилтрикарбоната по температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ (1) и энтропии $S^\circ(T)$ (2).

По величинам стандартных энтальпий образования при 298.15 K кристаллического тетрауранилтрикарбоната ($-4010.0 \pm 8.0 \text{ кДж/моль}$), ионов натрия ($-240.41 \pm 0.13 \text{ кДж/моль}$ [6]) и уранилтрикарбоната ($-3089.5 \pm 3.8 \text{ кДж/моль}$ [11]) в водном растворе вычисляли стандартную энтальпию при 298.15 K процесса (5): $\Delta_f H_5^\circ(298) = -41.0 \pm 9.0 \text{ кДж/моль}$. По величинам стандартных функций Гиббса образования тех же реагентов ($-3727.0 \pm 8.5 \text{ кДж/моль}$ $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{к})$; $-262.12 \pm 0.12 \text{ кДж/моль}$ $\text{Na}^+(\text{p-p})$ [6] и $-2656.6 \pm 3.8 \text{ кДж/моль}$ $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}(\text{p-p})$ [11]) по обобщенному закону Гесса вычисляли стандартную функцию Гиббса при 298.15 K процесса (5): $\Delta_f G_5^\circ(298) = 22.0 \pm 9.5 \text{ кДж/моль}$.

Стандартную энтропию процесса (5) вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца: $\Delta_f S_5^\circ(298) = -211.5 \pm 2.0 \text{ Дж/(моль K)}$. По уравнению изотермы реакции $\Delta_f G^\circ(T) = -RT \ln K_a$ вычисляли термодинамическую константу равновесия при 298.15 K процесса (5): $K_a(298) = 1.40 \times 10^{-4}$, которая фактически равна произведению (константе) растворимости тетрауранилтрикарбоната в водном растворе: $\text{ПР} = [a(\text{Na}^+)]^4 [a(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-})] = [\gamma_m(\text{Na}^+)]^4 [\gamma_m(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-})] (4m)^4 m$, где m – моляльность насыщенного раствора, или $\text{ПР}^{1/5} = \{[\gamma_m(\text{Na}^+)]^4 [\gamma_m(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-})]\}^{1/5} 256^{1/5} m$, где выражение $\{[\gamma_m(\text{Na}^+)]^4 [\gamma_m(\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-})]\}^{1/5} = \gamma_{m\pm}$ определяет средний моляльный коэффициент активности. Тогда $\text{ПР}^{1/5} = 256^{1/5} \gamma_{m\pm} m$.

Экспериментально определенная нами растворимость $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ в водном растворе при той же температуре составила 0.23 моль/л, а плотность

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$

| T, K | $C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$ | $H(T) - H(0), \text{кДж}/\text{моль}$ | $S(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$ | $-[G(T) - H(0)], \text{кДж}/\text{моль}$ |
|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Кристалл I | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2474 | 0.00032 | 0.08633 | 0.000112 |
| 10 | 1.809 | 0.004668 | 0.6299 | 0.001631 |
| 15 | 6.364 | 0.02299 | 2.053 | 0.007806 |
| 20 | 11.63 | 0.06854 | 4.635 | 0.02417 |
| 25 | 12.50 | 0.1292 | 7.341 | 0.05427 |
| 30 | 12.60 | 0.1919 | 9.625 | 0.09686 |
| 35 | 13.49 | 0.2562 | 11.61 | 0.1500 |
| 40 | 15.13 | 0.328 | 13.52 | 0.2128 |
| 45 | 17.11 | 0.4081 | 15.41 | 0.2851 |
| 50 | 18.72 | 0.4986 | 17.31 | 0.3669 |
| 52 | 18.79 | 0.5361 | 18.05 | 0.4023 |
| 54 | 19.33 | 0.5740 | 18.76 | 0.4391 |
| 56 | 22.30 | 0.6150 | 19.51 | 0.4774 |
| 58 | 37.04 | 0.6698 | 20.47 | 0.5173 |
| 60 | 70.65 | 0.7757 | 22.26 | 0.5598 |
| 60.5 | 79.77 | 0.8157 | 22.92 | 0.5713 |
| Кристалл II (тригональный) | | | | |
| 60.5 | 79.77 | 0.8157 | 22.92 | 0.5713 |
| 62 | 104.8 | 0.9527 | 25.16 | 0.6071 |
| 64 | 125.6 | 1.186 | 28.85 | 0.661 |
| 66 | 135.2 | 1.448 | 32.88 | 0.7227 |
| 68 | 140.4 | 1.724 | 37.00 | 0.7926 |
| 70 | 144.2 | 2.008 | 41.13 | 0.8707 |
| 75 | 160.3 | 2.770 | 51.63 | 1.102 |
| 80 | 173.4 | 3.605 | 62.41 | 1.387 |
| 85 | 185.2 | 4.502 | 73.28 | 1.727 |
| 90 | 196.2 | 5.456 | 84.18 | 2.120 |
| 100 | 216.3 | 7.520 | 105.9 | 3.071 |
| 110 | 234.4 | 9.775 | 127.4 | 4.238 |
| 120 | 250.7 | 12.20 | 148.5 | 5.617 |
| 130 | 265.4 | 14.78 | 169.2 | 7.206 |
| 140 | 278.6 | 17.50 | 189.3 | 8.999 |
| 150 | 290.7 | 20.35 | 208.9 | 10.99 |
| 160 | 301.9 | 23.32 | 228.1 | 13.18 |
| 170 | 312.5 | 26.39 | 246.7 | 15.55 |
| 180 | 322.6 | 29.56 | 264.8 | 18.11 |
| 190 | 332.3 | 32.84 | 282.6 | 20.85 |
| 200 | 341.7 | 36.21 | 299.8 | 23.76 |
| 210 | 350.7 | 39.67 | 316.7 | 26.84 |
| 220 | 359.3 | 43.22 | 333.2 | 30.09 |
| 230 | 367.6 | 46.86 | 349.4 | 33.50 |
| 240 | 375.6 | 50.57 | 365.2 | 37.08 |
| 250 | 383.3 | 54.37 | 380.7 | 40.81 |
| 260 | 390.8 | 58.24 | 395.9 | 44.69 |
| 270 | 398.2 | 62.18 | 410.8 | 48.72 |
| 273.15 | 400.5 | 63.44 | 415.4 | 50.03 |
| 280 | 405.6 | 66.20 | 425.4 | 52.91 |
| 290 | 413.4 | 70.30 | 439.7 | 57.23 |
| 298.15 | 420.1 | 73.69 | 451.3 | 60.86 |
| 300 | 421.7 | 74.47 | 453.9 | 61.70 |

раствора $\rho = 1.102 \text{ г/см}^3$, тогда $m = 0.235 \text{ моль/1 кг H}_2\text{O}$. Следовательно, средний моляльный коэффициент активности в насыщенном водном растворе $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ при 298.15 К равен $\gamma_{m\pm} = 0.24$.

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Установлен и интерпретирован ряд аномалий на температурной зависимости теплоемкости данного соединения. По полученным результатам вычислены термодинамические функции процесса растворения изученного соединения.

Авторы выражают благодарность Т.А. Быковой и А.В. Маркину за помощь в измерении теплоемкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33055 и ЦКП "Точная калориметрия", код проекта № 00-03-40136) и гранта Президента РФ на поддержку молодых российских ученых и ведущих научных школ на выполнение научных исследований (код проекта № МК-2175.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cisarova I., Skala R., Ondrus P., Drabek M. // Acta Cryst. 2001. V. 53(E). P. 32.
2. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184.
3. Карякин Н.В., Черноуков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С.1366.
4. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
5. Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л. Химия актиноидов. Ч. 3. М.: Мир, 1999. С. 647.
6. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. I. 229 с.
7. Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
8. Физика и химия твердого состояния органических веществ / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1967. 738 с.
9. Тарасов В.В. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 24. С. 111.
10. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. IV. Ч. 2. С. 431.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527 с.
12. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. V. 7. № 1. P. 1

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11:548.76

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
УРАНОБОРАТОВ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ**

© 2004 г. Н. Г. Черноруков, Н. В. Карякин, А. В. Князев, В. О. Хомякова, Ю. С. Сажина

Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 27.07.2003 г.

Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования при 298.15 К кристаллических RbBUO_5 и CsBUO_5 . Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 10–320 К для производного рубидия и в интервале 80–330 К для производного цезия изучена теплоспособность и рассчитаны термодинамические функции этих соединений. Вычислены их стандартные энтропии и функции Гиббса образования при 298.15 К.

Уранобораты рубидия и цезия получали твердофазной реакцией взаимодействия оксида урана (VI) с оксидом бора и нитратом рубидия или цезия [1]. Синтез проводили при температуре 1000°C в течение 12 ч в платиновом тигле, содержащем реакционную смесь в атомном соотношении $1\text{U} : 2.5\text{Rb} : 4.5\text{B}$ или $1\text{U} : 2.5\text{Cs} : 6\text{B}$. По окончании реакции избыток бора и щелочного металла отмывали кипящей дистиллированной водой в виде водорастворимых боратов, а осадок высушивали на воздухе в течение суток.

Элементный анализ на щелочной металл и уран проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 атм. %; содержание бора (%) рассчитывали по уравнению $\omega(\text{B}_2\text{O}_3) = 2(100 - \omega(\text{UO}_3)) - \omega(\text{A}_2\text{O})$. По данным элементного анализа (табл. 1), состав полученных соединений отвечал формульным единицам RbBUO_5 и CsBUO_5 . Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, CoK_α -излучение. По результатам рентгенофазового анализа уранобораты рубидия и цезия имеют слоистое строение. В соответствии со структурными данными для изоструктурного им производного натрия [2] слои состава $[\text{BUO}_5]_{2\infty}^n$ образованы пентагональными бипирамидами UO_7 , которые соединены между собой по общему ребру в бесконечные цепи, и треугольниками BO_3 , сочленяющими цепи в двумерные слои. Аксиальные связи в урановом полиэдре укорочены и направлены в межслоевое пространство. В этом пространстве находится атом щелочного металла. Индексирование рентгенограмм соединений выполнено нами в моноклинных осях. Параметры элементарной ячейки RbBUO_5 и CsBUO_5 равны: $a = 6.180(2)$, $b = 10.561(5)$, $c = 6.916(3)$ Å, $\beta = 99.9^\circ(5)$ и $a = 6.549(8)$, $b = 10.850(9)$, $c = 6.811(7)$ Å, $\beta =$

$= 101.8^\circ(2)$, что находится в соответствии с данными [1].

Термохимия ураноборатов рубидия и цезия

Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5 \text{ см}^3$), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40 \text{ см}^3$) с раствором фтороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Ш-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2).

Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч" в бидистиллированной воде. Энтальпия растворения KCl (0.2M) составила $\Delta_r H^\circ(298) = 17.54 \pm \pm 0.03$ кДж/моль. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты

Таблица 1. Результаты химического анализа $\text{A}^{\text{I}}\text{BUO}_5$ в пересчете на оксиды (1-найденно, 2- вычислено)

| A ^I | A ₂ O, % | | B ₂ O ₃ , % | | UO ₃ , % | |
|----------------|---------------------|-------|-----------------------------------|-------|---------------------|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Rb | 22.21 | 22.19 | 69.04 | 69.03 | 8.75 | 8.78 |
| Cs | 30.54 | 30.51 | 61.90 | 61.94 | 7.56 | 7.55 |

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения уранобората цезия в 13.5М растворе фтороводородной кислоты, $T = 298.15$ К

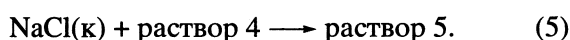
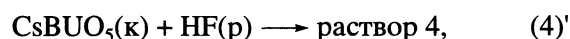
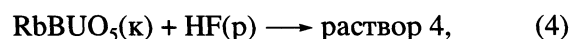
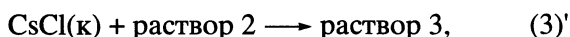
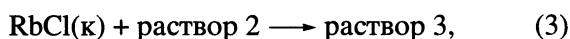
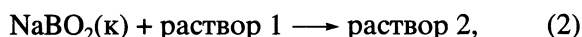
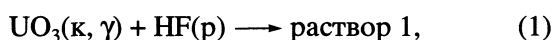
| m , г | Δt , К | Δt_n , К | q , Дж | C_p , Дж/К | $-\Delta_r h^\circ(298)$, Дж | $-\Delta_r H^\circ(298)$, кДж/моль |
|---------|----------------|------------------|----------|--------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 0.1118 | 0.207 | 0.149 | 32.28 | 216.6 | 44.84 | 185.2 |
| 0.1112 | 0.205 | 0.150 | 32.42 | 216.1 | 44.31 | 184.0 |
| 0.1119 | 0.202 | 0.148 | 32.56 | 220.0 | 44.44 | 183.4 |

Обозначения: m – масса вещества, Δt и Δt_n – подъем температуры в результате химической реакции и в результате пропускания электрического тока через нагреватель; q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель; C_p – энергетический эквивалент калориметрической системы; $\Delta_r h^\circ(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчёте на указанную навеску вещества. Среднее значение $\Delta_r H^\circ(298) = -184.3 \pm 2.2$ кДж/моль.

ты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 2 приведены результаты определения энтальпии растворения CsBUO_5 в 13.5 М водном растворе фтороводородной кислоты при 298.15 К. Погрешность энтальпии растворения рассчитывали по распределению Стьюдента.

Для расчета стандартных энтальпий образования ураноборатов рубидия и цезия была выбрана приведенная ниже термохимическая схема.

При 298.15 К определяли значения энтальпий реакций, приведенных в табл. 3, следующих соединений с водным раствором фтороводородной кислоты (13.5 М)

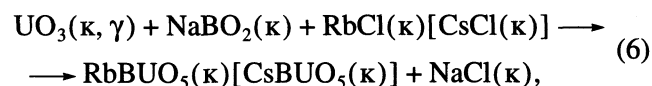


По данным авторов [4, 5] комплексообразование в растворах 2–5 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (2)–(5) вправо.

Таблица 3. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 13.5 М фтороводородной кислоты при 298.15 К (в скобках приведены средние значения)

| Реакция | $\Delta_r H^\circ(298)$, кДж/моль |
|---------|---------------------------------------|
| 1 | -113.5, -112.7, -113.0 (-113.1 ± 1.0) |
| 2 | -135.9, -136.9, -136.4 (-136.4 ± 1.2) |
| 3 | 1.17, 1.11, 1.15 (1.14 ± 0.08) |
| 3' | 2.90, 2.78, 2.70 (2.79 ± 0.24) |
| 4 | -175.8, -175.4, -175.2 (-175.4 ± 0.8) |
| 4' | -185.2, -184.0, -183.4 (-184.3 ± 2.2) |
| 5 | -9.19, -9.28, -9.23 (-9.24 ± 0.11) |

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



энтальпия которого по закону Гесса равна

$$\begin{aligned} \Delta_r H_6^\circ(298) &= \Delta_r H_1^\circ(298) + \Delta_r H_2^\circ(298) + \\ &+ \Delta_r H_3^\circ(298) - \Delta_r H_4^\circ(298) - \Delta_r H_5^\circ(298) = \\ &= -64.7 \pm 1.8[-53.1 \pm 2.7] \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

По величинам $\Delta_r H_6^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических $\text{UO}_3(\gamma)$ (-1223.8 ± 1.2) [7], NaBO_2 (-976.1 ± 3.3) [8], RbCl (-435.17 ± 0.25) [9], CsCl (-442.44 ± 0.25) [9], NaCl (-411.41 ± 0.25 кДж/моль) [8] вычислили стандартные энтальпии образования при 298.15 К кристаллических ураноборатов рубидия и цезия:

$$\Delta_r H^\circ(298, \text{RbBUO}_5, \kappa) = -2287.5 \pm 4.0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r H^\circ(298, \text{CsBUO}_5, \kappa) = -2284.0 \pm 4.5 \text{ кДж/моль}.$$

Погрешности энтальпии образования определяли по закону сложения ошибок.

Теплоемкость и термодинамические функции ураноборатов рубидия и цезия

Теплоемкость измеряли с помощью универсальной теплофизической установки ТАУ-1 [10]. Вещество помещали в калориметрическую ампулу из нержавеющей стали объемом $V = 1.5$ см³. Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики измерений была

Таблица 4. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль К)) кристаллического Rb₂UO₅

| T, К | C _p | T, К | C _p | T, К | C _p |
|-------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| 11.39 | 1.775 | 86.28 | 68.73 | 210.31 | 126.1 |
| 12.42 | 2.113 | 89.95 | 71.76 | 213.93 | 127.4 |
| 13.68 | 2.801 | 93.61 | 74.35 | 217.53 | 128.5 |
| 14.94 | 3.766 | 97.26 | 76.94 | 221.13 | 129.5 |
| 16.20 | 4.727 | 100.90 | 79.03 | 224.74 | 130.5 |
| 17.49 | 6.054 | 104.53 | 81.38 | 228.34 | 131.8 |
| 18.81 | 7.485 | 108.13 | 83.51 | 231.95 | 133.1 |
| 20.15 | 9.259 | 111.82 | 85.79 | 235.54 | 133.3 |
| 23.15 | 11.86 | 114.96 | 87.14 | 239.13 | 134.8 |
| 26.02 | 15.34 | 118.50 | 89.13 | 242.73 | 135.8 |
| 28.81 | 18.34 | 122.01 | 90.98 | 246.31 | 136.8 |
| 31.57 | 20.54 | 125.48 | 92.87 | 249.89 | 137.4 |
| 34.30 | 23.02 | 128.91 | 94.35 | 253.52 | 138.3 |
| 37.01 | 25.19 | 132.32 | 96.15 | 257.10 | 139.3 |
| 39.68 | 27.28 | 138.03 | 99.43 | 260.67 | 140.8 |
| 42.33 | 29.40 | 141.43 | 100.4 | 264.25 | 141.4 |
| 44.95 | 31.53 | 145.06 | 103.0 | 267.82 | 142.3 |
| 43.65 | 30.85 | 148.70 | 104.4 | 271.39 | 142.7 |
| 46.06 | 33.14 | 152.33 | 105.1 | 274.93 | 144.1 |
| 48.67 | 35.13 | 155.96 | 106.4 | 278.48 | 144.6 |
| 51.25 | 37.53 | 159.58 | 107.9 | 282.02 | 145.9 |
| 53.82 | 39.94 | 163.20 | 109.3 | 285.55 | 146.0 |
| 56.38 | 42.01 | 166.82 | 110.6 | 289.07 | 146.4 |
| 58.93 | 45.03 | 170.44 | 112.1 | 292.58 | 147.2 |
| 61.48 | 47.14 | 174.06 | 113.3 | 296.08 | 148.0 |
| 64.03 | 49.22 | 177.68 | 114.9 | 299.56 | 149.4 |
| 67.50 | 52.66 | 181.30 | 116.3 | 303.03 | 150.2 |
| 69.60 | 54.64 | 184.92 | 117.6 | 306.49 | 150.6 |
| 71.67 | 56.88 | 188.55 | 118.7 | 309.15 | 150.4 |
| 74.27 | 59.16 | 192.16 | 120.3 | 312.33 | 151.6 |
| 76.85 | 61.85 | 195.84 | 121.3 | 315.76 | 152.4 |
| 79.41 | 63.34 | 199.46 | 122.6 | 319.18 | 153.2 |
| 82.00 | 65.75 | 203.07 | 123.9 | 322.59 | 153.5 |
| 82.91 | 66.04 | 206.69 | 125.0 | 325.97 | 154.8 |

Таблица 5. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль К)) кристаллического Cs₂UO₅

| T, К | C _p | T, К | C _p | T, К | C _p |
|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| 82.94 | 78.02 | 170.19 | 130.5 | 256.57 | 165.5 |
| 86.24 | 79.84 | 173.81 | 132.1 | 260.13 | 167.1 |
| 89.92 | 82.41 | 177.42 | 134.0 | 263.68 | 168.5 |
| 93.60 | 85.21 | 181.03 | 135.9 | 267.22 | 169.6 |
| 97.27 | 87.87 | 184.64 | 137.1 | 270.75 | 170.4 |
| 100.94 | 90.46 | 188.26 | 138.5 | 274.28 | 171.7 |
| 104.61 | 93.10 | 191.87 | 140.6 | 277.80 | 173.0 |
| 108.27 | 95.83 | 195.48 | 142.1 | 281.30 | 174.3 |
| 111.93 | 98.42 | 199.14 | 143.5 | 284.80 | 175.5 |
| 115.59 | 100.8 | 202.74 | 145.1 | 288.29 | 176.4 |
| 119.25 | 103.2 | 206.35 | 146.4 | 291.77 | 177.8 |
| 122.91 | 105.5 | 209.95 | 148.0 | 295.24 | 179.2 |
| 126.56 | 107.5 | 213.55 | 149.6 | 298.70 | 179.8 |
| 130.21 | 109.8 | 217.14 | 151.0 | 302.15 | 180.3 |
| 133.86 | 111.9 | 220.73 | 152.5 | 305.57 | 182.4 |
| 137.50 | 114.3 | 224.32 | 153.8 | 308.99 | 183.6 |
| 141.20 | 115.7 | 227.92 | 155.0 | 312.30 | 186.0 |
| 144.85 | 117.2 | 231.51 | 156.3 | 315.72 | 185.1 |
| 148.47 | 119.5 | 235.09 | 158.1 | 319.11 | 187.0 |
| 152.09 | 121.9 | 238.67 | 159.0 | 322.49 | 187.9 |
| 155.72 | 124.1 | 242.26 | 160.6 | 325.86 | 189.3 |
| 159.35 | 124.7 | 245.83 | 161.9 | 329.21 | 190.9 |
| 162.96 | 126.2 | 249.40 | 163.3 | 332.55 | 192.8 |
| 166.58 | 128.6 | 252.97 | 164.8 | 335.88 | 194.1 |

Измеренные изобарные теплоемкости (C_p) уранобората рубидия (102 экспериментальные точки в интервале 10–320 К в табл. 4) и уранобората цезия (72 экспериментальные точки в интервале 80–330 К в табл. 5) монотонно возрастают, не проявляя видимых аномалий. Экстраполяцию кривой теплоемкости уранобората рубидия ниже интервала измерений проводили по уравнению $C_p = 1.25 \times 10^{-3} T^{2.96}$. Значения теплоемкости уранобората цезия ниже 80 К рассчитывали по методу Келли–Паркса [11, 12] по уравнению: $C_p = (1.9548 - 6.96 \times 10^{-3} T) C_p^\circ$, где C_p[°] – теплоемкость Na₂UO₅ [13], условно выбранного в качестве вещества сравнения. Численным интегрированием зависимостей C_p = f(T) и C_p = f(ln T) вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученных веществ. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры определяли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с ус-

изучена теплоемкость бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с надежными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–3.0% в интервале 10–40 К; 0.5% в интервале 40–80 К и 0.2–0.3% в интервале 80–330 К. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученного вещества около усредняющей кривой.

Таблица 6. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллических RbBUO_5 и CsBUO_5

| T, K | $C_p, \text{Дж/(моль K)}$ | $H(T) - H(0), \text{кДж/моль}$ | $S(T), \text{Дж/(моль K)}$ | $-[G(T) - H(0)], \text{кДж/моль}$ |
|------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| RbBUO_5 | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.1465 | 0.000171 | 0.05777 | 0.000118 |
| 10 | 1.140 | 0.002914 | 0.3932 | 0.001018 |
| 15 | 3.786 | 0.01419 | 1.280 | 0.005002 |
| 20 | 8.868 | 0.04534 | 3.027 | 0.01521 |
| 25 | 13.99 | 0.1024 | 5.559 | 0.03659 |
| 30 | 19.56 | 0.1865 | 8.607 | 0.07168 |
| 35 | 23.50 | 0.2947 | 11.94 | 0.1231 |
| 40 | 27.52 | 0.422 | 15.33 | 0.1912 |
| 45 | 31.82 | 0.5703 | 18.82 | 0.2765 |
| 50 | 36.37 | 0.7406 | 22.40 | 0.3795 |
| 55 | 41.09 | 0.9342 | 26.09 | 0.5007 |
| 60 | 45.85 | 1.152 | 29.87 | 0.6406 |
| 65 | 50.57 | 1.393 | 33.73 | 0.7995 |
| 70 | 55.18 | 1.657 | 37.64 | 0.9780 |
| 75 | 59.61 | 1.944 | 41.60 | 1.176 |
| 80 | 63.83 | 2.253 | 45.59 | 1.394 |
| 90 | 71.62 | 2.931 | 53.56 | 1.890 |
| 100 | 78.53 | 3.682 | 61.47 | 2.465 |
| 110 | 84.68 | 4.499 | 69.25 | 3.119 |
| 120 | 90.20 | 5.374 | 76.86 | 3.850 |
| 130 | 95.22 | 6.301 | 84.28 | 4.655 |
| 140 | 99.84 | 7.277 | 91.51 | 5.535 |
| 150 | 104.2 | 8.297 | 98.55 | 6.485 |
| 160 | 108.2 | 9.359 | 105.4 | 7.505 |
| 170 | 112.1 | 10.46 | 112.1 | 8.592 |
| 180 | 115.8 | 11.60 | 118.6 | 9.746 |
| 190 | 119.4 | 12.78 | 125.0 | 10.96 |
| 200 | 122.8 | 13.99 | 131.2 | 12.24 |
| 210 | 126.0 | 15.23 | 137.2 | 13.59 |
| 220 | 129.1 | 16.51 | 143.2 | 14.99 |
| 230 | 132.1 | 17.81 | 149.0 | 16.45 |
| 240 | 134.9 | 19.15 | 154.7 | 17.97 |
| 250 | 137.6 | 20.51 | 160.2 | 19.54 |
| 260 | 140.2 | 21.90 | 165.7 | 21.17 |
| 270 | 142.6 | 23.31 | 171.0 | 22.85 |
| 273.15 | 143.4 | 23.76 | 172.7 | 23.40 |
| 280 | 144.9 | 24.75 | 176.2 | 24.59 |
| 290 | 147.1 | 26.21 | 181.4 | 26.38 |
| 298.15 | 148.8 | 27.42 | 185.5 | 27.87 |
| 300 | 149.2 | 27.69 | 186.4 | 28.22 |
| 310 | 151.2 | 29.20 | 191.3 | 30.11 |
| 320 | 153.2 | 30.72 | 196.1 | 32.04 |

Таблица 6. Окончание

| T, K | $C_p, Дж/(моль K)$ | $H(T) - H(0), кДж/моль$ | $S(T), Дж/(моль K)$ | $-[G(T) - H(0)], кДж/моль$ |
|-----------|--------------------|-------------------------|---------------------|----------------------------|
| $CsBUO_5$ | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 0.2905 | 0.000475 | 0.1321 | 0.000186 |
| 10 | 1.604 | 0.004687 | 0.6625 | 0.001938 |
| 15 | 4.317 | 0.01881 | 1.773 | 0.007787 |
| 20 | 8.69 | 0.05074 | 3.579 | 0.02083 |
| 25 | 13.98 | 0.1072 | 6.077 | 0.04472 |
| 30 | 19.49 | 0.1909 | 9.113 | 0.0825 |
| 35 | 24.96 | 0.302 | 12.53 | 0.1365 |
| 40 | 30.43 | 0.4405 | 16.22 | 0.2082 |
| 45 | 35.94 | 0.6064 | 20.12 | 0.2990 |
| 50 | 41.55 | 0.8001 | 24.20 | 0.4097 |
| 55 | 47.25 | 1.022 | 28.42 | 0.5412 |
| 60 | 53.00 | 1.273 | 32.78 | 0.6942 |
| 65 | 58.73 | 1.552 | 37.25 | 0.8692 |
| 70 | 64.35 | 1.860 | 41.81 | 1.067 |
| 75 | 69.74 | 2.195 | 46.43 | 1.287 |
| 80 | 74.84 | 2.557 | 51.10 | 1.531 |
| 90 | 82.50 | 3.346 | 60.39 | 2.089 |
| 100 | 89.84 | 4.208 | 69.46 | 2.738 |
| 110 | 97.02 | 5.143 | 78.36 | 3.478 |
| 120 | 103.6 | 6.146 | 87.09 | 4.305 |
| 130 | 109.6 | 7.213 | 95.63 | 5.219 |
| 140 | 115.2 | 8.337 | 104.0 | 6.217 |
| 150 | 120.5 | 9.516 | 112.1 | 7.297 |
| 160 | 125.5 | 10.75 | 120.0 | 8.458 |
| 170 | 130.3 | 12.03 | 127.8 | 9.697 |
| 180 | 135.0 | 13.35 | 135.4 | 11.01 |
| 190 | 139.5 | 14.72 | 142.8 | 12.40 |
| 200 | 143.9 | 16.14 | 150.1 | 13.87 |
| 210 | 148.1 | 17.60 | 157.2 | 15.40 |
| 220 | 152.2 | 19.10 | 164.2 | 17.01 |
| 230 | 156.1 | 20.64 | 171.0 | 18.69 |
| 240 | 159.8 | 22.22 | 177.7 | 20.43 |
| 250 | 163.4 | 23.84 | 184.3 | 22.24 |
| 260 | 166.9 | 25.49 | 190.8 | 24.12 |
| 270 | 170.3 | 27.18 | 197.2 | 26.06 |
| 273.15 | 171.4 | 27.72 | 199.2 | 26.68 |
| 280 | 173.6 | 28.90 | 203.4 | 28.06 |
| 290 | 177.0 | 30.65 | 209.6 | 30.13 |
| 298.15 | 179.8 | 32.11 | 214.5 | 31.85 |
| 300 | 180.4 | 32.44 | 215.6 | 32.25 |
| 310 | 183.9 | 34.26 | 221.6 | 34.44 |
| 320 | 187.5 | 36.12 | 227.5 | 36.68 |

редненными значениями теплоемкости веществ для ряда температур приведены в табл. 6.

По абсолютным энтропиям ураноборатов рубидия и цезия, а также соответствующих простых веществ (85.23 ± 0.21 Rb [9]; 76.79 ± 0.21 Cs [9]; 5.86 ± 0.29 В [14]; 50.21 ± 0.17 U [15]; 205.037 ± 0.033 O₂ [7]) вычислили стандартную энтропию образования при 298.15 К, значения которой для изученных соединений равны:

$$\Delta_r S^\circ(298, \text{RbBUO}_5, \text{к}) = -460.0 \pm 2.1 \text{ Дж}/(\text{моль К}),$$

$$\Delta_r S^\circ(298, \text{CsBUO}_5, \text{к}) = -439.2 \pm 2.1 \text{ Дж}/(\text{моль К}).$$

По этим величинам и стандартным энтальпиям образования рассчитали стандартные функции Гиббса образования при 298.15 К ураноборатов рубидия и цезия:

$$\Delta_f G^\circ(298, \text{RbBUO}_5, \text{к}) = -2150.0 \pm 4.5 \text{ кДж}/\text{моль},$$

$$\Delta_f G^\circ(298, \text{CsBUO}_5, \text{к}) = -2153.0 \pm 4.5 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые определены энтальпии образования, изучены теплоемкости и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования кристаллических RbBUO₅ и CsBUO₅.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33055 и ЦКП “Точная калориметрия”, код проекта № 00-03-40136) и гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей (грант № МК-2175.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черноруков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В., Чупров Л.А. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 1. С. 11.
2. Gasperin M. // Acta Crystallographica C. 1988. V. 44. P. 415.
3. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч.1. С. 184.
4. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. $5\text{В}^{10.811}$. М.: Наука, 1964. С. 283.
5. Эристави Д.И., Броучек Ф.И. Аналитические методы определения бора. Тбилиси: Мецниереба, 1965. С. 127.
6. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
7. Codata Key Values // J. Chem. Thermodyn. Vol. 7. № 1. P. 1–3.
8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. I. 229 с.
9. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. II. 441 с.
10. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
11. Kelley K.K., Parks G.S., Huffman H.M. // J. Phys. Chem. 1929. Т. 33. № 12. P. 1802.
12. Паркс Г.С., Хаффман Г.М. Свободные энергии органических молекул. М.: ОНТИ. 1936. 214 с.
13. Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В., Феофанова О.В., Алимжанов М.И., Корнева М.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 420.
14. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. V. 529 с.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.65

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ N,N-ДИЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

© 2004 г. А. М. Зайчиков, Г. Н. Левочкина

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: thermo@isuct.ru

Поступила в редакцию 12.05.2003 г.

Измерены энтальпии смешения N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот с диэтиленгликолем, которые сопоставлены с данными по энтальпиям их смешения с этиленгликолем. Обсуждено влияние оксиэтилирования на термодинамические характеристики гликолей и их смесей с третичными амидами муравьиной и уксусной кислот.

Выявление взаимосвязей между строением и свойствами полифункциональных органических неэлектролитов и термодинамическими характеристиками их бинарных смесей представляет актуальную задачу современной химии растворов [1, 2]. Настоящая работа является частью исследования термодинамических свойств растворов третичных амидов алифатических карбоновых кислот, второй компонент которых самоассоциирован за счет водородных связей. Здесь представлены экспериментальные данные по энтальпиям смешения (H^E) диэтиленгликоля с N,N-диметилформамидом (ДМФ), N,N-диэтилформамидом (ДЭФ), N,N-диметилацетамидом (ДМА) и N,N-диэтилацетамидом (ДЭА) при 308.15 К. В исследуемом гликоле, как и воде, возможно существование трехмерной сетки водородных связей, определяемой наличием в его молекулах двух протонодонорных и трех протоноакцепторных центров, а N,N-дизамещенные (третичные) амиды являются типичными апротонными полифункциональными неэлектролитами, способными к образованию гетерокомпонентных водородных связей.

Одна из главных задач настоящей работы состояла в оценке влияния оксиэтилирования на термодинамические характеристики гликолей и их смесей с третичными амидами. Анализ избыточных термодинамических функций смешения в растворах с водородными связями обычно проводится в рамках ассоциативных моделей. Поскольку для смесей с сетками водородных связей такой подход является неадекватным в связи с принципиальной невозможностью выделения ассоциативных образований [3], то поиск взаимосвязей термодинамических характеристик растворов со строением и свойствами компонентов проведен путем качественного сопоставления результатов с ранее полученными данными для систем этиленгликоль – третичный амид [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диэтиленгликоль (Aldrich) дважды перегоняли в вакууме с отбором средних фракций. Очистку ДМФ (“ос.ч.”), ДЭФ (Fluka), ДМА (Fluka) и ДЭА (“ч.”) проводили двойной вакуумной перегонкой с осушкой промежуточных продуктов молекулярными ситами 4 Å (Aldrich). Содержание воды в органических растворителях, определенное методом Фишера, не превышало 0.03 мас. %, а их плотность хорошо совпадала с надежными справочными данными (табл. 1).

Для измерения энтальпий смешения использовался одноампульсный качающийся калориметр с изотермической оболочкой. Температура калориметрической системы измерялась микрорезистором МТ-54М ($R_{298} = 6.5$ кОм) с помощью моста постоянного тока Р3009. В качестве нуля-инструмента использовался нановольтамперметр Р341, к выходу которого подключен графопостроитель Endim 620.02. Температурная чувствительность измерительной схемы была не хуже 5×10^{-5} К на 1 мм шкалы записывающего прибора. Температура оболочки поддерживалась постоянной с точностью 0.002 К. Поскольку смешение компонентов протекало быстро, то для определения подъема температуры использовался метод Диккенсона [9]. Перед сборкой калориметра один из компо-

Таблица 1. Плотность растворителей (г/см^3) при 298.15 К (экспериментальные – I и литературные данные – II)

| Компонент | I | II |
|-----------|---------|-------------|
| ДМФ | 0.94405 | 0.94406 [5] |
| ДМА | 0.93647 | 0.93633 [6] |
| ДЭФ | 0.90172 | 0.90209 [7] |
| ДЭА | 0.90112 | 0.90099 [7] |
| ДЭГ | 1.11304 | 1.11297 [8] |

Таблица 2. Избыточные энтальпии (H^E , Дж/моль) в системах диэтиленгликоль – диалкиламид при 308.15 К (x_2 – мольная доля диалкиламида; C_i – коэффициенты уравнения (1), Дж/моль; σ – стандартная ошибка аппроксимации, Дж/моль)

| x_2 | $-H^E$ | x_2 | $-H^E$ | x_2 | $-H^E$ | x_2 | $-H^E$ |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Диэтиленгликоль – N,N-диметилформаид | | | | | | | |
| 0.0217 | 19.90 | 0.2651 | 197.6 | 0.6201 | 263.6 | 0.9235 | 92.70 |
| 0.0471 | 42.37 | 0.3543 | 236.2 | 0.6969 | 243.7 | 0.9476 | 66.54 |
| 0.1027 | 89.14 | 0.4469 | 260.4 | 0.7856 | 203.5 | 0.9772 | 30.46 |
| 0.1591 | 129.3 | 0.5283 | 269.3 | 0.8858 | 129.5 | | |
| $C_1 = -1072.67, C_2 = 160.97, C_3 = -84.92, C_4 = 75.17, \sigma = 0.7$ | | | | | | | |
| Диэтиленгликоль – N,N-диэтилформаид | | | | | | | |
| 0.0286 | 17.17 | 0.2572 | 122.9 | 0.6195 | 158.3 | 0.9202 | 51.39 |
| 0.0401 | 23.72 | 0.3555 | 148.9 | 0.7198 | 136.0 | 0.9498 | 33.72 |
| 0.1022 | 57.90 | 0.4426 | 161.3 | 0.8206 | 100.6 | 0.9780 | 15.29 |
| 0.1492 | 80.06 | 0.5146 | 163.5 | 0.8830 | 73.12 | | |
| $C_1 = -657.71, C_2 = 32.63, C_3 = -10.60, C_4 = 19.87, \sigma = 0.6$ | | | | | | | |
| Диэтиленгликоль – N,N-диметилацетаид | | | | | | | |
| 0.0200 | 55.32 | 0.2694 | 577.4 | 0.6061 | 740.0 | 0.9187 | 243.2 |
| 0.0536 | 141.1 | 0.3614 | 688.5 | 0.6896 | 670.7 | 0.9509 | 151.3 |
| 0.1059 | 268.5 | 0.4446 | 747.4 | 0.7761 | 551.5 | 0.9801 | 63.08 |
| 0.1765 | 418.4 | 0.5150 | 764.2 | 0.8663 | 372.1 | | |
| $C_1 = -3051.58, C_2 = 230.30, C_3 = 35.11, C_4 = 33.25, \sigma = 0.6$ | | | | | | | |
| Диэтиленгликоль – N,N-диэтилацетаид | | | | | | | |
| 0.0199 | 50.16 | 0.2515 | 505.4 | 0.5921 | 672.1 | 0.9185 | 210.8 |
| 0.0541 | 131.1 | 0.3437 | 613.5 | 0.6747 | 610.5 | 0.9474 | 141.5 |
| 0.1034 | 241.2 | 0.4234 | 670.4 | 0.7807 | 478.2 | 0.9760 | 66.96 |
| 0.1474 | 331.8 | 0.4938 | 690.2 | 0.8765 | 304.4 | | |
| $C_1 = -2761.73, C_2 = 91.60, C_3 = 84.03, C_4 = 64.43, \sigma = 0.8$ | | | | | | | |

нентов загружался в стеклянную ампулу в осушенном боксе, а другой – заливался в вакуумированный реакционный сосуд. Подробное описание установки, ее калибровки, а также методики проведения измерений и расчетов дано ранее [10]. Относительная погрешность измерений не превышала 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости избыточных энтальпий $H_{\text{экс}}^E$ аппроксимировали полиномами Редлиха–Кистера методом наименьших квадратов

$$H_{\text{расч}}^E = x_1 x_2 \sum_{n=1}^p C_n (x_1 - x_2)^{n-1}, \quad (1)$$

где x_2 – здесь и далее мольная доля третичных амидов, $x_1 = 1 - x_2$. Стандартные отклонения аппроксимаций рассчитывались также, как в [4]. Величины $H_{\text{экс}}^E$, коэффициенты уравнений Редлиха–Кистера (C_i), использованные для построения

зависимостей $H^E(x_2)$ и стандартные отклонения аппроксимаций приведены в табл. 2.

Часть полученных данных вместе с результатами работы [4] для смесей ДМА и ДЭА с этиленгликолем при 308.15 К изображена на рис. 1. Диалкилацетаиды смешиваются с обоими гликолями со значительным экзотермическим эффектом во всей области составов бинарных смесей. Экзотермический минимум величин H^E в смесях диэтиленгликоля с дизамещенными ацетамидами достигает почти -800 Дж/моль, что характерно для систем, в которых за счет водородных связей образуются не только гетероассоциаты, но и самоассоциированные структуры, состоящие из молекул одного из компонентов [11]. У диэтиленгликоля, являющегося оксиэтилированным производным этиленгликоля, по данным ИК-спектроскопии [12] все три атома кислорода участвуют в образовании внутри- и межмолекулярной водородной связи. Апротонные третичные ацетаиды, как растворители с сильными протоноакцепторными свойствами ($DN > 27$ [13]), способны к образованию гетерокомпонентных водородных связей с участием кислорода своей карбонильной группы.

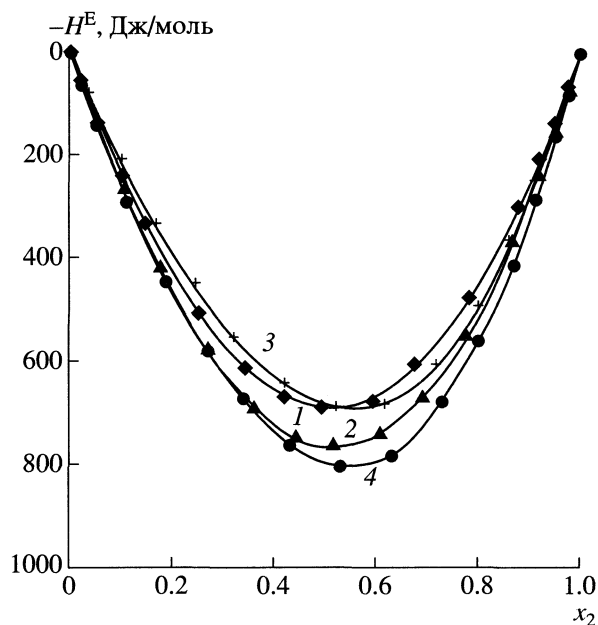


Рис. 1. Энтальпии смешения диэтиленгликоля (1, 2) и этиленгликоля (3, 4) с N,N-диметилацетамидом (2, 4) и N,N-диэтилацетамидом (1, 3) при 308.15 К.

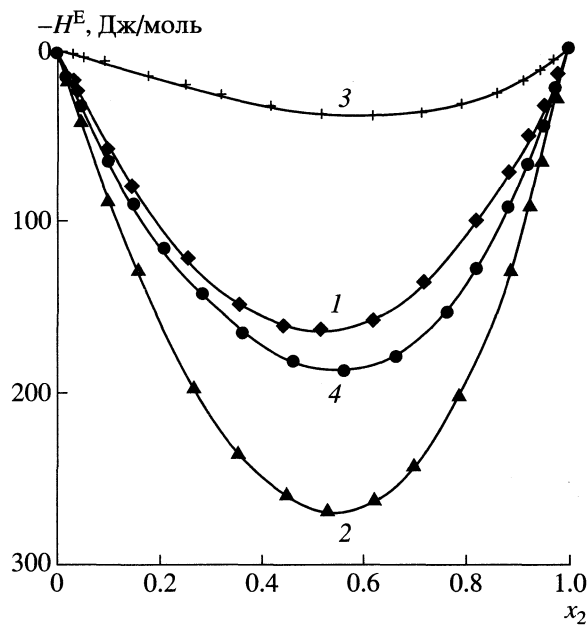


Рис. 2. Энтальпии смешения диэтиленгликоля (1, 2) и этиленгликоля (3, 4) с N,N-диметилформамидом (2, 4) и N,N-диэтилформамидом (1, 3) при 308.15 К.

В [14] получены ИК-спектры смесей диэтиленгликоля с электронодонорами и установлено, что образование более прочных гетероассоциатов этого гликоля с апротонными неэлектролитами по сравнению с его самоассоциатами характерно для веществ с $DN > 20$. С учетом этого экзотермичность смешения диэтиленгликоля с диалкилацетамидами, вероятнее всего, обусловлена тем, что эндоклады от разрушения самоассоциированных структурных образований гликоля и диполь-дипольных димеров амидов с избытком компенсируются экзотермическим эффектом от образования гетерокомпонентных водородных связей.

Неожиданным оказалось то, что диэтиленгликоль смешивается с третичными ацетамидами столь же экзотермично, как и этиленгликоль. Этому в значительной степени способствуют близкие донорно-акцепторные характеристики этих гликолей [14, 15] (табл. 3), что подтверждается идеальным поведением ряда термодинамических функций системы этиленгликоль-диэтиленгликоль [16, 17]. Ослабление электронодонорных свойств дизамещенных формамидов по сравнению с соответствующими ацетамидами приводит к уменьшению экзотермичности их смешения с обоими гликолями (рис. 2). Диэтиленгликоль смешивается с дизамещенными амидами муравьиной кислоты уже экзотермичнее, чем этиленгликоль. Все это противоречит ранее обнаруженной тенденции убыли абсолютных величин H^E в смесях третичных амидов с алканолами и 1,2-диолами при удлинении алкильной цепи гидроксилсодержащих

соединений [18, 19]. Принимая во внимание то, что самоассоциация одного из компонентов бинарных смесей оказывает существенное влияние на энтальпию смешения в растворах неэлектролитов [2], для дальнейшего обсуждения полученных результатов необходимо провести сравнение ассоциативного поведения обоих гликолей.

Сейчас надежно установлено, что этиленгликоль в жидком состоянии образует трехмерную сетку водородных связей [20]. Характер самоассоциации диэтиленгликоля до сих пор окончательно не выяснен, причем по данным [21], этот гликоль даже не относится к структурированным растворителям. В [22, 23] в качестве структурной характеристики неэлектролитов предложено использовать температурную зависимость внутреннего давления p_i . Эта величина характеризует изменение внутренней энергии U жидкости в процессе небольшого изотермического расширения

$$p_i = (\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p \approx T\alpha_p / \beta_T, \quad (2)$$

где V – молярный объем, α_p и β_T – коэффициенты изобарного (объемного) расширения и изотермического сжатия соответственно. Пренебрежение величиной p (атмосферное давление) в соотношении (2) представляется вполне допустимым, поскольку дает погрешность в расчет p_i менее 0.1% [23]. В табл. 4 представлены физико-химические характеристики гликолей, необходимые для расчета функций $p_i(T)$. Молярные объемы неэлектролитов рассчитывались нами из данных по плотности, полученных денсиметрическими методами

Таблица 3. Донорно-акцепторные характеристики растворителей

| Вещество | α | β | E_T (30) | DN | AN |
|-----------------|----------|---------|------------|------|------|
| Этиленгликоль | 0.90 | 0.52 | 56.3 | 20.0 | – |
| Диэтиленгликоль | – | – | 53.8 | 19.0 | – |
| Диметилформамид | 0.00 | 0.69 | 43.8 | 26.6 | 16.0 |
| Диэтилформамид | 0.00 | 0.79 | 41.8 | 30.9 | – |
| Диметилацетамид | 0.00 | 0.76 | 43.7 | 27.8 | 13.6 |
| Диэтилацетамид | 0.00 | 0.78 | 42.4 | 32.2 | 13.6 |

Таблица 4. Термодинамические свойства гликолей при 288.15–323.15 К

| Свойство | 288.15 К | 293.15 К | 298.15 К | 303.15 К | 308.15 К | 313.15 К | 323.15 К | Литература |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------------|
| Этиленгликоль | | | | | | | | |
| ρ , кг/м ³ | 1116.77 | 1113.25 | 1109.74 | 1106.24 | 1102.72 | 1099.20 | 1092.20 | [20] |
| $V \times 10^6$, м ³ /моль | 55.58 | 55.75 | 55.93 | 56.11 | 56.29 | 56.47 | 56.83 | |
| $\alpha_p \times 10^4$, К ⁻¹ | 6.29 | 6.31 | 6.33 | 6.35 | 6.37 | 6.38 | 6.42 | |
| $\beta_T \times 10^{10}$, Па ⁻¹ | 3.63 | 3.69 | 3.74 | 3.80 | 3.86 | 3.93 | 4.06 | [20] |
| ΔH_v , кДж/моль | 67.70 | 67.20 | 66.72 | 66.26 | 65.81 | 65.38 | 64.55 | |
| U_i , кДж/моль | 65.30 | 64.77 | 64.24 | 63.74 | 63.25 | 62.78 | 61.86 | |
| U_{nsp} , кДж/моль | 27.76 | 27.99 | 28.20 | 28.40 | 28.58 | 28.75 | 29.03 | |
| U_{sp} , кДж/моль | 37.54 | 36.78 | 36.04 | 35.54 | 34.67 | 34.03 | 32.83 | |
| Диэтиленгликоль | | | | | | | | |
| ρ , кг/м ³ | 1119.7 | 1116.1 | 1112.5 | 1108.9 | 1105.3 | 1101.7 | 1094.5 | [20] |
| $V \times 10^6$, м ³ /моль | 94.78 | 95.08 | 95.39 | 95.70 | 96.01 | 96.33 | 96.96 | |
| $\alpha_p \times 10^4$, К ⁻¹ | 6.43 | 6.45 | 6.47 | 6.49 | 6.51 | 6.54 | 6.58 | |
| $\beta_T \times 10^{10}$, Па ⁻¹ | 3.96 | 4.00 | 4.05 | 4.10 | 4.17 | 4.24 | 4.41 | [20] |
| ΔH_v , кДж/моль | 79.24 | 78.79 | 78.36 | 77.95 | 77.54 | 77.15 | 76.41 | |
| U_i , кДж/моль | 76.84 | 76.36 | 75.88 | 75.43 | 74.98 | 74.55 | 73.72 | |
| U_{nsp} , кДж/моль | 44.36 | 44.98 | 45.50 | 45.93 | 46.27 | 46.51 | 46.75 | |
| U_{sp} , кДж/моль | 32.48 | 31.38 | 30.38 | 29.50 | 28.71 | 28.04 | 26.97 | |

[24]. Коэффициенты термического расширения вычисляли из соотношения

$$\alpha_p = (1/V)(\partial V/\partial T)_p \quad (3)$$

после аппроксимации молярных объемов полиномами второй степени от температуры. Полученные таким способом значения α_p , как и величины β_T при 298.15 К хорошо согласуются с надежными справочными данными [25].

На рис. 3 приведены температурные зависимости внутреннего давления гликолей, рассчитанные по формуле (2). Численные значения внутреннего давления этиленгликоля, полученные нами, удовлетворительно коррелируют с зависимостью $p_i(T)$, представленной для этого растворителя в [23]. Таким образом, в соответствии с выводами [23], диэтиленгликоль, также как и этиленгликоль,

можно отнести к немногочисленной группе неэлектролитов с пространственной сеткой водородных связей, поскольку у него такой же знак температурного коэффициента внутреннего давления, что и у воды. Кроме того, этот оксиэтилированный гликоль подобно другим жидкостям с ажурной структурой [22], обладает сравнительно малой сжимаемостью и небольшими температурными коэффициентами объемного расширения. Отмеченные факторы указывают на то, что диэтиленгликоль при температурах близких к комнатным относится к классу неэлектролитов с пространственными сетками водородных связей. При $T > 313.15$ К его внутреннее давление перестает зависеть от температуры ($\Delta p_i/\Delta T = 0$), что характерно для n -алканолов [23], ассоциированных в цепочечные структуры [3]. Можно предполагать, что уже при этих температурах тепловое

движение размывает сеточные образования диэтиленгликоля, которые являются недостаточно устойчивыми. У этиленгликоля разрушение пространственной сетки водородных связей и переход к цепочечной структуре, аналогичной структуре алифатических спиртов, начинается с 323.15 К [26].

Выполненные выше расчеты позволяют, используя модель [27] и принимая внутреннее давление за меру неспецифических взаимодействий, оценить вклады этого вида взаимодействий в обоих гликолях

$$U_{\text{нсп}} = p_i V \approx TV\alpha_p/\beta_T. \quad (4)$$

Обоснованность концепции [27] подтверждается тем, что в неполярных жидкостях, в которых имеются только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, внутреннее давление тождественно когезии ($p_i = D$). Кроме того, в неэлектролитах ассоциированных за счет водородных связей когезия существенно больше, а величина p_i имеет тот же порядок, что и в углеводородах [27]. Полная энергия межмолекулярных взаимодействий в индивидуальной жидкости U_i как сумма специфических и неспецифических вкладов [3] может быть рассчитана из соотношения [27]

$$U_i = DV = \Delta_v H - RT = U_{\text{сп}} + U_{\text{нсп}}, \quad (5)$$

где D – плотность энергии когезии, V – молярный объем, а $\Delta_v H$ – энтальпия испарения неэлектролитов. Наличие соответствующих физико-химических данных позволяет, используя (4) и (5), оценить также специфические вклады. В табл. 4 представлены специфические ($U_{\text{сп}}$) и неспецифические ($U_{\text{нсп}}$) составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия (U_i) в исследуемых гликолях. Функция $\Delta_v H(T)$ для этиленгликоля и диэтиленгликоля рассчитывалась путем подстановки в уравнение Клаузиуса–Клапейрона температурных зависимостей давления их паров из [28, 29]. Полученная таким методом энтальпия испарения этиленгликоля при 298.15 К практически совпадает с калориметрически измеренной величиной [30].

Из табл. 4 следует, что во всем интервале температур в этиленгликоле доминируют специфические взаимодействия. Введение в его молекулу оксиэтильной группы приводит к убыли специфической составляющей в диэтиленгликоле, которая перестает быть основным вкладом в межмолекулярном взаимодействии. Об этом же косвенно свидетельствуют снижение фактора ассоциации в диэтиленгликоле относительно этиленгликоля [31] и данные ИК-спектроскопии [32], указывающие на то, что межмолекулярная водородная связь в диэтиленгликоле слабее, чем в этиленгликоле. Главная причина этого видится в том, что удлинение углеводородной цепи диэтиленгликоля сопровождается увеличением числа дефектов в его сеточных

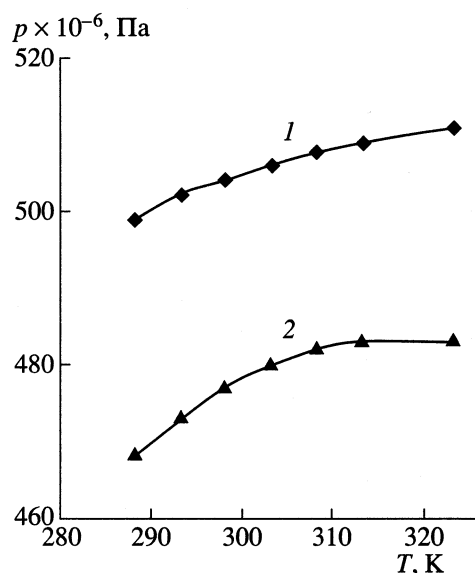


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего давления этиленгликоля (1) и диэтиленгликоля (2).

структурах из-за возрастающих стерических препятствий при образовании межмолекулярной водородной связи. Кроме того, убыли специфического вклада в диэтиленгликоле способствует снижение его протонодонорных свойств относительно этиленгликоля.

Зависимости $H^E(x_2)$, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что дифференциация электронодонорных свойств и молекулярных структур дизамещенных ацетамидов и формамидов не отражается на величинах их энтальпий смешения с органическими неэлектролитами с сетками водородных связей в такой сильной степени, как для систем вода–третичный амид [33]. Однако наличие сеток Н-связей в обоих гликолях, также как и в воде, приводит к тому, что возрастание эндотермических вкладов от ее разрушения вследствие увеличения объема алкильных радикалов в третичных формамидах или ацетамидах не компенсируется ростом экзотермичности смешения, связанной с увеличением основности диэтилзамещенных амидов относительно соответствующих диметилзамещенных амидов.

Концентрационные зависимости энтальпий смешения моно- и диэтиленгликоля с ДМА или ДЭА (рис. 1) почти совпадают во всей области составов. Одна из наиболее вероятных причин этого видится в том, что более слабые протонодонорные свойства диэтиленгликоля по сравнению с этиленгликолем компенсируются как меньшей прочностью сетки Н-связей в диэтиленгликоле [32], так и меньшей степенью его самоассоциации относительно этиленгликоля [31]. Незначительное усиление экзотермичности смешения третичных формамидов с диэтиленгликолем по сравне-

Таблица 5. Энтальпии растворения воды и гликолей в амидах ($-\Delta H_1^\circ$, кДж/моль) при 308.15 К

| Растворитель | ДМА | ДЭА | ДМФ | ДЭФ |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| Вода | 5.3 | 3.7 | 3.5 | 1.4 |
| Этиленгликоль | 3.6 | 3.1 | 0.9 | 0.3 |
| Диэтиленгликоль | 3.3 | 2.8 | 1.4 | 0.7 |

нию с этиленгликолем (рис. 2), вероятнее всего, объясняется меньшей связанностью сетки Н-связей в оксиэтилированном гликоле, которая разрушается под воздействием формамидов уже менее эндотермично, чем сетка Н-связей этиленгликоля. Полученные результаты указывают на то, что дизамещенные амиды карбоновых кислот смешиваются с гликолями со значительно меньшими экзоэффектами, чем с водой [33]. Во многом это связано не только с большими размерами молекул этиленгликоля и диэтиленгликоля и снижением их протонодонорных свойств по сравнению с водой [13], но также тем, что сетка Н-связей в ней менее прочна, чем в гликолях [22].

Для понимания особенностей межчастичных взаимодействий компонентов исследуемых систем во всей области составов важны данные о состоянии молекул гликолей в растворах с их низким содержанием. В табл. 5 представлены энтальпии растворения при бесконечном разведении гликолей в дизамещенных амидах при 308.15 К. Их значения, тождественные предельным парциальным избыточным энтальпиям моно- и диэтиленгликоля, рассчитывались из соотношения

$$\Delta H_1^\circ = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\partial H^E / \partial x_1) = \sum_{n=1}^p C_n (-1)^{n-1}. \quad (6)$$

Здесь же представлены энтальпии растворения воды, рассчитанные с использованием зависимости (5) и данных работ [34, 35]. Ранее было показано [36], что величина ΔH_1° при растворении воды и формамида в компактных амидах ДМА и ДМФ определяется разностью энергий Н-связей в индивидуальных растворителях и комплексах, образуемых ими с протоноакцепторами. Полученные нами и литературные данные [2, 26] указывают на то, что в исследуемых гликолях и воде при 308.15 К сетка водородных связей не разрушена. С учетом этого можно предполагать, что в этих гликолях разрываются две водородные связи (по энергии) с последующим образованием мономерной молекулой двух гетеросвязей с амидами. В пользу такой схемы растворения этиленгликоля свидетельствуют данные ИК-спектроскопии [37]. Отрицательные значения ΔH_1° показывают, что образующиеся гетерокомпонентные Н-связи прочнее Н-связей в самоассоциированных рас-

творителях. Этиленгликоль растворяется в относительно компактных формамидах эндотермичнее, чем диэтиленгликоль, что, видимо, обусловлено меньшей прочностью сетки Н-связей в оксиэтилированном гликоле. Меньшие экзоэффекты растворения воды и гликолей в ДЭА и ДЭФ, являющихся более сильными электронодонорами, чем соответствующие диметиламины, в первую очередь, обусловлена возрастанием стерических препятствий для образования Н-связей. Из табл. 5 видно, что диэтиленгликоль растворяется в третичных ацетамидах эндотермичнее, чем этиленгликоль. Вероятно, стерический фактор в смесях диэтиленгликоля с ацетамидами начинает играть более существенную роль, чем в растворах этиленгликоля.

Таким образом, оксиэтилирование этиленгликоля приводит к тому, что у диэтиленгликоля при комнатных температурах сохраняется объемная сетка водородных связей. Однако специфическая составляющая межмолекулярного взаимодействия в диэтиленгликоле перестает быть доминирующей, как в этиленгликоле, что обусловлено более слабыми протонодонорными свойствами оксигликоля и стерическими причинами. Удлинение алкильной цепи этиленгликоля на одну оксиэтильную группу не оказывает существенного влияния на интегральные и дифференциальные характеристики смесей диэтиленгликоля с третичными амидами по сравнению с системами этиленгликоль – амид. Это связано, главным образом, с тем, что у диэтиленгликоля, обладающего более слабыми протонодонорными свойствами, сетка водородных связей менее прочна, чем в этиленгликоле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 312 с.
2. Belousov V.P., Panov M.Y. Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances. Boca Raton, London, Tokyo: CRS Press, 1994. 368 p.
3. Дуров В.А. // Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. С. 36.
4. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 10. С. 1603.
5. Garcia B., Alcade R., Leal J.M. et al. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 40. P. 7991.
6. Boje L., Hvidt A. // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 7. P. 663.
7. Giaquinto A.R., Lindstrom R.E., Swarbrick J. // J. Solut. Chem. 1977. V. 6. № 10. P. 687.
8. Muller E.A., Rasmussen P. // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. № 2. P. 214.
9. Wadso I. // Sci. Tools. LKB Instrum. J. 1966. V. 13. № 1. P. 33.
10. Зайчиков А.М., Ноговицын Е.А., Железняк Н.И. и др. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3118.

11. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. С. 36.
12. Новикова Т.И., Бакало Л.А., Липатова Т.Э. // Физико-химические свойства и структура полимеров. Киев: Наукова Думка, 1977. С. 71.
13. Marcus Y. // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. № 6. P. 409.
14. Кийко С.М., Гужва А.А., Ларин В.И. // Вестник ХГУ. 2000. Т. 477. № 5. С. 148.
15. Chastrette M., Caretto J. // Can. J. Chem. 1985. V. 63. № 12. P. 3492.
16. Surovy J., Graczova E., Oveckova J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. № 11. P. 2856.
17. Cocchi M., Marchetti A., Pigani L. et al. // Fluid Phase Equil. 2000. V. 172. № 1. P. 93.
18. Pikkarainen L. // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. № 4. P. 481.
19. Зайчиков А.М. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 468.
20. Гинзбург И.М., Стрелкова Л.Ф., Рагозина Т.Н. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1898.
21. Marcus Y. // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. № 12. P. 1217.
22. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 272.
23. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1016.
24. Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W. et al. Data of Selective Solvents. Berlin: DVW, 1989. 360 p.
25. Marcus Y. Ion Solvation. Chichester: Wiley Interscience, 1985. P. 134.
26. Левин В.В., Подловченко Г.Л. // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 4. С. 749.
27. Dack M.R. // Austral. J. Chem. 1975. V. 28. № 8. P. 1643.
28. Hales J.R., Cogman R.C., Frith W.J. // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. № 6. P. 591.
29. Ambrose D., Hall D.J. // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. № 1. P. 61.
30. Knauth P., Sabbah R. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1988. V. 53. № 6. P. 834.
31. Щербина А.Э., Щербина Е.И., Башун Т.В. // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 4. С. 728.
32. Красноперова А.П., Суров Ю.Н., Пивненко Н.С. // Там же. 1995. Т. 65. № 12. С. 2053.
33. Зайчиков А.М., Голубинский О.Е. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 12. С. 2132.
34. Зайчиков А.М., Бушуев Ю.Г. // Там же. 1995. Т. 69. № 11. С. 1942.
35. Зайчиков А.М. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 9. С. 1443.
36. Зайчиков А.М. // Там же. 2000. Т. 70. № 2. С. 231.
37. Стрелкова Л.Ф., Гинзбург И.М. // Там же. 1988. Т. 58. № 8. С. 1898.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.631

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА GaSe

© 2004 г. А. В. Тюрин*, К. С. Гавричев*, В. Е. Горбунов*,
Л. Н. Голушина*, А. Д. Изотов*, В. П. Зломанов**

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

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

E-mail: gavrich@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 05.12.2003 г.

Теплоемкость GaSe изучена методом адиабатической калориметрии в интервале температур 14–322 К. Установлено, что при температурах выше 175 К значения теплоемкости существенно отличаются от полученных ранее (при 300 К на $\approx 3\%$). Температурные зависимости термодинамических функций селенида галлия (энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) рассчитаны на основании сглаженных значений теплоемкости. Определены термодинамические свойства GaSe при стандартных условиях: $C_p^\circ(298.15 \text{ К}) = 47.67 \pm 0.09 \text{ Дж/(К моль)}$, $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 70.17 \pm 0.10 \text{ Дж/(К моль)}$, $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 9.972 \pm 0.020 \text{ кДж/моль}$, $\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 36.72 \pm 0.07 \text{ Дж/(К моль)}$. Температура Дебая для GaSe $\Theta_D^\infty = 350 \pm 15 \text{ К}$ рассчитана на основании данных по теплоемкости.

Селениды галлия являются перспективными материалами для оптоэлектронных и термоэлектрических преобразователей. Используются они и для легирования полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ и $A^{IV}B^{VI}$. Особые возможности практического применения связаны со слоистой структурой бинарных соединений $A^{III}B^{VI}$. Например, с помощью интеркалирования в них ионов щелочных и щелочноземельных металлов могут быть созданы новые классы аккумуляторов солнечной и электрической энергии.

Теплоемкость GaSe была изучена ранее методом адиабатической калориметрии [1]. Однако, в [1] экспериментальное исследование теплоемкости было произведено начиная только с 60.62 К и, кроме того, данные приведены в статье только в графическом виде и характеризуются большим разбросом экспериментальных данных (до 1%). Цель настоящей работы – получение более достоверных значений по термодинамическим функциям в области низких температур и обработка полученных данных с использованием модели фрактала для подтверждения возможности определения особенностей структуры моноселенида галлия, исходя из данных по теплоемкости [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллический моноселенид галлия GaSe, необходимый для измерений, синтезирован методом направленной кристаллизации [3] из стехиометрической шихты. Эта шихта получена из галлия (99.9999%) и селена (“ос.ч” 17–3) в вакуумирован-

ной и отпаянной кварцевой ампуле двухтемпературным методом при 1050–1100°C (температура холодного конца ампулы – 650–700°C). Рентгенофазовый анализ (ДРОН–3, Cu– K_α -излучение) подтвердил однофазность полученного образца. Рентгенограмма обрабатывалась с помощью компьютерной программы “Express”. Найденные параметры элементарной ячейки $a = 3.754 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c = 15.943 \pm 0.008 \text{ \AA}$ (гексагональной сингонии) соответствовали литературным данным [4], для ϵ -политипа из четырех (α , β , ϵ , γ) существующих [5].

Перед помещением в контейнер калориметра образец был измельчен до размера частиц 1–3 мм для сокращения времени выравнивания температуры в калориметре во время измерений в режиме ступенчатого нагревания. Масса образца GaSe, помещенного в контейнер, составила 4.12015 г. После вакуумирования калориметрического контейнера, он был заполнен теплообменным газом (гелием) до давления 10^4 Па и герметизирован. Молекулярная масса GaSe принята равной 148.683 [6]. Измерения низкотемпературной теплоемкости выполнены в адиабатическом калориметре с платиновым термометром сопротивления ТСПН-2В, прокалиброванном во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ) по образцовому термометру сопротивления. Конструкция калориметра детально описана в [7]. Энергию, выделяемую в калориметре, как и температуру образца, измеряли по потенциометрической схеме. Точность измерения температуры составила $\pm 10^{-2} \text{ К}$. Измерительная схема термо-

метра сопротивления позволила получить величины с точностью 0.1 мкВ (0.0005 К при 273 К; 0.001 К при 15 К); величину падения напряжения при измерении энергии, выделяемой в нагревателе калориметра, определяли с точностью 1 мкВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кривая температурной зависимости теплоемкости GaSe определена в 88 экспериментальных точках (табл. 1, рис. 1). В исследованном интервале температур аномалий теплоемкости не наблюдалось.

Сглаживание кривой $C_p = f(T)$ выполнено с использованием сплайн-аппроксимации по программе, являющейся частью математического обеспечения банка данных ИВТАНТЕРМО [8]. Разброс экспериментальных данных относительно сглаженных приведен на рис. 2. Видно, что большинство точек лежит в пределах 0.2%. Термодинамические функции рассчитаны по коэффициентам сплайна и приведены в табл. 2. Полученные результаты $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 70.17 \pm 0.10 \text{ Дж}/(\text{моль K})$ согласуются со значением энтропии, приведенным в [9] ($S^\circ(298.15 \text{ K}) = 68.9 \pm 1.7 \text{ Дж}/(\text{моль K})$). Результаты [1] оцифровали, используя программу GraphDigitizer, версия 1.3 [10]. На рис. 2 приведено сравнение величин $C_p(T)$, полученных в [1] и в данной работе. Видно, что до $T \approx 175 \text{ K}$ данные работы [1] удовлетворительно согласуются с нашими результатами, однако выше $T \approx 175 \text{ K}$ они характеризуются большим разбросом, причем наблюдается их систематическое отклонение, которое при 300 К достигает $\approx 2.5\%$.

В [2] показано, что из данных $C_p = f(T)$ с использованием модели фрактала для неорганических соединений (в том числе для соединений $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$) можно достаточно точно оценить температуру Дебая. Для этого необходимо построить ряд температурных зависимостей фрактальной размерности для различных Θ_D и оценить характеристическую температуру, для которой кривая фрактальной размерности имеет максимум в пределах от 2 до 3 (поскольку этот диапазон соответствует слоистому характеру кристаллической решетки).

Более точное значение Θ_D можно определить из температурной зависимости изохорной теплоемкости (C_v) по модели Дебая. Эту величину можно найти, если из измеренной теплоемкости C_p вычесть вклад работы расширения решетки. Напрямую этот вклад оценить нельзя, поскольку в литературе отсутствуют данные по температурной зависимости коэффициента термического расширения и сжимаемости. Однако в другом варианте оценки величину вклада работы расширения решетки в C_p можно определить аппроксимацией разности измеренной теплоемкости (C_p) (полагая, что в изученном диапазоне температур не

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости GaSe (Дж/(К моль))

| $T, \text{ K}$ | C_p | $T, \text{ K}$ | C_p | $T, \text{ K}$ | C_p |
|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| 14.15 | 1.186 | 95.00 | 30.47 | 187.66 | 43.20 |
| 15.48 | 1.354 | 96.97 | 30.97 | 188.60 | 43.21 |
| 16.81 | 1.758 | 97.78 | 31.15 | 191.81 | 43.42 |
| 18.34 | 2.268 | 100.63 | 31.86 | 195.31 | 43.68 |
| 19.95 | 2.819 | 103.49 | 32.44 | 199.60 | 43.98 |
| 21.32 | 3.671 | 106.66 | 33.19 | 203.95 | 44.26 |
| 23.20 | 4.413 | 110.23 | 33.95 | 207.78 | 44.45 |
| 25.11 | 5.218 | 113.87 | 34.63 | 212.31 | 44.72 |
| 27.34 | 6.179 | 117.19 | 35.28 | 217.42 | 44.99 |
| 29.60 | 7.161 | 120.56 | 35.91 | 222.56 | 45.18 |
| 31.50 | 7.976 | 123.89 | 36.43 | 227.76 | 45.37 |
| 34.03 | 9.054 | 126.91 | 36.89 | 233.05 | 45.67 |
| 37.33 | 10.55 | 130.11 | 37.47 | 238.25 | 45.87 |
| 41.07 | 12.05 | 133.35 | 37.83 | 243.67 | 46.08 |
| 45.01 | 13.65 | 136.54 | 38.30 | 247.34 | 46.11 |
| 48.68 | 15.11 | 139.70 | 38.69 | 252.36 | 46.40 |
| 52.20 | 16.51 | 142.87 | 39.11 | 257.70 | 46.54 |
| 55.60 | 17.82 | 146.07 | 39.50 | 263.67 | 46.65 |
| 58.85 | 19.61 | 149.25 | 39.87 | 270.23 | 46.91 |
| 59.27 | 19.38 | 152.43 | 40.22 | 276.34 | 47.09 |
| 61.33 | 20.21 | 156.14 | 40.55 | 290.01 | 47.38 |
| 64.26 | 21.26 | 159.48 | 40.90 | 293.57 | 47.51 |
| 67.18 | 22.28 | 162.61 | 41.18 | 297.62 | 47.71 |
| 70.63 | 23.44 | 165.68 | 41.53 | 302.09 | 47.75 |
| 74.63 | 24.72 | 168.71 | 41.68 | 306.75 | 48.00 |
| 78.57 | 25.95 | 171.75 | 42.01 | 311.99 | 48.03 |
| 82.95 | 27.28 | 174.85 | 42.28 | 317.28 | 48.12 |
| 86.61 | 28.26 | 178.02 | 42.48 | 322.49 | 48.26 |
| 90.22 | 29.30 | 181.29 | 42.78 | | |
| 93.87 | 30.25 | 184.58 | 43.00 | | |

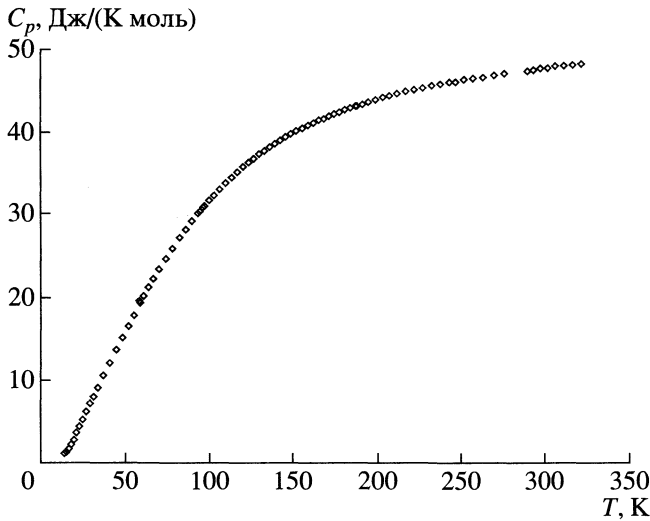


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости GaSe.

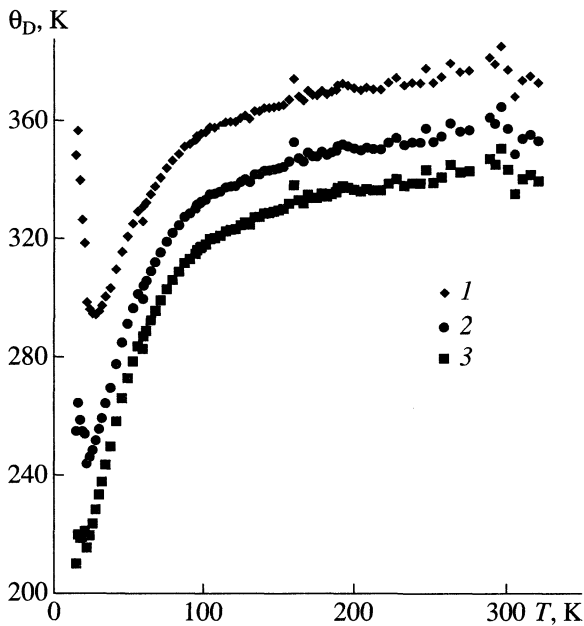


Рис. 3. Температурная зависимость температуры Дебая GaSe при $D = 2$ (1), 2.5 (2), 3 (3).

происходит фазовых переходов) и изохорной теплоемкости (C_v) в виде уравнения Нернста–Линдемана $C_p - C_v = AC_p^2 T/T_m$ (для GaSe температура плавления $T_m = 1233$ К [11]).

Реальные свойства кристаллической решетки GaSe не всегда описываются по модели Дебая, поэтому температурная зависимость работы расширения решетки может не совпадать со значением, полученным по уравнению Нернста–Линдемана в изученном интервале температур. В связи с этим величину A (1.7×10^{-3} К/(моль Дж)) определяли

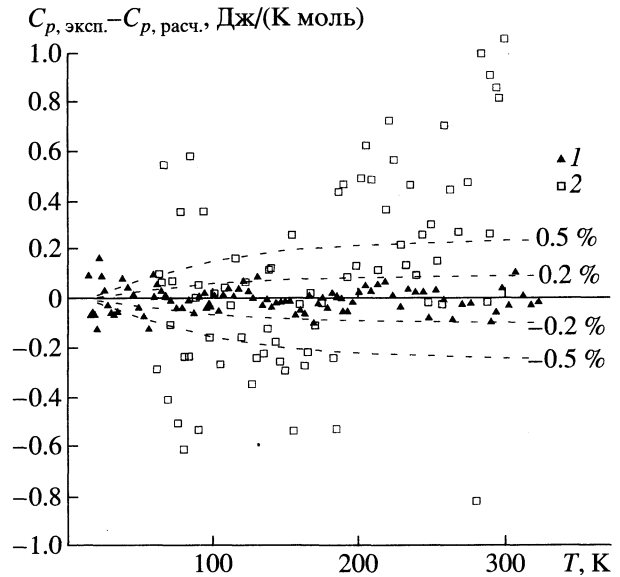


Рис. 2. Разброс экспериментальных величин, полученных в настоящей работе (1) и в [1] (2) от сглаженных значений.

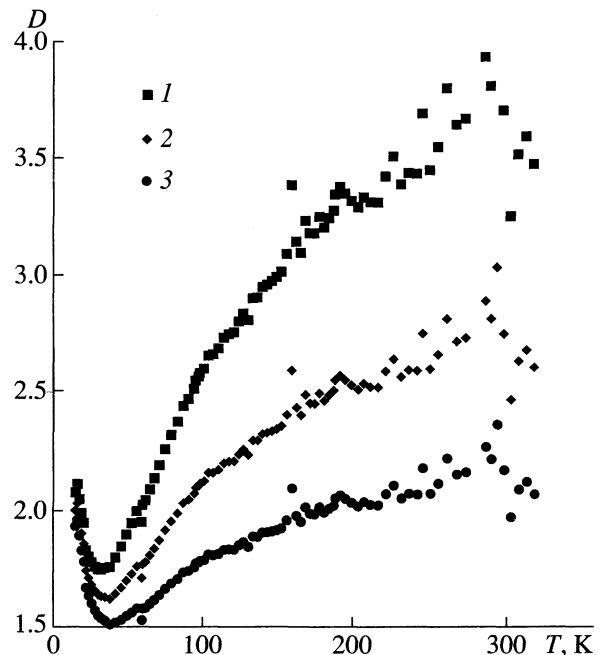


Рис. 4. Температурная зависимость фрактальной размерности GaSe при $\Theta_D = 330$ (1), 350 (2), 370 К (3).

для диапазона 200–300 К, где она практически не зависит от температуры.

Ранее [2] установлено, что при экстраполяции температурной зависимости фрактальной размерности к нулю Кельвина, получающаяся величина D соответствует размерности структуры. Учитывая возможный слоистый характер кристалличе-

Таблица 2. Сглаженные значения термодинамических свойств GaSe

| T, К | $C_p^\circ(T)$ | $S^\circ(T)$ | $\Phi^\circ(T)$ | $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль |
|--------|----------------|--------------|-----------------|--|
| | Дж/(К моль) | | | |
| 20 | 2.960 | 1.013 | 0.254 | 15.17 |
| 25 | 5.131 | 1.901 | 0.490 | 35.28 |
| 30 | 7.391 | 3.038 | 0.817 | 66.63 |
| 35 | 9.506 | 4.338 | 1.226 | 108.9 |
| 40 | 11.56 | 5.741 | 1.702 | 161.6 |
| 45 | 13.63 | 7.222 | 2.232 | 224.6 |
| 50 | 15.68 | 8.764 | 2.808 | 297.8 |
| 60 | 19.65 | 11.98 | 4.066 | 474.7 |
| 70 | 23.23 | 15.28 | 5.432 | 689.5 |
| 80 | 26.42 | 18.60 | 6.871 | 938.0 |
| 90 | 29.23 | 21.87 | 8.356 | 1217 |
| 100 | 31.70 | 25.08 | 9.869 | 1521 |
| 110 | 33.86 | 28.21 | 11.39 | 1849 |
| 120 | 35.74 | 31.24 | 12.92 | 2198 |
| 130 | 37.36 | 34.16 | 14.44 | 2563 |
| 140 | 38.76 | 36.98 | 15.95 | 2944 |
| 150 | 39.96 | 39.70 | 17.45 | 3338 |
| 160 | 40.99 | 42.31 | 18.92 | 3743 |
| 170 | 41.88 | 44.83 | 20.37 | 4157 |
| 180 | 42.66 | 47.24 | 21.80 | 4580 |
| 190 | 43.35 | 49.57 | 23.20 | 5010 |
| 200 | 43.97 | 51.81 | 24.57 | 5447 |
| 210 | 44.53 | 53.97 | 25.92 | 5889 |
| 220 | 45.04 | 56.05 | 27.24 | 6337 |
| 230 | 45.50 | 58.06 | 28.54 | 6790 |
| 240 | 45.91 | 60.01 | 29.81 | 7247 |
| 250 | 46.28 | 61.89 | 31.06 | 7708 |
| 260 | 46.61 | 63.71 | 32.28 | 8173 |
| 270 | 46.92 | 65.48 | 33.47 | 8640 |
| 280 | 47.20 | 67.19 | 34.65 | 9111 |
| 290 | 47.47 | 68.85 | 35.80 | 9584 |
| 298.15 | 47.67 | 70.17 | 36.72 | 9972 |
| 300 | 47.72 | 70.46 | 36.93 | 10060 |
| 310 | 47.96 | 72.03 | 38.04 | 10540 |
| 320 | 48.21 | 73.56 | 39.12 | 11020 |

ской решетки GaSe ($2 < D < 3$), из величин C_v для GaSe в изученном температурном интервале были рассчитаны температурные зависимости температуры Дебая Θ_D (рис. 3) для трех величин фрактальной размерности D (2, 2.5 и 3). Из рис. 3 по максимальному значению Θ_D можно определить температуру Дебая GaSe, она близка 350 ± 15 К. Падение Θ_D при высоких температурах, возможно, связано с тем, что не были учтены иные вклады в теплоемкость и ангармонизм колебаний.

Используя оцененную температуру Дебая Θ рассчитали температурную зависимость фрактальной размерности GaSe для $\Theta_D = 330$ К (что отвечает $D = 3$) 350 К ($D = 2.5$) 370 К ($D = 2$) (рис. 4). Из рис. 4 следует, что при экстраполяции к нулю Кельвина все кривые, независимо от температуры Дебая, использованной в расчете, стремятся к одной и той же величине фрактальной размерности, меньшей 3, что позволяет предположить слоистый характер кристаллической решетки изучаемого соединения. Этот результат хорошо коррелирует со структурными данными о наличии слоев в структуре GaSe.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедов К.К., Керимов И.Г., Кострюков В.Н., Мехтиева М.И. // Физика и техника полупроводников. 1967. Т. 1. С. 441.
2. Шебершинева О.В. Фрактальная модель низкотемпературной теплоемкости твердых неорганических веществ. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1996.
3. Турчен А.В. Дисс. ... канд. хим. наук. В: ВГУ, 1999.
4. Jelliner V.F., Hahn H. // Z. Naturforsch. 1961. 16B. S. 713.
5. Terhell J.C.J.M., Lieth R.M.A., van der Vleuten W.C. // Mater. res. bull. 1975. № 10. P. 577.
6. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>.
7. Горбунов В.Е., Гуревич В.М., Гавричев К.С. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 1. С. 235.
8. Иорши В.С., Толмач П.И. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2583.
9. Аббасов А.С., Мамедов К.Н., Рустамов П.Г., Бабаева П.К. // Химическая связь в полупроводниках. Минск: Наука и техника, 1969. С. 200.
10. <http://nick-gd.chat.ru/index1.htm>.
11. Термические константы веществ. Вып. 5 / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1971.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:547.239:661.18:661.717.3

МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ β -ДЕЦИЛОКСИПРОПИОНИТРИЛА

© 2004 г. Т. С. Абильдин, К. А. Жубанов, Н. Б. Бижан

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов, Алма-Ата

E-mail: ahtm@mail.ru.

Поступила в редакцию 26.03.2003 г.

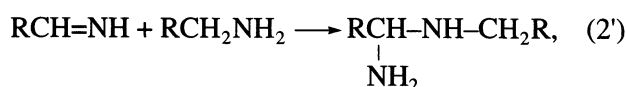
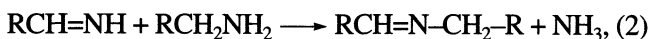
Приведены экспериментальные данные по исследованию механизма гидрирования β -децилокси-пропионитрила под давлением водорода. Установлен альдиминный механизм протекания реакции. Выход γ -децилоксипропиламина составляет 97–98%

Каталитическое гидрирование нитрилов представляет собой сложный процесс параллельно-последовательно протекающих реакций. В продуктах реакции в зависимости от природы катализатора, растворителя, гидрируемого соединения и условий эксперимента присутствуют первичные, вторичные и третичные амины, альдегиды, амиды, шиффовы основания и продукты конденсации. Селективность и глубина гидрирования зависят от соотношения скоростей реакций гидрирования и взаимодействия промежуточных соединений [1–9].

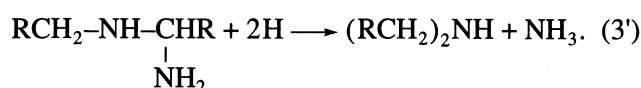
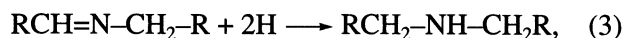
Схематично процесс гидрирования нитрилов передается следующими реакциями в пользу альдиминного механизма Брауна [1, 2, 4, 5, 7–9]:



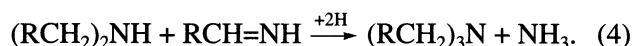
Первичный амин с альдимином дает основание Шиффа или продукт присоединения



которые, присоединяя водород, дают вторичный амин



Возможно также взаимодействие вторичного амина с альдимином:



Настоящая работа посвящена исследованию механизма гидрирования β -децилоксипропионитрила под давлением водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в изобарно-изотермическом режиме на кинетической установке высокого давления (КУВД), позволяющей учитывать расход водорода в процессе гидрирования в единицу времени. Аппаратура и методика эксперимента описана нами ранее [9].

В эксперименте использовали заводские β -децилоксипропионитрил (β -ДОПН – $C_{10}H_{21}OCH_2CH_2CN$) и γ -децилоксипропиламин (γ -ДОПА – $C_{10}H_{21}OCH_2CH_2CH_2-NH_2$), дополнительно подвергавшиеся вакуумной перегонке. Их физико-химические характеристики соответствовали справочным данным [10].

Анализ продуктов реакции осуществляли методами ГЖХ, потенциометрического титрования и ИКС (Specord-75 IR и UR-20).

Хроматографический анализ проводился на хроматографе ЛХМ-72. Неподвижной фазой для β -ДОПН (β -ДОПН – 98–99% по ГЖХ, дециловый спирт – 1.0%, легкий нитрил – 0.5%, неидентифицированные продукты – 0.5%) служит ПЭГ на целите, а для γ -ДОПА-Е-30 (5%) на хроматоне N-AW, зернение 0.16–0.20 мм. Для обоих веществ режим работы хроматографа одинаков: t колонки – 200°C, детектора – 260°C, ток моста – 100 мА, длина колонки – 2.5 м, диаметр – 4 мм.

Гидрирование β -ДОПН проводилось в присутствии промотированного скелетного катализатора на основе Ni-Ренея (А-3). Катализатор готовился по методике [6] и взвешивался гидростатически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения порядка реакции по непредельному соединению нами изучалось влияние концентрации β -ДОПН на кинетику гидрирования (рис. 1). Концентрация β -ДОПН изменялась от 11.7 до 59.0 ммоль H_2 в водородном эквиваленте

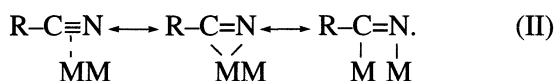
те. Гидрирование β -ДОПН протекает со снижающейся во времени скоростью. Начальные скорости гидрирования различных навесок β -ДОПН составляют $24\text{--}25 \times 10^{-3}$ ммоль/с, т.е. практически не зависят от концентрации нитрила. Снижение скорости в течение реакции связано со значительной адсорбцией образующихся продуктов реакции на поверхности катализатора. Зависимости $\lg w - \lg c$, построенные на основании кинетических измерений к моменту поглощения 0.5, 1.0 и 1.5 необходимого водорода при увеличении концентрации β -ДОПН (рис. 1б) выражаются прямыми, параллельными оси абсцисс, что соответствует нулевому порядку по гидрируемому соединению [3, 5].

Влияние давления водорода при гидрировании β -ДОПН в спирте изучено в интервале 0.5–5.0 МПа при температуре 313 К. Ранее нами показано [5, 9], что гидрирование при различных значениях давления водорода также протекает с уменьшающейся скоростью. С повышением давления скорость реакции монотонно возрастает до 3.0 МПа, а при давлении выше 3.0 МПа скорость практически не меняется. Логарифмическая зависимость скорости реакции от давления водорода, построенная на основании кинетических измерений, выражена ломанной линией, характеризующей изменение порядка реакции по водороду. В интервале давления 0.5–3.0 МПа порядок реакции дробный и составляет ~ 0.4 , при давлении выше 3.0 МПа он переходит в нулевой. Значение давления водорода, выше которого скорость практически не меняется, характеризуется как предельное, оно зависит от природы гидрируемого соединения, растворителя, температуры и катализатора [5, 6].

Характер взаимодействия нитрила с катализатором и водородом авторы [8, 11, 12] рассматривают с позиции высокой полярности группы $-\text{C}\equiv\text{N}$. В молекуле нитрила тройная связь $-\text{C}\equiv\text{N}$ образована одной σ - и двумя π -связями [1, 11, 12]. При адсорбции на катализаторе нитрил образует донорно-акцепторные σ -комплексы, неподеленная пара электронов переходит от азота, образуя линейную структуру



Ситуация, удобная для гидрирования, складывается, когда $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$ координируется с катализатором π -связью. Тогда электроны металла локализуются на разрыхляющих π^* -орбиталях группы CN [11, 12].



Если на катализаторе образуется одна из структур (II), то при присоединении водорода разрывается одна или две связи нитрил-металл. После присоединения двух атомов водорода при гидрировании нитрила образуется реакционноактивный альдимин $\text{R}-\text{CH}=\text{NH}$, который затем гидрируется

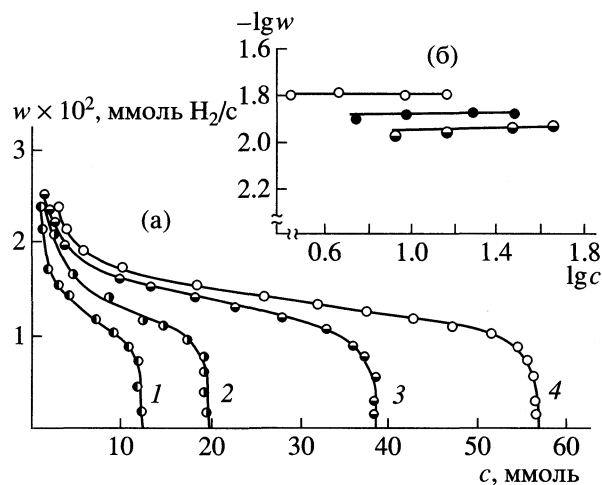


Рис. 1. Гидрирование различных количеств β -ДОПН: 11.7 (1); 2 – 19.4 (2); 3 – 38.8 (3); 4 – 59 ммоль (4) в водородном эквиваленте на катализаторе А-3 (0.2 г) в этаноле при 3.0 МПа и 313 К (а). Логарифмическая зависимость скорости реакции от концентрации β -ДОПН (б).

до первичного амина. Нуклеофильная реакция альдимида с амином дает шиффово основание с выделением аммиака (2), а шиффово основание по схеме (3) гидрируется до вторичного амина.

Для выяснения возможного механизма реакции гидрирования β -ДОПН на катализаторе А-3 под давлением водорода в присутствии аммиака и без него проведен постадийный анализ катализатора методом ГЖХ и потенциометрического титрования (табл. 1–4). Для конкретизации состава катализатора по наличию функциональных групп в продуктах реакции параллельно сняты ИК-спектры продуктов гидрирования (рис. 2, 3).

Поглощение 90–92% теоретически необходимого количества водорода проходит за 80–85 мин. Состав катализатора анализировался после поглощения 0.5, 1.0 и 1.5 моля необходимого водорода и определялся состав конечного продукта.

По данным ГЖХ при поглощении 0.5 моля водорода содержание аминов составляет 9.4% (табл. 1, 2), а к моменту полугидрирования количество аминов увеличивается втрое (27.8%). Конечный продукт содержит 92.4% аминов (γ -ДОПН), 2.8% децилового спирта и 2.8% легкого амина (пропиламина), которые могут образовываться за счет разрыва связи между атомами кислорода и углерода [10, 13] ($\text{C}_{10}\text{H}_{21}-\text{O}^+\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$; $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}^+\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$).

В промежуточных продуктах реакции обнаружены соединения, содержащие в структуре $\text{CH}=\text{NH}$, $\text{CH}=\text{N}$ и $\text{NH}_2-\text{CH}-\text{NH}$ -группы (альдимин, шиффово основание и продукты присоединения), количество которых в течение реакции возрастает по мере поглощения водорода, уменьшается и

Таблица 1. Выход продуктов (%) при гидрировании β -ДОПН (20 см^3) без аммиака на катализаторе А-3 (1.2 г), $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ МПа}$, $T = 313 \text{ К}$. Постадийный анализ гидрогенизата (ГЖХ)

| V_{H_2} | τ , мин | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|------------------|--------------|-----|-----|------|-----|-----|------|-------------|
| 0.5 | 11.5 | 0.5 | 1.2 | 9.4 | 1.1 | 0.9 | 86.9 | 23.6 (24.1) |
| 1.0 | 27.5 | 0.9 | 4.4 | 27.8 | 1.3 | 0.9 | 64.6 | 46.2 (47.2) |
| 1.5 | 50 | 1.2 | 4.4 | 54.4 | 4.4 | – | 35.6 | 71.6 (73.1) |
| 2.0 | 140–150 | 2.8 | 2.8 | 92.4 | – | – | – | 93.4 (95.3) |

Обозначения: V_{H_2} – поглощение H_2 , моль; I – легкий амин (пропиламин); II – дециловый спирт, шиффово основание; III – амины (γ -ДОПА); IV – продукты присоединения; V – неидентифицированные продукты; VI – β -ДОПН; VII – выход γ -ДОПА по водороду на исходный β -ДОПН (в скобках – на 100% нитрила).

исчезает к концу опыта (табл. 1, 2, рис. 2, 3). В конечных продуктах β -ДОПН не обнаружен.

Для отдельного определения содержания первичных, вторичных и третичных аминов параллельно с хроматографическим использован метод потенциометрического титрования. Согласно данным потенциометрического титрования к моменту поглощения 0.5 моля водорода содержание суммы аминов в катализате составляет 18.6%, а к моменту полугидрирования – 35.2%. Содержание суммы аминов в целевом продукте составляет 79.5%.

Влияние аммиака на изменение состава катализата при гидрировании β -ДОПН изучалось в идентичных условиях (табл. 1–4). В серии опытов, проведенных в присутствии аммиака ($p_{\text{H}} 10$), заметно возрастает содержание аминов с самого начала гидрирования, особенно первичных (табл. 3, 4). Промежуточные соединения, соответственно, образуются в меньшем количестве, по сравнению с гидрированием без аммиака. Количество вторичных и третичных аминов снижается на 9.1%, т.е. увеличивается выход целевого продукта. Общий выход аминов по данным хроматографии составляет 96.1%, потенциометрического титрования – 87.7%. Расхождение в результатах хроматографи-

Таблица 2. Выход продуктов (%) при гидрировании β -ДОПН (20 см^3) без аммиака на катализаторе А-3 (1.2 г), $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ МПа}$, $T = 313$ постадийный анализ гидрогенизата (потенциометрическое титрование)

| V_{H_2} | τ , мин | Σ | III' | III'' | VII |
|------------------|--------------|----------|------|-------|-------------|
| 0.5 | 11.5 | 18.6 | 15.2 | 3.4 | 23.6 (24.1) |
| 1.0 | 27.5 | 35.2 | 27.8 | 7.3 | 46.2 (47.2) |
| 1.5 | 50 | 56.3 | 46.8 | 9.6 | 71.6 (73.1) |
| 2.0 | 140–150 | 79.5 | 60.3 | 19.1 | 93.4 (95.3) |

Обозначения: Σ – общий выход аминов, III' – первичные амины, III'' – вторичные и третичные амины. Остальные обозначения см. табл. 1.

ческого и потенциометрического методов анализа можно отнести за счет того, что из продуктов реакции при нагревании удаляется образовавшийся в ходе реакции аммиак, увеличивающий содержание продуктов основного характера при кислотно-основном титровании. При определении состава катализата хроматографически не учитывается площадь пика, соответствующая содержанию аммиака.

Мы исследовали ИК-спектры промежуточных соединений, образующихся при каталитическом восстановлении β -децилоксипропионитрила (β -ДОПН) и конечного продукта восстановления его на промотированном скелетном катализаторе на основе Ni-Ренея (А-3).

На рис. 2 и 3 представлены ИК-спектры продуктов гидрирования β -ДОПН без аммиака при 313 К и 3.0 МПа. В ИК-спектре исходного β -ДОПН (рис. 2а) кроме полосы поглощения характерной для $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы (валентного колебания $2260\text{--}2222 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ -группы (валентные колебания $1260\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$) обнаружена полоса поглощения OH -группы (валентные колебания $3650\text{--}3530 \text{ см}^{-1}$), соответствующая дециловому спирту в исходном нитриле (~1%), который четко виден на рис. 3а (валентные колебания 3610 см^{-1}), снятого в CCl_4 [14].

При поглощении 0.5 моля необходимого водорода (рис. 2б, 3б) уменьшается пик, соответствующий $\text{C}\equiv\text{N}$ -группам и появляется полоса поглощения в области $1689\text{--}1620 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний, соответствующая наличию иминой группы; это могут быть альдимин ($\text{R}\text{--}\text{CH}=\text{NH}$) и шиффово основание (табл. 1) [1, 2, 4–9, 14, 15]; в области $1650\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$ появляются полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям NH -группы, возможно, это продукт присоединения и вторичный амин, которые дают валентные колебания в области $3330\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$; в области $3440\text{--}3315 \text{ см}^{-1}$ и 1600 см^{-1} проявляются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний NH_2 -группы, соответственно [14, 15]. При поглощении 0.5 моля водорода появляются небольшие количества шиффового основания и продукта

Таблица 3. Выход продуктов (%) при гидрировании β -ДОПН (20 см^3) в присутствии аммиака (рН 10) на катализаторе А-3 (1.2 г), $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ МПа}$, $T = 313 \text{ К}$. Постадийный анализ гидрогенизата (ГЖХ)

| V_{H_2} | τ , мин | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|------------------|--------------|-----|-----|------|-----|-----|------|-------------|
| 0.5 | 15 | 0.6 | 1.9 | 16.1 | 1.6 | 0.2 | 79.6 | 24.8 (25.8) |
| 1.0 | 27.5 | 0.7 | 2.9 | 36.5 | 2.2 | 0.3 | 57.6 | 49.3 (50.4) |
| 1.5 | 48 | 0.8 | 3.2 | 62.9 | 2.5 | – | 30.6 | 73.9 (75.4) |
| 2.0 | 140–160 | 1.2 | 1.6 | 96.1 | – | – | – | 97.6 (99.6) |

Обозначения см. табл. 1.

присоединения (первично-вторичный амин), образующийся по механизму Брауна при взаимодействии альдимида и первичного амина (схема (2) и (2')), это хорошо прослеживается в дальнейшем по мере поглощения водорода из газовой фазы (рис. 2, 3, табл. 1, 2).

К моменту поглощения 1.0 и 1.5 моля необходимого водорода в 2–3 раза увеличивается содержание продуктов, содержащих $\text{C}=\text{N}$ -связь, NH - и NH_2 -группы, т.е. повышается интенсивность полосы поглощения (рис. 2в, г; 3в, г; табл. 1, 2), а содержание $\text{C}\equiv\text{N}$ -группы, соответственно, уменьшается.

В конечном продукте (после поглощения 2.0 моля необходимого водорода) в спектре полностью исчезают полосы поглощения, соответствующие $\text{C}\equiv\text{N}$ -группе, что указывает на полноту гидрирования β -ДОПН. В продуктах реакции присутствуют амины, в основном первичные, незначительное количество вторичных (табл. 1, 2, рис. 2д, 3д), продукты деструкции первичных аминов (γ -ДОПА) – пропиламин и дециловый спирт, содержание их возрастает на 2–3% по сравнению с исходным нитрилом за счет разрыва связи между атомами углерода и кислорода [5, 10, 13].

В ИК-спектрах продуктов реакции гидрирования, β -ДОПН в присутствии аммиака (рН 10) заметно уменьшается интенсивность полосы поглощения $\text{C}=\text{N}$ -, NH -, NH_2 - NH - и OH -группы, т.е. в меньшем количестве образуются побочные промежуточные соединения, но значительно повышается выход первичного амина (табл. 2, 3, 4).

Известно, что добавки аммиака в реакционную среду заметно повышают выход первичных аминов [2, 4, 5, 7, 10]. С этой целью нами изучалось влияние добавки аммиака при экспериментально найденных, оптимальных условиях проведения реакции: растворитель – спирт (метанол, этанол), давление – 3.0 МПа, температура – 313 К. Соотношение нитрил : аммиак изменялось от 1 : 1 до 1 : 5 путем насыщения растворителя аммиаком. Насыщение аммиаком проводилось из баллона при охлаждении реакционной смеси до 266 К

(-7°C) весовым методом. Экспериментально установлено, что введение аммиака практически не влияет на скорость реакции, а суммарный выход аминов и содержание в них первичных растет с увеличением концентрации аммиака. Так, если без аммиака выход суммы аминов составляет 80%, первичных – 64% (по данным потенциометрического титрования), то при соотношении нитрил : аммиак = 1 : 1 выход их соответственно возрастает до 90 и 82%. Максимальный выход аминов (97.5%) соответствует весовому соотношению нитрил : аммиак, равному 1 : 3, при котором содержание γ -децилоксипропиламина составляет 95%. Дальнейшее увеличение соотношения нитрил : аммиак до 1 : 5 практически не изменяет состава катализатора. По данным хроматографического и спектрофотометрического методов анализа в конечных продуктах реакции исходный β -ДОПН не обнаружен. Если учесть, что в исходном β -ДОПН содержится ~2% децилового спирта, можно констатировать, что в данных условиях достигнуто количественное превращение β -ДОПН в γ -ДОПА. Для конкретизации направления реакции гидрирования β -ДОПН поставлены специальные опыты при оптимальных условиях. Для примера на рис. 4 представлено изменение состава катализа-

Таблица 4. Выход продуктов (%) при гидрировании β -ДОПН (20 см^3) в присутствии аммиака (рН 10) на катализаторе А-3 (1.2 г), $p_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ МПа}$, $T = 313 \text{ К}$. Постадийный анализ гидрогенизата (потенциометрическое титрование)

| V_{H_2} | τ , мин | Σ | III' | III'' | VII |
|------------------|--------------|----------|------|-------|-------------|
| 0.5 | 15 | 25.2 | 22.7 | 2.5 | 24.8 (25.1) |
| 1.0 | 27.5 | 44.6 | 40.5 | 4.1 | 49.4 (50.4) |
| 1.5 | 48 | 63.6 | 57.1 | 6.5 | 74.0 (75.5) |
| 2.0 | 140–150 | 87.7 | 77.7 | 10.0 | 97.6 (99.6) |

Обозначения см. табл. 2.

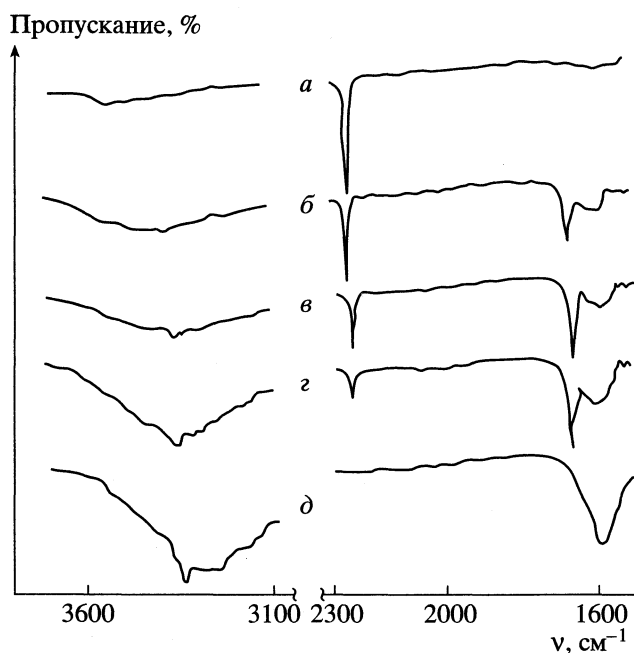


Рис. 2. ИК-спектры катализатора при гидрировании β -ДОПН: а – исходный нитрил; б – после поглощения 25%, в – после поглощения 50%, г – после поглощения 75% необходимого водорода; д – конечный продукт.

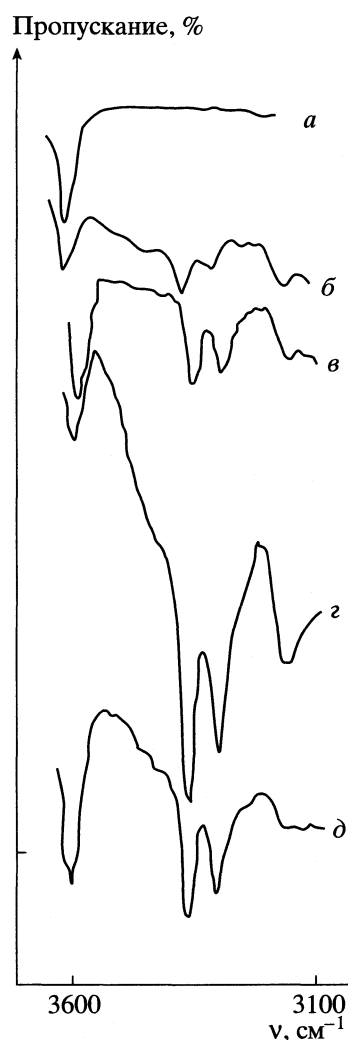


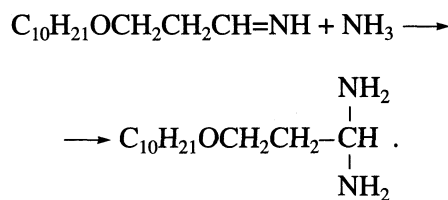
Рис. 3. ИК-спектры в CCl_4 катализатора при гидрировании β -ДОПН. Обозначения см. рис. 2.

та при гидрировании β -ДОПН в спирте при оптимальном соотношении нитрил : аммиак = 1 : 3. Ход кривых, характеризующих изменение содержания суммы аминов (рис. 4, 1) и первичных в них (рис. 4, 2) идентичен, причем за первые 20 мин. опыта количество образующихся аминов практически линейно возрастает до 82–84% и более медленно в последующие 20 мин. Разница в значениях для кривых 1 и 2 составляет ~3%. Содержание вторичных и третичных аминов в течение всего опыта не превышает 2.5–3%.

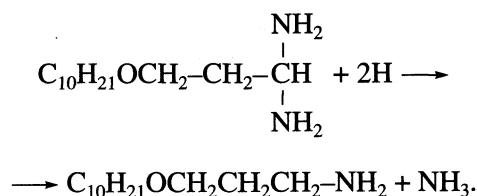
Таким образом, на основании данных постадийного анализа продуктов каталитического гидрирования β -ДОПН методами ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и результатам хроматографического анализа мы можем полагать, что первым промежуточным продуктом является альдимин, присутствие которого обнаружено уже при поглощении 0.5 моля необходимого количества водорода, содержание его максимально при поглощении 1.0 и 1.5 моля водорода. Это согласуется с мнением авторов [1, 2, 4, 5, 7–9, 11, 15, 16].

Высокая селективность при гидрировании в присутствии аммиака возможно связана с изменением механизма протекающей реакции [2, 4, 5, 7],

т.е. реакционноактивный альдимин, взаимодействуя с аммиаком, образует диамин по схеме:



Образовавшийся диамин не устойчив и в атмосфере водорода превращается в первичный амин



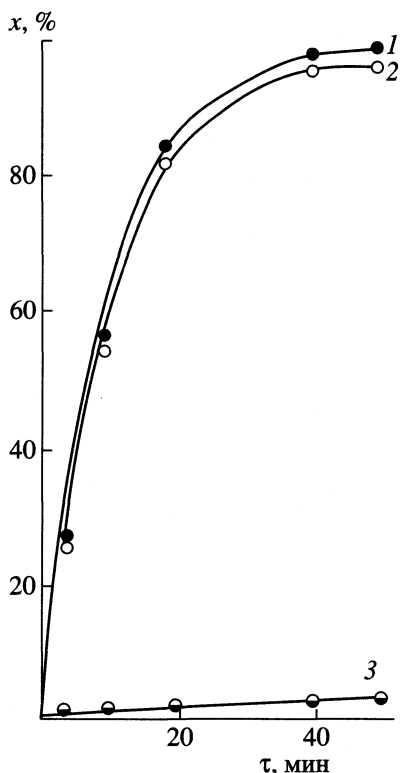
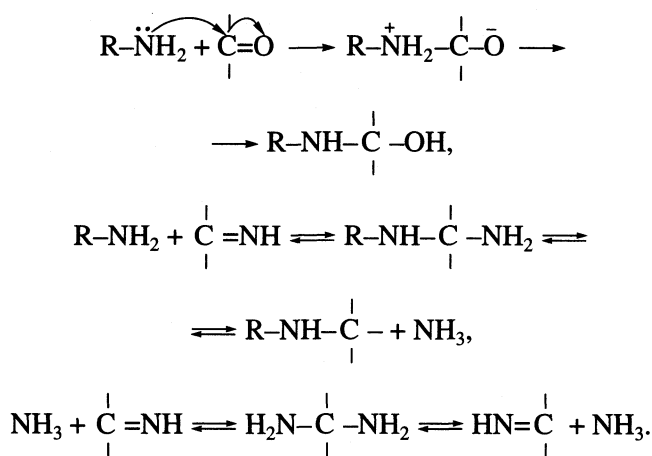


Рис. 4. Состав катализатора при гидрировании β-ДОПН, соотношение нитрил : аммиак = 1 : 3, p_{H_2} – 3.0 МПа, T – 313 К, β-ДОПН = 1.42 см³: 1 – сумма аминов; 2 – первичный амин; 3 – вторичный и третичный амины; x – содержание аминов.

Взаимодействие альдимины с аммиаком или аминами возможно протекает аналогично реакциям карбонильных соединений с аминами [2]



Присутствие аммиака в реакционной системе подавляет стадию образования шиффова основания, а, следовательно, вторичных и третичных аминов, т.е. создаются условия, благоприятствующие образованию первичных аминов.

Таким образом, результаты проведенного исследования при использовании различных методов анализа продуктов реакции подтвердили альдиминный механизм гидрирования β-ДОПН (β-децилоксипропионитрила) в данных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972, 345 с.
2. Фрейдлин Л.Х., Сладкова Т.А. // Успехи химии, 1964, Т. 33. № 6, С. 664.
3. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979, 360 с.
4. Бижанов Ф.Б. Гидрирование фталонитрилов на скелетном кобальтовом катализаторе. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата, 1962.
5. Абильдин Т.С., Кусепов А.К., Жубанов К.А. // Изв. МОН РК, НАН РК, сер. хим. 2002. № 2. С. 43.
6. Бижанов Ф.Б. // Гидрирование и окисление на гетерогенных катализаторах. Алма-Ата. 1978. Т. 19. С.115.
7. Клюев М.В., Савватеев О.П., Ерыкалов И.А. // Вопросы кинетики и катализа. Труд. межвуз. науч. конф., Иваново, 1983. С. 67.
8. Голодец Г.И., Павленко Н.В., Прохоренко Е.В. // Кинетика и катализ, 1987, Вып. 3, С. 625.
9. Бижанова Н.Б., Абильдин Т.С., Жубанов К.А. // Изв. АН КазССР, сер. хим. 1981, №4, С. 68.
10. Технологический регламент производства смачивателя СВ-1147. ДХЗТОС. Долгопрудный, 1985.
11. Павленко Н.В., Трипольский А.М., Прохоренко Е.В. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. Вып. 6. С. 1382.
12. Дорфман Я.А. Катализаторы и механизмы гидрирования и окисления. Алма-Ата: Наука, 1984. 352 с.
13. Левин Я.С., Блияман Л.И., Коноводова Р.И., Якубсон А.М. Способ выделения – (2-этилгексокси)-пропиламина. А.С. 502873, СССР. // Б.И. 1976. № 6.
14. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.
15. Оранская О.М., Филимонов В.Н., Шмуляковский Я.Э. // Кинетика и катализ. 1970. Т. XI. Вып. 3. С. 727.
16. Добротворский А.М., Якушкин М.И., Смаева Т.П. // Журн. прикл. химии. 1987, Т. 69. № 5. С. 1087.

УДК 541.124

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ

© 2004 г. Н. В. Соцкая, Л. Ю. Демина, О. В. Бочарова

Воронежский государственный университет

E-mail: NVS@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 29.05.2003 г.

Методом фотоколориметрии изучена кинетика объемной реакции в электролите химического осаждения никеля. Установлено, что кислотность среды и лиганды оказывают влияние как на индукционный период реакции, так и на период активного роста зародышей сверхкритического размера. Показано, что добавка с хорошими адсорбционными свойствами влияет на кинетику осаждения никеля только в присутствии глицина. Установлено влияние состава глицинатных комплексов никеля на скорость процесса химического осаждения сплава Ni–P. Проведен расчет порядка реакции по ионам глицина, который показывает, что восстановление никеля протекает через стадию диссоциации глицинатных комплексов. Рассмотрена возможность описания механизма объемной реакции с помощью моделей гомогенной и гетерогенной кинетики.

Процесс химического осаждения никеля протекает одновременно как на поверхности, так и во всем объеме раствора, приводя к образованию взвеси микрочастиц продукта реакции. Несмотря на обилие экспериментальных сведений о кинетике поверхностной реакции, кинетические закономерности объемного процесса практически не исследованы. Поскольку в начальный период времени в растворе происходит формирование устойчивых частиц твердой фазы продукта, проявляющих на последующих стадиях автокаталитическое действие, на реакции химического осаждения металлов можно распространить аппарат кинетики топохимических реакций [1–3]. К настоящему времени для описания и объяснения закономерностей зарождения и роста новой фазы накоплено достаточно много теоретических подходов и моделей, различающихся как представлениями о природе процесса нуклеации (гомогенной и гетерогенной), так и способами, и методами (термодинамическими, статистическими, макро- и микрокинетическими) описания, призванными в той или иной степени приблизиться к пониманию реальных процессов фазообразования [1–7]. Однако малый объем экспериментального материала по кинетике реакций химического восстановления металлов в объеме электролита позволяет лишь предполагать некоторые ее особенности и создает сложности при теоретическом описании процесса.

Цель настоящей работы состояла в изучении кинетики объемной реакции химического осаждения никеля в гипофосфитсодержащем растворе в зависимости от ряда факторов: концентрации лиганда – α -аминоуксусной кислоты (глицина), присутствия органической добавки – динатриевой

соли 4,4'-дитиодибензолдисульфокислоты, значения pH и возможности описания данного процесса в рамках известных моделей гомогенной и гетерогенной кинетики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования объемной реакции химического осаждения никеля проводили в электролите следующего состава, моль/л: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 0.08$, $\text{NaN}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0.24$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O} - 0.07$ с добавлением α -аминоуксусной кислоты (10^{-4} – 10^{-1} моль/л), концентрация добавки 6×10^{-4} моль/л. Интервал исследуемых pH 3–7. Для инициирования объемной реакции химического осаждения никеля использовали раствор, содержащий 5.64×10^{-3} моль/л PdCl_2 и 15 мл/л $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$. Все растворы готовили на бидистиллированной воде из реактивов марки “х.ч.”. Измерение pH осуществляли универсальным иономером ЭВ-74; необходимую величину достигали добавлением 10%-ных растворов NaOH и HCl. Исследования проводили при $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Кинетику взаимодействия никеля с гипофосфитом в объеме электролита изучали фотоколориметрически с помощью колориметра фотоэлектрического марки КФК-2 при $\lambda = 670$ нм. В исследуемый раствор без нарушения общей гомогенности пипеткой вводили палладиевый инициатор, и через каждые 30–60 с определяли изменение оптической плотности раствора во времени, свидетельствующее о протекании реакции. Эксперимент считали завершенным при достижении единичного значения оптической плотности. Общий вид кинетических кривых представлен на рис. 1. Влияние указанных факторов оценивали

по величине индукционного периода реакции (τ); обратной ей величине ($1/\tau$), пропорциональной скорости объемного процесса; значениям констант скорости реакции. В настоящей работе рассматривали кажущийся индукционный период; под временем индукции подразумевали время, за которое зародыши достигали своего критического размера. Данную величину предполагали численно равной отрезку на оси абсцисс, отсекаемому касательной к участку активного роста кинетической кривой $D(t)$ [4]. В силу того, что оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации компонентов, возможна замена степени превращения α на оптическую плотность с точностью до константы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных результатов показал, что изменение кислотности среды при сохранении постоянства концентрации аминокислоты влияет на форму кинетических кривых: с увеличением pH наклон участка активного роста становится более крутым (рис. 1). При переходе от кислых сред (pH 3.0) к нейтральным (pH 7.0) наблюдается тенденция к замедлению объемного процесса осаждения никеля и соответственно увеличению периода индукции (табл. 1). Влияние концентрации глицина на параметры объемного процесса осаждения никеля зависит от pH. При низких pH, независимо от концентрации лиганда, индукционный период образования устойчивых частиц фазы Ni-R-сплава практически равен нулю; реакция начинается спонтанно. При переходе к большим значениям наблюдается постепенное увеличение индукционного периода с ростом концентрации α -аминоуксусной кислоты, и, следовательно, уменьшение скорости объемного процесса (табл. 1). Вид полученных осадков также находится в зависимости от кислотности раствора и содержания в нем аминокислоты. В отсутствие глицина или при малых его концентрациях ($c_{\text{HGly}} < 0.02$ М) во всем диапазоне исследуемых pH получают мелкодисперсные порошки. При увеличении содержания аминокислоты ($c_{\text{HGly}} = 0.04\text{--}0.2$ М) такая степень кристалличности осадков сохраняется только при низких pH. С ростом pH образуются никель-фосфорные зеркала, блеск которых возрастает с увеличением содержания глицина.

Возникает вопрос, связаны ли эти изменения с составом раствора? Известно, что никель с глицином образует комплексы различного состава, причем по мере увеличения концентрации аминокислоты при постоянстве pH, и наоборот, увеличения pH при постоянстве концентрации глицина возрастает содержание би- и триглицинатных комплексов никеля в растворе [8]. Нами был рассчитан порядок реакции по ионам глицина при pH 5.5, который оказался равным 0.485. Это свидетельствует

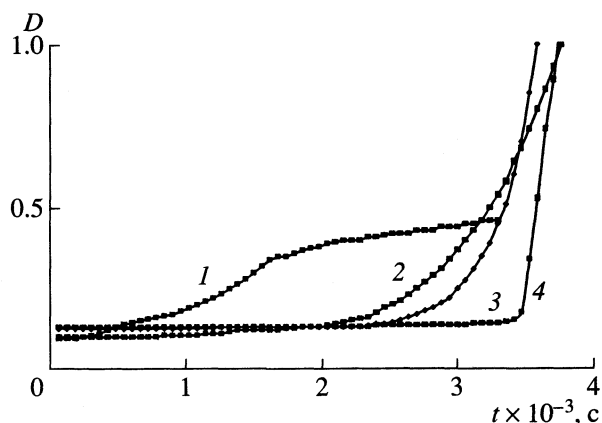


Рис. 1. Зависимости оптической плотности от времени при различных значениях pH: 1 – 4.0, 2 – 5.5, 3 – 6.0, 4 – 7.0.

о выделении металла через стадию диссоциации комплексов, что подтверждается и данными [9], а потому увеличение числа лигандов аминокислоты в координационной сфере никеля должно приводить к торможению восстановления.

Для проверки данного предположения рассчитывались степени накопления (x_i) соединений никеля(II) в зависимости от концентрации аминокислоты при фиксированном pH (5.5). В основу расчета были положены уравнения материального баланса по ионам никеля(II) и глицина, протонного равновесия и уравнения электронейтральности [9]. Полученные значения сопоставлялись с соответствующими скоростями объемной реакции (рис. 2). Как видно, с увеличением степени накопления моно-, би- и триглицинатных комплексов (рис. 2, кривые 2–4) скорость взаимодействия никеля с гипофосфит-ионами резко снижается. Лишь возрастание степени накопления аквакомплексов (рис. 2, кривая 1), эквивалентное уменьшению концентрации аминокислоты, при-

Таблица 1. Зависимость времени индукции (τ , с) объемной реакции от pH и концентрации глицина

| c_{HGly} , моль/л | pH 4.0 | pH 5.5 |
|----------------------------|----------|-----------|
| 0 | 232 ± 16 | 257 ± 25 |
| 1×10^{-4} | 240 ± 38 | 290 ± 33 |
| 1×10^{-3} | 244 ± 36 | 276 ± 21 |
| 1×10^{-2} | 312 ± 39 | 568 ± 27 |
| 2×10^{-2} | 458 ± 54 | 1810 ± 33 |
| 4×10^{-2} | 644 ± 36 | 2120 ± 23 |
| 8×10^{-2} | 740 ± 38 | 2373 ± 29 |
| 2×10^{-1} | | 2854 ± 43 |

Примечание. При $c_{\text{HGly}} = 2 \times 10^{-1}$ моль/л и pH 6.0 и 7.0 значение $\tau = 3124 \pm 49$ и 3344 ± 41 соответственно.

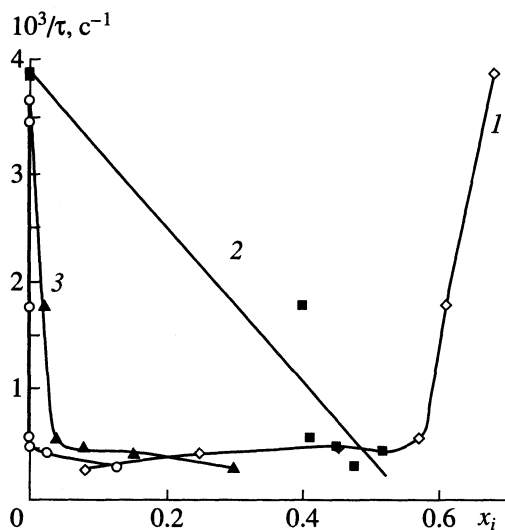


Рис. 2. Зависимости скорости ($1/\tau$) объемного процесса химического осаждения от степени накопления (x_i) комплексов никеля в растворе при различных концентрациях глицина (pH 5.5): 1 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Gly}]^+$, 3 – $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}_2]^0$, 4 – $[\text{NiGly}_3]^-$.

водит к резкому ускорению образования новой фазы в объеме электролита. Специфика воздействия кислотности раствора во время индукционного периода обусловлена, вероятно, тем, что при малых pH становится заметным влияние сопряженной с восстановлением никеля реакции выделения водорода, скорость которой возрастает в кислых средах [10]. С другой стороны, замедление активного роста зародышей сверхкритического размера при снижении pH может быть обусловлено как снижением термодинамической активности гипофосфит-иона в подобных условиях [11–13], так и накоплением в поверхностном слое никелевых зерен фосфора, снижающего каталитическую активность последних [1].

Одним из факторов, способных оказывать влияние на закономерности формирования твердой фазы в объеме раствора химического осаждения никеля, является присутствие в растворе органических добавок, роль которых сводится к ингибированию нежелательного объемного процесса при неизменной скорости поверхностной реакции. Из рис. 3 видно, что введение добавки в раствор, не содержащий глицин, практически не оказывает влияния на скорость объемного процесса. Однако эффект, проявляющийся при одновременном присутствии α -аминоуксусной кислоты и добавки, превышает эффект ингибирования одним лигандом. Вероятное объяснение этому заключается в том, что в результате комплексообразования, затрудняющего восстановление никеля, образуется меньшее число стабильных зародышей, поэтому степень заполнения их поверхности

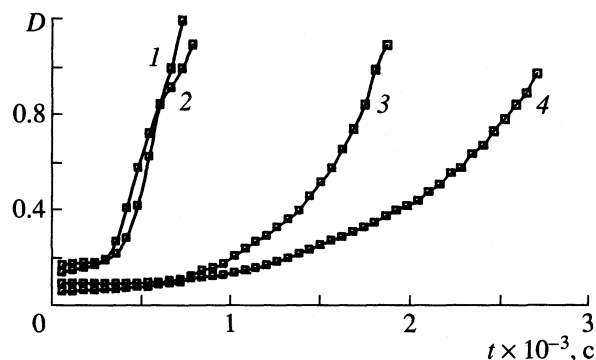


Рис. 3. Зависимости оптической плотности раствора химического осаждения никеля от времени; 1 – чистый раствор, 2 – раствор без глицина с добавкой, 3 – раствор без добавки с α -аминоуксусной кислотой ($c_{\text{NGly}} = 0.2 \text{ M}$), 4 – раствор с глицином и добавкой.

добавкой возрастает по сравнению со случаем отсутствия глицина. Последнее приводит к удлинению периода индукции объемной реакции.

В начальный момент времени взаимодействие ионов никеля с гипофосфитом протекает в гомогенной среде. Образующийся дисперсный продукт реакции способен катализировать процесс, поэтому реакцию, протекающую в объеме электролита химического осаждения никеля, можно разделить на две стадии: гомогенную некаталитическую и гетерогенный каталитический рост зародышей [4]. На начальном этапе, когда степени превращения реагентов невелики, и в растворе присутствует затравка, скорость образования зародышей (W) может быть выражена в рамках теории гомогенного автокатализа [5]:

$$W = A \exp(\phi t), \quad (1)$$

где

$$A = \frac{(k_2/k_1 + 1/a)\phi}{(k_2/k_1)^2},$$

$\phi = k_1 + k_2 a$, при этом k_1 – константа скорости некаталитической реакции – отвечает окислительно-восстановительному процессу, протекающему при непосредственном взаимодействии реагентов друг с другом; k_2 – константа скорости каталитической стадии – относится к процессу, инициируемому палладием, a – начальная концентрация исходного вещества. Для описания процессов, протекающих в объеме электролита при больших степенях превращения, были применены различные модели гетерогенной кинетики. Полученные уравнения (в интегральной форме) для описания восстановления никеля в электролите химического осаждения приведены ниже:

$$\alpha = kt^m \quad (2)$$

Таблица 2. Значения констант скорости каталитической и некаталитической реакции в зависимости от различных параметров

| $c_{\text{HGly}}, \text{M}$ | $k_1 \times 10^{10}$ | $k_2 \times 10^5$ | pH | $k_1 \times 10^{12}$ | $k_2 \times 10^5$ | Раствор | $k_1 \times 10^{10}$ | $k_2 \times 10^5$ |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------|-----|----------------------|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|
| 0 | 88.3 ± 6.0 | 48.653 ± 1.689 | 5.5 | 33.1 ± 0.3 | 3.3290 ± 0.0230 | "0" | 28.5 ± 0.9 | 11.006 ± 0.192 |
| 2×10^{-2} | 0.331 ± 0.003 | – | 7.0 | 0.819 ± 0.011 | 0.4366 ± 0.0017 | HGly | 8.09 ± 0.03 | 21.204 ± 0.011 |
| $8 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1}$ | – | 3.3290 ± 0.0230 | | | | HGly + добавка | 3.77 ± 0.14 | 6.0600 ± 0.0040 |

(лимитирует стадия роста межфазной поверхности центров кристаллизации при образовании зародышей после периода индукции со скоростью $V(t)$ [2, 14]),

$$\ln[1/(1 - \alpha)] = (kt)^m \quad (3)$$

(одностадийное зародышеобразование [5]),

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^m) \quad (4)$$

(многостадийное зародышеобразование по случайному закону [4, 5]),

$$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] = kt + c \quad (5)$$

(зародышеобразование по разветвленному цепному механизму [4, 5]).

В уравнениях (2)–(5) α – степень превращения, k – константа скорости реакции, t – время, m и c – параметры, характеризующие процесс. Как показала обработка экспериментальных данных в соответствующих координатах, все указанные модели вполне удовлетворительно описывают процесс формирования твердой фазы в объеме раствора. Однако окончательный выбор был остановлен на уравнении случайного зародышеобразования (4), поскольку разложение его в ряд при малых степенях превращения приводит с точностью до константы к уравнению гомогенного автокатализа (1). Величина k в выражении (4) представляет собой некую эффективную константу, определяющую совокупностью констант скоростей стадий процесса; параметр m характеризует число стадий при превращении зародыша в активное ядро.

Расчет значений констант скорости k_1 и k_2 по уравнению (4) показал, что увеличение концентрации глицина в растворе оказывает влияние преимущественно на скорость гомогенной некаталитической стадии взаимодействия гипофосфита с ионами металла: при pH 5.5 величина k_1 постепенно снижается на два порядка при переходе от растворов, не содержащих глицин, к растворам с $c_{\text{HGly}} = 2 \times 10^{-1}$ моль/л (табл. 2). Константа скорости каталитической стадии k_2 изменяется лишь в области больших концентраций аминокислоты $c_{\text{HGly}} = 8 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-1}$ моль/л на порядок относительно "нулевого" раствора. Есть основания предполагать, что разряду каждого из комплексов ионов соответствует определенная константа скорости, а в случае одновременного присутствия всех комплексов в растворе мы рассматриваем смешанные константы.

Что касается влияния pH, то здесь также наблюдается снижение порядков констант скорости процесса во время индукционного периода при постоянстве концентрации глицина: при переходе от pH 5.5 к 7.0 значение k_1 меняется на два порядка, k_2 – на один порядок (табл. 2). Это свидетельствует о торможении процесса формирования частиц твердой фазы и их роста до критического размера.

Параметр m , рассчитанный на основании положений гетерогенной кинетики, в свою очередь, находится в зависимости от концентрации лиганда: при постоянной кислотности среды происходит постепенный рост m с увеличением концентрации глицина: от ~ 1 до ~ 3 (pH 4.0) и от ~ 2 до ~ 5.5 (pH 5.5). В случае, когда никель связан в глицинатные комплексы, по мере возрастания концентрации аминокислоты в растворе происходит постепенное увеличение m до 5 при $c_{\text{HGly}} = 2 \times 10^{-1}$ моль/л. Эти расчеты хорошо коррелируют с данными о стадийной ионизации комплексов никеля с глицином и о замедлении образования активных центров с ростом числа лигандов в координационной сфере ионов металла. Параметр гетерогенного катализа m также возрастает с увеличением pH при постоянной концентрации глицина ($m \sim 5.5 - \infty$), что указывает на участие зародышей сплава во множестве последовательных стадий реакции при превращении в активно растущее ядро.

На основании расчета кинетических характеристик объемного процесса становится очевидной природа стабилизирующего влияния рассмотренной добавки на образование частиц новой фазы в электролите химического осаждения никеля. Так, одновременное присутствие соединений, обладающих комплексообразующими и адсорбционными свойствами, приводит к снижению скорости стадии каталитической и некаталитической стадий на порядок по сравнению с аналогичными величинами для "нулевого" раствора и раствора, содержащего аминокислоту без добавки (табл. 2). Таким образом, органическая добавка оказывает ингибирующее влияние на объемный процесс только в присутствии лиганда. При этом реализуется суперрадикальный эффект за счет комплексообразования и снижения каталитической активности поверхности центров зародышеобразования вследствие адсорбции добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. Минск: Изд-во Минск. Гос. ун-та, 1987. 270 с.
2. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир, 1969. 263 с.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 671 с.
4. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высш. школа, 1976. 375 с.
5. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 399 с.
6. Захарьевский М.С. Кинетика и катализ. Изд-во Ленингр. ун-та, 1963. 314 с.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1974. 400 с.
8. Булавин А.А., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 7. С. 923.
9. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 160.
10. Соцкая Н.В., Демина Л.Ю., Шамарина Ю.Б., Бочарова О.В. // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. 2001. С. 177.
11. Горбунова К.М., Никифорова А.А., Садаков С.А. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1968. 167 с.
12. Ягминене А.В., Ваикялис А.Ю., Прокопчик А.Ю. // Матер. 17 респ. конф. электрохимиков ЛитССР. Вильнюс, 1979. С. 217.
13. Feldstein N., Amodio P. // Plating. 1969. V. 56. № 11. P. 1246.
14. Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1983. Т. 28. № 6. С. 445.

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

© 2004 г. В. И. Анিকেев*, А. Ермакова*, А. В. Головизин*, М. Гото**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск
**Кумамото Университет, г. Кумамото, Япония

Поступила в редакцию 05.09.2003 г.

Получены экспериментальные данные, согласно которым наблюдаемые константы скорости реакций разложения алифатических нитросоединений RNO_2 в сверхкритической воде, рассчитанные по уравнению реакции первого порядка при постоянной температуре, экспоненциально возрастают с ростом давления. Найдены значения объемов активации реакций. Для описания экспериментальных данных использована теория переходного состояния. Сделаны предположения о природе активированного комплекса. Рассчитаны значения объемов активации реакций разложения нитрометана, нитроэтана и 1-нитропропана в сверхкритической воде, которые близки между собой, что может свидетельствовать об одинаковой природе активированного комплекса во всех трех случаях. Установлено, что истинная константа скорости реакции разложения алифатических нитросоединений в сверхкритической воде практически линейно убывает по ряду $\text{NM} > \text{NE} > \text{NP}$.

Влияние давления на константу скорости химической реакции наиболее сильно проявляется для реакций в растворах, в том числе в сверхкритических растворителях [1–4]. Причем, при осуществлении одних реакций в сверхкритических флюидах наблюдается увеличение скорости реакции с ростом давления (плотности среды) [1, 5–11], для других, скорость реакции может снижаться с увеличением давления [5, 12–14] или имеет экстремум с изменением давления [5, 15, 16]. Такое влияние давления на константу скорости реакции зависит как от природы и свойств сверхкритического растворителя, так и характера взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем. Для химических реакций в сверхкритической воде (СКВ) влияние давления на скорость и селективность реакции часто связывают с каталитическим воздействием ионов H_3O^+ , OH^- , концентрация которых резко изменяется с давлением (плотностью) в критической области [1, 3]. Влияние давления может быть также связано с эффектами сольватации [17–20], изменением диэлектрической проницаемости среды [19], или с другими эффектами, которые обычно трактуются с позиции статистической термодинамики и механики. В общем случае, влияние давления на константу скорости отражает специфическое взаимодействие растворителя и реагирующих в нем химических компонентов.

В нашей предыдущей работе [21] приводятся экспериментальные данные по разложению нитрометана (NM), нитроэтана (NE) и 1-нитропропана (NP) в сверхкритической воде. В результате

первичной обработки данных было установлено, что скорость разложения выбранных органических соединений в СКВ подчиняется уравнению первого порядка по исходному компоненту RNO_2 , т.е.

$$W = k_{\text{obs}}[\text{RNO}_2], \quad (1)$$

где $\text{R} = \text{CH}_3-$, C_2H_5- и C_3H_7- соответственно, для NM, NE, и NP, k_{obs} – наблюдаемая константа скорости первого порядка, с^{-1} , $[\text{RNO}_2]$ – концентрация нитросоединения в растворе, моль/л. Показано также, что значения k_{obs} для NM, NE, и NP в исследуемой области изменения давления (22.7–31.2 МПа), экспоненциально возрастают с ростом давления.

В настоящей работе, в рамках теории переходного состояния [22], предлагается объяснение и количественное описание влияния давлений (плотности) на наблюдаемые константы скорости разложения перечисленных выше алифатических нитросоединений в СКВ. Дается также оценка влияния природы углеводородного радикала в молекуле RNO_2 на кинетические закономерности, полученные при 664 К, в интервале давления от 22.7 до 32.0 МПа.

Расчет парциальных молярных объемов активированного комплекса и исходного реагента, необходимых для использования основных уравнений теории переходного состояния, в большинстве случаев выполняется с помощью кубических уравнений состояния, например, Пенга–Робинсона (ПР) или Редлиха–Квонга–Соаве (РКС) [23]. В настоящей работе для проведения расчетов использовалось уравнение состояния РКС.

Таблица 1. Физические константы исследуемых соединений

| Вещество | T_b , К | T_c , К | p_c , атм | ω | T_r | p_r |
|---------------|-----------|-----------|-------------|----------|-------------|-------------|
| Нитрометан | 374 | 587.7 | 62.2 | 0.347 | 1.024–1.026 | 1.043–1.488 |
| Нитроэтан | 387.4 | 593.3 | 50.9 | 0.376 | | |
| 1-Нитропропан | 405 | 605.6 | 42.9 | 0.412 | | |
| Вода | 373 | 647.3 | 217.6 | 0.344 | | |

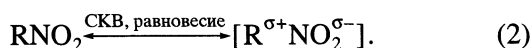
Примечание. Для нитроэтана и 1-нитропропана критические параметры и фактор ацентричности ω рассчитаны по методике [23].

В табл. 1 приводятся необходимые для выполнения термодинамических расчетов физические константы исследуемых веществ и растворителя: T_b и T_c – температура кипения при нормальных условиях и критическая температура, p_c – критическое давление, ω – фактор ацентричности молекулы, $T_r = T/T_{cm}$ и $p_r = p/p_{cm}$ – приведенные температуры и давление, при которых проводились кинетические исследования; t и p – рабочие температуры и давление, T_{cm} и p_{cm} – критические температуры и давление реакционной смеси. Расчеты T_{cm} и p_{cm} , выполненные по методике, предложенной в [24], показали, что для сильно разбавленных растворов они практически совпадают с критическими параметрами растворителя.

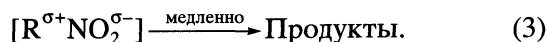
Механизм разложения RNO_2 в рамках теории переходного состояния

Согласно теории активированного комплекса или переходного состояния [22] в процессе химической реакции барьер потенциальной энергии преодолевается с помощью так называемого “активированного комплекса” (Transition state, TS), образующегося на вершине энергетического барьера между исходным и конечным состояниями.

Основными стадиями разложения RNO_2 в рамках этой теории является образование TS, который находится в равновесии с исходным RNO_2 , т.е.



Далее следует необратимая реакция разложения TS на продукты



В качестве TS в (2), в первом приближении, принимается поляризованная молекула RNO_2 с разрыхленными связями. Присутствие функциональной группы NO_2 при углеводородном радикале R способствует делокализации отрицательного заряда карбаниона на более электроотрицательные атомы, такие как кислород. Последующий распад этой молекулы TS на карбокатион R^+ и нитроанион NO_2^- приводит к образованию различных продуктов распада, наблюдаемых в эксперименте [21].

Скорость реакции разложения RNO_2 в проточном реакторе идеального вытеснения, согласно схеме (2), (3), можно описать уравнением вида

$$dy_{RNO_2}/d\tau = -k^{\#}y^{\#}, \quad (4)$$

где концентрации реагентов для удобства дальнейших расчетов выражены в мольных долях. Через $k^{\#}$ обозначена константа скорости лимитирующей стадии (3), $y^{\#}$ – мольная доля активированного комплекса.

Равновесие стадии (2) выражается уравнением

$$-RT \ln K^{\#} + RT \ln (f_{TS}/f_{RNO_2}) = 0, \quad (5)$$

где $f_i = p y_i \Phi_i$ – фугитивности i -го компонента, $i = TS, RNO_2$. Коэффициенты фугитивности $\Phi_i = \Phi_i(y, T, p)$ в свою очередь являются функциями температуры, давления, критических и других параметров индивидуального компонента и мольного состава смеси, рассчитываются с использованием уравнения состояния реального газа/жидкости [23].

Если активированный комплекс принимать за обычную молекулу, то константа равновесия $K^{\#}$ между этим комплексом и реагирующими веществами выражается через величину изменения стандартной энергии Гиббса ($\Delta G^{\#}$) при помощи хорошо известного термодинамического соотношения

$$-\Delta G^{\#} = RT \ln K^{\#}. \quad (6)$$

Индекс # при ΔG относится к изменению энергии Гиббса, сопровождающему процесс активации, когда исходное вещество и TS взяты в их стандартных состояниях. За стандартное состояние выбрано идеально-газовое состояние при температуре процесса и при устремляющемся к нулю давлении.

С учетом (5) концентрацию TS ($y^{\#}$) находим через измеряемую в эксперименте концентрацию y_{RNO_2} из соотношения

$$y^{\#} = K^{\#} (\Phi_{RNO_2}/\Phi_{TS}) y_{RNO_2}. \quad (7)$$

Подстановка (7) в уравнение (4) приводит к выражению

$$\frac{dy_{RNO_2}}{d\tau} = -k^{\#} K^{\#} \frac{\Phi_{RNO_2}}{\Phi_{TS}} y_{RNO_2} = -k_{obs} y_{RNO_2}, \quad (8)$$

где

$$k_{\text{obs}} = k^{\#} K^{\#} (\Phi_{\text{RNO}_2} / \Phi_{\text{TS}}). \quad (9)$$

Известно, что частные производные коэффициента фугитивности по давлению при постоянной температуре и составе смеси, равны парциальному молярному объему (\bar{V}_i) компонента, т.е.

$$(\partial \ln \Phi_i / \partial p)_T = \bar{V}_i / RT. \quad (10)$$

Логарифмирование и последующее дифференцирование уравнения (9) с подстановкой (10) приводит к уравнению вида

$$\frac{\partial \ln k_{\text{obs}}}{\partial p} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \ln \Phi_{\text{RNO}_2}}{\partial p} - \frac{\partial \ln \Phi_{\text{TS}}}{\partial p} \right) = \frac{-\Delta \bar{V}^{\#}}{RT}. \quad (11)$$

Здесь величину $\Delta \bar{V}^{\#} = \bar{V}_{\text{TS}} - \bar{V}_{\text{RNO}_2}$, представляющую разность парциальных молярных объемов переходного комплекса и реагента, принято называть “объемом активации”.

Численное значение $\Delta \bar{V}^{\#}$ зависит как от внутренних свойств системы – свойств реагента, так и внешних, определяемых растворителем. Причем значение $\Delta \bar{V}^{\#}$ в околоскритической области может быть как отрицательным, так и положительным. Например, для реакции дегидратации 2-пропанола в СКВ мы получили постоянную величину объема активации, равную $\Delta \bar{V}^{\#} \approx -6200 \text{ см}^3/\text{моль}$ [1]. Как правило, такие экстремальные значения $\Delta \bar{V}^{\#}$ отражают тот факт, что в критической области небольшие изменения давления приводят к резкому изменению плотности среды.

Как видно из уравнения (11), при независимом от давления значении $\Delta \bar{V}^{\#} < 0$, наблюдаемая константа скорости реакции возрастает экспоненциально с ростом давления, что и имеет место в процессе разложения NM, NE и NP в СКВ [21].

Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции от давления

На рис. 1 представлены зависимости $\ln k_{\text{obs}}$ от p/RT для NM, NE и NP при постоянной температуре; эти зависимости с хорошей точностью описываются уравнениями прямых линий, с положительным углом наклона. Это свидетельствует о том, что объемы активации $\Delta \bar{V}_{\text{NM}}^{\#}$, $\Delta \bar{V}_{\text{NE}}^{\#}$, и $\Delta \bar{V}_{\text{NP}}^{\#}$ реакции при 664 К в интервале исследуемых давлений от 22.7 до 32.0 МПа не зависят от давления.

Из приведенных здесь данных также следует, что объемы активации $\Delta \bar{V}_{\text{NM}}^{\#}$, $\Delta \bar{V}_{\text{NE}}^{\#}$, и $\Delta \bar{V}_{\text{NP}}^{\#}$ являются отрицательными величинами. Отрезок, отсекаемый на оси ординат при $p \rightarrow 0$, дает

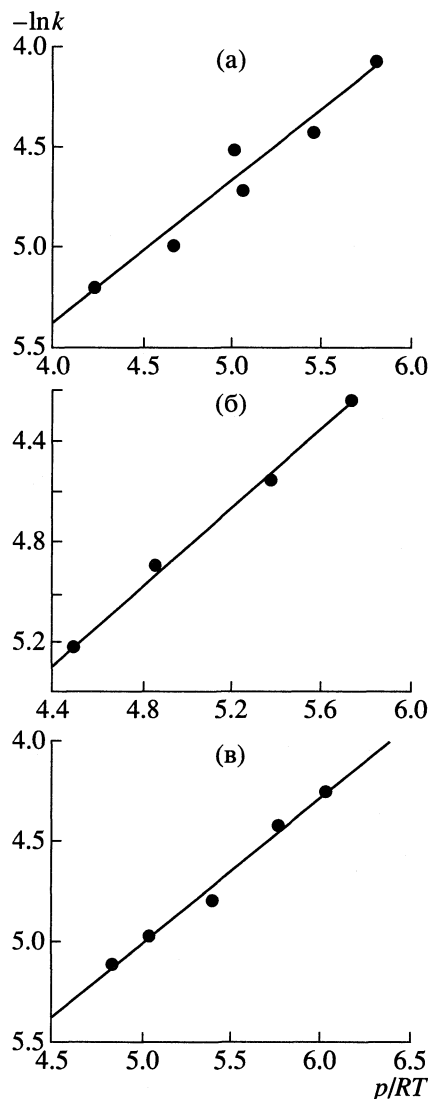


Рис. 1. Зависимости наблюдаемой константы скорости реакции разложения алифатического нитросоединения в сверхкритической воде от давления: а – нитрометан, б – нитроэтан, в – 1-нитропропан.

оценку констант $\ln k_0 \equiv (\ln k_{\text{obs}})_{p \rightarrow 0} = \ln(k^{\#} K^{\#})$, поскольку при этом коэффициенты фугитивности Φ_{RNO_2} и Φ_{TS} в (11) устремляются к единице.

Неизвестные параметры k_0 и $\Delta \bar{V}^{\#}$ в уравнении

$$k_{\text{obs}} = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta \bar{V}^{\#} p}{RT}\right) \quad (12)$$

были найдены в результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Результаты вычислений представлены в табл. 2.

Расхождение опытных значений k_{obs} с расчетными по уравнению (12) лежит в пределах от 10 до 15%.

Таблица 2. Параметры уравнения (12)

| Реагент | $-\Delta\bar{V}^\ddagger$, см ³ /моль | $k_0 \times 10^4$, с ⁻¹ |
|---------------|---|-------------------------------------|
| Нитрометан | 702.6 ± 31.1 | 2.792 ± 0.305 |
| Нитроэтан | 763.3 ± 19.3 | 1.765 ± 0.196 |
| 1-Нитропропан | 730.8 ± 23.9 | 1.407 ± 0.123 |

Из данных табл. 2 видно, что с учетом доверительных интервалов параметра $\Delta\bar{V}^\ddagger$ все исследуемые нитросоединения имеют близкие, практически одинаковые значения объемов активации. В то же время скорость их разложения, характеризуемая константой скорости k_0 , уменьшается с ростом числа углеродных атомов (n_C) в молекуле нитросоединения. Зависимость k_0 от n_C , представленная на рис. 2, носит почти прямолинейный характер.

Расчет парциальных молярных объемов

Обработка экспериментальных данных по уравнению (11) показала, что объемы активации исследуемых реакций не зависят от давления. В то же время, парциальные молярные объемы реагента и соответственно активированного комплекса, в соответствие с моделью (10), должны зависеть от давления. Тогда, в обоснование корректности применения теории переходного состояния следует показать, что, несмотря на изменение значений парциальных молярных объемов от давления, их разность остается постоянной.

Известно, что парциальный молярный объем представляет собой частную производную объема смеси по числу молей

$$\bar{V}_j = (\partial(nV_m)/\partial n_j)_{T, p, n_i, i \neq j}, \quad (13)$$

где V_m – молярный объем смеси (л/моль), n_j – число молей j -го компонента смеси, причем $n = \sum_j n_j$.

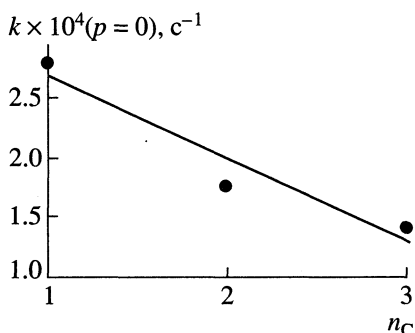


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции разложения нитросоединения k_0 от числа углеродных атомов (n_C) в молекуле.

Исходя из того, что в современной литературе до сих пор существует неоднозначность в используемых выражениях для вычисления парциальных молярных объемов с применением уравнений состояния, приведем подробно корректную процедуру вывода. Итак,

$$\begin{aligned} \bar{V}_i &\equiv \frac{\partial V}{\partial n_i} = \frac{\partial(nV_m)}{\partial n_i} = V_m \frac{\partial n}{\partial n_i} + n \frac{\partial V_m}{\partial n_i} = \\ &= V_m + n \frac{\partial V_m}{\partial n_i}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_m}{\partial n_i} &= \frac{\partial p / \partial n_i}{\partial p / \partial V_m} = \\ &= -\frac{1}{\partial p / \partial V_m} \left[\frac{\partial p}{\partial a_m} \frac{\partial a_m}{\partial n_i} + \frac{\partial p}{\partial b_m} \frac{\partial b_m}{\partial n_i} \right], \end{aligned} \quad (15)$$

где a_m, b_m – коэффициенты в уравнении состояния РКС

$$p = \frac{RT}{V_m - b_m} - \frac{a_m}{V_m(V_m + b_m)} \quad (16)$$

являются функциями температуры и мольного состава смеси [23], и имеют вид

$$a_m = \sum_{ij} a_{ij} y_i y_j = \frac{1}{n^2} \sum_{ij} a_{ij} n_i n_j = \frac{1}{n^2} \mathbf{n}^T \mathbf{A} \mathbf{n}, \quad (17)$$

$$b_m = \sum_{ij} b_{ij} y_i y_j = \frac{1}{n^2} \sum_{ij} b_{ij} n_i n_j = \frac{1}{n^2} \mathbf{n}^T \mathbf{B} \mathbf{n}, \quad (18)$$

где \mathbf{n} – вектор-столбец с элементами n_i , \mathbf{A} и \mathbf{B} – матрицы с элементами a_{ij} и b_{ij} . Коэффициенты a_{ij} и b_{ij} определяются известными правилами смешения с помощью коэффициентов индивидуальных компонентов уравнения РКС

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2}, \quad b_{ij} = (1 - c_{ij})(b_i + b_j)/2, \quad (19)$$

где a_i, a_j, b_i, b_j – коэффициенты i -го и j -го индивидуального компонента смеси [23], k_{ij}, c_{ij} – эмпирические коэффициенты бинарного взаимодействия между i -ым и j -ым компонентами смеси.

Дифференцируя уравнение (16) по a_m и b_m , получим

$$\frac{\partial p}{\partial a_m} = -\frac{1}{V_m(V_m + b_m)}, \quad (20)$$

$$\frac{\partial p}{\partial b_m} = \frac{RT}{(V_m - b_m)^2} + \frac{a_m}{V_m(V_m + b_m)^2}. \quad (21)$$

Выражение для производных a_m будет иметь вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial a_m}{\partial n_i} &= -\frac{2}{n^3} \mathbf{n}^T \mathbf{A} \mathbf{n} + \left(\frac{1}{n^2} \frac{\partial \mathbf{n}^T}{\partial n_i} \mathbf{A} \mathbf{n} + \frac{1}{n^2} \mathbf{n}^T \mathbf{A} \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial n_i} \right) = \\ &= -\frac{2}{n} a_m + \frac{1}{n^2} \left(\sum_k a_{i,k} n_k + \sum_k a_{k,i} n_k \right) = \\ &= \frac{2}{n^2} \left(\sum_k a_{i,k} n_k - a_m n \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Аналогично может быть получено выражение для производных b_m

$$\frac{\partial b_m}{\partial n_i} = \frac{2}{n^2} \left(\sum_k b_{i,k} n_k - b_m n \right). \quad (23)$$

Подстановка соотношений (20)–(23) в уравнение (13) позволяет получить уравнение для расчета парциальных молярных объемов, как для исходных реагентов, так и активированного комплекса.

На рис. 3 сплошными линиями приведены расчетные зависимости парциальных молярных объемов (ПМО) исследуемых алифатических соединений в воде от давления при использовании данных табл. 1. Видно, что характер зависимостей ПМО от давления для всех соединений, практически, одинаков, и отличаются они по величине, главным образом, в критической области. Отметим, что расчеты зависимостей ПМО от давления, приведенных на рис. 3 сплошными линиями, проводились при нулевых значениях коэффициентов бинарного взаимодействия k_{ij} и c_{ij} в уравнении состояния. Таким приближением пользуются большинство исследователей фазового равновесия, испытывающих трудности в их определении. Однако в сверхкритических условиях характер взаимодействия молекулы реагента и растворителя существенно меняется и учет коэффициентов бинарного взаимодействия в уравнении состояния, как раз отвечающих за такое взаимодействие, позволяет существенно увеличить точность расчетов.

Как правило, k_{ij} и c_{ij} рассчитываются с использованием экспериментальных данных по парожидкостному равновесию бинарных систем при минимизации функционала вида [25]

$$S = \sum_{k=1}^K \left[\sum_{i=1}^2 \left(\frac{\tilde{x}_{ik} - \bar{x}_{ik}}{\sigma_{xi}} \right)^2 + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\tilde{y}_{ik} - \bar{y}_{ik}}{\sigma_{yi}} \right)^2 \right] \rightarrow \min \quad (24)$$

с ограничениями в виде равенства фугитивностей компонентов в паро-газовой и жидкой фазах. В уравнении (24) \tilde{x}_{ik} и \tilde{y}_{ik} – экспериментальные значения мольных долей компонентов в жидкой и газовой

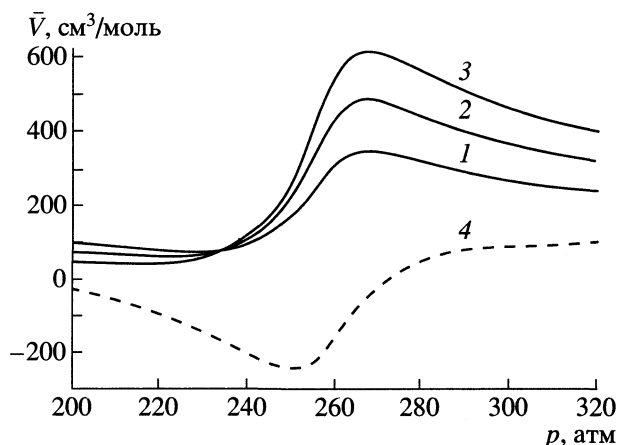


Рис. 3. Зависимости парциального молярного объема (\bar{V}) от давления при нулевых коэффициентах бинарного взаимодействия: 1 – нитрометан–вода, 2 – нитроэтан–вода, 3 – 1-нитропропан–вода, 4 – ПМО нитрометана в воде с $k_{ij} = -0.1$, $c_{ij} = 0.1$; $T = 665$ К.

фазах; \bar{x}_{ik} и \bar{y}_{ik} – их скорректированные значения, σ_{xi} и σ_{yi} – оценки ошибки эксперимента. В результате решения задачи (24) получаем значения \bar{x}_{ik} и \bar{y}_{ik} и неизвестных параметров k_{ij} и c_{ij} .

Используя выше предложенный метод и найденные в литературе “скудные” экспериментальные данные по равновесию нитрометана в воде при давлении ниже атмосферного [26, 27], были получены значения $k_{ij} = -0.1$ и $c_{ij} = 0.1$. На рис. 3 пунктирной линией приведена зависимость ПМО нитрометана в воде уже с учетом не нулевых значений коэффициентов бинарного взаимодействия. Из рис. 3 видно, что характер изменения ПМО и его величина очень сильно зависят от численных значений этих коэффициентов. Однако, хорошо известно, что эти коэффициенты для бинарных составов, содержащих воду, могут существенно меняться с изменением температуры и давления, особенно, в критической области. С учетом ранее приведенных исследований [25] и найденных зависимостей k_{ij} и c_{ij} от температуры и давления, мы оцениваем значения этих бинарных коэффициентов для пары нитрометан–вода в интервале $k_{ij} = -(0.3-0.5)$ и $c_{ij} = 0.3-0.5$.

По определению, объем активации реакции в рамках теории переходного состояния рассчитывается как разность парциальных молярных объемов переходного комплекса и реагента. Следовательно, изменение парциального молярного объема переходного состояния от давления должно быть таким, чтобы их разность, т.е. объем активации, оставалась постоянной с давлением, что подтверждается экспериментально. Для расчета парциального молярного объема активированного комплекса по (13) необходимо выбрать модель

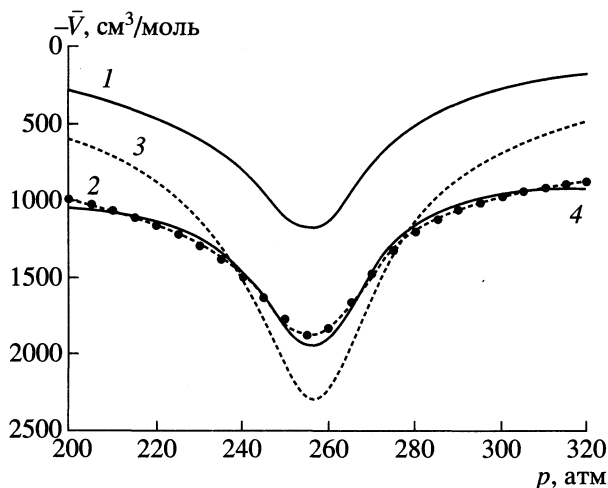


Рис. 4. Зависимости парциального молярного объема (\bar{V}) от давления: 1 – нитрометан–вода при $k_{ij} = -0.3$ и $c_{ij} = 0.3$, 2 – активированный комплекс–“эксперимент”; 3 – активированный комплекс, расчет при $k_{ij} = -0.53$, $c_{ij} = 0.52$; 4 – расчет при изменяющихся с давлением значениях k_{ij} и c_{ij} ; $T = 665$ К.

активированного комплекса и определить его физические параметры. Наиболее рационально предположить, что критические параметры активированного комплекса, рассматриваемого в виде поляризованной молекулы RNO_2 с разрыхленными связями, в первом приближении, остаются равными критическим параметрам исходной молекулы [22], меняются лишь коэффициенты бинарного взаимодействия k_{ij} и c_{ij} , отвечающие за изменение характера взаимодействия. Более того, предполагается, что эти коэффициенты являются также и функцией давления. В этой связи, процедура расчета парциального молярного объема активированного комплекса по (13) сводится к минимизации суммы квадратов относительного отклонения расчетных и, так называемых, “экспериментальных” величин $\bar{V}_{\text{TS}}^{\text{exp}} = \Delta \bar{V}^{\#} + \bar{V}_{\text{RNO}_2}$

$$Q = \sum_k \left(\frac{\bar{V}_{\text{TS}}^{\text{calc}} - \bar{V}_{\text{TS}}^{\text{exp}}}{\bar{V}_{\text{TS}}^{\text{exp}}} \right)^2 \rightarrow \min, \quad (25)$$

где $\bar{V}_{\text{TS}}^{\text{calc}}$ – рассчитываемые по приведенной выше модели значения парциального молярного объема TS.

Задача (25) поиска k_{ij} и c_{ij} решалась в двух вариантах:

а) Предполагалось, что искомые k_{ij} и c_{ij} являются постоянными величинами и не зависят от давления. Среднеквадратичное отклонение опытных и расчетных данных при этом составляет ~20–25.0%, рис. 4.

б) Коэффициенты k_{ij} и c_{ij} представлены как функции от давления в виде зависимостей

$$k_{ij} = A_0 + A_1/p + A_2p \quad (26)$$

$$c_{ij} = B_0 + B_1/p + B_2p, \quad (27)$$

где $A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2$ – искомые неизвестные параметры модели. В результате минимизации найдены значения указанных параметров. Последующий статистический анализ показал, что константы вторых слагаемых в уравнениях (26) и (27) могут быть приняты равными нулю. В результате, получается линейная зависимость коэффициентов бинарного взаимодействия от давления, с коэффициентами

$$\begin{aligned} A_0 &= -8.020 \pm 0.158, & A_2 &= 0.030 \pm 0.001, \\ B_0 &= -7.904 \pm 0.243, & B_2 &= 0.033 \pm 0.001. \end{aligned} \quad (28)$$

Доверительные интервалы соответствуют 95%-ной доверительной вероятности. Результаты расчета ПМО TS иллюстрируются на рис. 4. Здесь, кривая 1 представляет зависимость ПМО нитрометана – \bar{V}_{RNO_2} в воде от давления, рассчитанная при $k_{12} = -0.3$, $c_{12} = 0.3$. Кривая 2 (с точками) представляет собой “экспериментальную” зависимость ПМО TS, которая рассчитывается по выражению $\bar{V}_{\text{TS}}^{\text{exp}} = \Delta \bar{V}^{\#} + \bar{V}_{\text{RNO}_2}$ при $\Delta \bar{V}^{\#} = -700$ см³/моль. Кривая 3 – это уже расчетная зависимость ПМО TS от давления с постоянными значениями $k_{ij} = -0.53$ и $c_{ij} = 0.52$, полученными при решении задачи (25) в постановке (а). Кривая 4 на рис. 4 представляет зависимость ПМО TS с переменными коэффициентами k_{ij} и c_{ij} , определяемыми по уравнениям (26), (27) с коэффициентами (28).

Из рис. 4 следует, что зависимость ПМО TS от давления, рассчитанная с использованием переменных коэффициентов k_{ij} и c_{ij} от давления хорошо согласуется с “экспериментальной” зависимостью. Среднеквадратичное относительное отклонение “экспериментальных” и расчетных данных составляет ~3.16%. В то время как кривая 3 (рис. 4), рассчитанная с постоянными коэффициентами бинарного взаимодействия, сильно отклоняется от “экспериментальной” кривой со среднеквадратичной ошибкой до 25%. Можно заключить, что применение теории переходного состояния к данному классу химических реакций, проводимых в СКВ, дает возможность с достаточной точностью описывать влияние давления на константу скорости химической реакции и подтверждает экспериментальный факт о независимости объема активации реакции от давления. Природа TS отличается от природы исходного нитросоединения лишь изменением характера взаимодействия между молекулой растворителя и растворенного вещества. Кроме того, показано, что использование кубических уравнений состояния для расчета парциаль-

ных молярных объемов позволяет с хорошей точностью моделировать влияние давления на константу скорости химической реакции в СКВ.

Таким образом, предложенная выше модель разложения NM, NE и NP в СКВ, основанная на предположении образования активированного комплекса TS с его последующим разложением на продукты, не противоречит экспериментальным данным, согласно которым константа скорости реакций первого порядка при постоянной температуре экспоненциально возрастает с ростом давления. Влияние давления на константу скорости хорошо согласуется с термодинамической теорией переходного состояния. Найденные значения объемов активации, их близость для всех исследуемых нитросоединений говорит о том, что природа активированного комплекса во всех случаях, вероятно, одна и та же – это ионизированная форма молекулы RNO_2 с разрыхленными связями. Скорость разложения RNO_2 в СКВ подчиняется уравнению первого порядка по исходному реагенту, и экспоненциально возрастает с ростом давления. Истинная константа скорости $k_0 \equiv (k_{\text{осб}})_{p \rightarrow 0}$ практически линейно убывает по ряду $\text{NM} > \text{NE} > \text{NP}$.

Несмотря на то, что используемая термодинамическая модель с хорошей точностью описывает влияние давления на константу скорости реакции разложения, в дальнейшем, можно использовать другие механизмы и гипотезы в объяснении природы этих эффектов. Среди них, можно рассмотреть, например, механизм непосредственного замещения нитрогруппы в молекуле RNO_2 на ион OH^- , образующийся при диссоциации воды, с дальнейшим превращением RONH .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32866) и гранта МНТЦ (проект № 2383).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аникеев В.И., Ермакова А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 265.
2. Baliga B.T., Whalley E. // Can. J. of Chemistry. 1965. V. 9. P. 2453.
3. Narayan R., Antal M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1927.
4. Akiya N., Savage P.E. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 4441.
5. Roberts C.B., Zhang J., Chateaufeuf J.E., Brennecke J.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 6553.
6. Baiker A. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 453.
7. Klein M., Mentha Y.G., Torry L.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 182.
8. Zhou L., Erkey C., Akgerman A. Catalytic oxidation of toluene and tetralin in supercritical carbon dioxide // AIChE J. 1995. V. 41. P. 2122.
9. Meyer J.C., Marrone P.A., Tester J.W. // Ibid. 1995. V. 41. P. 2108.
10. Guo Y., Akgerman A. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 4581.
11. Tomita K., Koda S., Oshima Y. // Ibid. 2002. V. 41. P. 3341.
12. Zhang J., Roek D.P., Chateaufeuf J.E., Brennecke J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 9980.
13. Ellington J.B., Park K.M., Brennecke J.F. // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. P. 956.
14. Roek D.P., Chateaufeuf J.E., Brennecke J.F. // Ibid. 2000. V. 391. P. 3090.
15. Yu J., Eser S. // Ibid. 1997. V. 36. P. 585.
16. Collins N.A., Debenedetti P.G., Sundaresan S. // AIChE J. 1988. V. 34. P. 1211.
17. Kajimoto O. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 355.
18. Akiya N., Savage P.E. // AIChE J. 1998. V. 44. P. 405.
19. Johnson K.P., Haynes C. // Ibid. 1987. V. 33. P. 2017.
20. Chialvo A.A., Cummings P.T., Kalyuzhnyi Yu.V. // Ibid. 1998. V. 44. P. 667.
21. Аникеев В.И., Ермакова А. // Кинетика и катализ. В печати.
22. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. М.: Изд-во Инстр. лит., 1948. 584 с.
23. Sandler S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 1999.
24. Ермакова А., Аникеев В.И. // ТОХТ. 2000. Т. 34. № 1. С. 57.
25. Аникеев В.И., Ермакова А. // Там же. 1998. Т. 32. № 5. С. 508.
26. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость-пар. Л.: Химия, Ленинг. Отд. 1987. 336 с.
27. Sazonov V.P., Marsh K.N., Hefter G.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2000. V. 29. № 5. P. 1167.

УДК 541.51:546.77.31

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАНА С КАТИОНАМИ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ ИОННОГО ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА

© 2004 г. В. Б. Гончаров

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: GVB@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 05.09.2003 г.

Методом ионного циклотронного резонанса исследованы реакции ионов Mo^+ и кислородсодержащих кластеров молибдена Mo_xO_y^+ ($x = 1-3$, $y = 1-9$) с метаном, этиленоксидом, циклопропаном и метанолом. Обнаружено образование ряда металлоорганических ионов, в том числе $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{CH}_4)^+$ ($x = 1-3$, $y = 2, 5, 8$). Оценены верхние и нижние пределы энергии связи в комплексах оксометаллокарбенов $111 > D^0(\text{Mo}_x\text{O}_y^+ - \text{CH}_2) > 82$ ккал/моль ($x = 1-3$, $y = 2, 5, 8$) и в комплексах с метильным радикалом $-D^0(\text{MoO}_y^+ - \text{CH}_3) > 91.6$ ($y = 2, 3$), $D^0(\text{Mo}_2\text{O}_y^+ - \text{CH}_3) > 91.6$ ($y = 4-6$), $D^0(\text{Mo}_3\text{O}_y^+ - \text{CH}_3) > 91.6$; метаном $-D^0(\text{MoO}_y^+ - \text{CH}_4) > 89$ ($y = 2, 3$), $D^0(\text{Mo}_2\text{O}_5^+ - \text{CH}_4) > 89$, $D^0(\text{Mo}_3\text{O}_8^+ - \text{CH}_4) > 89$ и атомом водорода $D^0(\text{MoO}_3^+ - \text{H}) > 104$ ккал/моль.

Немногочисленные известные комплексы метана привлекают особое внимание исследователей в связи с тем, что метан является наиболее распространенным в природе углеводородом, находит широкое практическое применение как энергоноситель и потенциально перспективен как дешевое легкодоступное сырье для химической промышленности.

Каталитическая конверсия метана в метанол недавно была названа в числе десяти наиболее важных задач катализа [1]. В то же время молекула метана обладает наименьшей реакционной способностью из всех углеводородов, и его функционализация сопряжена с особыми трудностями вследствие высокой энергии разрыва С–Н-связи, малой поляризуемости и высокого потенциала ионизации.

Методами масс-спектрометрии высокого давления (т.е. в условиях многочисленных столкновений иона металла с метаном) было обнаружено, что многие ионы как переходных так и непереходных металлов образуют ион-молекулярные комплексы состава $\text{M}(\text{CH}_4)_n^+$ ($\text{M} = \text{Sc}^+ (n = 1-3)$, $\text{Ti}^+ (n = 1-5)$, $\text{V}^+ (n = 1-4)$, $\text{Cr}^+ (n = 1, 2)$, $\text{Fe}^+ (n = 1-3)$, $\text{Co}^+ (n = 1-3)$, $\text{Ni}^+ (n = 1, 2)$, $\text{Cu}^+ (n = 1, 2)$, $\text{Zn}^+ (n = 1)$) [2]. Исключением является ион Mn^+ , который в этих условиях не образует комплексов с метаном. Алкановые комплексы катионов щелочных металлов (Na^+ , K^+), близких по размеру к ионам пе-

реходных металлов, экспериментально не наблюдались, что указывает на важную роль *d*-орбиталей в стабилизации алкановых комплексов переходных металлов.

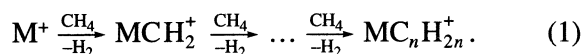
Основными силами, стабилизирующими подобные комплексы являются дисперсионные взаимодействия и взаимодействия ион-индуцированный диполь. Согласно экспериментальным данным [2], энергия связи метана с ионом металла в таких комплексах составляет от 10 до 25 ккал/моль, что явно недостаточно для внедрения иона в прочную С–Н-связь метана, $D^0(\text{CH}_3-\text{H}) = 104$ ккал/моль.

Результаты экспериментальных и теоретических исследований строения комплексов метана с катионами металлов представлены в обзоре [3].

В 1979 г. Аллисоном и Риджем было обнаружено, что катионы переходных металлов (Ti^+ , Fe^+ , Co^+ и Ni^+) в газовой фазе способны взаимодействовать с алканами (бутаном и изобутаном) [4]. Это открытие послужило началом интенсивных исследований газофазных реакций катионов переходных металлов M^+ с алканами и карбеновых комплексов MCH_2^+ с водородом и алканами, продолжающихся и в настоящее время. Целью этих исследований является установление механизма активации С–Н- и С–С-связей катионами металлов. Полученные результаты показали, что ионы металлов значительно активнее взаимодействуют с алканами, чем нейтральные атомы.

Обычной газофазной реакцией “голых”, т.е. не стабилизированных лигандами ионов металлов, является дегидрирование алканов. Ни один из ионов переходных $3d$ -металлов в основном состоянии не способен экзотермически дегидрировать метан, а из ионов $4d$ -металлов в основном состоянии способность к дегидрированию метана проявляет только ион Zr^+ .

Взаимодействие метана с ионами $5d$ -металлов (Ta^+ , W^+ , Os^+ , Ir^+ , Pt^+) приводит к быстрой олигомеризации метана, в то время как ионы La^+ , Hf^+ , Re^+ и Au^+ в аналогичных условиях не дегидрируют метан [5]



Реакционная способность этих ионов зависит как от электронной конфигурации, так и от их спинового состояния.

Следует отметить, что наличие одного или нескольких лигандов связанных с металлическим центром может существенным образом изменить реакционную способность иона, поскольку помимо появления новых каналов реакции также образуются дополнительные координационные места способствующие диссоциативной адсорбции молекул.

В данной работе нами предпринята попытка получения в газовой фазе набора ионов оксидов молибдена $Mo_xO_y^+$ ($x = 1-3$, $y = 0-9$) и исследование их реакций с метаном, этиленоксидом, циклопропаном и метанолом. Изучение взаимодействия ионов оксидов молибдена, содержащих различное число атомов кислорода и молибдена, позволяет исследовать влияние таких факторов, как координационная ненасыщенность, степень окисления на реакционную способность металлического центра. Нами также планировалось изучить влияние лигандов (атомов кислорода) на состав образуемых интермедиатов.

Газофазные исследования реакционной способности небольших кластерных ионов оксидов металлов в настоящее время доступны для масс-спектрометрических методик, таких как: tandemная масс-спектрометрия (или метод ионных пучков), спектрометрии ионного циклотронного резонанса (ИЦР) и ряда других [6, 7]. Реакции в газовой фазе могут рассматриваться как простейшие модели взаимодействия активных центров оксидных катализаторов с молекулами субстратов. Особый интерес представляют реакции ионных кластеров оксида молибдена, поскольку они в значительной степени могут моделировать взаимодействие молекул с фрагментами поверхности оксидных катализаторов. Газофазная химия ионов молибдена практически не исследована. Причиной этого является то обстоятельство, что семь основных изотопов молибдена дают очень сложные масс-спек-

тры, особенно это касается кластерных ионов. Основное внимание в ранних работах [8, 9] было уделено получению и изучению фрагментации ионных кластеров оксидов молибдена в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены на масс-спектрометре ИЦР CMS-47 фирмы Bruker-Spectrospin с криомагнитом вертикального типа Oxford Instruments 4.7 Тл, снабженного кубической ячейкой (33 мм) удержания ионов [10]. Откачка вакуумной системы спектрометра осуществлялась ионным насосом производительностью 160 л/с до базового давления $1-2 \times 10^{-9}$ мбар, температура пластин ячейки удержания ионов комнатная. Для измерения давления использовался ионный манометр типа Байярда–Альперта. Нейтральные кластеры оксидов молибдена генерировались испарением триоксида молибдена из кварцевой ячейки Кнудсена. Ячейка Кнудсена, снабженная бифилярным нагревателем, монтировалась на удерживающей пластине ячейки ИЦР со стороны анода. Данная конструкция обеспечивала нагрев ячейки в диапазоне температур 300–900 К, без существенного газовыделения и дестабилизации магнитного поля. Контроль температуры осуществлялся по калибровочной зависимости (температура–ток нагревателя) хромель-алюмелевой термопарой используя порошок α - Al_2O_3 в качестве стандарта. Соотношение площадей $S/s > 1500$, где S – внутренняя площадь ячейки Кнудсена, s – площадь отверстия. Сухой изотоп триоксида молибдена марки (В/О “Изотоп”) был обогащен на 97% изотопом ^{98}Mo . Применение моно изотопного образца (природное содержание изотопов молибдена ^{92}Mo (61.5%), ^{94}Mo (38.3%), ^{95}Mo (65.9%), ^{96}Mo (39.6%), ^{98}Mo (100.0%), ^{100}Mo (39.9%)) позволило упростить масс-спектры и повысило на порядок чувствительность метода по тяжелым ионам.

Ионы оксидов молибдена получены электронным ударом (70 эВ) паров триоксида молибдена, ионы молибдена – электронным ударом паров гексакарбонила молибдена с естественным содержанием изотопов. Давление реагента (CH_4 , C_2H_4O , $c-C_3H_6$, CH_3OH) в вакуумной системе обычно составляло $\sim 1-2 \times 10^{-7}$ мбар. Спектр ИЦР возбуждался стандартной импульсной последовательностью и повторялся несколько десятков раз для получения приемлемого уровня отношения сигнал/шум. Спектры ИЦР снимались в режиме преобразования Фурье. В зависимости от диапазона исследуемых масс пределы массового окна варьировались от 2 до 10 а.е.м. Точность измерения соотношения ионных продуктов составляла 10%.

Для исследования механизмов ион-молекулярных реакций в газовой фазе использовалась методика двойного резонанса. Данная методика позво-

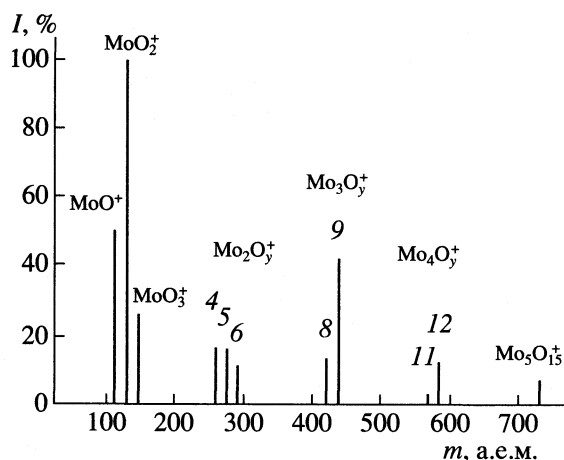


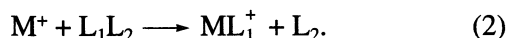
Рис. 1. Масс-спектр положительных ионов оксидов молибдена, полученный при испарении $^{98}\text{MoO}_3$ из эффузионного источника Кнудсена, 600 К; I – относительная интенсивность, m – масса иона.

ляет удалять в начале каждого эксперимента исходные ионы с заданным соотношением заряда к массе. Наблюдаемые при этом изменения в ИЦР спектре дают информацию о протекающих реакциях.

Методика двойного резонанса также использовалась для столкновительно индуцированной диссоциации ионных продуктов (СИД). При этом исходный ион разгоняется до сотен эВ и сталкивается с нейтральным газом (Ar), регистрируемые ионные фрагменты от материнского иона позволяют делать выводы о исходной структуре иона на уровне брутто-состава.

На рис. 1 представлен масс-спектр ионов оксидов молибдена (70 эВ), полученных при испарении триоксида молибдена $^{98}\text{MoO}_3$ при 600 К. Из рис. 1 видно, что образуются ионы кластеров оксидов молибдена, Mo_xO_y^+ , содержащих различное число атомов металла и кислорода. Используя методику двойного резонанса, в начале каждого эксперимента удалялись все посторонние ионы, оставшиеся ионы с выбранным (m/z) реагировали с нейтральными молекулами, далее регистрировались продукты реакции.

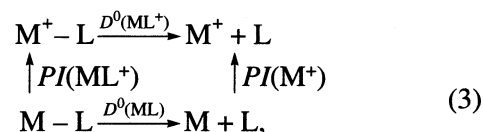
Для экспериментального определения энергии связи металл–лиганд нами использовался кинетический метод деструктивного присоединения лигандов. Рассмотрим реакцию иона металла M^+ с нейтральной молекулой L_1L_2



Поскольку метод ИЦР позволяет наблюдать только экзотермические реакции, то образование ионов ML_1^+ свидетельствует о том, что нижний предел прочности связи иона $D^0(\text{M}^+-\text{L}_1)$ больше прочности связи в нейтральной молекуле

$D^0(\text{L}_1-\text{L}_2)$. Однако отсутствие продуктов реакции (2) не всегда может рассматриваться как доказательство того, что верхний предел связи $D^0(\text{M}^+-\text{L}_1)$ меньше $D^0(\text{L}_1-\text{L}_2)$ вследствие возможного наличия большого энергетического барьера.

Энергия связи атома кислорода в ионах оксидов молибдена были оценены с помощью следующего термодинамического цикла



$$D^0(\text{M}^+-\text{L}) = D^0(\text{M}-\text{L}) + \text{PI}(\text{M}) - \text{PI}(\text{ML}).$$

Рассчитанные значения $D^0(\text{M}^+-\text{L})$ представлены в табл. 1 вместе со значениями энергий связи кислорода в нейтральных молекулах и потенциалами их ионизации. Величины энергий связей и потенциалы ионизации (ПИ) нейтральных молекул взяты из [11]. Данные, представленные в табл. 1 показывают, что ионы оксидов молибдена, сохраняющих стехиометрию MoO_3 , имеют наименее прочную связь с кислородом. Таким образом, следовало ожидать, что реакционная способность ионов с наименьшей энергией связи молибден–кислород, т.е. $(\text{MoO}_3)_x^+$ в реакциях с метаном и циклопропаном будет максимальной.

Строение различных оксидов молибдена исследовано с помощью простой модели парных потенциалов. Геометрия молекул получается в результате минимизации полной энергии молекулы с использованием следующей потенциальной функции:

$$U_i = U_{\text{MO}} + U_{\text{MM}} + U_{\text{OO}}. \quad (4)$$

Энергия же рассчитывалась как сумма кулоновского взаимодействия и отталкивания по Борну–Майеру:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \exp\left[-\frac{r_{ij}}{\rho}\right], \quad (5)$$

где r_{ij} – межъядерное расстояние для каждой пары атомов; q_M и q_O – формальный заряд атома, определенный из стехиометрии; A и ρ – варьируемые параметры, подбиравшиеся таким образом, чтобы сохранялись значения длин связей в мономере и в объемном триоксиде молибдена. В расчетах использовались значения $A = 2256 \text{ e}^2/\text{\AA}$ и $\rho = 0.181 \text{ \AA}$. При расчетах предполагалось, что связь Mo–Mo отсутствует. Подобная модель использована для оценки геометрии ионов оксидов кобальта и титана [12–14]. Результаты расчетов показали, что кислородно-дефицитные и стехиометрические оксиды могут иметь различную структуру, определяющую различия в реакционной способности.

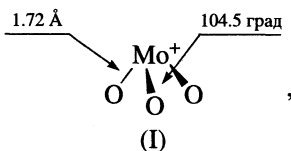
Таблица 1. Величины энергий связи в нейтральных и заряженных оксидах молибдена (Mo_xO_y), потенциалы ионизации, а также низкоэнергетические структуры оксидов молибдена и энергия (E), рассчитанная на один атом (отн. ед.)

| x | y | ПИ | [11] | | Расчет | | Эксперимент M^+-O | Структура | -E |
|---|----|-----|-----------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------|--|-----------|------|
| | | | M^+-O | M^+-MoO_3 | M^+-O | M^+-MoO_3 | | | |
| 1 | 1 | 173 | 120 | - | 98.5 | - | <151 [25] 118 ± 2 [15] | | 80.1 |
| 1 | 2 | 217 | 158 | - | 121 | - | >118 [25] <127 [28] 131 ± 5 [15] | | 92.5 |
| 1 | 3 | 277 | 143 | - | 83 | - | >85 <118 [25] <127 [28] 62 ± 7 [15] | | 89.7 |
| 2 | 4 | - | - | - | - | - | - | | 85.8 |
| 2 | 5 | 238 | - | - | - | - | - | | 90.8 |
| 2 | 6 | 280 | 104 | 114 | 56 | 112 | <127 [28] | | 89.0 |
| 3 | 8 | 282 | - | - | - | - | - | | 88.7 |
| 3 | 9 | 277 | 53 | 86 | 58 | 86 | <127 [28] | | 94.5 |
| 4 | 12 | 277 | - | 73 | - | 73 | - | | 85.6 |
| 5 | 15 | 277 | - | 76 | - | 78 | - | | 83.6 |

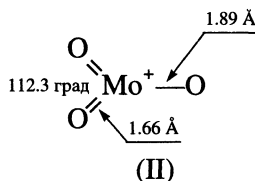
Для каждого оксида молибдена найдены несколько низко энергетических изомеров. Оптимальные структуры для всех оксидов молибдена представлены в табл. 1 вместе с рассчитанной полной энергией молекул и энергией, рассчитан-

ной на один атом кластера. Среди представленных структур, ионы MoO_2^+ и MoO_3^+ содержат структурно и энергетически равноценные атомы кислорода.

Точный квантовохимический расчет структуры и энергии связей иона MoO_3^+ , проведенный группой Шварца [15] показал, что ион MoO_3^+ (2A_2) обладает симметрией C_{3v} , все атомы кислорода равноценны



т.е. отклонения от соответствующих данных для нейтральной молекулы MoO_3 невелики, ($r_{\text{Mo-O}} = 1.70 \text{ \AA}$, C_{3v}). Структура MoO_3^+ (2B_2)



по энергии незначительно выше (на 4 ккал/моль) чем структура (I), но при этом происходит понижение симметрии до C_{2v} , атомы кислорода становятся структурно и энергетически неэквивалентны, что наиболее отчетливо проявляется в структурах димеров и тримеров.

В структурах димеров и тримеров (см. табл. 1) содержатся мостиковые и терминальные атомы кислорода. Более прочно связанными являются (мостиковые) атомы кислорода угловых групп Mo-O-Mo , именно на них сосредоточена наибольшая электронная плотность вследствие менее сильного обратного $d_{\pi}-p_{\pi}$ -взаимодействия, считается, что эти же атомы являются центрами локализации внешних протонов в гетерополиоксидах [16].

Среди представленных кластеров ион Mo_3O_9^+ имеет циклическую структуру, которая является термодинамически наиболее выгодной, циклический фрагмент Mo_3O_9 сохраняется и в структуре ионов $\text{Mo}_4\text{O}_{12}^+$ и $\text{Mo}_5\text{O}_{15}^+$ [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За последние два десятилетия накоплен большой материал по активации С-Н- и С-С-связей углеводородов ионами переходных металлов [18]. Предполагается, что взаимодействие (“голых”, т.е. не связанных с лигандами) ионов металлов с молекулами углеводородов протекает через следующие основные (1)–(4) стадии (см. рис. 2).

1. Образование аморфного столкновительного комплекса за счет взаимодействия иона металла и наведенного им диполя нейтральной молекулы. Для однозарядного иона и углеводорода (C_3-C_4) энер-

гия данного взаимодействия порядка 10–15 ккал/моль (даже при начальной исходной энергии системы ион-диполь порядка kT). Обычно, данной энергии хватает для преодоления внутренних барьеров и внедрения иона металла в С-Н- или С-С-связь углеводорода.

2. Окислительное присоединение иона металла по С-Н- (или С-С)-связи углеводорода этом происходит разрыв С-Н (или С-С)-связи и образование двух новых связей: M^+-C- и M^+-H , (где M^+ -ион металла). Поскольку метод ИЦР позволяет наблюдать протекание в газовой фазе только экзо-термических реакций, необходимо, чтобы энергия конечных продуктов, а также всех промежуточных соединений, была ниже энергии исходных реагентов. То есть сумма энергий образуемых M^+-C- и M^+-H -связей должна быть выше энергии исходной С-Н (или С-С)-связи углеводорода.

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

4. Отрыв молекулы водорода (или алкана) и образование конечного металл-алкенового комплекса. Затем ион металла может атаковать следующую С-Н- или С-С-связь с образованием продуктов вторичных реакций. Сравнение данных по энергиям связи ионов металлов с различными лигандами показало, что ион Cr^+ образует слабые бинарные связи металл-углерод и металл-водород, что делает стадию внедрения в С-Н-связь (стадия 2) сильно эндотермичной. В реакции ионов Mo^+ стадия присоединения по С-Н-связи, по-видимому, почти термонеutralна (рис. 1), тогда как ионы W^+ быстро взаимодействуют с бутаном с образованием продуктов дегидрирования [19].

Реакционная способность ионов оксидов металлов в значительной степени зависит от величины энергии связи $D^0(M^+-O)$. Так, реакционная способность FeO^+ [20], CrO^+ [21] и OsO^+ [22] имеющих небольшую (70–85 ккал/моль) энергию связи с кислородом, увеличивается по сравнению с ионами “голых” металлов за счет появления новых путей реакций с участием кислородного лиганда (образование ОН-групп, воды, окисление углеводородов). Однако реакционная способность VO^+ , имеющего очень прочную связь (134 ккал/моль) с кислородным лигандом, ниже, чем у иона V^+ [23]. В данном случае кислородный лиганд не может участвовать в окислительных реакциях, он только занимает одно координационное место на ионе металла.

Реакции иона Mo^+

Уникальные каталитические свойства оксида молибдена стимулировали проведение ряда работ по исследованию реакционной способности ионов VI группы в газовой фазе.

Прямые доказательства способности ионов Mo^+ и W^+ внедряться в C–H-связи углеводородов с последующим дегидрированием получены методами тандемной масс-спектрометрии и масс-спектроскопии ионного-циклотронного резонанса [19, 24].

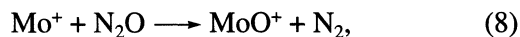
Шиллинг и Бошам [24] показали, что ионы молибдена Mo^+ взаимодействуют с углеводородами начиная с пропана с образованием продуктов дегидрирования. Проведенное нами исследование взаимодействия ионов Mo^+ с рядом малых алканов и алкенов (C_1 – C_3) показало, что при взаимодействии с метаном имеет место образование небольших количеств (1–3% от исходной интенсивности ионов Mo^+) металлокарбена $MoCH_2^+$. Образование данного иона, вероятно происходит вследствие неадиабатичности ионизации электронным ударом и генерации иона молибдена в электронно возбужденном состоянии. С максимальным выходом (10–15% от исходной концентрации катиона металла) ионы $MoCH_2^+$ образуются при взаимодействии с циклопропаном



Таким образом, поскольку реакция образования карбена ($:CH_2$) из метана требует энергетических затрат 111 ккал/моль, эта же величина может служить верхним пределом для прочности связи

иона молибдена Mo^+ с карбеном $D^0(Mo_xO_y^+ - CH_2) < 111$ ккал/моль.

Ранее нами [25] был исследован процесс окисления ионов Mo^+ и W^+ различными кислородсодержащими окислителями (NO , O_2 , N_2O , C_2H_4O). Было показано, что (при использовании N_2O , $D^0(N_2-O) = 44$ ккал/моль) имеет место последовательное окисление катионов металлов до ионов моно-, ди- и триоксидов

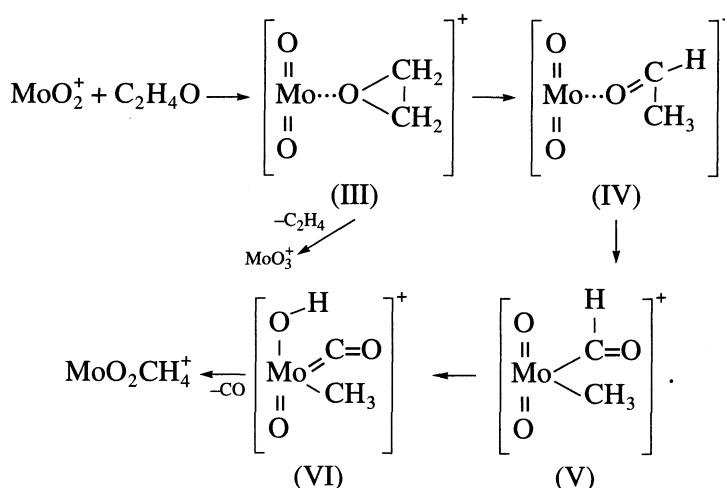


Это позволило оценить энергии связи кислорода в ионах оксидов молибдена $D^0(MoO_n^+ - O)$ ($n = 0-2$), они составляют $D^0(Mo^+ - O) > 151$, $151 > D^0(MoO^+ - O) > 118$, $118 > D^0(MoO_2^+ - O) > 85$ (ккал/моль). Ион Mo^+ реагирует с этиленоксидом ($D^0(C_2H_4 - O) = 85$ ккал/моль) последовательно образуя катионы моно-, ди- и триоксида молибдена, а также ион $MoO_2CH_4^+$ (см. рис. 3)



Ион $MoO_2CH_4^+$ образуется в результате сложной внутримолекулярной перегруппировки

Схема 1



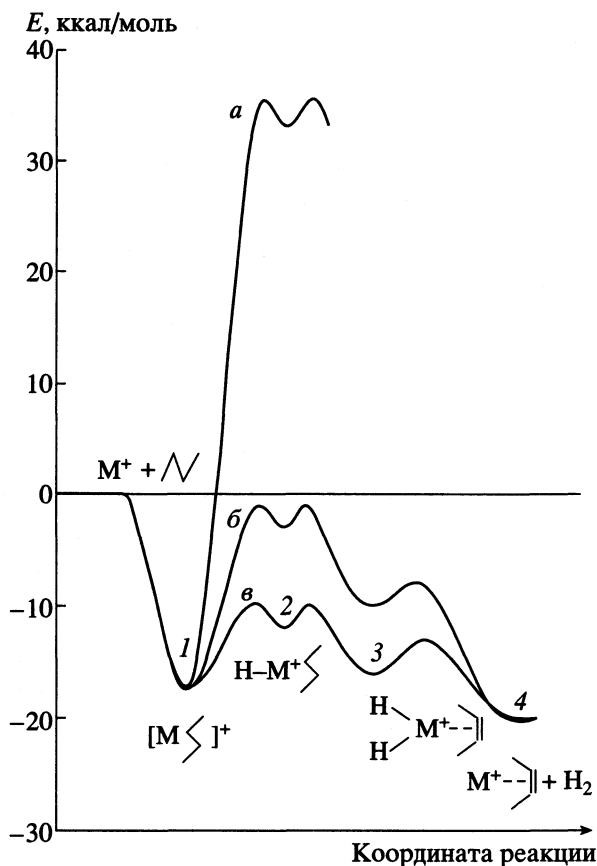
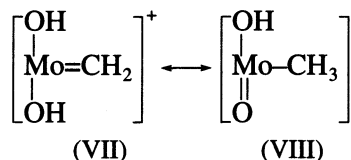


Рис. 2. Предполагаемые пути реакции дегидрирования молекулы *n*-бутана ионами Cr^+ (а), Mo^+ (б) и W^+ (в); E – энергия. Пояснения см. текст.

Координированная на ион молибдена молекула этиленоксида (III), изомеризуется в ацетальдегид (IV) и подвергается атаке ионом металла по C–C-связи, дальнейшее декарбонилирование интермедиата (V) приводит к образованию иона $\text{MoO}_2\text{CH}_4^+$. Данный ион был выделен двойным резонансом и подвергнут взаимодействию с D_2 ($P_{\text{D}_2} = 1-2 \times 10^{-5}$ мбар). Эксперимент показал, что имеет место быстрый последовательный (H/D) об-

мен, и по крайней мере два атома водорода легко обмениваются на дейтерий, что позволяет предполагать, что структуру иона $\text{MoO}_2\text{CH}_4^+$ можно удовлетворительно описать интермедиатами (VII), (VIII)

Схема 2



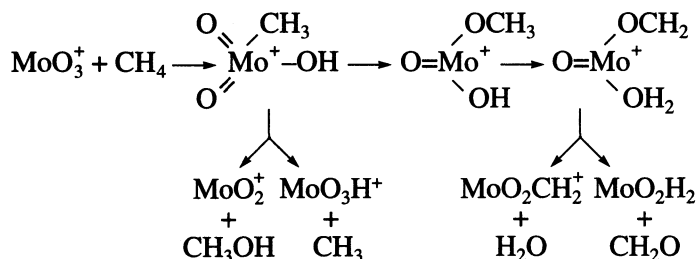
Вероятно, возможен и дальнейший (H/D) обмен, поскольку структура (VII) позволяет перераспределять изотопную метку на органический фрагмент, но этот процесс более медленный и он не фиксируется в течении ИЦР-эксперимента вследствие высокого давления D_2 и диффузионных потерь ионов на стенках ячейки.

Следует отметить, что в ходе реакции окисления (8), (9) может выделяться большое количество энергии, что приводит к возбуждению продуктов реакции. Оксиды металлов, находясь в возбужденном состоянии, могут проявлять аномально высокую реакционную способность.

Так, в [24] обнаружено, что ион монооксида ванадия, полученный окислением иона ванадия N_2O , реагирует с метаном и водородом с отрывом атома водорода, тогда как ион VO^+ (полученный окислением O_2) не взаимодействует с этими реагентами. Это явление можно объяснить колебательным возбуждением иона VO^+ в высоко экзотермичной реакции окисления ионов ванадия.

Группой Шварца были синтезированы в газовой фазе ионы MoO^+ , MoO_2^+ и MoO_3^+ (8)–(10) и исследовано их реакционная способность с метаном [15]. Обнаружено, что ионы MoO^+ и MoO_2^+ не реагируют с метаном. Ион MoO_3^+ образовывал четыре продукта, а именно: MoO_2^+ , MoO_3H^+ , $\text{MoO}_2\text{CH}_2^+$ и MoO_2H_2^+ . Предполагаемый механизм реакции показан ниже

Схема 3

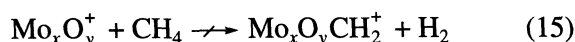


Основными каналами реакции являются потеря CH_3^0 -радикала (75%) и формальдегида (20%), т.е. фактически имеет место перенос атома водорода на молекулу MoO_3^+ .

Сродство к протону нейтральной молекулы MoO_3 было измерено нами ранее [26], оно составляет >207 ккал/моль. Нижний предел энергии связи атома водорода в комплексе MoO_3H^+ составляет $D^0(\text{MoO}_3^+-\text{H}) > 104$ ккал/моль.

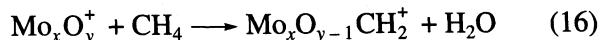
Реакции ионов оксидов молибдена

Наличие кислородного лиганда(ов) на ионах молибдена не приводит к появлению продуктов прямого дегидрирования метана, т.е. реакция



не имеет место, поскольку реакция образования карбена ($:\text{CH}_2$) из метана требует энергетических затрат 111 ккал/моль, эта величина может служить верхним пределом для прочности связи ионов молибдена Mo_xO_y^+ с карбеном ($x = 1-3, y = 1-9$), $D^0(\text{Mo}_x\text{O}_y^+-\text{CH}_2) < 111$ ккал/моль.

Продукты окислительного дегидрирования метана,



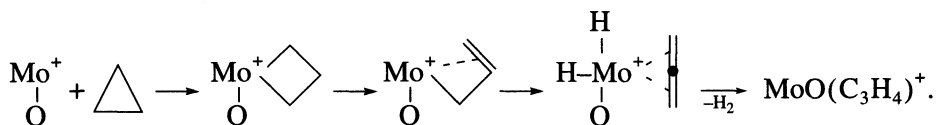
наблюдалась только для ионов со стехиометрией MoO_3 ($\text{Mo}_2\text{O}_6, \text{Mo}_3\text{O}_9$). Учитывая энергию отрыва двух атомов водорода от молекулы метана [11], энергию образования OH-радикала и молекулы воды [11] и экзотермичность (16), приходим к нижнему пределу энергии связи $D^0(\text{Mo}_x\text{O}_{y-1}^+-\text{CH}_2) > 82$ ккал/моль ($x = 1-3, y = 2, 5, 8$)

В табл. 2 представлено распределение продуктов реакций ионов оксидов молибдена с циклопропаном. Данные таблицы 2 свидетельствуют, что добавление одного кислородного лиганда не изменяет реакционную способность иона молибдена. Реакция дегидрирования, которая имела место в случае иона Mo^+ , также наблюдается для иона MoO^+



В данном случае кислородный лиганд не вовлекается в реакцию. К подобному выводу пришли авторы [27] при исследовании взаимодействия MoO^+ с различными углеводородами. Исходя из этого, достаточно прочная связь Mo^+-O ($D^0 > 118$ ккал/моль) не должна расщепляться в ходе реакции. Предполагаемый механизм взаимодействия MoO^+ с циклопропаном включает первоначальное внедрение Mo^+ в C-C-связь, образование металлоцикла, два переноса β -атома водорода на ион металла

Схема 4



Дальнейшее отщепление H_2 приводит к образованию комплекса MoO^+ -аллен. Данный механизм идентичен механизму, предложенному для иона Mo^+ [24, 27]. Внедрение Mo^+ в C-H-связь циклопропана может привести к тем же продуктам реакции, что и внедрение в C-C-связь. Однако внед-

рение в C-C-связь термодинамически предпочтительно.

Реакционная способность MoO_2^+ в реакциях с циклопропаном сильно отличается от реакционной способности Mo^+ и MoO^+ . Данные табл. 2 по-

Таблица 2. Распределение продуктов реакции Mo_xO_y^+ с циклопропаном

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

казывают, что MoO_2^+ легко теряет один кислородный лиганд, образуя $\text{MoOC}_3\text{H}_4^+$ и воду

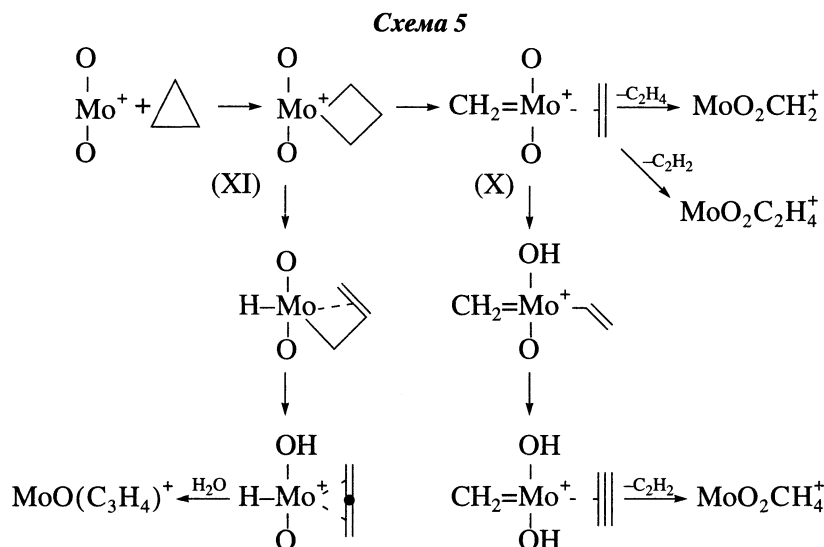


Однако реакция окислительного дегидрирования циклопропана не является основным путем реакции MoO_2^+ . Предпочтительней оказывается внедрение в С–С-связь циклопропана, приводящее к разрушению углеродного скелета и образова-

нию металл-карбеновых частиц и комплекса с метаном



Предполагаемый механизм образования металл-карбеновых частиц представлен ниже



Первоначально Mo^+ внедряется в С–С-связь циклопропана, образуя интермедиат (XI). Атака Mo^+ по одной из связей в металлоцикле приводит

к образованию интермедиата (X), в котором может отщепиться как этилен (14), так и CH_2 (15). Однако превращение интермедиата (XI) в интермедиат (X) – реакция [2 + 2]-присоединения, запрещенная по правилу симметрии Вудворда–Хоффмана. Теоретические рассмотрения подобных систем показали, что такое превращение становится возможным, когда связь имеет преимущественно *d*-характер [29]. Таким образом, различие в реакционной способности MoO^+ и MoO_2^+ можно объяснить тем, что MoO^+ имеет большие *s*-характер, чем MoO_2^+ . Образование продукта реакции $\text{MoO}_2\text{CH}_4^+$ происходит при дальнейшем дегидрировании интермедиата (XI). Нейтральным продуктом данной реакции, вероятней всего, является ацетилен.

На схеме 5 также показан механизм окислительного дегидрирования циклопропана. Он, в целом, идентичен механизму реакции Mo^+ и MoO^+ с *c*- C_3H_6 . По мере уменьшения числа свободных координационных мест на ионе молибдена предпочтительнее становится присоединение атома водорода не к иону металла, а к кислородному лиганду. Затем расщепление достаточно прочной OMo^+-O -связи компенсируется энерги-

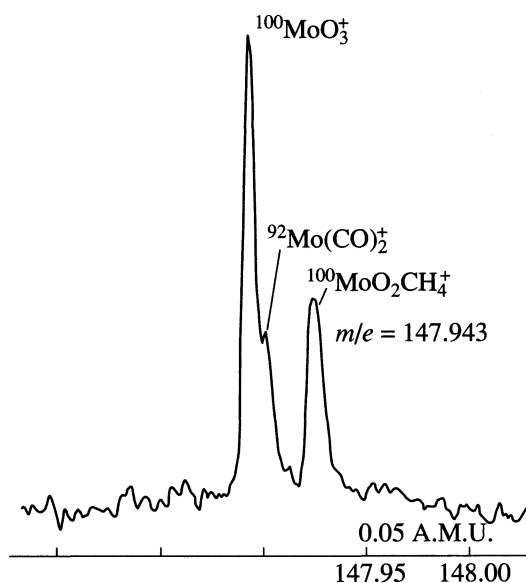


Рис. 3. Масс-спектр высокого разрешения продуктов взаимодействия ионов Mo^+ с этиленоксидом.

ей, высвобождающейся при образовании молекулы воды.

Mo^+ имеет пять *d*-электронов, что позволяет образовывать пять ковалентных связей в реакциях. В растворе предполагается наличие двойных связей между молибденом и кислородом. Однако для объяснения образования продуктов реакций в газовой фазе необходимо на некоторых стадиях предположить образования одинарных связей Mo^+-O .

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

Поскольку в MoO_3^+ все координационные места у Mo^+ заняты, реакции должны протекать с внедрением Mo^+-O -фрагмента в C-C-связь циклопропана. Также возможна первоначальная потеря одного кислородного лиганда, что достаточно вероятно, поскольку третий кислородный лиганд связан менее прочно, чем предыдущие (см. данные табл. 1). Отсутствие свободных координационных мест препятствует образованию карбеновых частиц.

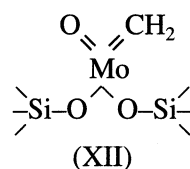
Для ионов оксидов молибдена, содержащих два и три атома металла, сохраняются те же пути реакции, что и для мономеров, а именно: дегидрирование циклопропана и образование карбеновых частиц (табл. 2). Увеличение размера частиц не влияет на реакционную способность ионов оксидов молибдена с циклопропаном. Для $Mo_2O_4^+$ основной является реакция образования $Mo_2O_4CH_2^+$, проходящая с отщеплением молекулы этилена. Образование других карбеновых частиц не обнаружено.

Ионы $Mo_2O_5^+$ и $Mo_3O_8^+$, эквивалентные по структуре MoO_2^+ , вступают в те же взаимодействия, что и MoO_2^+ . Наблюдаются некоторые различия в распределении продуктов реакций. В случае $Mo_3O_8^+$ не происходит образование продукта $Mo_3O_8(C_2H_4)^+$. В общем, можно предположить, что реакция протекает по тому же механизму, что и для MoO_2^+ . Ранее было показано, что димеры и тримеры стабильны в реакционных условиях, то есть при взаимодействии с циклопропаном фрагментации этих ионов не происходит.

Координационно насыщенные ионы оксидов молибдена $Mo_2O_6^+$ и $Mo_3O_9^+$ вступают только в реакцию дегидрирования циклопропана, как и их аналог MoO_3^+ . Отрыв кислородного лиганда для этих оксидов может происходить более легко, поскольку с увеличением размера иона связь Mo^+-O ослабляется.

Таким образом, полученные результаты показывают, что дегидрирование циклопропана может протекать на одном атоме молибдена, окруженном кислородными лигандами. В реакции образования карбеновых частиц активны только координационно ненасыщенные атомы молибдена. Присутствие рядом другого атома Mo может привести к уменьшению энергии связи Mo^+-O , с одной стороны, и к стерическим затруднениям, с другой стороны.

Энергия связи $Mo=CH_2$ в комплексе



по данным работ [30, 31] равна 104 ккал/моль, т.е. находится в хорошем согласии с экспериментальными данными полученными методом ИЦР.

В реакции образования комплексов оксида молибдена с метаном также активны только координационно ненасыщенные атомы молибдена, что косвенно свидетельствует о наличии металл-карбеновой (или металл-карбеновой) связи, интермедиаты (VIII, XI).

Реакции с метанолом

При взаимодействии ионов оксидов молибдена с метанолом в газовой фазе протекает четыре основных реакции. Во-первых, в спектрах присутствуют продукты окисления метанола до формальдегида: реакции элиминирования формальдегида и воды



Во-вторых, происходит образование ионов $Mo_xO_yCH_3^+$ и $Mo_xO_yCH_4^+$



Кроме того, ионы $Mo_3O_9^+$ способны реагировать с несколькими молекулами метанола с образованием более длинной углеродной цепи. Рас-

Таблица 3. Распределение продуктов реакции ионов Mo_xO_y^+ с метанолом

| Продукты реакции | MoO^+ | MoO_2^+ | MoO_3^+ | Mo_2O_4^+ | Mo_2O_5^+ | Mo_2O_6^+ | Mo_3O_8^+ | Mo_3O_9^+ |
|---|----------------|------------------|------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{H}_2^+ + \text{CH}_2\text{O}$ | 100 | 16 | 14 | 28 | 25 | 6 | 15 | 21 |
| $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{CH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ | – | 15 | – | 38 | 17 | 33 | 18 | – |
| $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{CH}_3^+ + \text{OH}$ | – | 32 | 54 | 34 | 17 | 61 | 19 | 50 |
| $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{CH}_4^+ + \text{O}$ | – | 37 | 32 | – | 41 | – | 48 | – |
| Продукты поликонденсации | – | – | – | – | – | – | – | 29 |

пределение продуктов реакций представлено в табл. 3.

Ранее в [32] было обнаружено, что ион Mo^+ реагирует с метанолом, количественно дегидрируя его до формальдегида. Продуктов реакций, протекающих с первоначальной активацией С–О связи обнаружено не было.

Реакции MoO^+

Добавление одного кислородного лиганда несколько изменяет реакционную способность иона металла в реакциях с метанолом. MoO^+ также дегидрирует метанол, но предпочтительнее происходит элиминирование формальдегида, а не молекулы водорода, как в случае Mo^+



Интересно, что (26) аналогична окислительному дегидрированию метанола до формальдегида, протекающую на гетерогенных катализаторах, содержащих оксид молибдена [33]. Предполагается, что реальный каталитический процесс протекает в две стадии. Первая стадия – окисление метанола, сопровождающаяся восстановлением поверхности. Реакция (26) является газофазной моделью этой стадии. Вторая стадия – окисление поверхности кислородом воздуха, что аналогично окислению MoOH_2^+ кислородом. Возможность протекания каталитических реакций окисления в газовой фазе в присутствии ионов оксидов переходных металлов была показана нами ранее в [25].

Поскольку связь $\text{Mo}^+–\text{O}$ достаточно прочная (>118 ккал/моль), то мы предполагаем, что кислородный лиганд не участвует в реакции как и в случае реакций с циклопропаном. Однако точный ответ, вероятно, можно получить используя изотопнозамещенный метанол $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$.

Реакции MoO_2^+

Реакционная способность MoO_2^+ значительно выше реакционной способности MoO^+ . MoO_2^+ также вступает в реакции дегидрирования метанола, протекающие как с элиминированием формальдегида, так и воды. Для продукта $\text{MoO}_2\text{CH}_2^+$ существуют две различных структуры: координированный формальдегид $\text{OMo}^+–\text{CH}_2\text{O}$ и карбеновая частица $\text{O}_2\text{Mo}^+=\text{CH}_2$. Столкновительная активация данного продукта реакции приводит к образованию Mo^+ (35%), MoO^+ (50%) и MoCH_2O^+ (15%). Эти данные однозначно свидетельствуют наличии в структуре двух лигандов: кислорода и формальдегида. Таким образом, дегидрирование метанола происходит посредством активации С–Н или О–Н-связи метанола.

Данные табл. 3 показывают, что, в отличие от Mo^+ и MoO^+ , ионы MoO_2^+ способны внедряться и в С–О связь метанола. Основными продуктами такого внедрения являются ионы $\text{MoO}_2\text{CH}_3^+$ и $\text{MoO}_2\text{CH}_4^+$. Образование этих продуктов из MoO_2^+ было проверено с использованием методики двойного резонанса.

Другие оксиды

Основной реакцией MoO_3^+ является образование ионов $\text{MoO}_3\text{CH}_3^+$, поскольку в ионе MoO_3^+ один кислородный лиганд имеет одну свободную валентность, что делает его более реакционноспособным. Взаимодействие с CH_3 -группой приводит к заполнению этой валентности, реакция должна быть сильно экзотермичной. Реакция может протекать через внедрение $\text{Mo}^+–\text{O}$ -фрагмента с С–Н или С–О-связью метанола.

Для ионов с общей стехиометрией MoO_3 сохраняется тенденция к образованию $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{CH}_3^+$ продукта. Ионы MoO_3^+ и Mo_2O_6^+ , близкие по строе-

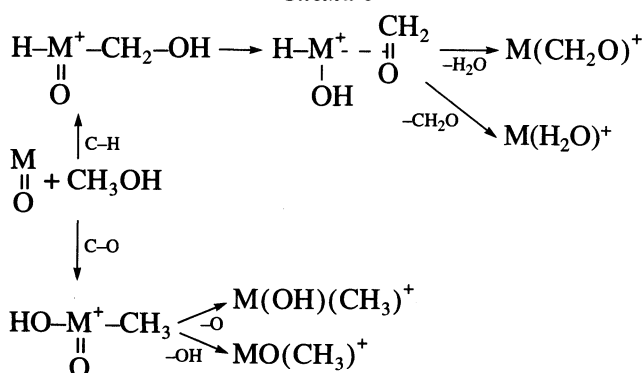
нию, имеют практически одинаковые продукты реакции, однако реакционная способность ионов Mo_3O_9^+ , имеющих циклическую структуру, резко отличается от ионов других оксидов.

Реакция, идущая с потерей молекулы воды, является основной реакцией ионов Mo_2O_4^+ . Это говорит о том, что чем больше ион оксида, тем более предпочтительным становится перенос атома Н на кислородный лиганд, приводящий к образованию H_2O .

Координационно ненасыщенные ионы с общей стехиометрией $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-1}^+$, а именно MoO_2^+ , Mo_2O_5^+ и Mo_3O_8^+ , имеют похожую линейную структуру и практически одинаковую реакционную способность. Наблюдаются некоторые незначительные различия. Так, внедрение в С–О-связи метанола является преимущественным процессом для ионов Mo_2O_5^+ и Mo_3O_8^+ . Однако доля продукта $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{CH}_4^+$ увеличивается с увеличением числа атомов молибдена в ионе. Вероятно, потеря кислородного лиганда протекает более легко из-за уменьшения энергии связи Mo^+-O с увеличением размера иона оксида.

В целом, ионы оксидов молибдена предпочитают внедряться в С–О-связь метанола, а не в С–Н-связь, как и ион молибдена Mo^+ . Причем чем больше атомов кислорода присоединено к иону молибдена, тем больше образуется продуктов реакций, идущих через первоначальное внедрение в С–О-связь. Внедрение иона металла или его оксида в О–Н-связь метанола может приводить к тем же продуктам реакции, что и внедрение в С–Н-связь. Однако, с нашей точки зрения, внедрение в О–Н-связь может быть энергетически невыгодно, поскольку эта связь является наиболее прочной в молекуле метанола (данные по энергиям С–Н-, С–О-, и О–Н-связей в молекуле метанола представлены в табл. 4). Поэтому в дальнейшем протекание реакций будет рассматриваться через первоначальное внедрение в С–Н- и С–О-связи спиртов. Возможный механизм реакции представлен ниже

Схема 6

Таблица 4. Энергии С–Н-, С–О-, О–Н-связей в молекуле метанола (E , ккал/моль)

| Связь | E |
|----------------------|-------|
| СН ₃ –ОН | 91.6 |
| СН ₃ О–Н | 102.4 |
| Н–СН ₂ ОН | 91.7 |

Внедрение в С–О-связь сопровождается образованием интермедиата $\text{Mo}_x\text{O}_y(\text{CH}_3)(\text{OH})^+$. Отщепление одного из лигандов, ОН или О ведет к образованию конечного продукта реакции.

Для проверки предложенного механизма нами исследованы реакции ионов оксидов молибдена с изотопозамещенным метанолом CD_3OH . Распределение продуктов реакции представлено в табл. 3. Обнаружены те же продукты, что и в реакции с CH_3OH . Образование такого продукта как $\text{Mo}_x\text{O}_y\text{CD}_3\text{H}^+$ полностью подтверждает предложенный механизм.

Из данных табл. 4, получены величины нижнего предела энергии связи $D^0(\text{MoO}_y^+-\text{CH}_4) > 89$ ($y = 2, 3$), $D^0(\text{Mo}_2\text{O}_5^+-\text{CH}_4) > 89$, $D^0(\text{Mo}_3\text{O}_8^+-\text{CH}_4) > 89$ ккал/моль. Таким образом, используя три различных предшественника (окись этилена, циклопропан и метанол), были синтезированы комплексы метана с катионами оксидов молибдена. Прочность данных комплексов в газовой фазе достаточно высока и сравнима с энергией разрыва первой С–Н связи метана, образование двух новых связей $\text{OH} - D^0(\text{O}-\text{H}) = 101$ [11] и $\text{OCH}_3 - D^0(\text{CH}_3-\text{O}) = 91.6$ ккал/моль [11]. Дополнительным фактором термодинамической стабилизации комплексов метана может являться перенос заряда с иона металла на органический фрагмент. Разность потенциалов ионизации составляет не менее 47 ккал/моль (табл. 1 и [11]).

Прямая активация С–Н-связи метана для образования подобных комплексов требует не менее 15–16 ккал/моль. Подобные комплексы достаточно часто предполагались ранее в качестве промежуточных частиц для объяснения реакции метатезиса олефинов, фотоактивированной адсорбции алканов и окисления метана на нанесенных $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ системах [30, 31]. Относительно низкая достоверность обнаружение их в реальных каталитических системах обусловлена низкими коэффициентами экстинкции адсорбированного метана и низкими степенями покрытий.

Реакции поликонденсации метанола будут более подробно рассмотрены в других работах.

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

Автор выражает благодарность А.В. Кихтенко, Е.Ф. Фиалко за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haggin J.* // Chem. Eng. News. 1993. V. 71. № 22. P. 23.
2. *Tonkin R., Ronan M., Weisshaar J.C.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 92.
3. *Махаев В.Д.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 287.
4. *Allison J., Freas R.B., Ridge D.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 1332.
5. *Irikura K.K., Beauchamp J.L.* // Ibid. 1991. V. 113. P. 2769.
6. *Parent D.C., Anderson S.L.* // Chem. Rev. 1992. V. 92. № 3. P. 1541.
7. *Smith D., Adams N.G.* Gas-Phase Ion Chemistry / Ed. by M. Bowers. N.Y.: Academic Press, 1979. V. 1.
8. *Cassady C.L., Weil D.A., McElvany S.W.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 691.
9. *Maleknia S., Brodbelt J., Pope K.* // J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 1991. V. 2. P. 212.
10. *Леман Т., Берси М.* Спектроскопия ионного циклотронного резонанса. М.: Мир, 1980. 215 с.
11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
12. *Freas R.B., Dunlap B.I., Waite B.A., Campana J.E.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 3. P. 1276.
13. *Freas R.B., Campana J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 11. P. 4659.
14. *Yu W., Freas R.B.* // Ibid. 1990. V. 112. № 21. P. 7126.
15. *Kretzchmann I., Fiedler A., Harvey J., et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 6252.
16. *Казанский Л.П.* // Докл. АН СССР, 1973. Т. 209. С. 141.
17. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 839.
18. *Eller K., Schwarz H.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 1121.
19. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Momot K.I., Zamaraev K.I.* // Organometallics. 1994. V. 13. P. 2536.
20. *Jackson T.C., Jacobson D.B., Freiser B.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1252.
21. *Kang H., Beauchamp J.L.* // Ibid. 1986. V. 108. № 19. P. 5663.
22. *Irikura K.K., Beauchamp J.L.* // Ibid. 1989. V. 111. № 1. P. 75.
23. *Jackson T.C., Carlin T.J., Freiser B.S.* // Ibid. 1986. V. 108. P. 1120.
24. *Shilling J.B., Beauchamp J.L.* // Organometallics. 1988. V. 7. P. 194.
25. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zamaraev K.I.* // Catal. Lett. 1993. V. 21. № 2. P. 353.
26. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 896.
27. *Cassady C.J., McElvany S.W.* // Organometallics, 1992. V. 11. P. 2367.
28. *Фиалко Е.Ф.* Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова, 1998. 148 с.
29. *Steigerwald M.L., Goddard III W.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 2. P. 308.
30. *Vikulov K.A., Elev I.V., Shelimov B.N., Kazansky V.B.* // J. Mol. Catalysis. 1989. V. 55. № 1/3. P. 126.
31. *Субботина И.Р., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 5. С. 742.
32. *Huang S., Holman R.W., Gross M.L.* // Organometallics. 1986. V. 5. P. 1857.
33. *Chung J.S., Miranda M., Bennet C.O.* // J. Catal. 1988. V. 114. P. 398.

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Co/ γ -Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

© 2004 г. Е. В. Лифанов, Ен Хва Ким, А. В. Торопова,
Ф. А. Мильман, О. А. Колотыгин, Ф. К. Шмидт

Иркутский государственный университет
E-mail: jonic@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 10.06.2003 г.

Исследованы катализаторы синтеза Фишера–Тропша Co/ γ -Al₂O₃, модифицированные металлами первого переходного ряда. Изучено влияние модифицирования на кислотность носителя, восстанавливаемость нанесенных Co катализаторов, количество адсорбированного водорода и каталитические свойства модифицированных катализаторов Co/ γ -Al₂O₃ в синтезе Фишера–Тропша.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию синтеза Фишера–Тропша (СФТ) на катализаторах, содержащих в своем составе в качестве активного компонента кобальт [1]. Основными достоинствами Co-содержащих каталитических систем являются мягкие условия проведения СФТ: низкие давления и температура [2]. Однако Co-содержащие каталитические системы обладают существенным недостатком, заключающимся в узком температурном интервале протекания СФТ. Это выражается увеличением доли побочных продуктов с повышением температуры СФТ, в частности метана и CO₂, а также уменьшением селективности получения бензиново-дизельной фракции [3]. СФТ относится к “медленным” процессам, так как объемная скорость работы таких каталитических систем с неподвижным слоем катализатора колеблется в от 100 до 600 ч⁻¹ [4]. Для увеличения скорости СФТ и расширения температурного интервала протекания синтеза, большой практический интерес представляет создание многокомпонентных каталитических систем, содержащих в своем составе модификаторы, подавляющие побочные процессы, увеличивающие конверсию СО в целевые продукты и стабилизирующие активность катализатора [5].

В качестве модификаторов для катализаторов СФТ применяют металлы платиновой группы [6], щелочные [7] и редкоземельные элементы [8], медь [9] и др. В [10] показано, что добавки оксидов металлов в Co/SiO₂-катализаторы по разному ведут себя в СФТ. Введение металлов первого переходного ряда (Zn, Cu, Ni) приводит к уменьшению не только активности, но и селективности образования C₄₊-углеводородов, другие (V, Fe, Mn) практически не изменяют каталитические свойства Co/SiO₂-систем, а третьи (Ti, Cr) приводят к увеличению либо активности, либо селек-

тивности СФТ, или одновременно активности и селективности. При этом представляет интерес сопоставление влияния металлов первого переходного ряда на свойства катализаторов СФТ, при использовании в качестве носителя γ -Al₂O₃.

В данной работе исследовано модифицирование носителя γ -Al₂O₃ металлами переходного ряда и влияние модифицирования на кислотность носителя, восстанавливаемость нанесенных Co/ γ -Al₂O₃-катализаторов, количество адсорбированного водорода и каталитические свойства модифицированных катализаторов Co/ γ -Al₂O₃ в СФТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили методом пропитки γ -Al₂O₃. Модифицирование γ -Al₂O₃ проводили соединениями Ti⁴⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ (пропиткой водными растворами соответствующих азотнокислых солей). Для модифицирования γ -Al₂O₃ соединениями V⁵⁺ был использован метаванадат аммония. Модификаторы вводили перед нанесением активного компонента. Модифицированные носители сушили при температуре ~20°C в течение 24 ч, затем прокаливали в токе воздуха при 450°C в течение 3 ч. Активный компонент Co наносили методом пропитки из нитрата кобальта в количестве 15% в пересчете на CoO. Условия приготовления катализаторов после нанесения активного компонента аналогичны, что и при модифицировании носителя.

Определение текстурных характеристик катализаторов проводили на приборе ASAP-2010 М фирмы Micromeritics. Кислотные свойства носителей и катализаторов оценивали методом фронтальной адсорбции аммиака с последующей ступенчатой термодесорбцией согласно [11]. Восстановление активного компонента и десорбции водорода

Таблица 1. Первый максимум (t_1) и степень (α) восстановления Co, термодесорбция NH_3 и десорбция водорода для Co-катализаторов на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носителях, модифицированных металлами (М) первого переходного ряда

| № | М | a_1 | a_2 | a_3 | $t_1, ^\circ\text{C}$ | α | $[\text{H}_2], \text{ммоль/г}$ |
|----|----|-------|-------|-------|-----------------------|----------|--------------------------------|
| 1 | – | 0.060 | 0.046 | 0.64 | 325 | 0.62 | 1.6 |
| 2 | Ti | 0.070 | 0.062 | 0.845 | 375 | 0.62 | 1.2 |
| 3 | V | 0.059 | 0.050 | 0.721 | 310 | 0.68 | 1.3 |
| 4 | Cr | 0.072 | 0.053 | 0.784 | 280 | 0.64 | 1.6 |
| 5 | Mn | 0.071 | 0.058 | 0.565 | – | – | – |
| 6 | Fe | 0.064 | 0.069 | 0.537 | 375 | 1.03 | 2.0 |
| 7 | Co | 0.067 | 0.053 | 0.559 | 360 | 0.80 | 2.2 |
| 8 | Ni | 0.092 | 0.070 | 0.828 | – | – | – |
| 9 | Cu | 0.090 | 0.068 | 0.840 | 295 | 1.31 | 2.8 |
| 10 | Zn | 0.091 | 0.064 | 0.828 | 190 | 0.92 | 2.3 |

Обозначения: a_1, a_2, a_3 – количество десорбированного аммиака (ммоль/г) в интервале температур 200–300, 300–400, ~20–400°C соответственно.

с восстановленных катализаторов изучали хроматографическим методом. Контроль за выделившейся в ходе восстановления водой проводили с помощью детектора по теплопроводности. Расчет восстанавливаемости вели с учетом восстановления модификатора. Степень восстановления рассчитывали из условия, что Co находится в форме Co_3O_4 [12].

Для испытания активности, полученные каталитические системы предварительно восстанавливали при 400°C в течение 4 ч со скоростью подачи водорода $v \approx 400 \text{ час}^{-1}$, затем продували очищенным азотом и остужали в атмосфере азота до 175°C. После чего катализаторы испытывали в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора при давлении $p = 1 \text{ МПа}$, $v \approx 100 \text{ ч}^{-1}$ и варьировании температуры проведения процесса в интервале 175–275°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модифицирование металлами первого переходного ряда $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили при 450°C, для предотвращения изменения текстуры и внедрения модификаторов в глубь решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Известно, что текстурные характеристики исходных носителей оказывают влияние на активность катализаторов [13] и селективность образования продуктов в СФТ [14]. Почти для всех образцов текстурные характеристики мало изменились при модифицировании. Однако, несмотря на “мягкие” условия термообработки, профили распределения пор по радиусам при модифицировании $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ солями Ti и Fe отличаются от бимодального распределения пористой структуры исходного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В отличие от текстуры, кислотные свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, изменяются при модифицировании металлами первого переходного ряда (табл. 1). Для образ-

цов за исключением Mn, Fe и Co общая кислотность возрастает. Кроме того, модифицирование изменяет спектр распределения кислотных центров приводящее к увеличению доли “средних” (с температурой десорбции 200–300°C) и “сильных” кислотных центров (300–400°C). Как видно из анализа табл. 1, наблюдается рост доли (%) “средних” кислотных центров с увеличением числа d -электронов у модифицирующей добавки. Максимальную долю “средних” кислотных центров имеет образец модифицированный медью. Для “сильных” кислотных центров так же характерен рост доли “сильных” кислотных групп с заполнением d -оболочек электронами модифицирующей добавки до Fe. С последующим заполнением d -оболочек наблюдается падение доли “сильных” кислотных групп.

Полученные образцы Co катализаторов на модифицированных носителях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовались методом термопрограммированного восстановления (ТПВ). Данные степени восстановления Co и количество десорбированного водорода после восстановления [15] приведены в табл. 1. В [15] отмечено, что активность катализаторов в СФТ обусловлена соотношением Co^0/CoO_x . Необходимо отметить, что степень восстановления модифицированных образцов остается без изменения или выше, чем для не модифицированного кобальтового катализатора. Это можно объяснить тем, что промотор образует поверхностное соединение с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не позволяющее внедряться иону кобальта в тетраэдрические вакансии носителя, что облегчает процесс восстановления оксида, за исключением носителей модифицированных Ti и Cr.

Для каталитических систем, содержащих Fe, Co, Cu, Zn наблюдаются завышенные степени восстановления, рассчитанные по количеству вы-

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний образцов катализаторов

| № | Модификатор | Конверсия CO/CO ₂ /C ₁ % | | | | |
|----|-------------|--|----------|----------|----------|----------|
| | | 175 | 200 | 225 | 250 | 275 |
| 1 | – | 17/8/9 | 96/39/44 | 98/42/49 | 99/44/53 | – |
| 2 | Ti | 9/3/2 | 9/4/2 | 14/8/3 | 27/17/6 | 37/30/3 |
| 3 | V | 4/1/3 | 7/2/4 | 9/5/4 | 26/15/10 | 57/32/19 |
| 4 | Cr | 6/3/3 | 10/4/5 | 12/5/6 | 33/16/12 | 90/49/21 |
| 5 | Mn | 7/4/2 | 8/4/2 | 9/3/4 | 16/10/4 | 34/22/9 |
| 6 | Fe | 5/3/2 | 10/4/4 | 18/8/4 | 20/11/6 | 43/24/14 |
| 7 | Co | 4/2/2 | 7/3/2 | 12/7/4 | 14/8/4 | 22/15/5 |
| 8 | Ni | 7/3/4 | 9/4/4 | 29/17/9 | 69/38/17 | 96/59/27 |
| 9 | Cu | 9/2/5 | 7/2/4 | 11/4/5 | 59/25/13 | 85/51/24 |
| 10 | Zn | 5/2/3 | 6/2/4 | 12/5/5 | 51/28/18 | 86/52/26 |

делившейся воды. Изменение степени восстановления, по-видимому, обусловлено образованием различных поверхностных оксидно-кобальтовых соединений и их соотношением. Из данных табл. 1 и 2 (образцы 1 и 7) видно, что способ приготовления катализатора оказывает значительное влияние на физико-химические и каталитические свойства. Из сопоставления данных, представленных в табл. 2 следует, что модифицированные каталитические системы проявляют высокую каталитическую активность при 250–275°C, при этом в газовой фазе содержатся значительные количества CO₂. Наибольший выход продуктов C₂₊ наблюдается при 250°C на каталитической системе, где в качестве модификатора используется Cu (21%) и при 275°C с модификатором Cr (20%). При 275°C наблюдается почти 100% конверсия CO на катализаторах, модифицированных Cr и Ni. Самая низкая конверсия CO при 275°C наблюдается на образце, модифицированном Co. В отличие от [15], зависимости степени восстановления от активности нами не обнаружено, возможно, это обусловлено влиянием модификаторов на СФТ.

Полученные профили ТПВ являются суперпозицией нескольких максимумов, которые плохо разделены. Первый максимум восстановления находится в более низкотемпературной области, чем остальные и характеризует “легкость” начала восстановления активного компонента катализатора, и может служить одним из параметров влияния модифицированного носителя на активный компонент. Об этом влиянии можно судить по наличию симбатной зависимости от температуры первого максимума восстановления (табл. 1) и активности в СФТ (табл. 2). При этом с повышением температуры опыта данную зависимость можно представить в виде линейной (при 250°C величина $R^2 = 0.48$ для конверсии CO, образования CO₂ –

0.63 и C₁ – 0.97, при 275°C для конверсии CO – 0.69, образования CO₂ – 0.67 и C₁ – 0.78 соответственно). При этом, чем ниже температура первого максимума, тем выше активность в СФТ. Следует отметить, что первый максимум восстановления образцов модифицированных Ti и Fe находится в более высокотемпературной области.

Завышенные результаты можно объяснить предполагая, что в этих системах Co находится в более высокой степени окисления, чем принятый нами при расчете. Считается, что модифицирование соединениями Cu катализаторов СФТ должно снижать температуру восстановления активного компонента. Как полагают авторы [16], это происходит за счет спилловера водорода. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что кроме Cu так же снижают температуру начала восстановления образцы, модифицированные Zn и Cr. На рис. 1 приведена зависимость количества десорбированного водорода от степени восстановления. Как видно (рис. 1), существует линейная зависимость

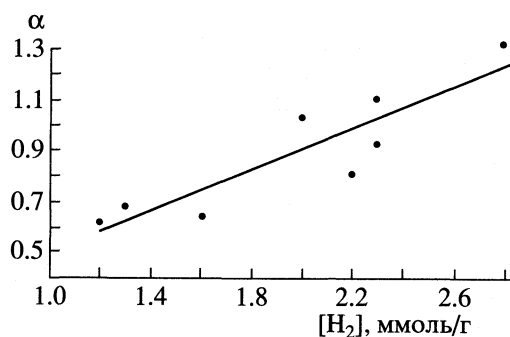


Рис. 1. Зависимость количества десорбированного водорода от степени восстановления (α); $R^2 = 0.86$.

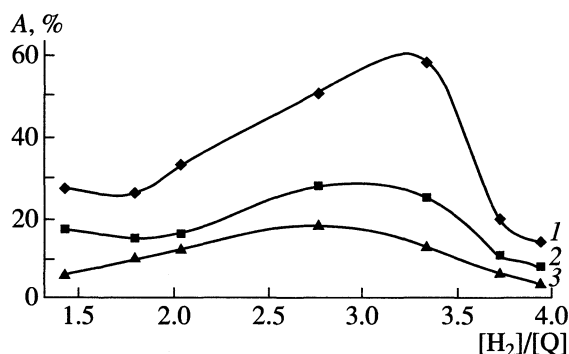
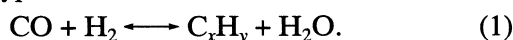


Рис. 2. Зависимости активности и образования продуктов в СФТ (А) от отношения количества десорбированного водорода к общей кислотности: 1 – CO_2 , 2 – C_1 , 3 – C_1 .

между количеством десорбированного водорода и степенью восстановления Co .

Процесс СФТ можно представить в виде формального уравнения



В соответствии с уравнением (1) следовало бы ожидать увеличение активности с увеличением степени восстановления Co , но из сопоставления данных табл. 1 и 2 следует, что такая зависимость отсутствует. С другой стороны из (1) видно, что (согласно принципу Ле Шателье), чем больше концентрация воды, тем меньше должна быть активность. Константа равновесия уравнения (1) при этом должна быть пропорциональна отношению концентрации водорода к воде. В условиях СФТ поверхность катализатора покрыта ОН-группами (кислотные центры). Образующаяся вода в ходе СФТ должна аккумулироваться на поверхности за счет взаимодействия с ОН-группами и тем самым “тормозить” основную реакцию уравнения (1) СФТ. Это подтверждается наличием зависимости между активностью и отношением количества десорбированного водорода к общему количеству кислотных центров ($[\text{H}_2]/[\text{Q}]$) представленной на рис. 2. Дальнейшее увеличение соотношения $[\text{H}_2]/[\text{Q}]$ отрицательно сказывается на активности модифицированных образцов в СФТ и приводит к резкому уменьшению конверсии. Причины, обуславливающие такое поведение, требуют более детального исследования.

Как видно из рис. 2, образование C_1 и CO_2 также зависит от отношения $[\text{H}_2]/[\text{Q}]$.

Зависимости конверсии CO , выхода CO_2 и углеводородов от $[\text{H}_2]/[\text{Q}]$ и для других температур опыта показывают, что наличие таких корреляций может быть связано с механизмом СФТ. Поэтому логично предположить, что независимо от температуры проведения СФТ и модифицирующей добавки должна наблюдаться корреляция между долей CO_2 и углеводородов от конверсии CO .

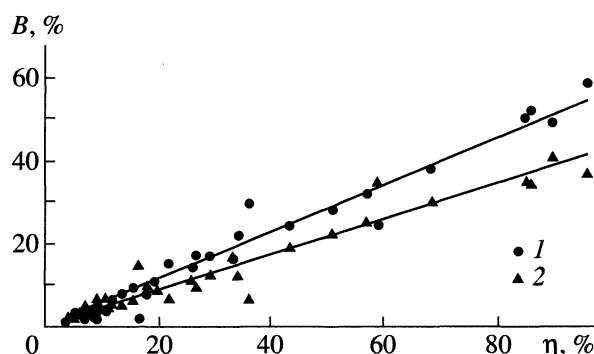


Рис. 3. Зависимости доли образования CO_2 и метана (В) от конверсии (η) CO в СФТ на образцах катализаторов модифицированных металлами первого переходного ряда от 175°C до 275°C : 1 – CO_2 ; $R^2 = 0.97$; 2 – углеводороды, $R^2 = 0.93$.

На рис. 3 представлена зависимость образования CO_2 и углеводородов в СФТ от конверсии CO по данным табл. 2. Существование такой зависимости указывает на то, что доля CO_2 и доля углеводородов не зависят ни от температуры опыта, ни от природы модификатора, что введенный модификатор изменяет активность каталитической системы, не изменяет долю CO_2 и углеводородов от CO в СФТ. Это можно объяснить тем, что СФТ и образование CO_2 протекает на одних и тех же активных центрах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование металлами первого переходного ряда $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Co катализатора влияет на активность и степень конденсации в СФТ. Методом ТПВ было найдено, что существует симбатная зависимость температуры первого максимума восстановления от активности в СФТ. Установлено наличие зависимости конверсии CO , образования CO_2 и метана от соотношения $[\text{H}_2]/[\text{Q}]$. Найдено, что доля образующихся CO_2 и углеводородов постоянна в конверсии CO и не зависит ни от типа модификатора, ни от температуры поведения СФТ. По-видимому, образование углеводородов и CO_2 протекает на одних и тех же активных центрах.

Авторы выражают благодарность за предоставление образцов катализаторов Скорниковой С.А.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № Л0131/2039 по федеральной целевой программе “Интеграция науки и высшего образования России на 2002–2006 годы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
2. Катализ в C_1 -химии / Под ред В. Кальма. Л.: Химия, 1987. 296 с.

3. Эли С., Риис Т., Марселлин Д., Гудвин Д. Заявка на патент Катализатор для конверсии газа в углеводороды по синтезу Фишера–Тропша RU № 2024297 С1. 1989.
4. Химические вещества из угля / Под ред. Ю. Фальбе. М.: Химия, 1980. 616 с.
5. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 5. С. 752.
6. Tsubaki N., Sun Sh., Fujimoto K. // J. of Catalysis. 2001. V. 199. P. 236.
7. Raje F.P., O' Brein P.J., Davis B.H. // Ibid. 1998. V. 180. P. 36.
8. Fiato R.A., Soled S.L. Cerium Promoted Fischer-Tropsch Catalysts. United States Patent 4.657.885. 1987.
9. Coughlin P.K. Catalyst and Process for Converting Synthesis Gas to Liquid Motor Fuels. United States Patent 4.663.355. 1987.
10. Michiaki Adachi, Kiyotaka Yoshii, Yi Zhuo Han, Kaoru Fujimoto. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1996. V. 69. P. 1509.
11. Галимов Ж.Ф., Дубинин Г.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. М.: Химия, 1973. 200 с.
12. Schanke D., Hilmen A.M., Bergene E. et al. // Catalysis Letters. 1995. V. 34. (3–4). P. 269.
13. Чернавский Н.А., Лукин В.В. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 3. С. 417.
14. Чашечникова И.Т., Воротынцев В.М., Пузий А.М. и др. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 8. С. 813.
15. Wang W.J., Chen Y.W. // Applied Catalysis. 1991. V. 77. P. 223.
16. Flesner R.L., Falconer J.L. // J. of Catalysis. 1993. V. 139. P. 421.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 539.22; 546.623–31; 539.22; 541.182.021

РАДИОНУКЛИДНАЯ ДИАГНОСТИКА МЕХАНИЗМА
ТЕРМОГИДРОЛИЗА СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

© 2004 г. И. В. Мелихов, С. Б. Баронов, С. С. Бердонос

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

E-mail: sbaronov@chemport.ru, melikhov@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 02.10.2003 г.

Сформулированы и обобщены на любую гетерогенную реакцию основные принципы диагностики при взаимосвязанном использовании радиометрического и электронно-микроскопического методов анализа. Приведен один из вариантов последовательности операций при морфолого-радионуклидной диагностике и описан механизм термогидролиза хлорида алюминия, приводящего к образованию тубулярных форм рентгеноаморфного оксида алюминия.

Химическая реакция кристаллического вещества с раствором или паром реагента складывается из множества элементарных процессов, которые могут протекать с соизмеримыми скоростями [1–3]. Реакция начинается с хемосорбции реагента кристаллами твердого вещества. Хемосорбированные молекулы (под молекулами здесь и далее подразумеваются нейтральные атомы, ионы и собственно молекулы) образуют двумерные кластеры, которые разрастаются вдоль поверхности кристаллов, причем часть поверхностных кластеров превращается в микрокристаллы продукта [4]. Кроме того, эти молекулы мигрируют в объем кристаллов, где образуют трехмерные кластеры, которые разрастаются в микрокристаллы продукта реакции [5]. Одновременно с этим кристаллы твердого реагента растворяются (испаряются) в реакционной среде, которая становится пересыщенной по продукту реакции. В среде зарождаются и растут кристаллы продукта реакции, что стимулирует растворение твердого вещества [6, 7].

Совокупность элементарных процессов, локализованных на поверхности или в объеме кристаллов твердого вещества и приводящих к поглощению растворенного реагента этими кристаллами, можно назвать топохимическим маршрутом реакции. Совокупность же процессов, приводящих к образованию кристаллов продукта в объеме реакционной среды, можно назвать перекристаллизационным маршрутом [6–9]. Во многих системах оба маршрута реализуются одновременно [10–13], что обостряет проблему физико-химической диагностики гетерогенных реакций, т.е. проблему определения характеристик каждого из множества одновременно идущих элементарных процессов.

Для полной диагностики необходимы данные морфологического, химического и структурного анализа твердых частиц системы в разные моменты реакции, а также данные о количестве и состоянии молекул реагентов и продукта реакции в среде. Накопить основную часть этих данных позволяет использование морфологического анализа совместно с методом радиоактивных индикаторов. В частности, если в систему ввести индикаторные количества радионуклидов, то по изменению их содержания в частицах разной формы можно судить об изменении локального состава частиц и определить скорость большинства элементарных процессов.

Морфологический анализ в большей или меньшей степени используют при изучении любой реакции. Однако, его редко сочетают с радионуклидной диагностикой, хотя эффективность такого сочетания доказана работами по выявлению “внутренней адсорбции” и фигур “песочных часов” [14, 15], при трековой диагностике материалов [16, 17] и т.д. Количественным вариантом морфолого-радионуклидного метода был метод вариации пересыщения, в котором использована связь потоков радионуклида из среды в кристаллы с функцией их распределения по размерам применительно к росту и растворению микрокристаллов [18, 19]. Позднее целесообразность взаимосвязанного использования радиометрического и электронно-микроскопического методов была подтверждена при изучении образования аэрозолей [20]. Но при этом выявилась необходимость обобщения количественной основы метода на любую гетерогенную реакцию. В данной статье приведен один из вариантов последовательности операций при морфолого-радионуклидной диагностике и описаны результаты выявления механизма термогидролиза твердого хлорида алюминия.

Термогидролиз солей алюминия – один из способов получения оксида Al_2O_3 , который используют при синтезе катализаторов, сорбентов и конструктивных материалов [21]. В работах [22, 23] показано, что в определенных условиях продукт термогидролиза может самопроизвольно переходить в тубулярную форму, что повысило интерес к изучению элементарных процессов, сопровождающих термогидролиз.

Метод диагностики

При гетерогенной химической реакции в системе могут одновременно присутствовать однофазные твердые частицы (кристаллы промежуточных и конечного продуктов реакции) и многофазные частицы, часть объема которых занимает твердый реагент, а часть – продукты реакции. Частицы каждого вида распределены по свойствам $\{x_i\}$ в соответствии с функцией распределения

$$\varphi_j(x_i, t) = \frac{\partial^p N_j}{\partial x_i \dots \partial x_p},$$

где x_i – количественная характеристика i -го свойства частицы в момент t , p – число свойств, вовлеченных в рассмотрение, N_j – число частиц данного вида, у которых количественные характеристики в данный момент не превышают $\{x_i\}$.

Условие сохранения числа частиц с данными свойствами, как это следует из опытных данных [24, 25], имеет вид

$$-\frac{\partial \varphi_j}{\partial t} = \sum_{i=1}^p \frac{\partial}{\partial x_i} \left[G_{ji} \varphi_j - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^p p_{jik} G_{ji} \frac{\partial \varphi_j}{\partial x_k} \right] + \omega_j \varphi_j, \quad (1)$$

где G_{ji} – скорость направленного изменения x_i у частиц j -го вида, p_{jik} – характеристическая амплитуда флуктуации x_i , ω_j – частота выхода частиц из коллектива частиц данного вида.

При морфологическом анализе во множество $\{x_i\}$ включаются параметры габитуса частицы, характеристики рельефа поверхности и состава приповерхностных ее участков. При этом, судя по опытным данным, рельеф и состав приповерхностных участков можно функционально связать с габитусом частицы. Поэтому при приближенном рассмотрении любую частицу можно представить покрытой плоскими участками, каждый из которых характеризуется собственным расстоянием x_i до геометрического центра частицы с собственной скоростью роста G_{ji} . У однофазных частиц такими участками служат грани, а у многофазных – выходы включений разных фаз на поверхность.

Морфологическая диагностика состоит в экспериментальном определении функций $\varphi_j(x_i, t)$ для частиц всех видов и расчете с помощью этих функций величин

$$G_{ji} = G_{ji}(x_i, t), \quad p_{jik} = p_{jik}(x_i, t), \quad (2)$$

$$\omega_j = \omega_j(x_i, \varphi_j, t).$$

Если в систему введены радионуклиды, то характеристическими величинами являются количество A_{jk} радионуклида в объеме частиц каждого вида и локальное изотопное отношение $\Phi_{jk} = C_{jk}/\rho_{jk}$, где C_{jk} и ρ_{jk} – концентрации радиоактивных и всех атомов данного вида на данном малом участке системы.

Изменению величины A_{jk} со временем t отвечает уравнение

$$\frac{dA_{jk}}{dt} = \int_0^\infty \left[\sum_i S_i (J_{ik} \Phi_{Mk} - B_{ik} \Phi_{ik}) \right] \varphi_j d^p x_i \quad (3)$$

при

$$\frac{dM_{jk}}{dt} = \int_0^\infty \left[\sum_i S_i (J_{ik} - B_{ik}) \right] \varphi_j d^p x_i \quad (4)$$

и, соответственно,

$$\frac{d\bar{\Phi}_{jk}}{dt} = \frac{1}{M_{jk}} \times \int_0^\infty \left[S_i \sum_i \{ J_{ik} (\Phi_{Mk} - \bar{\Phi}_{jk}) - B_{ik} (\Phi_{ik} - \bar{\Phi}_{jk}) \} \right] \varphi_j d^p x_i, \quad (5)$$

где J_{ik} и B_{ik} – поток атомов из среды на поверхность участка площадью S_i и противоток с участка в среду, Φ_{Mk} и Φ_{ik} – изотопные отношения в среде и в объеме частицы вблизи данного участка, а M_{jk} – количество атомов данного вида в частицах, $\bar{\Phi}_{jk} = A_{jk}/M_{jk}$ – изотопное отношение, осредненное по объему всех частиц данного вида.

Соотношения (2)–(5) могут служить основой определения потоков J_{ik} и B_{ik} . О них можно судить по условию баланса вещества в адсорбционном слое. Так, если на единице площади участка находится Γ_{ji} адсорбированных молекул, то

$$\frac{d\Gamma_{ji}}{dt} = J_{ik} - B_{ik} - J_{Mk} + B_{Mk} - G_{ji} \rho_{ik}, \quad (6)$$

где J_{Mk} и B_{Mk} – потоки молекул из адсорбционного слоя в объем частицы и противоток из объема в адсорбционный слой.

При этом, согласно опытным данным,

$$G_{ji} = R_{ji} \xi^{n_1} \nabla + F_{ji} \xi^{n_2} (1 - \nabla), \quad (7)$$

где R_{ji} и F_{ji} – характеристические скорости роста и растворения частицы на i участке ее поверхности, ξ – пересыщение среды по веществу, составляющему данный участок, n_1 и n_2 – показатели чув-

ствительности роста и растворения к пересыщению, $\nabla = 1$ при $\xi > 0$ и $\nabla = 0$ при $\xi < 0$. При этом

$$\xi = M_{Mk}/L_{ik} - 1,$$

где M_{Mk} и L_{ik} – количества атомов в пересыщенной среде и при насыщении среды веществом данного участка.

Из соотношений (6) и (7) следует, что при квазистационарном процессе, когда $d\Gamma_{ji}/dt = 0$, имеем:

$$\begin{aligned} J_{ik} &= J_{Mk} + R_{jk}\rho_{ik}\xi^{n_1}\nabla, \\ B_{ik} &= B_{Mk} + F_{ji}\xi^{n_2}(1 - \nabla). \end{aligned} \quad (8)$$

Если в системе наступило изотопное равновесие (равновесное распределение радионуклида), при котором $\Phi_{Mk} = \Phi_{ik} = \bar{\Phi}_{jk} = A_k/M_k$, то в любой момент t справедливо:

$$A_{jk} = \frac{A_k}{M_k} \int_0^\infty \sum_i (V_{ji}\rho_{ik})\varphi_j d^p x_i, \quad (9)$$

где V_{ji} – объем той части частицы, которая связана с параметром x_i , A_k и M_k – количества радионуклидов и атомов данного вида в системе.

Соотношения (3)–(9) дают возможность по данным о распределении радионуклидов между средой и объемом частиц разных видов определить потоки J_{ik} и B_{ik} , объемы V_{ji} , плотности ρ_{ik} , характеризующие химический состав и подвижность атомов в объеме и на поверхности частиц.

Последовательность диагностических исследований

При диагностике целесообразно отдельно исследовать топохимический и перекристаллизационный маршруты, затем выявить “перекрестные эффекты”, связанные с одновременной их реализацией. При изучении перекристаллизационного маршрута можно также в начале реально исследовать растворение (испарение) твердого реагента, маршрут его кристаллизации, а затем установить, сколь велико влияние этих процессов друг на друга.

Изучение растворения (испарения) кристаллов реагента. Если кристаллы реагента со стабильной исходной функцией $\varphi_j(x_i, 0)$ введены в среду с заданным пересыщением ξ_0 , не содержащую второго реагента, то распределение кристаллов по размерам описывает уравнение (1) при $\omega_j = 0$. С течением времени функция $\varphi(x_i, t)$ смещается в сторону больших x_i при $\xi_0 > 0$, или малых x_i при $\xi_0 < 0$, одновременно уширяясь [26]. По интенсивности смещения можно судить о функциях $R_{ji}(x_i, \xi)$, $F_{ji}(x_i, \xi)$, а по уширению – о функциях $\rho_{jk}(x_i, \xi)$. Определение функций $R_{ji}(x_i, \xi)$ можно

уточнить, если при $\xi_0 > 0$ в исходную среду ввести радионуклид атомов одного из видов. В этом случае в начале процесса, когда радионуклид еще не успел перейти в кристаллы в значительных количествах, имеем $\Phi_{ik} = \bar{\Phi}_{jk} = 0$, $\rho_{ji} = \rho_j$ и

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dA_{jk}}{dt} = \Phi_{Mk} \int_0^\infty \left[\sum_i S_i (R_{ji}\rho_j \xi_0^{n_1} + J_{Mk}) \right] \varphi_j d^p x_i. \quad (10)$$

С помощью соотношения (10) и данных об изменении формы кристаллов, изменяющейся в соответствии с различием скоростей R_{ji} для разных граней, можно получить информацию о скоростях роста каждой из них. Варьируя же ξ_0 , можно найти J_{Mk} .

Для уточнения значений F_{ji} целесообразно ввести радионуклид в исходные кристаллы. Тогда при $\xi_0 < 0$ в ранний период, когда $\Phi_{Mk} = 0$ и $\Phi_{ik} = \Phi_k$, имеем:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dA_{jk}}{dt} = -\Phi_k \int_0^\infty \left(\sum_i S_i B_{ik} \right) \varphi_i d^p x_i. \quad (11)$$

Соотношения (8), (10) и (11) приводят к функциям $R_{ji}(x_i, \xi_0)$, $F_{ji}(x_i, \xi_0)$, $J_{Mk}(x_i)$, $B_{Mk}(x_i)$, которые характеризуют распределение участков поверхности кристаллов твердого реагента по химической активности и способности к реакциям обмена. Если кристаллы имеют совершенную структуру, то $J_{Mk} = B_{Mk}$. При несовершенной структуре

$$B_{Mk} - J_{Mk} = D_k \frac{\partial \rho_{ji}}{\partial l}, \quad (12)$$

где l – расстояния от точки, где концентрация атомов равна ρ_{ji} по нормали к данному участку, D_k – коэффициент самодиффузии в кристаллах.

Определение параметров кристаллизации продукта в гомогенной среде. Кристаллизация продукта доминирует в системе, где смешиваются гомогенные растворы или газообразные реагенты. В этом случае на ранней стадии процесса, когда $\omega_j = 0$, имеем

$$\frac{dN_i}{dt} = \int_0^\infty \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} d^p x_i = Q_j \xi^m, \quad (13)$$

где N_i – число кристаллов продукта в системе, Q_j – характеристическая скорость гомогенного их зарождения, m – показатель чувствительности гомогенного зарождения к пересыщению среды.

Согласно уравнениям (1) и (13), в гомогенной среде функция $\varphi_j(x_i, t)$ чувствительна к G_{ji} и Q_j , так что, экспериментально определив эту функцию на ранней стадии процесса при разных ξ , можно получить информацию о зародышах кристаллов продукта и их росте. Уточнить информацию о

росте можно на поздней стадии процесса, когда функция $\varphi_j(x_i, t)$ приобрела стабильность, аналогично тому, как это делалось при изучении растворения кристаллов реагента. Это приведет к функциям $R_{ji}(x_i)$ и $Q_j(\xi)$ для частиц продукта. Данные функции определяют вероятность появления частиц продукта в реакционной среде при любой гетерогенной реакции.

Изучение сорбции и отложения продукта на поверхности кристаллов твердого реагента. Такое изучение наиболее достоверно при сочетании выявления изменений в рельефе поверхности кристаллов с определением потоков радионуклидов из среды на поверхность и противотока в среду. При этом если морфологический анализ дает возможность определить площади S_j всех участков поверхности и проследить за изменением рельефа каждого из них при определенных потоках J_{jk} из среды на поверхность кристаллов, то с помощью уравнений (3)–(8) можно найти функции $R_{ji}(x_i, t_0)$, $F_{ji}(x_i, t)$, $J_{Mk}(x_i, t)$, $B_{Mk}(x_i, t)$ для частиц, участвующих в топохимическом процессе. Эти функции характеризуют распределение участков по скоростям сорбции и топохимической реакции.

Из соотношений (3) и (4) следует, что если радионуклид вводить в систему в разные моменты t_1 , то тотчас после введения, когда $\Phi_{Mk} = \Phi_k$ и $\Phi_{ik} = 0$, имеем:

$$\lim_{t \rightarrow t_1} \frac{dA_{jk}}{dt} = \Phi_k \bar{J}_{jk} S_j, \quad \lim_{t \rightarrow t_1} \frac{dM_{jk}}{dt} = (\bar{J}_{jk} - \bar{B}_{jk}) S_j, \quad (14)$$

при

$$\begin{aligned} \bar{J}_{jk} &= \frac{1}{S_j} \int_0^{\infty} \left(\sum_i S_i J_{ik} \right) \varphi_j d^p x_i, \\ \bar{B}_{jk} &= \frac{1}{S_j} \int_0^{\infty} \left(\sum_i S_i B_{ik} \right) \varphi_j d^p x_i, \end{aligned} \quad (15)$$

где \bar{J}_{jk} и \bar{B}_{jk} – потоки, осредненные по всем участкам поверхности, S_j – площадь поверхности всех частиц. Судя по формулам (14) и (15), определение величин J_{ik} и B_{ik} упрощается, если распределение $\varphi_j(x_i, t)$ максимально узкое. Тогда суммы $\sum_i S_i J_{ik}$ и $\sum_i S_i B_{ik}$ у всех кристаллов близки, и, если потоки слабо зависят от S_i (т.е. $J_{ik} = \bar{J}_{jk}$ и $B_{ik} = \bar{B}_{jk}$), то формулы (14) включают только легко доступные величины.

Выявление перекрестных эффектов. Растворение кристаллов твердого реагента в отсутствие продукта реакции может протекать иначе, чем в его присутствии, так как молекулы и участки фазы продукта могут блокировать часть поверхности кристаллов. Кристаллы же продукта, зародившиеся в среде, в присутствии растворяющих кри-

сталлов реагента также растут иначе, чем в их отсутствии, так как интенсивность растворения определяет пересыщение среды относительно продукта. Эти обстоятельства отражают соотношения

$$G_{ji} = \overset{0}{G}_{ji} [1 + f_G(M_2)] \quad \text{и} \quad p_{ji} = \overset{0}{p}_{ji} [1 + f_P(M_2)],$$

где $\overset{0}{G}_{ji}$ и $\overset{0}{p}_{ji}$ – характеристики индивидуального процесса, не осложненного перекрестными эффектами, $f_G(M_2)$ и $f_P(M_2)$ – функции, учитывающие перекрестные эффекты, M_2 – количество второго реагента, введенного в систему.

Для определения функции $f_G(M_2)$ для растворения целесообразно исследовать поведение кристаллов реагента с заданным значением $\Phi_{ik} = \Phi_k$ в потоке раствора, где поддерживается условие $\Phi_{Mk} = 0$. В таких условиях уравнение (11) применимо не только при $t \rightarrow 0$, но и в любой другой момент процесса. Тогда при известном B_{Mk} , используя соотношения (7), (8) и (11), можно определить величину G_{ji} независимо от того, какую часть поверхности кристаллов блокировал второй реагент и продукты реакции.

Функцию $f_G(M_2)$ для роста кристаллов продукта можно найти, реализуя рост заранее приготовленных кристаллов в потоке раствора при разной концентрации первого реагента в условиях, обеспечивающих “вынос” из системы вновь образовавшихся кристаллов продукта. В таких условиях скорости G_{ji} для каждой грани могут быть рассчитаны по данным о функции $\varphi_j(x_i, t)$ для введенных кристаллов. Средние же значения G_{ji} для всех граней при известных J_{Mk} можно определить по данным о потоках радионуклидов с помощью соотношений (7), (8), (14) и (15). Функции $f_P(M_2)$, а также более сложные перекрестные эффекты можно выявить, сравнивая опытные функции $\varphi_j(x_i, t)$ с расчетом, сделанным в предположении, что вид функции $f_G(M_2)$ и $f_P(M_2)$ не зависит от наличия сложных перекрестных эффектов. При этом целесообразно использовать итерационную процедуру, предполагающую последовательный переход от моделей, применимых в условиях отсутствия перекрестных эффектов, к моделям со все более явными перекрестными эффектами.

Выявление механизма термогидролиза твердого хлорида алюминия

Термостимулирование взаимодействия кристаллов хлорида алюминия с парами H_2O в данной работе исследовано с целью выявления возможностей морфолого-радионуклидного метода. Термогидролизу подвергали кристаллы $AlCl_3$ и смеси кристаллов $AlCl_3$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, как это описано в работах [22, 23]. Кристаллы $AlCl_3$ содержали ^{36}Cl (при изотопном отношении $\Phi_0 = 7.0 \times 10^{-3}$), а вода,

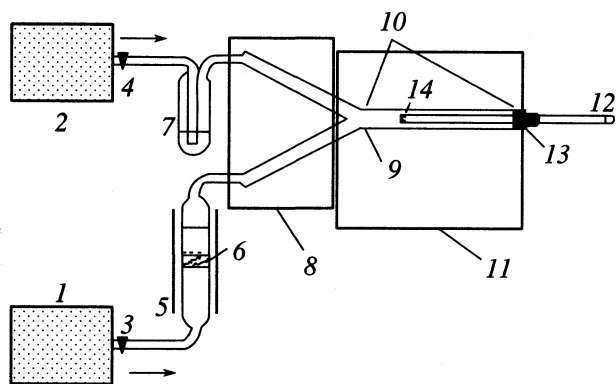


Рис. 1. Схема реактора для изучения газозного термогидролиза хлорида алюминия: 1 и 2 – осушители воздуха, в которых воздух пропускается через слой стекловаты, с нанесенным на нее P_2O_5 , 3 и 4 – входные вентили для потоков (стрелками показано направление потоков воздуха), 5 – обогреваемый питатель, 6 – насыпной слой порошка безводного $AlCl_3$, 7 – промывалка с дистиллированной водой, термостатированная при $19^\circ C$, 8 – термостат перегрева паров, 9 – смеситель паров реагентов, 10 – зона взаимодействия паров, 11 – термостат при температуре опыта, 12 – отводной шуп, 13 – муфта, контролирующая положение шупа, 14 – треновая мембрана.

используемая для гидролиза, содержала атомы трития (при изотопном отношении $\Phi_0 = 7.0 \times 10^{-8}$). При термогидролизе кристаллов навеску (m_1) $Al^{36}Cl_3$ размещали в виде слоя на дне фарфоровой лодочки и выдерживали 3 ч в атмосфере водяного пара, где парциальное давление воды оставалось в пределах от 1.0 до 1.5 кПа. Затем лодочку с кристаллами переносили в трубчатую печь, нагретую до $T = 473 K$, и нагревали в течение $t = 15$ мин. Навеску образовавшихся микротрубок растворяли в 5%-ном водном растворе серной кислоты. Полученный раствор разбавляли водой, смешивали со сцинтиллятором “Брэй” и проводили измерение радиоактивности на приборе “TRI-CARB 2700 TR” (производство фирмы “Packard”, Канберра, Австралия, эффективность регистрации $\sim 40\%$). Во всех опытах погрешность среднего значения радиоактивности препаратов не превышала 10%. Фоновое значение радиоактивности измеряли для образцов, приготовленных аналогичным способом, но не содержащих микротрубок. По результатам радиометрического анализа определяли $\bar{\Phi}_{jk}$ для микротрубок. При гидролизе смеси $AlCl_3$ и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ в лодочку помещали однородную смесь кристаллов этих веществ или наносили в начале слой $AlCl_3$ массой m_1 , а затем слой $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ массой m_2 . Лодочку с кристаллами не выдерживали в паре воды, а сразу переносили в печь и далее поступали, как описано выше.

Морфологический анализ твердого реагента и продуктов гидролиза проводили, сочетая методы

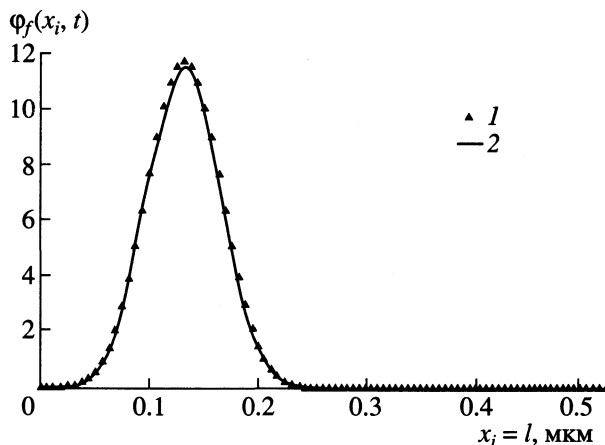


Рис. 2. Дифференциальная функция распределения по размеру сферических частиц оксида алюминия: 1 – эксперимент, 2 – расчет путем решения уравнения (1)

при $p = 1$, $\omega_j = 0$, $\left[G_{ji} \Phi_j - \frac{1}{2} p_{ji} \frac{\partial \Phi_j}{\partial x_k} \right]_{x_k \rightarrow 0} = N_j \delta(t)$,

$$\int_0^t G_{ji} dt = 130 \text{ нм}, p_{jik} = 4.3 \text{ нм}.$$

оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии [22]. Кроме того, проводили телеметрический контроль изменения длины и диаметра микротрубок.

Эксперименты показали, что гидролиз $AlCl_3$ протекает по перекристаллизационному маршруту, если процесс вести в проточном реакторе (рис. 1). В этом реакторе испарение кристаллов $AlCl_3$ происходит в той части системы, где нет паров H_2O (в питателе), а фаза продукта образуется в смесителе и трубчатой части реактора. В смесителе и вблизи выхода из него применимо уравнение (1) при

$$G_{ji} = F_{ji} \xi, \quad p_{ji} = \text{const}, \quad \omega_j = 0, \quad (16)$$

о чем можно судить по виду функции $\Phi_j(x_i, t)$. На рис. 2 эта функция приведена для частиц продукта при концентрации паров хлорида алюминия, поступающих из питателя в смеситель, равной 0.4 моль/ m^3 , и концентрации H_2O в паре, поступающем в смеситель, равной $C_M = 24$ моль/ m^3 . Температура стенок питателя и смесителя $T = 373 K$, а расход паров хлорида алюминия 0.53 cm^3/c . Как видно, экспериментальная функция $\Phi_j(x_i, t)$ совпадает с расчетом по уравнению (1) при условиях (16). Таким образом, для диагностики гидролиза в проточном реакторе можно ограничиться морфологическим анализом, не прибегая к радионуклидам.

Кристаллы $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ превращаются в Al_2O_3 по топомеханическому маршруту, т.е. путем “внутреннего” гидролиза с участием кристаллизационной воды. Это подтверждают следующие наблю-

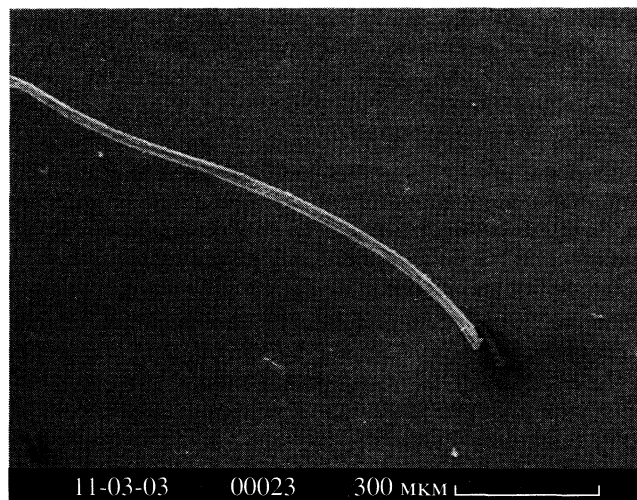


Рис. 3. Внешний вид микротрубки под электронным микроскопом.

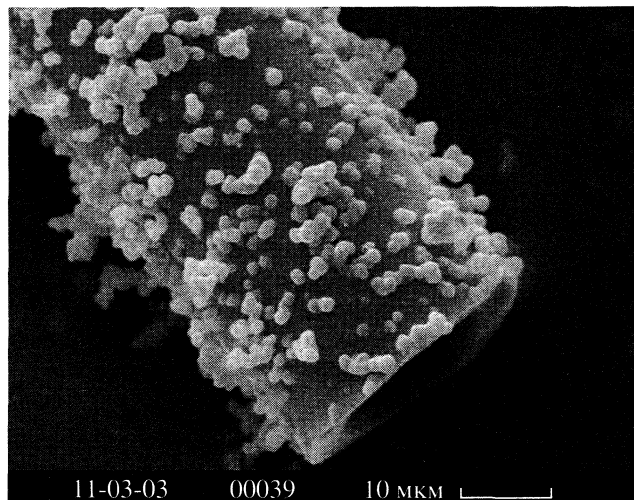


Рис. 4. Внешний вид окончания трубчатой частицы из Al_2O_3 под электронным микроскопом.

дения. Если смесь кристаллов AlCl_3 , содержащих ^{36}Cl , и кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не содержащих ^{36}Cl , нагреть до 473 К, то часть продукта гидролиза выделяется в виде микротрубок, содержащих заметное количество ^{36}Cl .

Микротрубки (рис. 3 и 4) имеют состав, отвечающий формуле $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlOCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Они рентгеноаморфны. У них

$$\{x_i\} = x_1, x_2, x_3,$$

где x_1 – длина, x_2 – радиус, x_3 – толщина стенок. При давлении пара H_2O 1.7 кПа длина микротрубок изменяется в процессе гидролиза со скоростью

$$G_{ji} = dx_1/dt = 2.5 \times 10^{-4} \text{ м/с} \quad (17)$$

при $p_{ji} = 4.3 \times 10^{-9}$ м и $\omega_j = 0$.

При этом ^{36}Cl поступает в их объем с интенсивностью

$$dA_{jk}/dt = \pi \Phi_{jk} G_{ji} \rho_{jk} x_3 (2x_2 - x_3) \quad (18)$$

при

$$\Phi_{jk} = \Phi_k, \quad (19)$$

что видно в таблице.

Соотношения (18) и (19) указывают на то, что микротрубки образуются из вещества кристаллов AlCl_3 без участия кристаллов $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и продуктов их превращения. Атомы Cl , изначально находящиеся в кристаллах $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не переходят в заметных количествах в микротрубки. Действительно, кристаллы $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нагревании могут испускать хлорсодержащие молекулы HCl , AlCl_3 , AlOCl и более сложные формы [27]. Из них только HCl не может принять участия в образовании Al_2O_3 . Поэтому можно утверждать, что в реализованных условиях гидролиза

кристаллы $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ испускают именно HCl , что характерно для топохимического маршрута.

Согласно спектральным исследованиям, микротрубки содержат значительное количество OH групп [22, 23]. Эти группы подвижны и легко вступают в изотопный обмен с парами H_2O . Так, если слой “сухих” кристаллов AlCl_3 массой m_1 выдержать в течение времени t в насыщенном паре воды, содержащем $^3\text{H}_2\text{O}$ (удельная радиоактивность 8.5×10^6 Бк/г), то часть паров конденсируется в “порах” между кристаллами, в результате чего в слой переходит соответствующее количество ^3H . При 292 К количество сконденсировавшейся воды при четырехчасовой экспозиции достигает 2.5–3.0 моль на 1 моль AlCl_3 . Если затем обводненный слой перенести в проточный реактор, предварительно нагретый до 473 К, и в слое происходит гидролиз с образованием микротрубок, содержащих OH группы, и в микротрубки переходит ^3H в соответствии с уравнениями (3) и (9) (измерения радиоактивности материала микротрубок, полученных этим методом, производили, как это было описано выше). Однако, если после разогрева слоя через реактор в течение 5–15 мин пропускать поток пара H_2O (парциальное давление воды на уровне 1.0–1.5 кПа), не содержащего

Содержание ^{36}Cl в материале микротрубок ($T = 473$ К, $t = 15$ мин)

| Система | m_1 , г | m_2 , г | $\bar{\Phi}_{jk}$ |
|--|-----------|-----------|-------------------|
| AlCl_3 – пар H_2O | 1.5 | 0 | 0.037 ± 0.003 |
| $\text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (смесь) | 1.0 | 1.0 | 0.041 ± 0.004 |
| $\text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (послойно) | 1.0 | 1.0 | 0.040 ± 0.003 |

^3H , то тритий уходит из микротрубок вследствие изотопного обмена микротрубок с паром по ^3H : при изотопном обмене $R_{ji} = F_{ij} = 0$ и $J_{Mk} = B_{Mk}$, причем $\Phi_{ik} = \bar{\Phi}_{jk} = \Phi_k$ до пропускания пара, но $\Phi_{Mk} \rightarrow 0$ и $d\Phi_{jk}/dt < 0$ при пропускании, как это следует из соотношений (5) и (8). Так, средние радиоктивности образцов микротрубок, полученных при выдерживании AlCl_3 в парах $^3\text{H}_2\text{O}$ соответственно 1.2 и 4 ч, оказались равными 0.75 ± 0.05 Бк/мг при среднем значении фона 0.8 ± 0.1 Бк/мг. Это позволяет сделать вывод об отсутствии атомов трития в материале микротрубок.

Эти обстоятельства дают возможность исследовать состояние гидроксогрупп в микротрубках путем определения пределов, представленных соотношениями (10), (11), (14) и (15).

Приведенные факты не противоречат тому, что известно о термогидролизе солей алюминия. Они, например, подтверждают возможность топомехимического маршрута превращения $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, на которую указывают в работе [27]. Эти данные позволяют полагать, что перспективы использования морфолого-радионуклидного метода для количественного исследования гидролиза достаточно велики.

Возможности метода

При морфолого-радионуклидной диагностике могут быть использованы не менее ста различных радионуклидов, которые позволяют обеспечить нужную точность определения потоков J_{ik} и B_{ik} , причем часть из них можно использовать для непрерывного определения A_{jk} и Φ_{ik} *in situ*. Определение величины A_{jk} *in situ* может быть обеспечено специальными конструкциями реакторов, позволяющими локализовать частицы определенного вида на поверхности или вблизи детекторов излучения, что неоднократно доказано экспериментально [28, 29]. Определение локальных значений Φ_{ik} может быть реализовано с помощью коллимированных детекторов, перемещающихся по поверхности слоя частиц или отдельной частицы. Эффективной может быть количественная автордиография, оказавшаяся достаточной при изучении, например, взаимодействия белков и ДНК с растворами электролитов в восстановительных средах [30, 31]. Можно использовать также ионизационные камеры с подвижными подложками, на которые наносится слой кристаллов твердого реагента [32], и определять Φ_{ik} по распределению радиационных дефектов в объеме частиц разных видов [16].

Если при этом использовать короткоживущие радионуклиды с периодом полураспада $T_{1/2} < 10^6$ с, то, не выходя за рамки индикаторных количеств радионуклидов (содержание менее $10^{-4}\%$), можно

измерять потоки $J_{ik} > 10^{-12}$ – 10 моль/с и изучать реакции, протекающие за время, меньшее 10^{-3} – 10^{-1} с. С помощью же долгоживущих радионуклидов можно получить информацию о реакциях, протекающих за космические времена.

Таким образом, сочетание морфологического анализа с радионуклидной диагностикой открывает новые возможности для изучения элементарных актов гетерогенных химических реакций. Открывается возможность выявить связь размера и формы кристаллов твердого реагента и частиц продукта реакции с межфазными потоками индивидуальных радионуклидов *in situ*. Это, в свою очередь, приводит к определению распределения участков поверхности твердого реагента по скоростям химических реакций, выявлению роли переноса вещества через среду и идентификации перекристаллизационного и топомехимического маршрутов реакции. Теоретический анализ выявил ряд приемов морфолого-радионуклидной диагностики, позволяющих ускорить процедуру изучения элементарных актов образования продуктов реакции.

Авторы выражают благодарность С.Н. Калмыкову и Ю.А. Сапожникову за проведение радиометрических измерений и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (коды проектов 02-03-33176 и 03-03-06563).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhdanov V.P. // Surface Sci. 2002. V. 500. № 1–3. P. 966.
2. Bekri S., Thovert J.F., Adler P.M. // Chem. Eng. Sci. 1995. V. 50. № 17. P. 2765.
3. Kershenbaum L.S., Alpay E., Sheikh J. // Ibid. 1998. V. 53. № 16. P. 2933.
4. Мелихов И.В., Николаев А.Л., Козловская Э.Д., Божевольнов В.Е. // Неорг. матер. 1991. Т. 27. № 27. С. 1726.
5. Мелихов И.В., Рудин В.Н., Воробьева Л.И. // Неорг. матер. 1988. Т. 24. № 3. С. 448.
6. Мелихов И.В., Сирота И.С., Дорожкин С.В., Горбачевский А.Я. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 576.
7. Melikhov I.V., Sirota I.S., Dorozhkin S.V., Kruchinina M.V. // Scanning. 1992. V. 14. № 5. P. 269.
8. Humphreys F.J. // Acta Mater. 1997. V. 45. № 12. P. 5031.
9. Lu J., Xie Y., Xu F., Zhu L. // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 9. P. 2755.
10. Afanasiev P., Thiollier A., Breyse M., Dubois J.L. // Topics Catal. 1999. V. 8. № 3/4. P. 147.
11. Bell M.L., Chiechi R.C., Johnson C.A. et al. // Tetrahedron. 2001. V. 57. № 17. P. 3507.
12. Dreizin E.L. // Combustion and Flame. 1996. V. 105. P. 541.

13. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2002.
14. Kuznetsova A., Mawhinney D.B., Naumenko V. et al. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 321. № 3–4. P. 292.
15. Mathur P., Sekar P., Rheingold A.L., Liable-Sands L.M. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. № 17. P. 2949.
16. Palmino F., Klein D., Labrune J.C. // Rad. Measurements. 1999. V. 31. № 1–6. P. 209.
17. Taylor A.S., Blum J.D., Lasaga A.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2000. V. 64. № 14. P. 2389.
18. Мелихов И.В., Печников В.Г., Эвальд Г. // Вестн. МГУ. 1967. № 5. С. 137.
19. Мелихов И.В. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 5. С. 1085.
20. Мелихов И.В., Шантарович В.П., Китова Е.Н., Перфильев Ю.Д. // Там же. 1993. Т. 67. № 1. С. 70.
21. Itoh N., Tomura N., Tsuji T., Hongo M. // Microporous Mesoporous Mater. 2000. V. 39. № 1–2. P. 103.
22. Бердоносков С.С., Мелихов И.В., Баронов С.Б. и др. // Докл. АН. Сер. хим. 2002. Т. 383. № 2. С. 211.
23. Бердоносков С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43. № 1. С. 64.
24. Мелихов И.В. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 476.
25. Мелихов И.В., Лебедев В.Я., Бердоносков С.С. // Там же. 1987. Т. 61. № 3. С. 708.
26. Мелихов И.В., Берлинер Л.Б. // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. № 2. С. 158.
27. Isupov V.P., Churakhina L.E., Mitrofanova R.P. // J. Mater. Synthesis Proc. 2000. V. 8. № 3/4. P. 251.
28. Мелихов И.В., Печников В.Г. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. № 5. С. 1083.
29. Мелихов И.В., Печников В.Г. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 9. С. 2239.
30. Ansorge W. // Biochem. Biophys. Methods. 1985. V. 11. № 1. P. 13.
31. Fyson J.R., Levenson G.I.P. // J. Photogr. Sci. 1980. V. 28. P. 194.
32. Vucovic Z., Melikhov I.V. // Radiochim. Acta. 1998. V. 77. P. 183.

УДК 539.219

**РАСЧЕТ ДИФФУЗИОННОГО ПОТОКА ВЕЩЕСТВА С УЧЕТОМ
КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА
ДИФФУЗИИ В БИНАРНОМ РАСТВОРЕ**

© 2004 г. Д. А. Гаврюшенко, Ю. В. Кулик, В. М. Сысоев

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: dm_g@univ.kiev.ua.

Поступила в редакцию 16.09.2003 г.

На основе уравнений термодинамики необратимых процессов получена система дифференциальных уравнений, описывающая диффузию в растворах неэлектролитов с учетом “осмотических” условий в плоскопараллельном слое. Получены профили распределения концентраций в слое, рассчитаны зависимости потоков диффундирующего вещества от концентрации для идеального и регулярного бинарных растворов, а также для раствора, описываемого уравнениями Маргулеса.

Диффузия в m -компонентном растворе при постоянной температуре обеспечивается наличием пространственного распределения химических потенциалов компонентов. В линейном приближении термодинамики необратимых процессов в отсутствие внешних полей и химических реакций связь между градиентами химических потенциалов и создаваемыми ими потоками имеет вид [1, 2]

$$J_i = - \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left(\frac{\mu_j}{T} \right), \quad (1)$$

где L_{ij} – феноменологические коэффициенты; $\mu_j(n_j, T, p)$ – химический потенциал j -го компонента, зависящий от температуры T , давления p и локальных концентраций всех компонентов n_j ($n_j = N_j / \sum_{i=1}^{i=m} N_i$, где N_i – число молей i -го компонента). Рассмотрим случай стационарной диффузии вещества первого сорта в m -компонентном растворе, который находится в плоскопараллельном слое толщины l со стенками, проницаемыми только для первого компонента (ось x направлена перпендикулярно ограничивающим поверхностям), причем концентрация первого вещества на границах слоя поддерживается постоянной

$$n_1(x_0 = 0) = n_0 \text{ и } n_1(x_l = l) = n_l. \quad (2)$$

Поскольку n_i – локальная концентрация i -го вещества в слое в мольных долях, то очевидно, что

$$\sum_{i=1}^{i=m} n_i = 1 \text{ или } \sum_{i=1}^{i=m} \text{grad } n_i = 0. \quad (3)$$

В силу стационарности процесса диффузии поток первого диффундирующего вещества будет постоянным: $J_1 = \text{const}$, и выражение (1) при $T = \text{const}$ примет вид

$$J_1 = - \frac{L_1}{T} \nabla (\mu_1)_T. \quad (4)$$

Так как для остальных $m - 1$ веществ стенки мембраны непроницаемы, то в установившемся стационарном состоянии $J_2 = J_3 = \dots = J_m = 0$.

Поскольку мембрана имеет полупроницаемые стенки, т.е. создаются, по сути, осмотические условия, в системе будет наблюдаться изменение $\mu_j(n_j, T, p)$ вдоль оси x , обусловленное не только градиентом концентраций, но и градиентом давления. В этом случае выражение (1) можно переписать в виде

$$\left\{ \begin{aligned} J_1 &= - \frac{L_1}{T} \left(\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{T,p} \nabla n_1 + \dots + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_m} \right)_{T,p} \nabla n_m + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T,n} \nabla p \right) \\ 0 &= - \frac{L_2}{T} \left(\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right)_{T,p} \nabla n_1 + \dots + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_m} \right)_{T,p} \nabla n_m + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_{T,n} \nabla p \right) \\ &\dots \dots \dots \\ 0 &= - \frac{L_m}{T} \left(\left(\frac{\partial \mu_m}{\partial n_1} \right)_{T,p} \nabla n_1 + \dots + \left(\frac{\partial \mu_m}{\partial n_m} \right)_{T,p} \nabla n_m + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial \mu_m}{\partial p} \right)_{T,n} \nabla p \right) \\ &\dots \dots \dots \\ \sum_{i=1}^{i=m} \nabla n_i &= 0. \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Для определения J_1 необходимо определить явную зависимость химического потенциала от n_i и от p . В случае неидеального раствора химический потенциал i -го компонента записывается в виде [3]

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln(\gamma_i n_i), \quad (6)$$

где γ_i – коэффициент активности. Тогда систему (5) можно представить в виде

$$\left\{ \begin{aligned} -\frac{J_1}{L_1 R} &= \left(\left(\frac{1}{n_1} + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_1} \right) \nabla n_1 + \dots + \right. \\ &+ \left. \left(-\frac{1}{n_1} + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_m} \right) \nabla n_m + \left(\frac{V_{01}}{RT} + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} \right) \nabla p \right) \\ 0 &= \left(-\frac{1}{n_2} + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_1} \right) \nabla n_1 + \dots + \\ &+ \left(-\frac{1}{n_2} + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_m} \right) \nabla n_m + \left(\frac{V_{02}}{RT} + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial p} \right) \nabla p \\ &\dots \dots \dots \\ 0 &= \left(-\frac{1}{n_m} + \frac{\partial \ln \gamma_m}{\partial n_1} \right) \nabla n_1 + \dots + \\ &+ \left(\frac{1}{n_m} + \frac{\partial \ln \gamma_m}{\partial n_m} \right) \nabla n_m + \left(\frac{V_{0m}}{RT} + \frac{\partial \ln \gamma_m}{\partial p} \right) \nabla p \\ \sum_{i=1}^{i=m} \text{grad } n_i &= 0, \end{aligned} \right. \quad (7)$$

где V_{0i} – парциальные мольные объемы чистого i -го вещества, а $V_i = V_{0i} + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right)_T$ – парциальный мольный объем i -го вещества в растворе.

Рассмотрим идеальный бинарный раствор. В этом случае система (7) сводится к дифференциальному уравнению

$$J_1 = -\frac{2L}{T} \left(\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{T,p} + \frac{V_{01}}{V_{02}} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{T,p} \right) \text{grad}(n_1) \quad (8)$$

с граничными условиями (2). Необходимо отметить, что в рамках данной модели феноменологические коэффициенты L_{ij} не зависят от локальных концентраций, что дает возможность найти точное решение уравнения (8). Поскольку $\mu_i = \mu_i(n) \neq \text{const}$, то, как видно из (8), коэффициент диффузии зависит от локального состава раствора и не является постоянной величиной

$$D = D(n_i) = \frac{2L}{T} \left(\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right)_{T,p} + \frac{\partial \mu_1 / \partial p}{\partial \mu_2 / \partial p} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{T,p} \right), \quad (9)$$

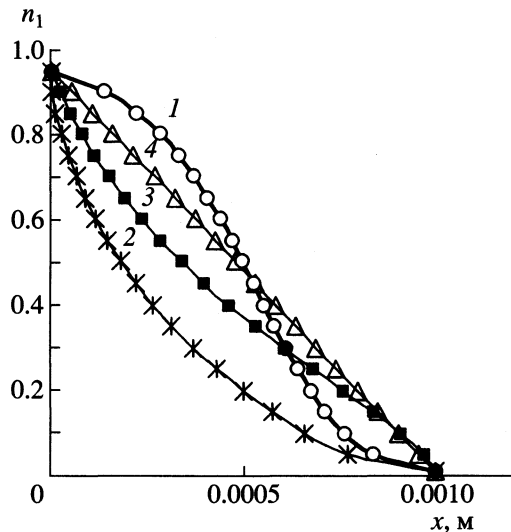


Рис. 1. Сравнительные распределения концентраций диффундирующего вещества для идеального (1), и регулярного (2) растворов, раствора, который описывается соотношениями Маргулеса (3) и при $D = \text{const}$ (4).

что подтверждается теоретическими [4, 5] и экспериментальными [6, 7] результатами.

Для идеального раствора V_{0i} не являются функциями n_i , тогда из (8) и (2) следует, что

$$-\frac{J_1 x}{2RL} = \ln n_1 - \frac{V_{01}}{V_{02}} \ln(1 - n_1) + C, \quad (10)$$

где $J_A = \frac{J_0 x}{2LR} = -(\ln n_1 - \frac{V_{01}}{V_{02}} \ln(1 - n_1) + C)$ – нормированный поток, а $C = -\ln n_0 + \frac{V_{01}}{V_{02}} \ln(1 - n_0)$. На рис. 1

изображены распределения профилей концентраций диффундирующего вещества в растворах. Фиксируя на границе $x = l$ плоскопараллельного слоя условие $n_1(x = l) = n_l$, можно оценить зависимость нормированного потока J_A диффундирующего вещества от концентрации n_0 на границе слоя $x = 0$ (рис. 2) при различном соотношении V_{01}/V_{02} в идеальном растворе. Полученная зависимость для идеального раствора имеет существенно нелинейный характер, в отличие от демонстрируемого в моделях, использующих закон Фика с постоянным коэффициентом диффузии.

В случае бинарного раствора для определения зависимости коэффициентов активности от давления и концентрации используем результаты, полученные с помощью теории возмущений в рамках изобаро-изотермического ансамбля (ИИА) [8]. Коэффициент активности в общем случае зависит от T , p и n_j . Явный вид этой зависимости во многих случаях определяется эмпирическими со-

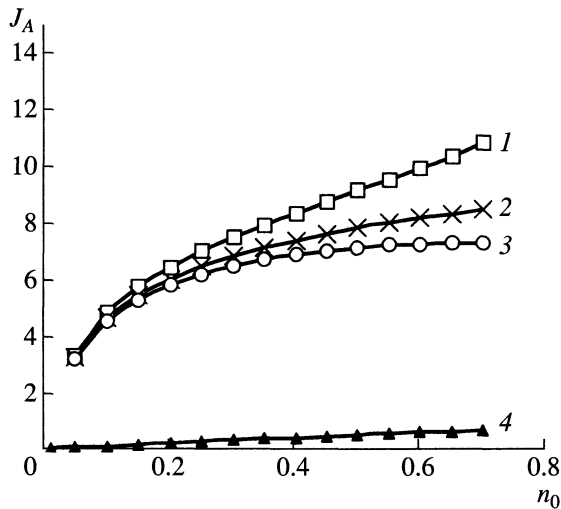


Рис. 2. Концентрационные зависимости потоков диффундирующего вещества при разных отношениях парциальных мольных объемов для идеального раствора: $V_1/V_2 = 1$ (1), 0.01 (2), 0.5 (3), $D = \text{const}$ (4).

отношениями (уравнения Маргулеса, Ван-Лаара, модель регулярных растворов и др. [9, 10]), которые содержат параметры, не всегда определяемые с достаточной степенью строгости через межмолекулярные потенциалы исследуемого раствора.

Используя результаты применения теории возмущений в рамках ИИА для растворов с невалентными взаимодействиями между молекулами вдали от критической точки и границы устойчивости [8], запишем соотношения для коэффициентов активности и явный вид используемых в них параметров. В первом порядке теории возмущений

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = \frac{n_2}{2}(2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \\ \ln \gamma_2 = \frac{n_1}{2}(2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \end{cases} \quad (11)$$

что соответствует при условии $(2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}) = 2a = \text{const}$ модели строго регулярного раствора [9], где a – безразмерный параметр, Φ_{is} – функция давления и температуры

$$\Phi_{is} = \int_{\langle V(p, T, N) \rangle_0} dr_{ij} \hat{g}_{20}(r_{ij}, T, \langle V(p, T, N) \rangle_0) \times [e^{-\beta\psi_{is}(r_{ij})} - 1] \vartheta_0^{-1}(p, T), \quad (12)$$

где $\hat{g}_{20}(r_{ij}, T, \langle V(p, T, N) \rangle_0)$ – радиальная функция распределения базисной системы, $\vartheta_0(p, T) =$

$\frac{\langle V(p, T, N) \rangle_0}{N}$ – удельный объем базисной системы в ИИА, $\langle V(p, T, N) \rangle_0$ – среднее значение объема в условиях ИИА системы $N_1 + N_2$ частиц, взаимодействующих посредством парного потенциала $\Phi_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ в объеме V при температуре T ; $\psi_{is}(r_{ij}) = \Phi_{st}(|\mathbf{r}_{is} - \mathbf{r}_{jt}|) - \Phi_0(|\mathbf{r}_{is} - \mathbf{r}_{jt}|)$, $\Phi_0(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ – межмолекулярный потенциал базисной системы.

Учет слагаемого второго порядка в теории возмущений [8] позволяет получить следующие соотношения для коэффициентов активностей

$$\ln \gamma_1 = \left(n_2^2 \Phi_{12} - \frac{1}{2}(\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{111} + 2\Phi_{112} - \Phi_{122} \right) + 2n_2^3(\Phi_{111} - \Phi_{222} - \Phi_{112} + \Phi_{122}), \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2 = n_1^2 \left(\Phi_{12} - \frac{1}{2}(\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{222} + 2\Phi_{122} - \Phi_{112} \right) + 2n_1^3(\Phi_{222} - \Phi_{111} - \Phi_{122} + \Phi_{112}).$$

Функции Φ_{ijk} зависят только от температуры и давления

$$\begin{aligned} \Phi_{iii} &= \frac{1}{2} \int_{\langle V(p, T, N) \rangle_0} f_0(r_1, r_2, r_3) [e^{-\beta\psi_{ii}(r_{12})} - 1] \times \\ &\quad \times [e^{-\beta\psi_{ii}(r_{13})} - 1] dr_{12} r_{13}, \\ \Phi_{ijj}(\Phi_{ijj}) &= \frac{1}{2} \int_{\langle V(p, T, N) \rangle_0} f_0(r_1, r_2, r_3) \times \\ &\quad \times \{ [e^{-\beta\psi_{ij}(r_{12})} - 1] [e^{-\beta\psi_{ij}(r_{13})} - 1] + \\ &\quad + 2[e^{-\beta\psi_{ii}(r_{12})} - 1] [e^{-\beta\psi_{ij}(r_{13})} - 1] \} dr_{12} r_{13}. \end{aligned} \quad (14)$$

Уравнения (13) представляют собой эмпирические соотношения Маргулеса [9]

$$\ln \gamma_1 = \frac{a_1}{2} n_2^2 + \frac{a_2}{3} n_2^3, \quad \ln \gamma_2 = \frac{a_1 + a_2}{2} n_1^2 - \frac{a_2}{3} n_1^3, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= 2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22} - 6\Phi_{111} + 4\Phi_{112} - 2\Phi_{122}, \\ a_2 &= 6(\Phi_{111} - \Phi_{222} - \Phi_{112} + \Phi_{122}), \end{aligned} \quad (16)$$

что позволяет в принципе найти зависимость $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} = f(n_i)$. Особо следует отметить, что часть уравнения (7), содержащая выражение $\partial a_i / \partial p$, характеризует равновесные, а связанная с L_j – неравновесные свойства системы. Таким образом, для описания задачи стационарного переноса вещества необходимо не только знать кинетические коэффициенты L_j , но и располагать информацией об особенностях уравнения состояния системы.

Рассмотрим случай регулярного бинарного раствора, для которого [3]

$$\ln \gamma_1 = \frac{a}{2}(1 - n_1)^2; \quad \ln \gamma_2 = \frac{a}{2}(1 - n_2)^2. \quad (17)$$

Параметр a характеризуется взаимодействием между частицами раствора и зависит от T и p . Тогда система уравнений (7) с учетом (12) запишется в виде

$$\begin{cases} J_1 = -\frac{L}{T} \left(\left(2\frac{RT}{n_1} - 4RTa(1 - n_1) \right) \nabla n_1 + \right. \\ \left. + \left(V_{01} + RT(1 - n_1)^2 \left(\frac{\partial a}{\partial p} \right)_{T, n_i} \right) \nabla p \right) \\ 0 = \left(2\frac{RT}{n_2} - 4RTa(1 - n_2) \right) \nabla n_2 + \\ \left. + \left(V_{02} + RT(1 - n_2)^2 \left(\frac{\partial a}{\partial p} \right)_{T, n_i} \right) \nabla p \right. \\ n_1 + n_2 = 1. \end{cases} \quad (18)$$

Поскольку a не зависит от концентрационного состава раствора (см. (12)), система уравнений (18) имеет решение

$$\begin{aligned} -\frac{J_1 x}{LR} &= 2 \ln n_1 + 2\delta \ln(1 - n_1) + \\ &+ 2a(2 - \delta)(1 - n_1)^2 + 2a\delta n_1^2 - 4a(\delta + 1)n_1 + \\ &+ 2 \left(a(\delta + 1) - \frac{(\delta - 1)}{2} + a(\delta - 1)V'_{02} \right) \ln(n_1^2 + V'_{02}) + \\ &+ 2 \frac{4aV'_{02} - \delta + 1}{V'_{02}{}^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{n_1}{V'_{02}{}^{1/2}} + C, \end{aligned} \quad (19)$$

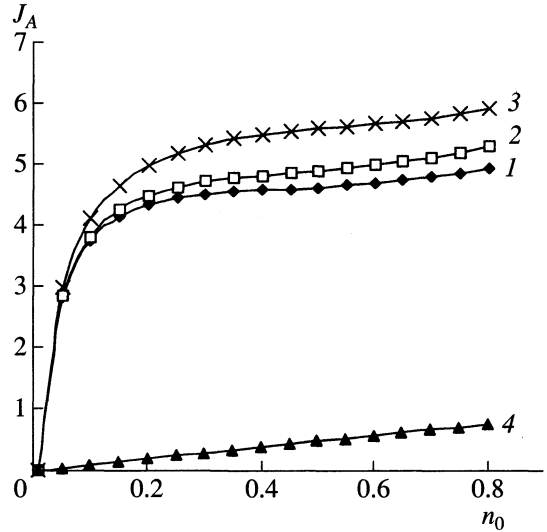


Рис. 3. Концентрационные зависимости потоков диффундирующего вещества при разных значениях параметра a и отношениях парциальных мольных объемов для регулярного раствора: $V_1, V_2 > 0$ (1); $V_1 < 0, V_2 > 0$ (2); $V_1 > 0, V_2 < 0$ (3), $D = \text{const}$ (4).

если $V'_{02} > 0$, или

$$\begin{aligned} -\frac{J_1 x}{LR} &= 2 \ln n_1 + 2\delta \ln(1 - n_1) + \\ &+ 2a(2 - \delta)(1 - n_1)^2 + 2a\delta n_1^2 - 4a(\delta + 1)n_1 + \\ &+ 2 \left(a(\delta + 1) - \frac{(\delta - 1)}{2} + a(\delta - 1)V'_{02} \right) \ln(n_1^2 + V'_{02}) + \\ &+ \frac{4aV'_{02} - \delta + 1}{V'_{02}{}^{1/2}} \operatorname{arctg} \frac{n_1}{|V'_{02}|^{1/2}} + C, \end{aligned} \quad (20)$$

если $V'_{02} < 0$, где C – постоянная величина, которая определяется условием на левой границе, $\delta = \frac{V'_{01}}{1 + V'_{02}}$, $V'_{01} = \frac{V_{01}}{RT\partial a/\partial p}$ и $V'_{02} = \frac{V_{02}}{RT\partial a/\partial p}$. Обозначим J_A нормированный поток первого вещества, который численно определяется граничным условием на стороне $x = l$

$$J_A = J_1 x / LR. \quad (21)$$

На рис. 1 представлен профиль концентрации вещества, диффундирующего в регулярном бинарном растворе. Для ряда значений параметра a и нормированных объемов V'_{01} и V'_{02} на рис. 2, 3 показаны зависимости J_A от концентрации n_0 при

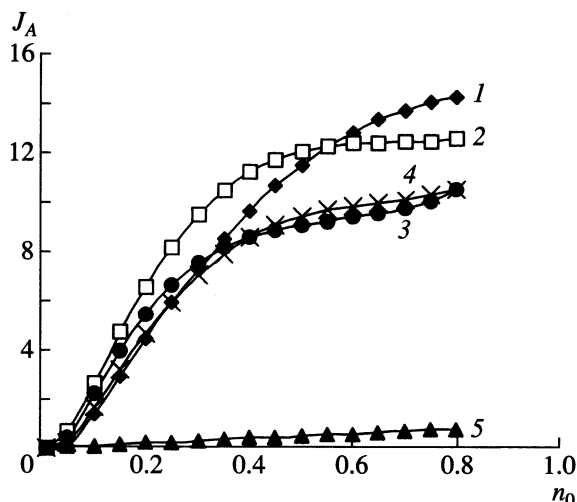


Рис. 4. Концентрационные зависимости потоков диффундирующего вещества для раствора, описываемого соотношениями Маргулеса, при различных значениях параметров a_i , g , V_{0i} : $a_1 = 0.1$ (1), 1.1 (2), 0.9 (3), 1 (4); $a_2 = 0.9$ (1), 2 (2, 3), 1.5 (4); $V_1 = 0.1$ (1), 0.8 (2, 4), 0.9 (3); $V_2 = 0.7$ (1), 0.2 (2, 4), 0.1 (3); $g = 0.01$ (1), 0.001 (2), 0.1 (3), 0.07 (4); $D = \text{const}$ (5).

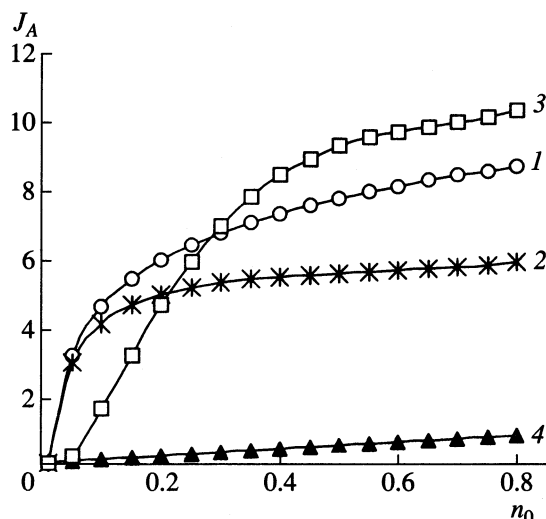


Рис. 5. Сравнительные концентрационные зависимости потоков диффундирующего вещества для идеального (1), регулярного (2) растворов, раствора, описываемого соотношениями Маргулеса (3) и для потока, полученного при $D = \text{const}$ (4).

фиксации граничного условия при $x = l$. Интересно отметить, что несмотря на то, что решение системы уравнений (18) имеет различный вид в зависимости от знака V' , зависимости, изображенные на рис. 2, 3, имеют однотипный характер.

Рассмотрим приближение бинарного раствора, описываемое уравнениями Маргулеса [9]. Используя выражения (14) и (15), систему уравнений (7) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{J_1}{2LR} = & \left\{ -\frac{1}{n_1} + a_1(1-n_1) + a_2(1-n_1)^2 \right\} \nabla n_1 - \\ & - \frac{6V'_{01} + 3g(1-n_1)^2 + 2(1-n_1)^3}{6V'_{02} + 3(g+1)n_1^2 - 2n_1^3} \times \\ & \times \left(\frac{1}{1-n_1} - (a_1+a_2)n_1 + a_2n_1^2 \right) \nabla n_1. \end{aligned} \quad (22)$$

В силу того, что производные параметров a_1 и a_2 по давлению не зависят от концентраций веществ раствора (см. (17) и (18)), т.е. $g = \frac{\partial a_1/\partial p}{\partial a_2/\partial p} \neq g(n_i)$, решение уравнения (22) с учетом граничных условий (2) запишется в виде

$$\begin{aligned} -\frac{J_1 x}{2LR} = & \ln n_1 + \frac{a_1}{2}(1-n_1)^2 + \frac{a_2}{3}(1-n_1)^3 + \\ & + a_2 \left(\frac{n_1^3}{3} - \frac{3}{4}n_1^2 + \frac{3}{4}(g+1)n_1 \right) - (a_1+a_2) \left(\frac{n_1^2}{2} - \frac{3}{2}n_1 \right) - \\ & - \frac{6V'_{01}}{3g+6V'_{02}+1} \ln |1-n_1| - \end{aligned}$$

$$- C \ln | -2n_1^3 + 3(g+1)n_1^2 + 6V'_{02} | + AI_1 + BI_2 + K,$$

где I_1, I_2, A, B, C, K – константы, зависящие от параметров a_1, a_2, g и $V'_{0i} = \frac{V_{0i}}{RT \partial a_2 / \partial p}$. Таким образом, зависимость J_A от концентрации диффундирующего вещества на левой границе n_0 задается выражением $J_A = J_1 x / (LR)$.

На рис. 4 представлены зависимости нормированного потока от концентрации при различных значениях параметров a_1, a_2, V'_{0i}, g . Характерной особенностью данной зависимости является не только нелинейность, но и наличие перегиба на графике, что связано с появлением кубической компоненты в выражении для потока (23).

На рис. 5 приведены сравнительные зависимости потока диффундирующего вещества от концентрации на левой границе для идеального и регулярного растворов, и раствора, описываемого соотношениями Маргулеса, а также раствора, полученного с использованием модели $D = \text{const}$. Наблюдается значительное отличие в поведении

потоков растворов, полученных с использованием (9) $D = D(n_i)$ и потока, полученного с использованием модели при $D = \text{const}$. Кроме того, у потоков, полученных с учетом концентрационной зависимости коэффициента диффузии, по сравнению с моделью $D = \text{const}$, наблюдается как усиливающий, так и стабилизирующий характер, свойственный процессам диффузии при наличии обратимых химических реакций [11]. Этот факт можно объяснить тем, что эффективный учет взаимодействия между частицами раствора происходит в результате использования в моделях параметров a_i . Важно отметить тот факт, что на величину потока диффундирующего вещества оказывает влияние как равновесные, так и неравновесные свойства системы.

Необходимо подчеркнуть, что для регулярного раствора получены два качественно различные решения (19) и (20), которые описывают концентрационные зависимости потока J_A , обусловленные знаком нормированного мольного объема растворителя.

Таким образом, столь значительные различия в поведении потоков при $D = D(n_i)$ и $D = \text{const}$ говорят о необходимости учета влияния состава раствора на коэффициент диффузии для вычислений и моделирования свойств реальных смесей.

Для иллюстрации рассмотрим известные экспериментальные результаты Уиттенберга [12], который изучал зависимость потока кислорода сквозь плоскую мембрану, содержащую водный раствор гемоглобина, и сравнивал поток кислорода в данном случае с потоком кислорода через мембрану, содержащую чистую воду. Эксперимент проводился при условиях: $l = 2.2 \times 10^{-4}$ м, концентрация гемоглобина $n_2 = 12$ моль/м³, концентрация кислорода на левой границе мембраны n_0 могла меняться в достаточно широких пределах. Анализ экспериментальных результатов

указывает на то, что при $n_0 = 0.059$ моль/м³ коэффициент диффузии кислорода в водном растворе гемоглобина (так называемый случай облегченной диффузии) приблизительно в пять раз больше коэффициента диффузии кислорода в воде, а при $n_0 = 0.226$ моль/м³ это отношение уменьшается до двух. Теоретические и экспериментальные результаты, приведенные в [11], указывают на то, что тенденция уменьшения этого отношения при дальнейшем росте n_0 сохраняется.

Таким образом, можно сделать вывод, что для того, чтобы разделить условия постоянства или непостоянства коэффициентов диффузии надо проводить эксперимент при малых значениях величины n_0 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Де-Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
2. *Захаров А.Ю., Терехов С.В.* // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С.173.
3. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во МГУ, 1987.
4. *Захаров М.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 7. № 1. С. 54.
5. *Захаров М.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 12. С. 2189.
6. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 644.
7. *Булавин Л.А., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Лясковская Г.Н.* // Там же. 1987. Т. 61. № 12.
8. *Сысове В.М., Фахретдинов И.А., Шпырко С.Г.* // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2142.
9. *Гегузин Я.Е.* Диффузионная зона. М.: Наука, 1979.
10. *Никифоров М.Ю., Дуров В.А., Альпер Г.А. и др.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989.
11. *Murray J.D.* Lectures on nonlinear-differential-equation models in biology. Oxford: Clarendon Press, 1977.
12. *Wittenberg J.* // J. Biol. Chem. 1966. V. 241. P. 104.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.1.536.77

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК ИОНОВ
Cl⁻ И H₃O⁺ В ПАРАХ ВОДЫ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

© 2004 г. С. В. Шевкунов

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет**E-mail: root@shevk.hop.stu.neva.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2002 г.

Методом Монте-Карло смоделированы ионы хлора и гидрония в термическом и материальном контактах с паром. Исследован режим комнатных температур и температур, характерных для полярной стратосферы. Во взаимодействии ионов с молекулами учтены кулоновские, обменные, дисперсионные и поляризационные силы, ковалентные связи и перенос заряда с иона на молекулы. Численные значения параметров потенциалов восстановлены из экспериментальных данных по энергии Гиббса и энтальпии первых реакций гидратации ионов в парах воды с учетом данных о бинарных корреляционных функциях, полученных в экспериментах по рассеянию нейтронов в водных электролитах. Рассчитаны радиусы гидратных слоев и координационные числа. Проанализирована связь между структурой гидратной оболочки и ее энтропией.

Интерес к гидратации ионов хлора и водорода связан с проблемой разрушения озонового защитного слоя в стратосфере. Согласно современным представлениям [1–3], хлор, накопленный в стратосфере, многократно вовлекается в цикл разрушения озона. Микрочастицы льда, входящие в состав стратосферных облаков, служат аккумуляторами хлора в его химически неактивных по отношению к озону формах HCl и HOCl. Лабораторные исследования показывают, что адсорбционная способность льда по отношению к HCl высока [4] и не может быть объяснена простой физической сорбцией молекул [5]. Очевидно, у поверхности льда происходит диссоциация на ионы (ионизация) $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ с последующим поглощением ионов в приповерхностных слоях микрочастиц. Колебательные спектры HCl, адсорбированного на поверхности льда при температурах от 90 до 150 К, свидетельствуют об отсутствии на поверхности молекулярных форм HCl. В то же время в спектрах содержатся интенсивные пики, отвечающие комплексам $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ [6, 7]. Предложено несколько механизмов ионизации молекулы HCl у поверхности льда. В одном из них считается, что ионизации способствуют сильные локальные поля кристаллических дефектов [8, 9]. Такой механизм подтверждается расчетами в приближении функционала локальной плотности [10]. В другом механизме ионизация происходит уже в газовой фазе, над поверхностью через гидратацию молекулы HCl и образование кластера $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_N$ [9, 11], внутри которого происходит диссоциация HCl на ионы.

Квантово-химические расчеты показывают [12, 13], что при нулевой температуре достаточно четырех молекул воды, чтобы инициировать раз-

рыв связи в молекуле HCl. В парах воды происходит интенсивная гидратация ионов [14–19]. Образуются термически устойчивые кластерные ионы $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Рост кластеров на ионах останавливается из-за сильной неоднородности поля ионов [20–22]. Статистические расчеты показывают [23], что при конечных температурах разделение такой системы на самостоятельные кластерные ионы $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_k$ и $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ может оказаться термодинамически выгодным. Кластерные ионы интенсивно поглощаются поверхностными слоями льда.

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Квантово-механическая неопределенность в ориентации молекулы воды при температуре $T = 300$ К равна

$$\delta\varphi = \frac{h}{(2\pi I k_B T)^{1/2}} \approx 1.28 \text{ рад} = 73 \text{ град}, \quad (1)$$

где $I = 1.024 \times 10^{-47}$ кг/м² – один из главных моментов инерции молекулы воды, h – постоянная Планка. Из (1) видно, что вращательное движение молекул носит существенно квантовый характер. Тем не менее, можно, оставаясь в рамках классической статистики, приблизиться к принципиально правильному описанию вращения, если ввести поправки в угловую часть гамильтониана, понизив степень его анизотропии. Все межмолекулярные потенциалы, восстановленные из экспериментальных данных по энергии и структуре конденсированных веществ, представляют

собой такого рода псевдопотенциалы уже в силу процедуры их получения.

При комнатной температуре колебательные степени молекул воды заморожены. Взаимодействия описываются многоточечными межмолекулярными потенциалами с жесткой геометрией силовых центров, дополненными явным учетом взаимодействий индуцированных на молекулах диполей. Численные значения параметров взаимодействий ион-вода установлены такими, чтобы в рамках модельного потенциала получить термодинамическое поведение кластера, максимально близкое к данным экспериментов с реальными гидратами ионов хлора и гидрония [24–27]. На больших расстояниях от иона взаимодействие между молекулами непрерывно переходит в потенциал ST2 Рамана и Стиллинджера [28]. В кластере $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ применяется комбинированный подход: взаимодействия между молекулами описываются с помощью потенциала ST2 плюс взаимодействие индуцированных диполей, а взаимодействие молекул воды с ионом строится на основе плоской геометрии распределения зарядов в молекуле, принятой в модели SPC [29]. Такой выбор сделан в силу того обстоятельства, что потенциал ST2 с объемным распределением зарядов более точно учитывает тенденцию к формированию водородных связей с тетраэдрической геометрией уже в экстремально малых комплексах. Так, например, уже единственный протон, присоединяющийся к молекуле воды, не лежит в плоскости НОН-молекулы [30], что не отражено в плоской геометрии потенциала SPC.

При построении потенциала взаимодействия иона хлора с водой мы отдали предпочтение традиционной модели, трактующей ион как точечный заряд в комбинации с источником потенциала Леннарда-Джонса и электрической поляризуемостью, известной из эксперимента. Поляризация молекул воды в поле иона также описывается явно. Поляризация молекул в поле других молекул уже неявным образом включена в эффективный потенциал ST2. Явно описывается взаимодействие индуцированных на молекулах диполей между собой и с собственным электрическим полем молекул.

Ион гидрония способен образовывать водородные связи с молекулами воды, и поэтому геометрия потенциала ST2 здесь предпочтительнее. Геометрия ST2 используется как для описания взаимодействия между молекулами, так и для описания прямых взаимодействий молекул с ионом. Нерегулярное изменение значений энергии Гиббса и энтропии реакций присоединения молекул к кластеру $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_N$ с его размером [26, 27] свидетельствует, что характер взаимодействий здесь более сложный, чем в случае иона хлора. Для взаимодействий с ионом гидрония мы применили более сложную модель, подробное описание

которой содержится в [14–20, 23, 31–33]. В добавление к этому в данном исследовании мы явно учитываем взаимодействия индуцированных на молекулах диполей между собой и с собственным электрическим полем молекул. Параметры взаимодействий методом последовательных приближений подобраны таким образом, чтобы максимально точно воспроизвести экспериментальные значения энергии Гиббса и энтропии первых реакций присоединения молекул к кластеру. В [31] мы использовали экспериментальные данные из [26]. В данном исследовании мы уточнили значения параметров взаимодействия, используя уточненные более поздние экспериментальные данные из [27].

Положения максимумов атом-атомных корреляционных функций, согласуются с данными по дифракции нейтронов [34–36], а также с корреляционными функциями, полученными в аналогичных моделях другими авторами [37–41]. В этих и в других аналогичных исследованиях воспроизводимость экспериментальных значений энергии Гиббса не проверялась.

Данные измерений энергии Гиббса и энтальпии первых реакций присоединения молекул воды к иону хлора в [24] и [25] несколько различаются (табл. 1), причем мы не можем отдать безусловное предпочтение какому-то одному из этих источников. По всей видимости, следует считать, что энтальпия первой реакции присоединения, полученная в [24] несколько завышена, что влечет завышенное значение энтропии этой реакции. При воспроизведении такого значения энтропии в модельной системе нарушается согласие с экспериментальными данными по корреляционной функции ион-водород, а ориентация ближайшей к иону молекулы становится существенно более хаотичной. В то же время следует считать, что энтальпия последующих реакций определена в [24] более точно, чем в [25]. Это следует из того, что энтальпия уже шестой реакции в [25] превышает уровень теплоты испарения с поверхности объемной жидкой фазы $-\Delta H_{\text{bulk}}^{\text{exp}} = -0.42$ эВ. Наши данные свидетельствуют, что энтальпия присоединения к кластерам на ионах может переваливать через слабо выраженный максимум в районе $N = 15-30$ (табл. 2), однако сильный тренд в сторону высоких значений энтальпии в первых реакциях [25] требует наличия гораздо более сильного максимума для следующих (не исследованных в [25]) реакций, который не обнаруживается в наших расчетах. Согласие [24] с нашими данными в этом отношении гораздо лучше. Согласие по энергии Гиббса между [24] и [25] существенно лучше, чем по энтальпии, что учитывалось нами в поиске оптимальной модели взаимодействий. Методика определения энергии Гиббса в этих экспериментах – более прямая, чем энталь-

Таблица 1. Рассчитанные методом Монте-Карло (I) энергии Гиббса (ΔG) и энтальпии (ΔH) реакции присоединения молекулы воды $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{N-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ в эВ при 298 К, пересчитанные к стандартным условиям пара $p = 1$ атм. Экспериментальные данные (II) из работ [24] и [25]

| N | $-\Delta H_1^{(\text{II})}$ | $-\Delta H_2^{(\text{II})}$ | $-\Delta H^{(\text{I})}$ | $-\Delta G_1^{(\text{II})}$ | $-\Delta G_2^{(\text{II})}$ | $-\Delta G^{(\text{I})}$ |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 1 | 0.568 | 0.638 | 0.610 | 0.356 | 0.381 | 0.356 |
| 2 | 0.551 | 0.564 | 0.539 | 0.282 | 0.286 | 0.270 |
| 3 | 0.51 | 0.51 | 0.508 | 0.20 | 0.22 | 0.213 |
| 4 | 0.50 | 0.46 | 0.490 | 0.15 | 0.17 | 0.181 |
| 5 | – | 0.41 | 0.468 | – | 0.13 | 0.154 |
| 6 | – | 0.38 | 0.455 | – | 0.11 | 0.133 |
| 7 | – | – | 0.447 | – | – | 0.116 |
| 8 | – | – | 0.438 | – | – | 0.102 |
| 9 | – | – | 0.432 | – | – | 0.091 |
| 10 | – | – | 0.417 | – | – | 0.080 |
| 11 | – | – | 0.427 | – | – | 0.072 |
| 12 | – | – | 0.422 | – | – | 0.066 |
| 13 | – | – | 0.422 | – | – | 0.061 |
| 14 | – | – | 0.409 | – | – | 0.056 |
| 15 | – | – | 0.418 | – | – | 0.054 |
| 16 | – | – | 0.427 | – | – | 0.052 |
| 17 | – | – | 0.404 | – | – | 0.049 |
| 18 | – | – | 0.417 | – | – | 0.048 |
| 19 | – | – | 0.440 | – | – | 0.047 |
| 20 | – | – | 0.411 | – | – | 0.045 |
| 21 | – | – | 0.407 | – | – | 0.045 |
| 22 | – | – | 0.420 | – | – | 0.045 |
| 23 | – | – | 0.407 | – | – | 0.044 |

пии. Найденные нами значения параметров взаимодействий в кластерах $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_N$ представляет компромисс между данными работ [24] и [25], а также результатами измерений положения пиков атом-атомных корреляционных функций ион-вода в водных растворах электролитов, содержащих ион хлора [34–36]. Для сравнения корреляционных функций с таковыми в объемной фазе выполнены специальные расчеты с большим числом молекул $N = 500$.

В кулоновском поле иона хлора E_I явно учитывалась энергия поляризации молекул воды в форме

$$U_{\text{pol}}^{\text{w-ion}} = -\alpha_{\text{w}}(E_I^2/2), \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{w}} = 1.44 \text{ \AA}^3$ – изотропная часть поляризуемости свободной молекулы воды [42]. Учитывалось также взаимодействие наведенных на молекулах диполей между собой и с полем молекул в следу-

ющем виде. Поле i -ой молекулы в точке, где расположена j -я молекула, складывается из электрических полей четырех точечных зарядов $q_k^{(1)}$, расположенных в точках согласно геометрии модели ST2 [28]

$$\mathbf{E}_{ij}^{(1)} = \sum_{k=1}^4 \frac{q_k^{(1)}}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i) \quad (3)$$

и поля наведенного на ней дипольного момента

$$\mathbf{E}_{ij}^{(2)} = -\frac{\mathbf{p}_i^{\text{ind}}}{(r_{ij})^3} + 3\frac{(\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij}}{(r_{ij})^5}, \quad (4)$$

где \mathbf{r}_0^j – положение леннард-джонсовского центра j -ой молекулы, $\mathbf{p}_i^{\text{ind}} = \alpha_{\text{w}}\mathbf{E}_I$ – вектор дипольного момента i -ой молекулы, наведенный полем иона.

Энергия взаимодействия индуцированных на молекулах диполей с собственным электрическим полем и индуцированными диполями других молекул воды рассчитывается как

$$U_{\text{ind}}^{\text{w-w}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} (2\mathbf{E}_{ij}^{(1)} + \mathbf{E}_{ij}^{(2)}) \mathbf{p}_j^{\text{ind}} \quad (5)$$

Ион Cl⁻ во взаимодействии с молекулами воды моделируется как источник потенциала Леннарда-Джонса, имеющего глубину $\epsilon_{\text{wl}} = 7.07 \times 10^{-22}$ Дж и радиус взаимодействия $\sigma_{\text{wl}} = 3.93$ Å, с точечным отрицательным элементарным зарядом в центре. При вычислении энергии взаимодействия заряда иона с молекулой воды считается, что точечные источники электрического поля молекулы расположены в соответствии с моделью SPC: отрицательный точечный заряд $q_1^{(2)} = -1.2944 \times 10^{-19}$ Кл фиксирован на атоме кислорода там же, где и источник потенциала Леннарда-Джонса, а два положительных точечных заряда $q_k^{(2)} = +6.4718 \times 10^{-20}$ Кл, $k = 2, 3$ фиксированы на расстоянии 1 Å от атома кислорода на лучах, исходящих под углом 109°28' из его центра. Явно учитывается поляризация иона Cl⁻ в поле молекул воды. Для этого в точке расположения иона Cl⁻ суммируется напряженность электрического поля всех точечных зарядов молекул

$$\mathbf{E}_{\text{w}}(\mathbf{R}_{\text{Cl}}) = \sum_i \sum_{k=1}^3 \frac{q_k^{(2)}}{|\mathbf{R}_{\text{Cl}} - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{R}_{\text{Cl}} - \mathbf{r}_k^i), \quad (6)$$

где \mathbf{R}_{Cl} – положение ядра иона Cl⁻. Энергия поляризации иона в поле молекул рассчитывается как

$$U_{\text{pol}}^{\text{ion-w}} = -\alpha^- (E_{\text{w}}^2/2), \quad (7)$$

где $\alpha^- = 3.59 \text{ Å}^3$ – поляризуемость изолированного иона Cl⁻ [43].

Взаимодействия в кластерах H₃O⁺(H₂O)_N носят существенно более сложный характер, однако с помощью более сложной модели [33] удается с высокой точностью воспроизвести детали термодинамического поведения системы (табл. 2). Энергия Гиббса и энтальпия первой реакции присоединения к иону гидрония воспроизведена нами практически абсолютно точно – отклонение не превышает 0.1k_BT. То же относится к свободной энергии Гиббса второй и третьей реакций. Наибольшее отклонение наблюдается в свободной энергии Гиббса шестой реакции, которое, тем не менее, не превышает k_BT и отвечает точности самих экспериментальных измерений. Методом последовательных приближений найдены следующие численные значения параметров взаимодействий в кластерах H₃O⁺(H₂O)_N (в обозначениях

Таблица 2. Экспериментальные ΔH , ΔG из [27] и рассчитанные методом Монте-Карло значения энтальпии и энергии Гиббса реакции присоединения молекулы воды к кластеру на ионе гидрония H₃O⁺(H₂O)_{N-1} + H₂O = H₃O⁺(H₂O)_N при 300 К, пересчитанные на стандартные условия пара $p = \text{атм.}$ (Все значения – в эВ)

| N | –ΔH [27] | –ΔH | –ΔG [27] | –ΔG |
|----|----------|-------|----------|-------|
| 1 | 1.371 | 1.374 | 1.054 | 1.056 |
| 2 | 0.846 | 0.851 | 0.564 | 0.564 |
| 3 | 0.776 | 0.772 | 0.412 | 0.414 |
| 4 | 0.551 | 0.585 | 0.243 | 0.253 |
| 5 | 0.50 | 0.478 | 0.18 | 0.186 |
| 6 | 0.46 | 0.463 | 0.13 | 0.152 |
| 7 | – | 0.447 | – | 0.129 |
| 8 | – | 0.432 | – | 0.114 |
| 9 | – | 0.402 | – | 0.099 |
| 10 | – | 0.389 | – | 0.088 |
| 11 | – | 0.382 | – | 0.079 |
| 12 | – | 0.379 | – | 0.071 |
| 13 | – | 0.378 | – | 0.065 |
| 14 | – | 0.378 | – | 0.060 |
| 15 | – | 0.378 | – | 0.056 |
| 16 | – | 0.382 | – | 0.053 |
| 17 | – | 0.387 | – | 0.051 |
| 18 | – | 0.392 | – | 0.049 |
| 19 | – | 0.395 | – | 0.048 |
| 20 | – | 0.402 | – | 0.047 |
| 21 | – | 0.408 | – | 0.047 |
| 22 | – | 0.406 | – | 0.046 |
| 23 | – | 0.414 | – | 0.046 |
| 24 | – | 0.408 | – | 0.046 |
| 25 | – | 0.411 | – | 0.045 |
| 26 | – | 0.412 | – | 0.045 |
| 27 | – | 0.414 | – | 0.045 |

[14–20, 33]) : поляризуемость молекулы воды $\alpha_{\text{w}} = 1.44 \text{ Å}^3$, экранируемый заряд иона $Q^+ = +1.6021 \times 10^{-19}$ Кл, параметры потенциала Леннарда-Джонса $\epsilon_0^+ = 0.515 \times 10^{-20}$ Дж, $\sigma^+ = 2.959 \text{ Å}$, амплитуда и предельные радиусы изотропной части насыщаемых взаимодействий $U_0^+ = 0.17025 \times 10^{-18}$ Дж, $R_L^+ = 4.410 \text{ Å}$, $R_U^+ = 5.372 \text{ Å}$, амплитуда, подэкспоненциальный параметр и параметр многочастичности непарных взаимодействий $a_0^+ = 0.9285 \times 10^{-19}$ Дж,

$b_0^+ = 25.2 \text{ \AA}$, $n^+ = 1.323$, радиусы непарных взаимодействий $\tilde{R}_L^+ = 4.425 \text{ \AA}$, $\tilde{R}_U^+ = 5.458 \text{ \AA}$, параметр интенсивности переноса избыточного заряда $\kappa^+ = 0.195$, поправка на неточечность наведенных диполей $\chi^+ = 0.92$. Четыре точечных заряда, моделирующие анизотропную часть поля иона, расположены в следующих точках локальной системы координат:

$$\begin{aligned} x_1 &= 0, & y_1 &= 1.0171 \text{ \AA}, & z_1 &= 0.2961 \text{ \AA}, \\ q_1 &= 7.1016 \times 10^{-20} \text{ Кл}; & x_2 &= -0.8809 \text{ \AA}, \\ & & y_2 &= -0.5086 \text{ \AA}, & z_2 &= 0.2961 \text{ \AA}, \\ q_2 &= 7.1016 \times 10^{-20} \text{ Кл}; & x_3 &= 0.8809 \text{ \AA}, \\ & & y_3 &= -0.5086 \text{ \AA}, & z_3 &= 0.2961 \text{ \AA}, \\ q_3 &= 7.1016 \times 10^{-20} \text{ Кл}; & x_4 &= 0, & y_4 &= 0, \\ & & z_4 &= 0.128 \text{ \AA}, & q_4 &= -2.13048 \times 10^{-19} \text{ Кл}. \end{aligned}$$

Так же, как и в кластерах на ионах хлора, явно учитывалась поляризация молекул воды в поле иона и взаимодействия индуцированных на молекулах диполей, однако поляризация иона в поле молекул учитывалась здесь не в форме первого члена мультипольного ряда, а в форме переноса заряда в системе ион – молекула (подробно см. [14–20]).

Энергия Гиббса кластеров рассчитывалась методом биканонического статистического ансамбля, разработанным в [44–47] и развитым в последующих работах [14–20]. Энтропия рассчитана через разность между энтальпией и энергией Гиббса. Энергия Гиббса и внутренняя энергия формирования гидратной оболочки получались последовательным суммированием соответствующих значений для реакций присоединения. К внутренней энергии добавлялась ее кинетическая часть $(6/2)Nk_B T$, отвечающая жесткому ротатору с шестью степенями свободы. Кинетическая часть энергии Гиббса молекулы воды в кластере и в газовой фазе рассчитывалась, как для жесткого ротатора с массой $m = 2.992 \times 10^{-26}$ кг и главными моментами инерции (кг м^2) $I_1 = 1.024 \times 10^{-47}$, $I_2 = 1.921 \times 10^{-47}$, $I_3 = 2.947 \times 10^{-47}$:

$$G^{\text{kin}} = -Nk_B T \ln(Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} v_{\text{ref}}),$$

где

$$\begin{aligned} Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} &= \left(\frac{h}{(2\pi mk_B T)^{1/2}} \right)^{-3} \equiv \frac{1}{\Lambda^3}, \\ Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} &= \frac{(2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2}}{h^3}, \end{aligned}$$

h – постоянная Планка, Λ – тепловая длина волны Де-Бройля. Конфигурационная часть энергии Гиббса в газовой фазе рассчитывалась как

$$G_g^{\text{conf}} = Nk_B T \ln \left(\frac{\sigma}{8\pi^2 k_B T} v_{\text{ref}} \right),$$

где p – давление пара, v_{ref} – произвольный объем, задающий уровень отсчета конфигурационной и кинетической частей, а $\sigma = 2$ – параметр вращательной симметрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Аппроксимационный полином зависимости рассчитанного методом Монте-Карло химического потенциала молекул гидратной оболочки иона Cl⁻, полученный методом наименьших квадратов, имеет вид $\mu(N, 298 \text{ К})$, (эВ) = $-0.97335 + 0.171554N - 0.392870 \times 10^{-1}N^2 + 0.553879 \times 10^{-2}N^3 - 0.463425 \times 10^{-3}N^4 + 0.223308 \times 10^{-4}N^5 - 0.571943 \times 10^{-6}N^6 + 0.602689 \times 10^{-8}N^7$. Среднеквадратичное отклонение этого полинома от рассчитанных точек в диапазоне размеров $N = 1-23$ составляет ± 0.001 эВ. Аналогичный полином для иона H₃O⁺ имеет вид $\mu(N, 300 \text{ К})$, эВ = $-2.298 + 0.99289N - 0.257817N^2 + 0.369428 \times 10^{-1}N^3 - 0.307034 \times 10^{-2}N^4 + 0.147021 \times 10^{-3}N^5 - 0.375658 \times 10^{-5}N^6 + 0.396130 \times 10^{-7}N^7$ со среднеквадратичным отклонением ± 0.01 эВ. Анализ работы формирования из пара $A(N, p, T) = G(N, T) - \mu_g(p, T)N$, где μ_g – химический потенциал в газовой фазе, показывает, что для кластеров на ионах обоих типов вторая производная работы положительна во всем диапазоне размеров $\frac{\partial^2 A(N, p, T)}{\partial N^2} = \frac{\partial \mu(N, T)}{\partial N} > 0$, что означает термодинамическую устойчивость гидратных оболочек ионов. Устойчивый размер, отвечающий минимуму работы образования, растет с ростом давления пара. Кластер остается устойчивым при превышении насыщающего давления в несколько раз, а затем срывается в лавинообразный рост с формированием объемной жидкой фазы.

Анализ атом-атомных корреляционных функций в гидратных оболочках на ионах гидрония и хлора показывает, что оболочки имеют ярко выраженную слоистую структуру. В насыщенном паре ион хлора захватывает в свое поле в среднем 9.5, а ион гидрония – 7.8 молекул, причем внешняя граница гидратной оболочки иона хлора значительно более размыта в сравнении с ионом гидрония. Зависимость размера гидратной оболочки ионов от давления пара – относительно слабая. Например, при температуре $T = 210 \text{ К}$ и уменьшении давления пара в два раза от $p = 1 \text{ Па}$, близкого к насыщению, до $p = 0.5 \text{ Па}$ гидратная оболочка

Таблица 3. Текущие координационные числа для ионов Cl^- и H_3O^+ при 210 К и давлении пара $p = 1$ Па, рассчитанные методом Монте-Карло в большом каноническом ансамбле (расстояния от центра иона $r - \text{Å}$)

| r | n | r | n | r | n | r | n |
|------------------------|---------|------|------|------|------|------|------|
| Cl^- | | | | | | | |
| 2.44 | 0.0 | 3.69 | 3.05 | 4.94 | 5.11 | 7.31 | 8.27 |
| 2.56 | 0.0 | 3.81 | 3.05 | 5.06 | 5.50 | 7.56 | 8.58 |
| 2.69 | 0.0 | 3.94 | 3.05 | 5.31 | 5.95 | 7.81 | 8.77 |
| 2.81 | 0.0 | 4.06 | 3.06 | 5.56 | 6.21 | 8.06 | 8.86 |
| 2.94 | 0.002 | 4.19 | 3.06 | 5.81 | 6.33 | 8.31 | 8.93 |
| 3.06 | 0.32 | 4.31 | 3.07 | 6.06 | 6.43 | 8.56 | 9.01 |
| 3.19 | 1.79 | 4.44 | 3.14 | 6.31 | 6.69 | 8.81 | 9.10 |
| 3.31 | 2.77 | 4.56 | 3.34 | 6.56 | 7.12 | 9.06 | 9.22 |
| 3.44 | 3.00 | 4.69 | 3.80 | 6.81 | 7.50 | 9.31 | 9.33 |
| 3.56 | 3.04 | 4.81 | 4.47 | 7.06 | 7.86 | 9.56 | 9.43 |
| H_3O^+ | | | | | | | |
| 2.44 | 0.00001 | 3.69 | 4.94 | 4.94 | 4.95 | 7.31 | 7.56 |
| 2.56 | 0.05 | 3.81 | 4.94 | 5.06 | 5.00 | 7.56 | 7.63 |
| 2.69 | 1.04 | 3.94 | 4.94 | 5.31 | 5.80 | 7.81 | 7.69 |
| 2.81 | 2.66 | 4.06 | 4.95 | 5.56 | 7.12 | 8.06 | 7.73 |
| 2.94 | 3.87 | 4.19 | 4.95 | 5.81 | 7.39 | 8.31 | 7.76 |
| 3.06 | 4.55 | 4.31 | 4.95 | 6.06 | 7.41 | 8.56 | 7.77 |
| 3.19 | 4.81 | 4.44 | 4.95 | 6.31 | 7.43 | 8.81 | 7.77 |
| 3.31 | 4.90 | 4.56 | 4.95 | 6.56 | 7.44 | 9.06 | 7.77 |
| 3.44 | 4.92 | 4.69 | 4.95 | 6.81 | 7.46 | 9.31 | 7.78 |
| 3.56 | 4.94 | 4.81 | 4.95 | 7.06 | 7.50 | 9.56 | 7.78 |

иона хлора теряет одну молекулу, а среднее число молекул в оболочке иона гидрония уменьшается только на 0.7.

Первый гидратный слой иона хлора расположен на расстоянии 3.25 Å и имеет радиальный флуктуационный разброс в положении молекул примерно 0.5 Å. Второй слой формируется на расстоянии 5.2 Å от центра иона и имеет примерно в два раза больший разброс. Первый слой гидратной оболочки иона гидрония формируется на расстоянии 2.74 Å, а второй – на расстоянии 5.25 Å. В типичных условиях атмосферы и полярной стратосферы с низкой относительной влажностью гидратная оболочка иона хлора состоит в основном из одного слоя со следами второго слоя. Второй гидратный слой иона хлора начинает интенсивно заполняться при приближении давления пара к насыщающему и в пересыщенном паре, при этом обнаруживаются только следы третьего зарождающегося слоя. Гидратная оболочка иона гидрония при тех же условиях выглядит более “спрессованной” – в первом слое здесь содержится в 1.5 раза больше, а во втором в 1.5 раза меньше молекул, чем в оболочке иона хлора, а следы третьего слоя отсутствуют.

В табл. 3 и приведены зависимости текущих координационных чисел от расстояния r до иона в парах воды при давлении близком к насыщающему. Первый гидратный слой иона хлора при насыщающем давлении пара состоит из трех молекул, среднее число молекул во втором слое равно 3.2, а в третьем – 2.5 (табл. 3). Эти значения значительно ниже тех, которые наблюдаются в объемной жидкой фазе. Наши расчеты для иона хлора в жидкой фазе при комнатной температуре дают для первого координационного числа значение 6.15, которое согласуется с данными других авторов [37–41]. С увеличением размера кластера в сильно пересыщенном паре продолжается заполнение всех гидратных слоев, включая первый, однако наиболее интенсивно заполняются дальние от иона слои.

Из данных в табл. 4 видно, что первый координационный слой иона гидрония при стратосферных температурах и давлении насыщенного пара содержит примерно 5 молекул воды, а второй – 2.4 молекулы. Три из пяти молекул первого слоя образуют водородные связи с ионом, а остальные две удерживаются в первом слое за счет прямых электростатических взаимодействий с ионом, при-

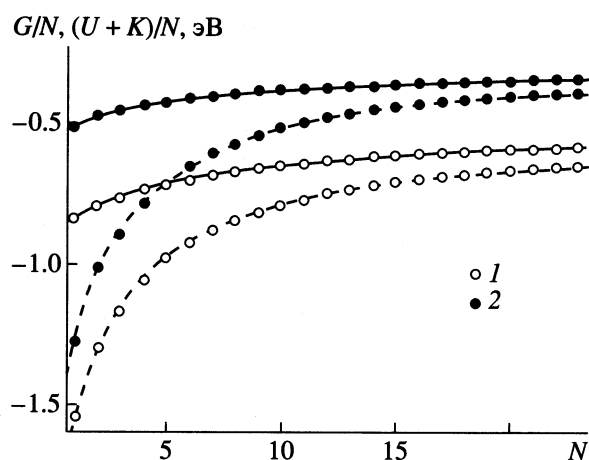


Рис. 1. Энергия Гиббса (1) и внутренняя энергия гидратной оболочки иона в расчете на одну молекулу (2). Сплошная линия – ион Cl^- , 298 К, пунктир – ион H_3O^+ , 300 К.

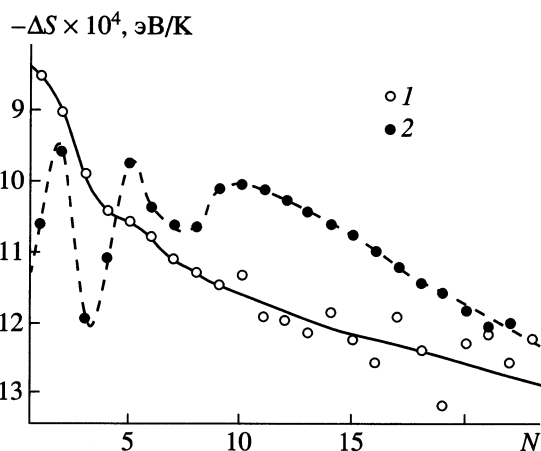


Рис. 2. Энтропия реакции присоединения молекулы воды к кластеру на ионе из пара, приведенная к стандартному давлению $p = 1$ атм: 1 – ион Cl^- , 298 К, 2 – ион H_3O^+ , 300 К.

чем взаимодействие высших мультиполей здесь является ведущим. Остальные молекулы находятся во втором слое. Третий слой отсутствует. В относительно широком промежутке между первым и вторым слоями молекул практически нет. Физическая причина сильного провала плотности между первым и вторым слоями состоит в энергетически невыгодной для молекул конфигурации электрического поля в этой зоне, являющейся переходной от малых расстояний, где превалирует поле высших мультиполей иона, к большим, где преобладает первый член мультипольного ряда.

Кривые энергии Гиббса гидратных оболочек ионов Cl^- и H_3O^+ сильно различаются для малых чисел молекул (рис. 1). Энергия Гиббса экстремально малых кластеров на ионах Cl^- значительно ниже, чем на ионах H_3O^+ . Это означает, что при экстремально низких содержаниях влаги ионы гидрония окажутся гидратированными раньше ионов хлора. Разница в энергии Гиббса для $N = 1$ составляет величину $\sim 27k_B T$ и увеличивается с ростом кластера, приближаясь к своему предельному значению, равному разности энергий Гиббса гидратации ионов в воде: для $N = 3$ разница составляет $36k_B T$, для $N = 5$ она увеличивается до $51k_B T$, а при $N = 20$ составляет $57k_B T$. В расчете на одну молекулу разница уменьшается, однако и при $N = 20$ она сохраняется на уровне $2k_B T$. Энтропийное слагаемое в свободной энергии гидратных оболочек составляет величину $\sim 10k_B T$ в расчете на молекулу.

Поведение энтропии реакции присоединения для ионов Cl^- и H_3O^+ качественно разное. Если в случае иона хлора наблюдается, в соответствии с экспериментальными данными, монотонное падение энтропии с ростом кластера, то в случае иона гидрония энтропия первых реакций демонстриру-

ет сильные осцилляции, свидетельствующие о сильных непарных взаимодействиях между ионом и молекулами (рис. 2). Анализ молекулярных конфигураций подтверждает этот факт: первая молекула присоединяется к одному из трех протонов иона H_3O^+ – между молекулой и ионом устанавливается водородная связь, в которой ион является донором, вторая молекула присоединяется к одному из оставшихся свободными протонов; при этом энтропия второй реакции повышается (рис. 2).

Повышение энтропии означает образование менее жесткой связи. Вероятно, ослабление жесткости связано с сильными возмущениями в электронной оболочке иона, вызванными первой молекулой. На первый взгляд естественно ожидать, что третья молекула последует за первыми двумя и присоединится к оставшемуся свободным третьему протону иона. Это, действительно, происходит при типичных для полярной стратосферы температурах (рис. 3), однако при комнатной температуре, в подавляющем числе конфигураций третья молекула не присоединена к протону иона гидрония (рис. 3б). Хотя энтропия третьей реакции при комнатной температуре ниже (рис. 2), что нужно интерпретировать как тенденцию к формированию более жесткой связи с ионом, количественно это падение, меньше того, которое соответствует образованию конструкции с тремя молекулами, присоединенными водородными связями к иону.

Таким образом, третья молекула при комнатной температуре не устанавливает водородную связь с ионом через оставшийся свободным третий протон, а удерживается посредством простого электростатического взаимодействия. Выбор в пользу простой электростатической связи третьей

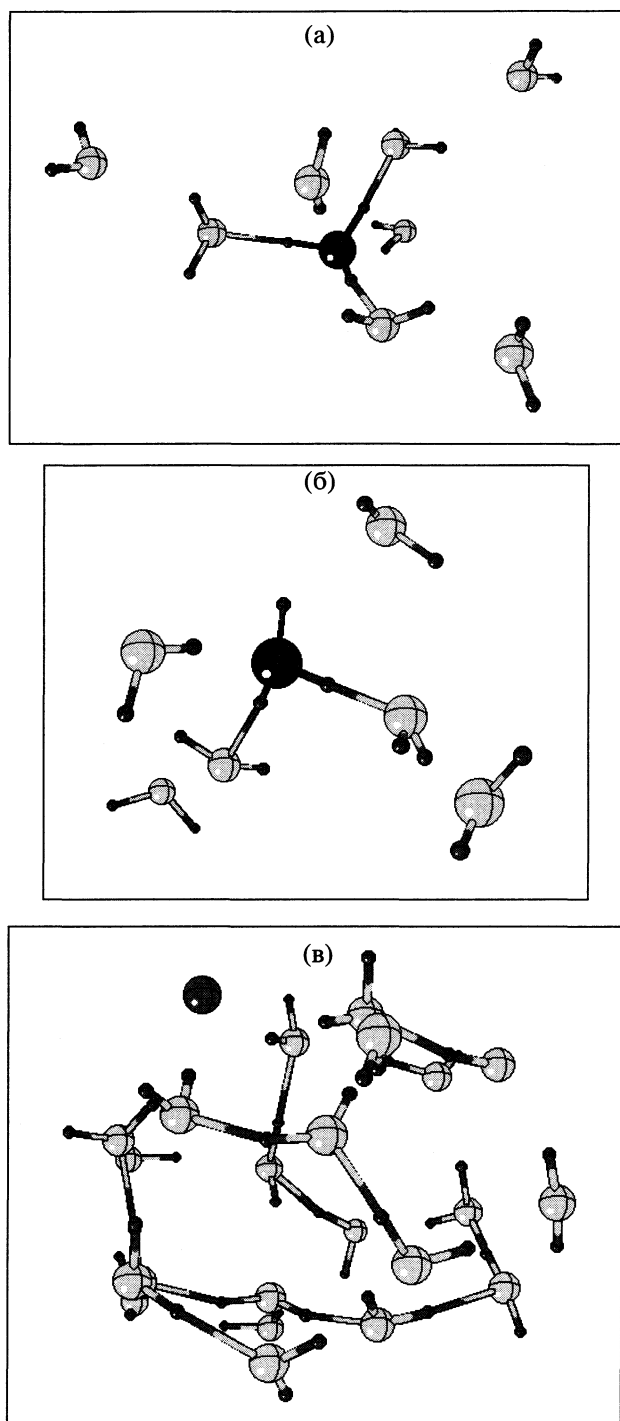


Рис. 3. Пример молекулярной конфигурации кластера молекул воды на ионах H_3O^+ (отмечен темным цветом) при 210 (а), 300 К (б) и Cl^- при 210 К (в).

молекулы с ионом при комнатной температуре продиктован более высокой энтропией такого состояния по сравнению с водородной связью. Очевидно, конструкция со всеми тремя молекулами, присоединенными к трем протонам иона H_3O^+ слишком жесткая и обладает чрезвычайно низ-

кой энтропией. Таким образом, фундаментальная причина разрыва водородной связи иона гидрония с третьей молекулой при нагревании состоит в энтропийной выгоде состояний с более низкой пространственной симметрией.

Гидратная оболочка иона хлора демонстрирует в своем поведении характерную особенность, которая впервые отмечалась в [48] – вытеснение иона на поверхность кластера. В [48] этот эффект связывался с силами, возникающими в результате поляризации иона в поле молекул воды. В [48] отмечалось, что эффект вытеснения иона исчезает при выключении поляризуемости иона. Мы подробно изучили это явление и обнаружили, что эффект вытеснения иона, действительно, ослабевает при выключении поляризуемости иона, но не исчезает полностью. В то же время эффект усиливается при понижении температуры.

При стратосферных температурах ион всегда находится на поверхности кластера (рис. 3в). При этих температурах вытеснение иона хлора на поверхность кластера происходило бы даже и в отсутствии поляризуемости иона. Мы считаем, что вытеснение иона хлора на поверхность кластера является результатом совместного действия двух, а не одного, как предполагается в [48], факторов – относительно больших размеров иона хлора по сравнению с молекулами воды и его поляризуемости. Вытеснение иона на поверхность кластера зависит от размера последнего и наблюдается только для чисел молекул в кластере $N \geq 8$. С другой стороны, размер в восемь молекул попадает в интервал вариаций устойчивого размера кластера на ионе хлора за счет вариаций относительной влажности в реальной стратосфере от нескольких процентов до пересыщенного пара. Наши результаты дают основания ожидать, что вариации влагосодержания и температуры в стратосфере способны радикально влиять на структуру гидратных оболочек иона хлора от внутренних состояний иона до поверхностных и наоборот и тем самым вмешиваться в ход возможных физико-химических превращений, происходящих с ионом у поверхности льда.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта INTAS 99-011162.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abbat J.P.D., Beyer K.D., Fucaloro A.F. et al. // J. Geoph. Res. 1992. V. 97. P. 15819.
2. Lelieveld J., Crutzen P.J. // Nature. 1990. V. 343. P. 227.
3. Molina M.J., Tso T.L., Molina L.T., Yang E.Y. // Science. 1987. V. 238. P. 1253.
4. Foster K.L., Tolbert M.A., George S.M. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 4979.
5. Kroes G.-J., Clary D.C. // Ibid. 1992. V. 96. P. 7079.

6. *Delzeit L., Powell K., Uras N., Delvin J.P.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 2327.
7. *Donsing A., Vickerman J.C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 2755.
8. *Gertner B.J., Hynes J.T.* // Science. 1996. V. 271. P. 1563.
9. *Gertner B.J., Hynes J.T.* // Faraday Discuss. 1998. V. 110. P. 301.
10. *Estrin D.A., Kohanoff J., Laria D.H., Weht R.O.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 280. P. 280.
11. *Hynes J.T., Gertner B.J.* // Science. 1996. V. 271. P. 1563.
12. *Re S., Osamura Y., Suzuki Y.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 973.
13. *Lee Ch., Sosa C.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 7081.
14. *Шевкунов С.В.* // Докл. АН. 1997. Т. 356. С. 652.
15. *Шевкунов С.В.* // Там же. 1998. Т. 363. С. 215.
16. *Шевкунов С.В.* // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 860.
17. *Шевкунов С.В., Гирский Д.В.* // Коллоидный журнал. 1998. Т. 60. С. 111.
18. *Шевкунов С.В.* // Там же. 1999. Т. 61. С. 275.
19. *Шевкунов С.В.* // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. С. 325.
20. *Шевкунов С.В.* // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 942.
21. *Шевкунов С.В.* // ЖЭТФ. 1994. Т. 105. С. 1258.
22. *Шевкунов С.В.* // Там же. 1995. Т. 108. С. 1373.
23. *Шевкунов С.В.* // Там же. 2001. Т. 119. С. 485.
24. *Arshadi M., Yamdagni R., Kebarle P.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1475.
25. *Hiroaka K.* // Ibid. 1988. V. 92. P. 3943.
26. *Kebarle P., Searles S.K., Zolla A. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 6393.
27. *Lau Y.K., Ikuta S., Kebarle P.* // Ibid. 1982. V. 104. P. 1462.
28. *Stillinger F.H., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1545.
29. *Impey R.W., Klein M.L.* // Ibid. 1983. V. 79. P. 926.
30. *Kollan P.A., Bender Ch.F.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 21. P. 271.
31. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 9303.
32. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // Mol. Phys. 2000. V. 98. P. 149.
33. *Vegiri A., Shevkunov S.V.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 8521.
34. *De Jong P.H.K., Neilson G.W., Bellisent-Funel M.C.* // Ibid. 1996. V. 105. P. 5155.
35. *De Jong P.H.K., Neilson G.W.* // J. Phys. (Condensed Matter). 1996. V. 8. P. 9275.
36. *Yamaguchi T., Yamagami M., Ohzono H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 252. P. 317.
37. *Driesner Th., Cummings T.P.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 5141.
38. *Chialvo A.A., Cummings P.T., Simonson J.M., Mesmer R.E.* // Ibid. 1999. V. 110. P. 1064.
39. *Guardia E., Rey R., Padro J.A.* // Chem. Phys. 1991. V. 155. P. 187.
40. *Das A.K., Tembe B.L.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 7526.
41. *Degreve L., Da Silva F.L.B.* // Ibid. 1999. V. 110. P. 3070.
42. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
43. Справочник химика. Т. 1. Химическая литература. Л., М.: 1962.
44. *Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н.* // Физика кластеров / Под ред. А.А. Вострикова и А.А. Реброва, Новосибирск: Из-во ин-тута теплофизики АН СССР, 1987. С. 98.
45. *Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. С. 246.
46. *Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н.* // Современные проблемы статистической физики. Т. 1. / Под ред. И.Р. Юхновского и др. Киев: Наукова думка, 1989. С. 385.
47. *Shevkunov S.V., Martsinovski A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // Molecular Simulation. 1990. V. 5. P. 119.
48. *Dang L.X., Smith D.E.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 6950.

УДК 548.31

СТЕРЕОАТОМНАЯ МОДЕЛЬ И СТРОЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2004 г. А. П. Шевченко, В. Н. Сережкин

Самарский государственный университет

E-mail: shevchen@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 29.05.2003 г.

С использованием стереоатомной модели проведен кристаллохимический анализ 147 насыщенных углеводородов. Установлены характеристики полиэдров Вороного–Дирихле 1931 сорта атомов углерода и 3004 атомов водорода или дейтерия. Показано, что средние значения объемов полиэдров Вороного–Дирихле атомов С и Н могут быть использованы для расчета плотности изученных кристаллов. Предложено деление внутри- и межмолекулярных невалентных контактов, образующих грани в полиэдрах Вороного–Дирихле, по их рангу, равному минимальному числу валентных связей между атомами, образующими контакт. Показано, что средняя длина контактов с нулевым рангом близка по величине к равновесному расстоянию соответствующего атом-атомного потенциала.

Для изучения межатомных взаимодействий в молекулах и кристаллах, а также для поиска оптимальной геометрической конформации молекул обычно используют поверхности потенциальной энергии, которые характеризуют зависимость общей энергии рассматриваемой системы от некоторых ее параметров. Для простых систем форму таких поверхностей рассчитывают квантово-химическими методами, для сложных – методами молекулярной механики. При анализе сложных систем, как правило, ограничивают число параметров, изучая сечения поверхности потенциальной энергии (корреляционные диаграммы).

Хотя молекулярная механика рассматривает атомные системы с позиций классической физики, а не квантовой механики, ее методы широко применяются в настоящее время. Немалую роль в корректности расчетов играют среднестатистические геометрические характеристики молекул, которые используют для параметризации методов молекулярной механики и, в некоторых случаях, получают при анализе строения кристаллических веществ на основе информации, содержащейся в компьютерных банках данных, таких как Кембриджская база структурных данных [1] и база данных о строении неорганических соединений [2]. Многие публикации посвящены оценке величин ван-дер-ваальсовых радиусов [3], а также поиску взаимосвязей геометрических параметров структуры друг с другом [4]. Авторы таких работ при кристаллохимическом анализе ограничиваются только классическими характеристиками структуры: межатомными расстояниями, а также валентными и торсионными углами, что, на наш взгляд, существенно снижает информативность получаемых результатов. Кроме того, при анализе трехмерных объектов чаще рассматриваются

одномерные распределения величин [5] и лишь в редких случаях обсуждаются двухмерные распределения [6].

Спектр геометрических параметров атомных систем существенно расширяет стереоатомная модель строения кристаллических веществ [7], в рамках которой в качестве образа атома в структуре кристалла рассматривается его полиэдр Вороного–Дирихле (ВД). Полиэдр ВД (рис. 1) определяют как область пересечения содержащих центральный атом полупространств, ограниченных плоскостями, которые проходят перпендикулярно отрезкам, соединяющим центральный атом с его соседями, через их середину. Так как при этом все точки, расположенные внутри полиэдра ВД, находятся ближе к центральному атому, чем к прочим атомам структуры, такой полиэдр называют также областью действия атома, поэтому характеристики полиэдра ВД (табл. 1) являются одно-

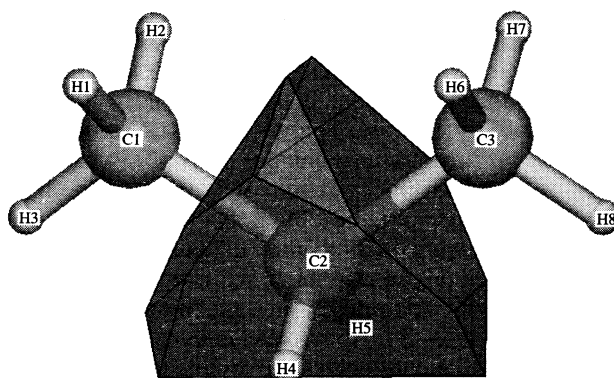


Рис. 1. Полиэдр ВД атома углерода C2 в структуре пропана [8] (RefCode=JAYDUI).

Таблица 1. Характеристики полиэдров ВД атомов C2 ($R_{\text{CD}} = 0.910 \text{ \AA}$, $V_{\text{ВД}} = 3.2 \text{ \AA}^3$, $G_3 = 0.1015$) и H2 ($R_{\text{CD}} = 1.366 \text{ \AA}$, $V_{\text{ВД}} = 10.7 \text{ \AA}^3$, $G_3 = 0.0983$) в структуре пропана [8] (RefCode = JAYDU1)

| № | Атом | $r, \text{ \AA}$ | $\Omega, \%$ | τ | № | Атом | $r, \text{ \AA}$ | $\Omega, \%$ | τ |
|----|-------|------------------|--------------|--------|----|-------|------------------|--------------|--------|
| C2 | | | | | | | | | |
| 1 | H(5) | 0.969 | 28.20 | 1 | 6 | H(6)# | 2.080 | 1.78 | 2 |
| 2 | H(4) | 0.985 | 27.80 | 1 | 7 | H(7)# | 2.088 | 1.88 | 2 |
| 3 | C(3) | 1.530 | 17.24 | 1 | 8 | H(3)# | 2.094 | 1.14 | 2 |
| 4 | C(1) | 1.531 | 17.29 | 1 | 9 | H(1)# | 2.099 | 1.61 | 2 |
| 5 | H(2)# | 2.079 | 1.97 | 2 | 10 | H(8)# | 2.101 | 1.08 | 2 |
| H2 | | | | | | | | | |
| 1 | C(1) | 0.963 | 26.45 | 1 | 10 | H(8) | 2.861 | 6.68 | 0 |
| 2 | H(1)# | 1.552 | 8.58 | 2 | 11 | H(1) | 2.891 | 7.44 | 0 |
| 3 | H(3)# | 1.561 | 8.78 | 2 | 12 | H(8) | 2.996 | 5.13 | 0 |
| 4 | C(2)# | 2.079 | 1.97 | 2 | 13 | H(6)# | 3.034 | 0.04 | 4 |
| 5 | H(5)# | 2.403 | 3.33 | 3 | 14 | H(3) | 3.048 | 4.49 | 0 |
| 6 | H(7) | 2.586 | 7.69 | 4 | 15 | H(6) | 3.082 | 5.08 | 0 |
| 7 | C(3)# | 2.735 | 0.02 | 3 | 16 | H(3)# | 3.549 | 0.12 | 0 |
| 8 | H(2) | 2.769 | 7.23 | 0 | 17 | H(7)# | 3.847 | 0.06 | 0 |
| 9 | H(1) | 2.804 | 6.89 | 0 | 18 | H(4)# | 4.260 | 0.03 | 0 |

Обозначения: r – длина контакта, Ω – соответствующая ему величина телесного угла, τ – ранг контакта, # – не прямой контакт.

временно и характеристиками центрального атома. Наиболее важными из этих характеристик являются:

– объем полиэдра ВД ($V_{\text{ВД}}$) и его одномерный аналог – радиус сферического домена (R_{CD}), объем которого равен $V_{\text{ВД}}$;

– второй момент инерции полиэдра ВД (G_3), характеризующий равномерность окружения рассматриваемого атома;

– телесный угол грани (Ω), отвечающий некоторому контакту и измеряемый в процентах от полного телесного угла сферы, равного 4π ср.

Важно, что грани в полиэдре ВД некоторого атома А образуют лишь те соседние атомы В, взаимодействие которых с атомом А наиболее существенно. При этом число граней полиэдра ВД атома А в общем случае больше, чем его координационное число (кч) вследствие того, что некоторые грани отвечают атомам В, которые не образуют валентных связей с центральным атомом полиэдра (табл. 1). Валентным связям А–В обычно отвечают короткие расстояния $r(\text{А–В})$ и большие $\Omega(\text{А–В})$, причем отрезок А–В всегда пересекает соответствующую ему грань полиэдра ВД (прямой контакт). Невалентным же контактам А...В соответствуют сравнительно длинные $r(\text{А...В})$ и маленькие $\Omega(\text{А...В})$, при этом отрезок А...В может и не пересекать соответствующую ему грань полиэдра ВД (непрямой контакт). Межатомные контакты А–В или А...В в полиэдре ВД можно классифицировать также по числу химических

связей в кратчайшей цепи, соединяющей атомы А и В в структуре кристалла. Примем, что число таких связей определяет ранг (τ) межатомного контакта. Тогда для любых валентных связей $\tau = 1$ (например, C2–C3, C2–H5, H2–C1 и др., табл. 1), а для атомов А и В, входящих в состав цепи А–D–В, $\tau = 2$ (контакты C2...H2, H2...H1 и др., табл. 1) и т.д. Если грань полиэдра ВД атома А образуется атомом В из другой молекулы (цепи или слоя), то ранг контакта А...В считается равным нулю, поскольку отсутствует цепь связей, соединяющих атомы А и В (контакты H2...H2, H2...H8 и др., табл. 1) в структуре соединения.

В данной работе с помощью стереоатомной модели рассмотрены известные на сегодняшний день структуры насыщенных углеводородов, не содержащие статистически разупорядоченных атомов и ошибок в структурных данных. Указанным условиям удовлетворяло 147 соединений, включающих 1931 кристаллографически разный сорт атомов углерода и 3004 сорта атомов водорода или дейтерия (36 атомов в четырех соединениях). Так как природа изотопа (H или D) практически не изменяет геометрию структуры, то далее они не разделяются и все рассматриваются как атомы водорода. Анализ данных выполнен с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [9]. Расчет координационных чисел всех атомов осуществляли методом пересекающихся сфер [10].

Таблица 2. Характеристики полиэдров ВД атомов углерода в зависимости от их гибридного состояния и числа атомов водорода в их координационном полиэдре

| Состав | n | n_C | $R_{CD}(C), \text{Å}$ | $V_{ПВД}(C), \text{Å}^3$ | G_3 | k | $r, \text{Å}$ | $\Omega, \%$ |
|----------------|-----|-------|-----------------------|--------------------------|-----------|------|---------------|--------------|
| C0H4 | 1 | 9 | 0.82(1) | 2.3(1) | 0.104(1) | — | — | — |
| C1H3 | 47 | 175 | 0.85(3) | 2.6(2) | 0.108(3) | 175 | 1.53(2) | 19(1) |
| C2H2 | 132 | 976 | 0.93(3) | 3.4(3) | 0.108(9) | 1952 | 1.52(2) | 18(1) |
| C3H1 | 89 | 523 | 1.02(2) | 4.5(3) | 0.100(6) | 1569 | 1.54(2) | 20(1) |
| C4H0 | 79 | 238 | 1.15(6) | 6.5(1.0) | 0.100(10) | 952 | 1.52(4) | 20(2) |
| C4H0(sp^2) | 4 | 10 | 1.30(2) | 9.3(5) | 0.103(2) | 30 | 1.53(2) | 19(1) |
| | | | | | | 10 | 1.58(1) | 8(1) |
| C_nH_m | 147 | 1921 | 0.98(9) | 4.0(1.2) | 0.105(9) | 4648 | 1.53(3) | 19(2) |

Обозначения: n – число соединений, n_C – число атомов углерода, k – число связей C–C, r – средняя длина связи C–C, Ω – соответствующая ей величина телесного угла. В случае C_nH_m данные для C4H0(sp^2) не учтены.

Таблица 3. Характеристики полиэдра ВД атома C2 ($R_{CD} = 1.267 \text{ Å}$; $V_{ПВД} = 8.5 \text{ Å}^3$; $G_3 = 0.1001$) в структуре тетрацикло(4.1.0.0-1,5-0-2,6) гептана [11] (RefCode=SADHUA)

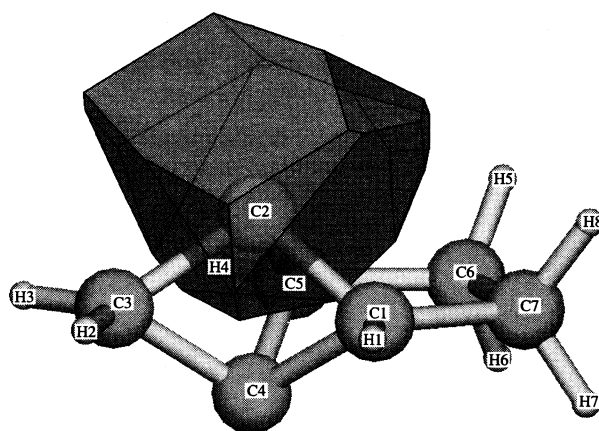
| № | Атом | $r, \text{Å}$ | $\Omega, \%$ | τ | № | Атом | $r, \text{Å}$ | $\Omega, \%$ | τ |
|---|-------|---------------|--------------|--------|----|-------|---------------|--------------|--------|
| 1 | C(3) | 1.512 | 18.27 | 1 | 10 | C(7)# | 2.471 | 0.66 | 2 |
| 2 | C(5) | 1.519 | 18.12 | 1 | 11 | H(1) | 2.759 | 9.18 | 0 |
| 3 | C(1) | 1.520 | 18.21 | 1 | 12 | H(8) | 2.824 | 8.92 | 0 |
| 4 | C(4) | 1.577 | 8.13 | 2 | 13 | H(5)# | 2.889 | 0.76 | 3 |
| 5 | H(4)# | 2.149 | 1.97 | 2 | 14 | H(8)# | 2.891 | 1.07 | 3 |
| 6 | H(3)# | 2.161 | 1.82 | 2 | 15 | H(7) | 2.909 | 7.09 | 0 |
| 7 | H(2)# | 2.181 | 1.52 | 2 | 16 | H(5) | 3.372 | 1.61 | 0 |
| 8 | H(1)# | 2.182 | 1.94 | 2 | 17 | H(2)# | 3.689 | 0.02 | 0 |
| 9 | C(6)# | 2.469 | 0.71 | 2 | | | | | |

Обозначения см. табл. 1.

При первичном анализе межатомных расстояний в восьми структурах (в частности, в циклобутане C_4H_8 , RefCode=ZZZWEO02) были выявлены контакты Н–Н, длина которых не превышала 1.3 Å . Наличие таких аномально коротких контактов является результатом некорректного геометрического определения позиций атомов водорода. Поэтому мы провели повторное определение координат атомов водорода с помощью входящей в состав комплекса ТОПОС программы HSite [9], после чего кратчайшее расстояние Н–Н в обсуждаемых структурах оказалось не менее 1.78 Å .

Как известно, в кристаллах насыщенных углеводородов атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии. Если учесть природу атомов окружения, то можно выделить пять типов атомов С, характеристики которых представлены в табл. 2. Первичный анализ данных показал, что помимо тетраэдрической координации у атома С при составе координационного полиэдра C4H0 может быть иной тип координации C4H0(sp^2) (табл. 2). Во всех четырех соединениях, содержа-

щих атомы C4H0(sp^2), имеется один или несколько фрагментов углеродного каркаса в форме тригональной бипирамиды (рис. 2, табл. 3), апикальные

**Рис. 2.** Молекула тетрацикло(4.1.0.0-1,5-0-2,6)гептана [11] (RefCode=SADHUA).

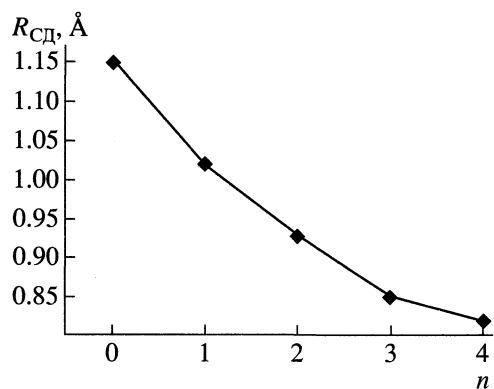


Рис. 3. Зависимости $R_{\text{C-C}}$ атомов sp^3 -гибридного углерода от числа связей С–Н (n).

атомы которой не связаны друг с другом (табл. 3, $\Omega(\text{C2-C4}) = 8.13\%$). Очевидно, что апикальные атомы такой бипирамиды находятся не в sp^3 -, а sp^2 -гибридном состоянии (как и в фуллерене), поэтому 10 обнаруженных сортов атомов углерода типа $\text{C4H0}(sp^2)$ в данной работе не обсуждаются.

Согласно данным табл. 2, при уменьшении числа атомов водорода, окружающих углерод, средне-статистическая величина его $R_{\text{C-C}}$ (или $V_{\text{ПВД}}$) возрастает (рис. 3), что объясняется меньшим размером атома Н по сравнению с атомом С. Величина G_3 максимальна для концевых атомов С. Межатомное расстояние С–С практически не зависит от типа центрального атома углерода. Для оценки влияния сорта атомов окружения на величину $R_{\text{C-C}}$ центрального атома углерода используем отношение (ν) суммы телесных углов, приходящихся на атомы водорода, к полному телесному углу сферы, равному 4π ср. Полученная зависимость $R_{\text{C-C}}(\text{C})$ от ν представлена на рис. 4. На графике отчетливо выделяются пять кластеров, отвечающих пяти типам атомов углерода (табл. 2), причем кластер C0H4 представлен на рис. 4 единственной точкой при $\nu = 1$. Наличие в кластере C4H0 точек, характеризующихся завышенным значением $R_{\text{C-C}}(\text{C})$, обусловлено присутствием в выборке структур три-

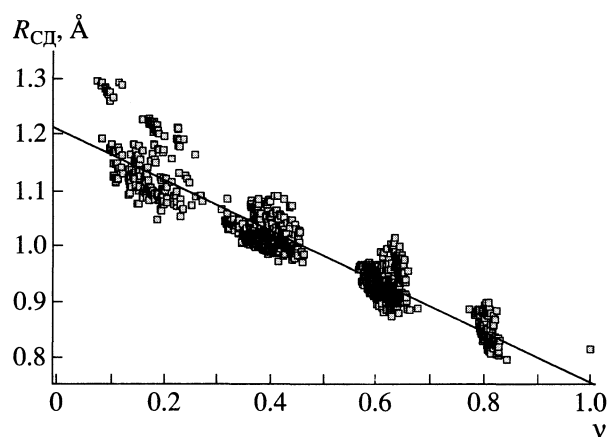


Рис. 4. Зависимость $R_{\text{C-C}}$ атомов углерода от величины ν (ν – отношение суммарного телесного угла, отвечающего граням С–Н, к полному телесному углу).

ангуланов (например, $\text{C}_{31}\text{H}_{34}$, RefCode=WEXFUA), которые построены из трехчленных циклов, из-за чего координационные полиэдры атомов углерода типа C4H0 сильно искажены, а объемы их полиэдров ВД приблизительно на 2 \AA^3 больше среднестатистического значения. Зависимость $R_{\text{C-C}}(\text{C})$ от ν близка к линейной и согласно МНК описывается для 1921 точки уравнением

$$R_{\text{C-C}}(\text{C}) = 1.211(2) - 0.455(4)\nu \quad (1)$$

с модулем коэффициента корреляции (ρ) 0.935. Экстраполяция зависимости (1) до точки пересечения с осью ординат дает значение $R_{\text{C-C}}(\text{C})$, равное 1.21 \AA , которое отвечает размеру sp^3 -гибридного атома С в чисто углеродном окружении и близко поэтому к $R_{\text{C-C}}$ атомов в структуре алмаза (1.11 \AA) [12].

Характеристики полиэдров ВД атомов водорода в зависимости от типа атома углерода, с которыми они связаны, представлены в табл. 4. Полученные данные свидетельствуют, что изменение типа атома С в целом практически не влияет на величину G_3 и межатомное расстояние $r(\text{C-H})$,

Таблица 4. Характеристики полиэдров ВД атома водорода в зависимости от числа атомов водорода в координационном полиэдре связанного с ним атома углерода

| Состав | n_{H} | $R_{\text{C-C}}(\text{H}), \text{ \AA}$ | $V_{\text{ПВД}}(\text{H}), \text{ \AA}^3$ | G_3 | $r, \text{ \AA}$ | $\Omega, \%$ |
|------------------------|----------------|---|---|----------|------------------|--------------|
| C0H4 | 24 | 1.41(3) | 11.7(0.7) | 0.097(2) | 1.10(1) | 25(1) |
| C1H3 | 520 | 1.36(5) | 10.6(1.2) | 0.100(4) | 1.01(6) | 26(1) |
| C2H2 | 1937 | 1.37(5) | 10.7(1.2) | 0.098(4) | 0.99(5) | 29(1) |
| C3H1 | 523 | 1.34(6) | 10.2(1.4) | 0.097(3) | 1.00(5) | 30(2) |
| C_nH_m | 3004 | 1.36(5) | 10.6(1.3) | 0.098(4) | 1.00(5) | 28(2) |

Обозначения: n_{H} – число атомов водорода, r – средняя длина связи С–Н, Ω – соответствующая ей величина телесного угла.

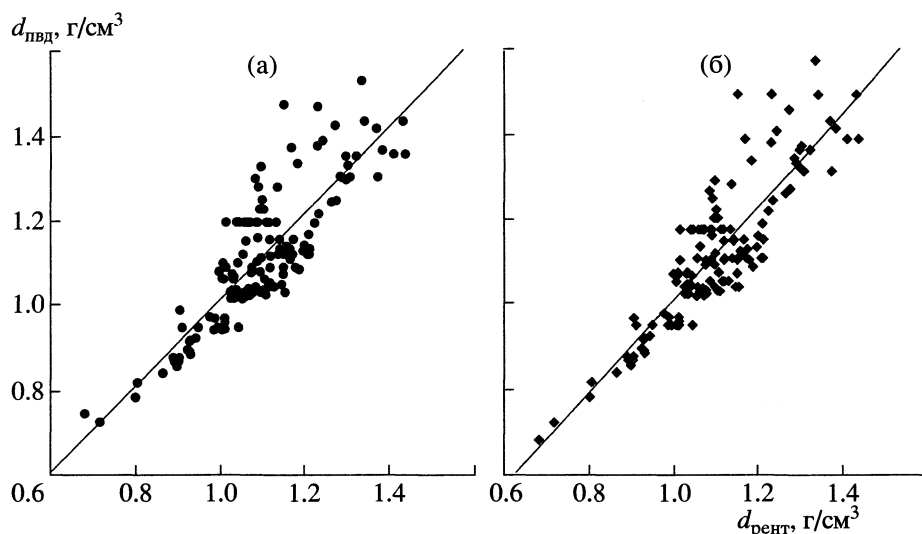
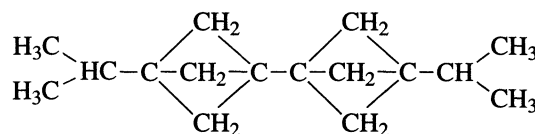


Рис. 5. Корреляция рентгеновской плотности ($d_{\text{рент}}$) и плотности ($d_{\text{ПВД}}$), рассчитанной из: а – объемов полиэдров ВД атомов С и Н (табл. 2, 4) или б – атомов в подрешетках только из атомов С (табл. 6) в 147 кристаллах углеводородов.

что неудивительно, так как положение атомов Н в большинстве структур определено на основании геометрических соображений. Из-за большей длины связи С–С по сравнению с С–Н убыль числа атомов Н в координационном полиэдре атома С приводит к небольшому росту телесного угла $\Omega(\text{C–H})$. Величина $R_{\text{СД}}$ (или $V_{\text{ПВД}}$) атома Н практически не зависит от типа связанного с ним атома углерода, что указывает на отсутствие влияния невалентных контактов $\text{H}\cdots\text{C}$ или $\text{H}\cdots\text{H}$ на размер атома водорода. Вместе с тем, из табл. 4 видно, что из четырех типов атомов Н только атомы водорода в структуре метана (тип C0H4) имеют значительно завышенные по сравнению с остальными средние значения $R_{\text{СД}}(\text{H})$, $V_{\text{ПВД}}(\text{H})$ и $r(\text{C–H})$. В связи с этим отметим, что согласно уравнению (1) при $\nu = 1$ значение $R_{\text{СД}}(\text{C})$ отвечает sp^3 -гибридному атому углерода в чисто водородном окружении. Существенно, что эта величина (0.76 \AA) меньше полученной из расчета по структурным данным для кристаллов метана (0.82 \AA , табл. 2). Поскольку все имеющиеся данные для атомов C0H4 опираются на результаты единственного определения структуры CD_4 [13], содержащей девять кристаллографически разных сортов молекул, можно предположить, что одновременно завышенные значения $R_{\text{СД}}(\text{C})$, $R_{\text{СД}}(\text{H})$ и $r(\text{C–H})$ могут быть обусловлены какой-то общей ошибкой, допущенной в [13], поэтому независимое повторное определение структуры кристаллов CD_4 представляет, на наш взгляд, несомненный интерес.

По аналогии с результатами [14], полученные средние величины $V_{\text{ПВД}}$ атомов С и Н (табл. 2 и 4) можно использовать для расчета объема молекул ($V_{\text{мол}}$) и плотности кристаллов ($d_{\text{ПВД}}$) углеводоро-

дов. Например, для 3,3'-диизопропил-1,1'-би(бицикло(1.1.1)ментана) [15] (RefCode=QETVOA)



рассчитанный объем молекулы (для атомов водорода использовали значение $V_{\text{ПВД}}$, усредненное по всем типам связанного с ним атома С) равен

$$V_{\text{мол}}(\text{C}_{16}\text{H}_{26}) = 4 \times 2.5 + 6 \times 3.4 + 2 \times 4.5 + 4 \times 6.5 + 26 \times 10.6 = 341 \text{ \AA}^3, \quad (2)$$

а $d_{\text{ПВД}} = 1.063 \text{ г/см}^3$. Экспериментально установленный объем молекулы $\text{C}_{16}\text{H}_{26}$, полученный на основе данных о параметрах элементарной ячейки, равен 360.4 \AA^3 , а рентгеновская плотность кристаллов составляет $d_{\text{рент}} = 1.006 \text{ г/см}^3$, что, на наш взгляд, удовлетворительно согласуется с рассчитанными значениями. Подобная процедура вычисления $d_{\text{ПВД}}$ была проведена для всех рассмотренных углеводородов. Результаты представлены на рис. 5а в виде ($d_{\text{рент}}$, $d_{\text{ПВД}}$)-распределения, которое описывается с помощью метода наименьших квадратов

$$d_{\text{ПВД}} = 1.017d_{\text{рент}} - 0.004, \quad |\rho| = 0.722. \quad (3)$$

Величины отношения $d_{\text{рент}}/d_{\text{ПВД}}$ лежат в диапазоне от 0.89 до 1.28. Наибольшие отклонения отвечают структурам, данные для которых представлены в табл. 5.

Заметим, что в [14] используется метод расчета плотности, при котором рассматривают не отдельные атомы, а атомные группировки, включа-

Таблица 5. Структуры, характеризующиеся наибольшими отклонениями $d_{\text{рент}}$ от $d_{\text{ПВД}}$

| RefCode | Формула | $d_{\text{рент}}$, г/см ³ | Метод I | | Метод II | |
|----------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| | | | $d_{\text{ПВД}}$, г/см ³ | $d_{\text{ПВД}}/d_{\text{рент}}$ | $d_{\text{ПВД}}$, г/см ³ | $d_{\text{ПВД}}/d_{\text{рент}}$ |
| PIRFIF | C ₁₆ H ₂₈ | 1.15 | 1.03 | 0.89 | 1.04 | 0.90 |
| BAPOCM10 | C ₁₈ H ₃₀ | 1.15 | 1.05 | 0.91 | 1.04 | 0.91 |
| BATVON | C ₁₀ H ₂₀ | 1.05 | 0.95 | 0.91 | 0.95 | 0.91 |
| WEXFUA | C ₃₁ H ₃₄ | 1.10 | 1.33 | 1.21 | 1.29 | 1.18 |
| GICBEZ | C ₁₆ H ₁₈ | 1.23 | 1.47 | 1.19 | 1.49 | 1.21 |
| SADHUA | C ₇ H ₈ | 1.15 | 1.47 | 1.28 | 1.49 | 1.30 |

Примечание. Учитываются объемы отдельных атомов (метод I) или атомных группировок (метод II).

Таблица 6. Характеристики полиэдров ВД атомов в подрешетках из атомов С в зависимости от гибридного состояния и числа атомов водорода в координационном полиэдре атома углерода

| Состав | $R_{\text{СД}}(\text{C})$, Å | $V_{\text{ПВД}}(\text{C})$, Å ³ | G_3 | Состав | $R_{\text{СД}}(\text{C})$, Å | $V_{\text{ПВД}}(\text{C})$, Å ³ | G_3 |
|-------------------------------|-------------------------------|---|-----------|------------------------|-------------------------------|---|-----------|
| СОН4 | 2.27(1) | 48.8(0.1) | 0.079(1) | СЗН1 | 1.51(6) | 14.5(1.8) | 0.129(7) |
| С1Н3 | 2.02(5) | 34.5(2.4) | 0.096(3) | С4Н0 | 1.22(7) | 7.6(1.4) | 0.113(13) |
| С2Н2 | 1.80(5) | 24.5(2.1) | 0.111(5) | С4Н0(sp ²) | 1.54(2) | 15.2(6) | 0.123(2) |
| С _n Н _m | 1.67(24) | 20.7(8.0) | 0.114(12) | | | | |

Примечание. В случае С_nН_m данные для С4Н0(sp²) не учтены.

ющие неводородный атом и атомы водорода, связанные с ним. По объему таких группировок в конечном итоге и рассчитывают плотность кристаллов. Если использовать подход [14], то на основании данных табл. 6, получим схожее с рассмотренным ($d_{\text{рент}}$, $d_{\text{ПВД}}$)-распределение (рис. 5б). В этом случае величины отношения $d_{\text{рент}}/d_{\text{ПВД}}$ лежат в диапазоне от 0.90 до 1.30 г/см³, а МНК-зависимость имеет вид

$$d_{\text{ПВД}} = 1.089d_{\text{рент}} - 0.079, \quad |\rho| = 0.767. \quad (4)$$

Оба рассмотренных варианта расчета дают приблизительно одинаковые результаты, однако для отдельных молекул лучшее совпадение $d_{\text{рент}}$ и $d_{\text{ПВД}}$ получается при использовании первого метода (табл. 5). Положительные отклонения $d_{\text{ПВД}}$ и $d_{\text{рент}}$ обычно связаны со стерическими затруднениями при размещении атомов в молекуле, проявляющиеся, например, в значительном отклонении формы координационного полиэдра атома углерода от тетраэдрической. Так, в структуре тетрацикло(4.1.0.0-1,5-0-2,6)-гептана С₇Н₈ валентные углы С-С-Н и С-С-С лежат в диапазонах 111–124 град и 62–109 град соответственно. Аналогичные искажения обнаружены в структуре соединений С₁₆Н₁₈ и С₃₁Н₃₄. Напротив, отрицательные отклонения связаны, по-видимому, с более плотной, чем среднестатистическая, упаковкой молекул в кристалле из-за специфики их формы. Поэтому $d_{\text{ПВД}}$ приблизительно на 0.1 г/см³ меньше $d_{\text{рент}}$ для кристаллов

пергидропарациклофана С₁₆Н₂₈, циклодекана С₁₀Н₂₀ и 1-биапокамфана С₁₈Н₃₀.

Исходя из данных табл. 2 и 4, плотность нормальных насыщенных углеводородов С_nН_{2n+2} (табл. 7) можно оценить по формуле

$$\begin{aligned} d_{\text{ПВД}} &= \frac{1.66(n(M_{\text{C}} + 2M_{\text{H}}) + 2M_{\text{H}})}{n(V_{\text{C}_2\text{H}_2} + 2V_{\text{H}}) + 2(V_{\text{C}_1\text{H}_3} - V_{\text{C}_2\text{H}_2} + V_{\text{H}})} = \\ &= \frac{1.66(14.027n + 2.016)}{24.6n + 19.6}, \end{aligned} \quad (5)$$

где M_{C} и M_{H} – атомные массы углерода и водорода, а V – объемы полиэдров ВД соответствующих атомов. В целом, значения, полученные по уравнению (5), неплохо согласуются с соответствующими им величинами $d_{\text{рент}}$ (рис. 6). На основании зависимости (5) можно рассчитать, что предельное значение плотности при бесконечно большом n равно 0.947 г/см³. Если плотность углеводородов С_nН_{2n+2} имеет предел, то таковой отсутствует у величины G_3 их молекулярного полиэдра ВД, т.е. совокупности полиэдров ВД всех атомов, относящихся к одной молекуле. Так, величина G_3 закономерно увеличивается при росте числа связей С-С в структуре квазилинейных молекул углеводорода (табл. 7).

Как известно, одной из наиболее используемых характеристик структуры любых кристаллов является набор межатомных расстояний. Если в классических методиках кристаллохимического

Таблица 7. Характеристики нормальных насыщенных углеводородов (ПГ – пространственная группа)

| Состав | $d_{\text{рентг}}, \text{г/см}^3$ | ПГ | $T, \text{К}$ | G_3 | $V_{\text{мол}}, \text{Å}^3$ | RefCode |
|------------------------------|-----------------------------------|------------|---------------|--------|------------------------------|----------|
| C_2H_6 | 0.719 | $P2_1/n$ | 85 | 0.0845 | 69.4 | ETHANE01 |
| C_3H_8 | 0.803 | $P2_1/n$ | 30 | 0.0877 | 91.2 | JAYDUI |
| C_4H_{10} | 0.807 | $P2_1/c$ | 90 | 0.0910 | 119.6 | DUCKOB04 |
| C_5H_{12} | 0.867 | $Pbcn$ | 90 | 0.1018 | 138.3 | PENTAN01 |
| C_6H_{14} | 0.900 | $P\bar{1}$ | 90 | 0.1128 | 159.1 | HEXANE01 |
| C_7H_{16} | 0.904 | $P\bar{1}$ | 90 | 0.1258 | 184.0 | HEPTAN02 |
| C_8H_{18} | 0.906 | $P\bar{1}$ | 90 | 0.1366 | 209.4 | OCTANE01 |
| C_9H_{20} | 0.932 | $P\bar{1}$ | 90 | 0.1536 | 228.5 | QQQFAY01 |
| $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ | 0.931 | $P\bar{1}$ | 150 | 0.1663 | 253.9 | QQQFBG01 |
| $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ | 0.930 | $P\bar{1}$ | – | 0.2996 | 454.4 | NOCTDC |
| $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ | 0.932 | $P\bar{1}$ | – | 0.3352 | 503.2 | QQQCIM01 |
| $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ | 0.945 | $P\bar{1}$ | – | 0.4200 | 595.4 | ZZZOF04 |

анализа необходимо искусственно ограничивать рассматриваемые дальние контакты некоторым верхним пределом [3], то в стереоатомной модели такое ограничение возникает автоматически, так как в качестве соседних учитываются только те атомы, которые имеют общие грани полиэдров ВД. Например, в системе “идеальный газ”, которую можно рассматривать и как твердое тело, состоящее из нематериальных точек, во взаимном размещении которых отсутствует не только дальний, но и ближний порядок, распределение расстояний по длине (r, N) имеет мономодальный вид (рис. 7а), при этом зависимость телесных углов граней полиэдров ВД точек от расстояния между ними (r, Ω) имеет характерный вид “хвоста взлетающей ракеты” (рис. 7б, [7]).

В структуре кристаллов (например, содержащих атомы А и В) из-за наличия дальнего порядка, влияния природы и размера атомов, а также возникновения ближнего порядка, обусловленного совокупностью химических взаимодействий между соседними атомами, вид распределений (r, N) и (r, Ω), характерных для модельной системы “идеальный газ”, существенно изменяется. Так, из-за наличия у атомов определенных размеров, запрещающих их сближение на расстояние более короткое, чем некоторое r_{min} , на таких распределениях (рис. 7в–е) появляются свободные области в диапазоне от 0 до r_{min} , при этом (r, N) распределения становятся многомодальными, а на зависимостях (r, Ω) возникают непересекающиеся области точек, отвечающих определенным контактам (в обсуждаемом случае А–А, А–В или В–В), которые являются либо химическими связями (при больших Ω и малых $r \geq r_{\text{min}}$), либо ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (при малых Ω и $r \geq r_{\text{min}}$).

Анализ реальных распределений (r, N) и (r, Ω) показывает, что как валентные, так и невалентные контакты, образующие грани в полиэдрах ВД между парами атомов А и В, достаточно четко разделяются на группы по рангу контакта А–В. Как показали результаты расчетов структуры обсуждаемых углеводородов, наибольшее разнообразие рангов отвечает контактам Н–Н (табл. 8, рис. 7д, е и ж, з). Согласно данным табл. 8, все контакты Н–Н с $\tau = 2$ являются непрямыми. Почти полное соблюдение этого правила и для контактов С–Н или С–С с $\tau = 2$ (табл. 8), по-видимому, указывает на сильный отталкивательный характер таких межатомных взаимодействий.

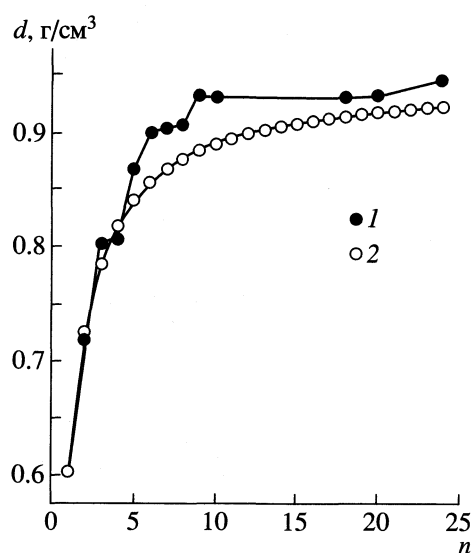


Рис. 6. Зависимость рентгеновской (1) и рассчитанной по уравнению (5) (2) плотности нормальных насыщенных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ от n.

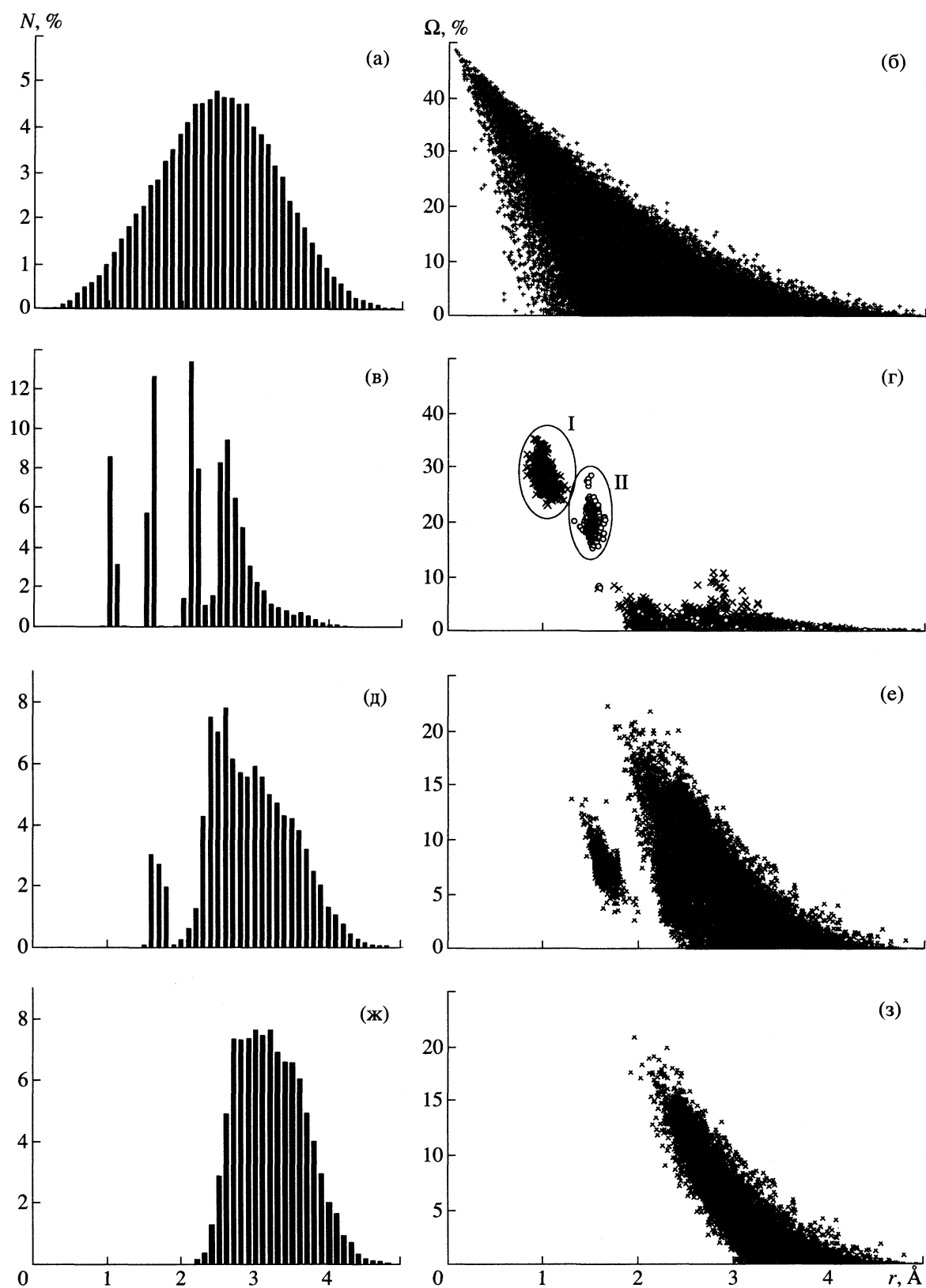


Рис. 7. Гистограммы длин контактов и (r, Ω) -распределения в системе “идеальный газ” [7] (а, б, 155584 точки) и в 147 структурах насыщенных углеводородов для С–Н и С–С контактов (в, г, 25137 точек), а также всех Н···Н контактов (д, е, 38427 точек) и Н···Н контактов с нулевым рангом (ж, з, 22014 точек). На рис. г контакты С–Н обозначены крестами, а контакты С–С – кругами. Область I отвечает связям С–Н, а область II – связям С–С. Остальные точки соответствуют невалентным контактам С···С или С···Н.

Таблица 8. Зависимость от типа и ранга межатомных взаимодействий их числа, средней длины, а также доли в них прямых контактов в структуре насыщенных углеводородов

| Тип | Ранг контактов (τ) | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 0 |
| Число контактов* | | | | | | | | | |
| H-H | – | 3049 | 5534 | 4024 | 2307 | 908 | 426 | 112 | 22020 |
| C-H | 3036 | 5779 | 3186 | 995 | 188 | 25 | 9 | – | 1417 |
| C-C | 4688 | 5018 | 719 | 54 | – | – | – | – | 13 |
| Доля прямых контактов (в %) | | | | | | | | | |
| H-H | – | 0 | 12 | 79 | 73 | 75 | 56 | 41 | 72 |
| C-H | 100 | <1 | 7 | 11 | 10 | 20 | 0 | – | 21 |
| C-C | 100 | 2 | 42 | 4 | – | – | – | – | 15 |
| Средняя длина контактов (в Å)* | | | | | | | | | |
| H-H | – | 1.64(9) | 2.4(1) | 2.6(2) | 2.6(5) | 2.7(5) | 3.0(6) | 3.2(4) | 3.2(5) |
| C-H | 1.00(5) | 2.09(6) | 2.7(1) | 2.9(3) | 3.0(4) | 3.3(8) | 3.3(6) | – | 3.4(4) |
| C-C | 1.53(3) | 2.5(1) | 3.0(2) | 3.6(3) | – | – | – | – | 3.8(2) |

* Учитываются как прямые, так и непрямые контакты соответствующего ранга.

Так как атомы С в обсуждаемых соединениях валентно насыщены, для них характерны валентные прямые контакты с $\tau = 1$. Интересно, что преимущественно прямыми контактами являются не только межмолекулярные взаимодействия H...H с $\tau = 0$, но и внутримолекулярные контакты H...H с $\tau = 5, 6$ или 7. При увеличении ранга (от 1 и выше) средняя длина контактов $r(\text{H}\cdots\text{H})$ возрастает, достигая максимальной величины для контактов с нулевым рангом (табл. 8, рис. 7ж, з). Существенно, что найденное значение $r(\text{H}\cdots\text{H}) = 3.2 \text{ \AA}$ близко по величине к равновесному расстоянию R_{eq} для потенциала невалентного взаимодействия двух атомов водорода, которое, согласно [16], равно 3.36 \AA . Учитывая, что такое же соответствие наблюдается для контактов C...H и C...C (табл. 8), R_{eq} которых равных 3.29 и 3.89 \AA соответственно, можно предложить использовать гистограммы распределения длин контактов с $\tau = 0$ для расчета параметров потенциальных кривых парных атом-атомных взаимодействий в кристаллах. Для этого, прежде всего, необходимо выявить факторы, влияющие на распределения длин контактов, поэтому в ближайшее время мы планируем изучить вид распределений (r, N) и (r, Ω) для структур углеводородов, содержащих sp^2 -гибридные атомы углерода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cambridge structural database system. Version 5/22. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2002.
- Inorganic crystal structure database. Gmelin-Institut fur Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 1999.
- Rowland R.S., Taylor R. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 7384.
- Baur W.H. // Acta Cryst. 1978. V. B34. P. 1751.
- Кулешова Л.Н., Антунин М.Ю. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 3.
- Nyburg S.C., Faerman C.H. // Acta Cryst. 1985. V. B41. P. 274.
- Blatov V.A., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. Suppl. 2000. S. 105.
- Boese R., Blaesser D., Weiss H.-C. // Angew. Chem. 1999. V. 38. P. 988.
- Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // Координац. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.
- Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.
- Seiler P., Belzner J., Bunz U., Szeimies G. // Helv. Chim. Acta 1988. V. 71. P. 2100.
- Шевченко А.П. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 300.
- Prokhvatilov A.I., Isakina A.P. // Acta Cryst. 1980. V. B36. № 7. P. 1576.
- Tsai J., Taylor R., Chothia C., Gerstein M. // J. Mol. Biol. 1999. V. 290. P. 253.
- Rehm J.D.D., Ziemer B., Szeimies G. // Eur. J. Org. Chem. 2001. P. 1049.
- Dunitz J.D., Gavezzotti A. // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 677.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

МОДЕЛИ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ
ТИПА “ZIG-ZAG” НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА

© 2004 г. Н. Г. Лебедев*, И. В. Пономарева**, Л. А. Чернозатонский**

*Волгоградский государственный университет

E-mail: nikolay.lebedev@volsu.ru

**Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

E-mail: cherno@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 11.04.2003 г.

Представлены результаты квантово-химических MNDO-расчетов моделей роста однослойных углеродных нанотрубок “zig-zag”-типа на квантовых точках (111) поверхности алмаза. Для моделирования геометрической структуры поверхности алмаза использован метод орбитально-стехиометрического кластера. Рассмотрены несколько способов роста нанотрубок: путем абсорбции мономеров, димеров, тримеров углерода. В результате сравнения полученных характеристик процессов, в частности энергий адсорбции, установлено, что наиболее выгодным оказывается хемосорбция мономера углерода на чистой алмазной поверхности. Отмечена высокая эффективность процессов зарождения нанотрубок на квантовых точках, которые моделировались атомами Li, Na, K, Be, и H: все они протекают безбарьерно; и в этом случае энергетически наиболее выгодным оказывается хемосорбция тримера C₃.

С момента открытия в 1991 г. зарубежными [1] и отечественными [2] учеными нанотрубулярных форм углерода по настоящее время было разработано множество методов синтеза подобных структур [3–7]. Как уже отмечалось в наших более ранних статьях [8, 9], одной из важнейших задач теории, описывающей свойства нанотрубчатых структур, является разработка корректных моделей их образования и роста. Механизм зарождения и формирования цилиндрических нанотрубок (НТ) чрезвычайно интересен и горячо обсуждается во многих выше отмеченных работах. Однако выводы большинства исследований объединяют кинетику роста структуры в рамках выбранной процедуры и условий получения НТ, поэтому их нельзя считать универсальными. Большое количество факторов, влияющих на процесс формирования нанотрубок, и разнообразие получаемых трубчатых структур привело к возникновению широкого набора моделей, описывающих механизм роста углеродных НТ (например, [7]).

Данная работа является продолжением исследования механизмов зарождения и дальнейшего роста углеродных нанотрубок на различных базовых структурах (полиеновые кольца, полусферы фуллерена) [8, 9] в рамках полуэмпирического квантово-химического метода MNDO [10, 11]. Статья посвящена квантово-химическому исследованию энергетических характеристик процессов зарождения и дальнейшего роста нанотрубок на поверхности алмаза. Подобная возможность формирования углеродных нанотрубок была предложена

на ранее в работе [12] и результаты расчетов были частично представлены в [13].

Для моделирования структуры (111) поверхности алмаза был использован метод орбитально-стехиометрического кластера (ОСК) [14], модифицированный для расчета объемных и поверхностных фрагментов твердых тел в рамках расчетной схемы MNDO [15, 16]. Основная особенность метода заключается в следующем. Фрагмент твердого тела выбирается таким образом, чтобы атомы, образующие химические связи локализованного характера, являлись граничными. В базис атомных орбиталей выбранного кластера от граничных атомов включаются только локализованные гибридные орбитали (ЛГО), направленные внутрь кластера. При этом орбитальный, электронный и остовный состав кластера соответствует формульной единице кристалла. Кластер ОСК предполагает наиболее корректные граничные условия для кристалла алмаза [15, 16], в котором химические связи носят хорошо выраженный sp³-гибридный характер.

В работе исследовано несколько способов зарождения и роста нанотрубки на выбранной модели поверхности алмаза: адсорбция атомарного углерода, димеров и тримеров углерода.

АДСОРБЦИЯ АТОМАРНОГО УГЛЕРОДА
НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА

Для изучения энергетических характеристик процесса зарождения углеродной НТ мы рассмотрели элементарный акт адсорбции атомарного

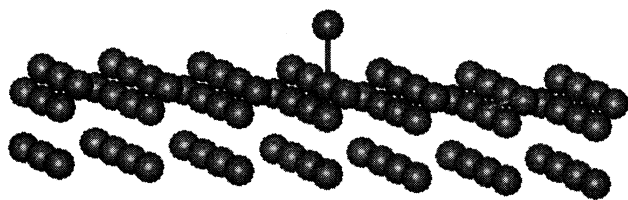


Рис. 1. Модель (111) поверхности алмаза с хемосорбированным атомом углерода.

углерода на поверхности алмаза. В качестве модели поверхности алмаза был выбран кристаллический фрагмент, состоящий из трех поверхностных слоев атомов углерода и содержащий 72 атома углерода – кластер $C_{36}C_{36}^*$, где C^* – граничные атомы углерода с одной или двумя sp^3 -гибридными атомными орбиталями. Если атом C^* являлся граничным поверхностным атомом, то от него в атомный базис кластера включались две ЛГО, направленные к соседним внутрикластерным атомам. Если же атом C^* замыкал границу кластера в объеме кристалла, то он вносил в базис только одну ЛГО. Длина C–C связи в кластере полагалась равной 1.54 Å. Поверхность алмаза в процессе расчета не оптимизировалась, для нее использовалось приближение жесткой решетки. Фрагмент поверхности наглядно изображен на рис. 1.

Процессы адсорбции моделировались пошаговым приближением атома углерода вдоль перпендикуляра к поверхности, проходящего через атакующий и поверхностный атомы углерода. Адсорбирующийся атом имел две степени свободы, позволяющие ему отклоняться от перпендикуляра. Адсорбция происходила в центральной области кластера, где влияние граничных эффектов на процесс было минимально (рис. 1).

Квантово-химические расчеты энергии взаимодействия атома с фрагментом поверхности алмаза в рамках метода ОСК позволили построить профиль поверхности потенциальной энергии процесса адсорбции атомарного углерода на алмазе. Кривая зависимости потенциальной энергии данного процесса от координаты реакции представлена на рис. 2. В качестве координаты реакции было использовано расстояние между атакующим атомом углерода и поверхностным центром. Энергетические характеристики данного процесса (энергия адсорбции $E_{ад}$, энергия активации E_a) представлены в табл. 1. За нулевой уровень энергии принималась энергия взаимодействия на бесконечном расстоянии между кластером и атомом C.

Анализ результатов расчета (рис. 2, таблица) показывает, что для присоединения атома углерода к поверхностному центру необходимо преодолеть потенциальный барьер (энергия актива-

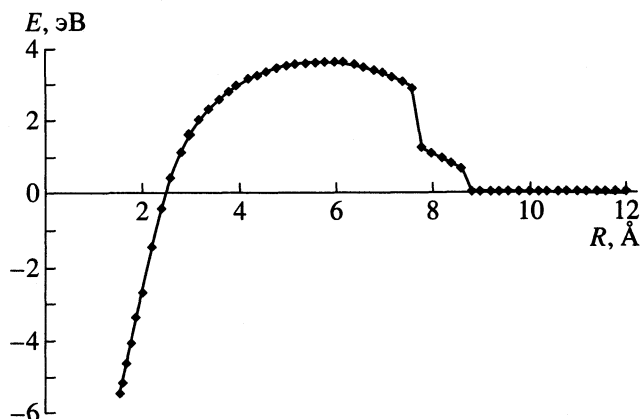


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальной энергии адсорбции атомарного углерода на поверхности алмаза как функция расстояния между атакующим и поверхностным атомами C.

ции E_a) ~ 3.6 эВ. Энергия образования C–C-связи ($E_{ад}$) = 5.5 эВ.

Исследования последних лет (например [4, 7, 12]) показали, что наиболее эффективными оказываются процессы зарождения графитизированных нанотрубок на квантовых точках поверхности подложки, в качестве которых различными авторами рассматривались атомы переходных металлов, адсорбированные на поверхности. Поэтому мы также изучили энергетические характеристики процессов адсорбции атомарного углерода в окрестности квантовой точки поверхности. Нами были использованы атомы щелочных металлов (лития, натрия, калия), атомы водорода и бериллия для моделирования квантовых точек. Потенциальные кривые процессов адсорбции и их энергетические характеристики представлены на рис. 3 и в таблице.

Как следует из рис. 3, практически для всех рассмотренных квантовых точек (за исключением атома водорода) процессы адсорбции атомар-

Энергетические характеристики (эВ) адсорбции мономера, димера и тримера углерода на квантовых точках поверхности алмаза

| Дефект | $E_{ад}(C)$ | $E_{ад}(C_2)$ | $E_{ад}(C_3)$ |
|--------|-------------|---------------|---------------|
| Li | 2.6 | 4.5 | 7.3 |
| Na | 3.1 | 5.9 | 7.1 |
| K | 2.4 | 6.5 | 6.8 |
| Be | 5.8 | | |
| H | 5.2 (0.3) | 0.4 (3.6) | 0.2 (5.0) |
| A | 5.5 (3.6) | 0.7 (1.0) | 0.7 (1.5) |

Примечание. В скобках приведены значения E_a , в остальных случаях данную величину рассчитать не удалось; A – бездефектная система.

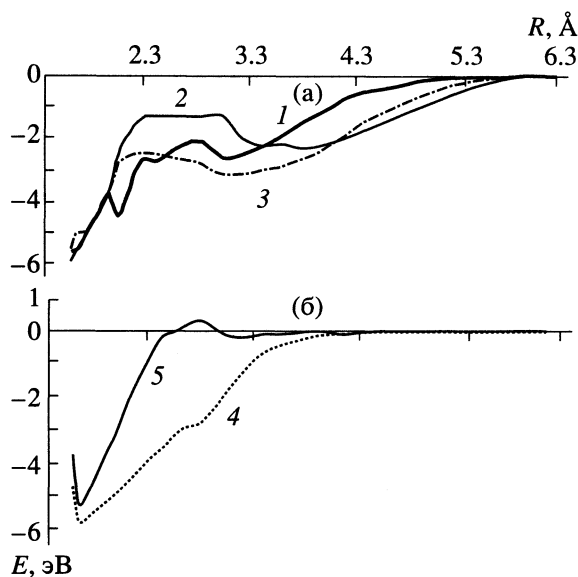


Рис. 3. Профиль поверхности потенциальной энергии адсорбции атомарного углерода на квантовых точках поверхности алмаза: а) атом Li (1), K (2), Na (3), б) Ве (4) и атом H (5).

ного углерода протекают безбарьерно. Наличие максимумов на кривых потенциальной энергии несколько не препятствует хемосорбции атома углерода на алмазной подложке, поскольку начальная энергия атакующего атома (на графике она соответствует 0 эВ) значительно превосходит все встречающиеся на пути атома потенциальные барьеры. Исключение из рассмотренной ситуации составляет случай с атомом водорода в качестве квантового дефекта. Данный процесс происходит в результате преодоления относительно небольшого потенциального барьера порядка 0.3 эВ, что на порядок ниже, чем для случая поверхности без дефектов. Ширина данного потенциального барьера составляет около 0.3 Å. Приведенные параметры потенциального барьера свидетельствуют о том, что хемосорбция атома углерода в окрестности данной квантовой точки реально осуществляется классическим и туннельным способом.

Аналогичные исследования проводились для изучения процесса зарождения углеродных нанотрубок на поверхности алмаза путем последовательной адсорбции углеродных кластеров (димеров и тримеров). Помимо изучения процесса адсорбции данных кластеров на чистой поверхности, мы также рассмотрели эти процессы в окрестности квантовых точек (атомы Li, Na, K, H). Полученные результаты отражают общую тенденцию, изложенную выше: в окрестности квантовой точки процессы хемосорбции (по-прежнему за исключением атома водорода) протекают безбарьерно.

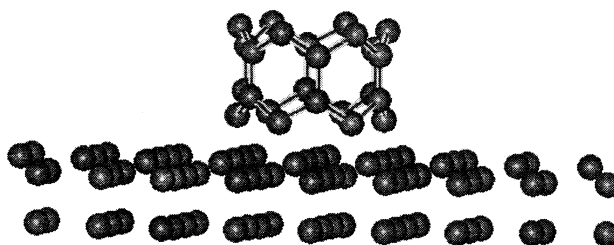


Рис. 4. Фрагмент (111) поверхности алмаза с зародышем (6, 0) НТ.

ФОРМИРОВАНИЕ (6, 0) НАНОТРУБКИ НА (111) ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА

Для исследования энергетических характеристик зарождения углеродной нанотрубки “zig-zag” типа были проведены квантово-химические расчеты процессов последовательного присоединения моноуглерода к (111) поверхности алмаза. Первоначально последовательным присоединением к поверхностным центрам формировался первый слой трубки, состоящий из шести атомов углерода. Второй слой также из шести атомов углерода присоединялся “мостиковыми” связями к адсорбированным атомам С первого слоя. Атомы третьего слоя присоединялись к атомам второго, атомы четвертого слоя – замыкали образовавшиеся гексагоны. В результате был сформирован элементарный слой (6, 0) трубки, содержащий шесть гексагонов по периметру (рис. 4). Здесь мы рассмотрели только случай, когда атомы С в каждом слое присоединялись к поверхности алмаза рядом с соседним адсорбированным атомом углерода. Геометрические параметры адсорбированных атомов С оптимизировались в процессе квантово-химических расчетов. Результаты расчета энергии адсорбции формирования (6, 0) НТ представлены на диаграмме (рис. 5а).

Из диаграммы видно, что процесс формирования (6, 0) НТ показывает квазипериодическую энергетическую выгоду и хорошо видно, что застройка различных слоев трубки с энергетической точки зрения неравноценна:

- 1) первые шесть атомов (рис. 5а) адсорбируются с энергетической выгодой ~4–5 эВ,
- 2) следующие шесть атомов адсорбируются с энергетической выгодой ~10–12 эВ;
- 3) далее опять следует слой из шести атомов, которые адсорбируются с энергетической выгодой ~3–5 эВ;
- 4) шесть атомов, которые завершают застройку первого слоя нанотрубки, адсорбируются с энергией ~10 эВ.

Подобная квазипериодичность связана на наш взгляд с тем, что присоединившиеся к поверхности алмаза атомы С имеют три ненасыщенные связи,

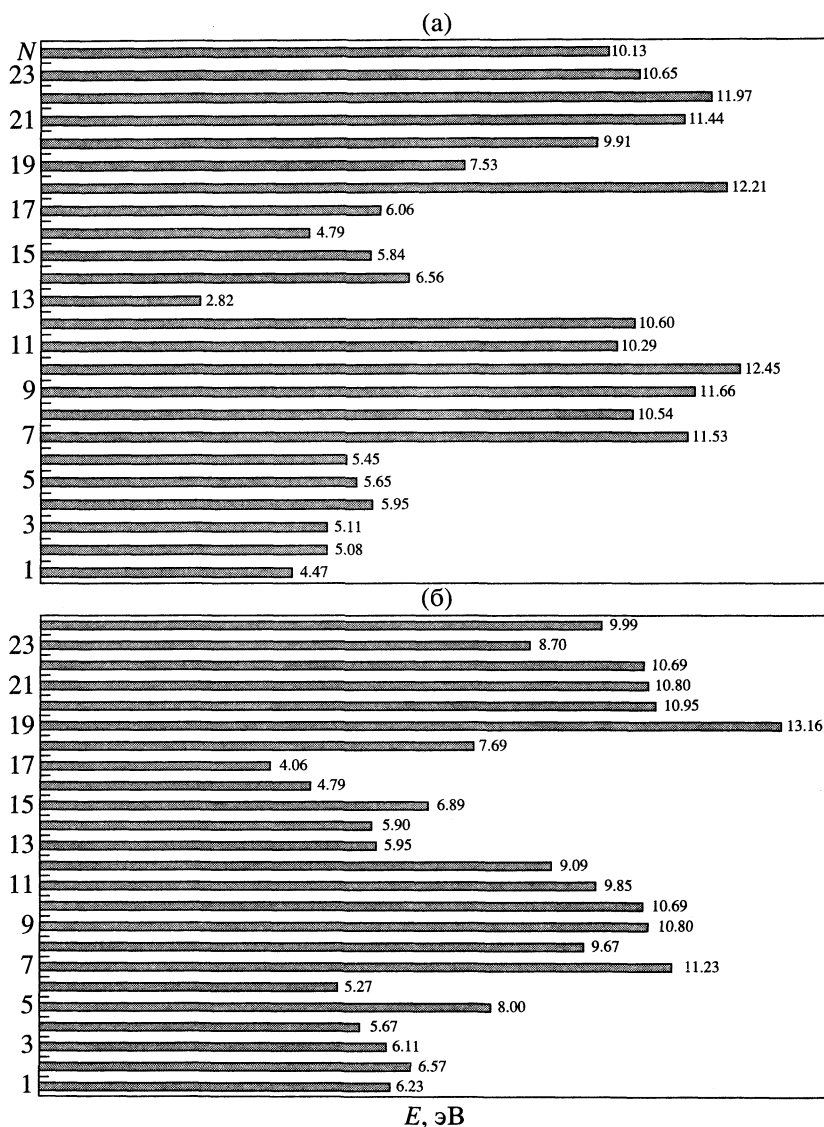


Рис. 5. Диаграмма энергии последовательной адсорбции атомов С: а) на поверхности алмаза, б) на квантовой точке (атом Li) поверхности; N – номер атома.

которые увеличивают реакционную способность образовавшегося прекурсора НТ. Атомы второго слоя имеют всего две свободные связи, поэтому их реакционная способность оказывается меньше предыдущего слоя. В целом первый слой хемосорбированных атомов С играет роль квантовой точки поверхности алмаза, которая способствует повышению эффективности процесса сорбции.

В пределах “первого полупериода” (рис. 5а), когда к поверхности присоединяется первый слой, также наблюдается определенная закономерность. Первоначально энергетическая выгода процесса возрастает вплоть до присоединения третьего атома. Это опять можно объяснить тем, что сорбированный на поверхности атом С изменяет распределение заряда на поверхности алмаза и ста-

новится квантовой точкой, повышающей эффективность адсорбции остальных атомов.

Последующие слои в отличие от первого показывают осциллирующую зависимость энергии адсорбции от числа присоединенных атомов. Это означает, что на этом этапе происходит формирование, наряду с σ -связями, также π -связей между сорбированными атомами С. Об этом свидетельствует большая энергия связи атомов второго слоя (рис. 5а), равная 10–12 эВ. Каждый атом второго слоя образует как минимум две С–С-связи с атомами первого слоя, оказываясь в “мостиковом” положении. Если нормировать энергию связи на каждую образовавшуюся связь, то получится значение 5–6 эВ, сравнимое с энергией связи атомов первого слоя.

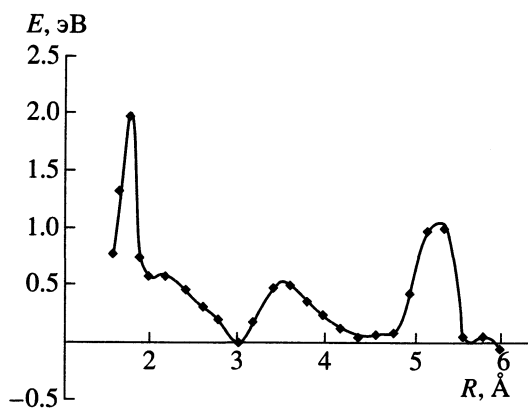


Рис. 6. Профиль поверхности потенциальной энергии адсорбции димера C_2 на поверхности алмаза как функция расстояния между атакующим и поверхностным атомами С.

Последний слой, завершающий построение за­роды­ща трубки, проявляет закономерность пове­дения энергии аналогичную первому слою. Оче­видно, что подобная тенденция сохранится и для всей нанотрубки. Единственным отличием, на наш взгляд, будет уменьшение энергетической выгоды процесса при увеличении длины трубки, так как будет уменьшаться влияние подложки. При какой-то определенной длине трубки энер­гия хемосорбции выйдет на насыщение, и ее зна­чение будет определяться энергией взаимодей­ствия с несколькими слоями уже сформировав­шейся (6, 0) НТ.

С целью выяснить, как влияет квантовая точка на формирование зародыща (6, 0) НТ, мы исследо­вали энергетические закономерности хемосорб­ции первых слоев нанотрубки на (111) поверхности алмаза с адсорбированным на ней атомом лития. Послойное присоединение моноуглерода проис­ходило таким образом, чтобы Li оставался в цен­тре зарождающейся углеродной НТ. Результаты расчета энергии адсорбции формирования (6, 0) НТ на квантовой точке поверхности алмаза пред­ставлены на диаграмме (рис. 5б).

Из рис. 5б видно, что описанная выше энерги­ческая закономерность в застройке слоев трубки имеет место и при наличии атома лития на поверх­ности алмаза. Из анализа диаграмм (рис. 5а и 5б) можно сделать вывод, что на энергетическую вы­году процесса роста нанотрубки атом лития ока­зывает малое влияние (энергия адсорбции атомов для каждого положения имеет приблизительно одинаковое значение). Существенное отличие на­блюдается только для первого слоя атомов угле­рода, присоединение которого в среднем на 2 эВ выгоднее, чем для случая чистой поверхности ал­маза. Такая “инертность” дефекта является на са­мом деле кажущейся, поскольку энергия образо­вавшейся химической С–С-связи в основном опре­

деляется электронно-энергетическим состоянием атомов ближайшего окружения. Влияние же кван­товой точки на формирование НТ сводится, как от­мечалось в предыдущей главе, к безбарьерному при­соединению моноуглерода к поверхности (рис. 3), что существенно увеличивает эффективность про­цесса в целом.

ФОРМИРОВАНИЕ (6, 0) НТ ДИМЕРАМИ УГЛЕРОДА C_2

Наряду с адсорбцией мономеров углерода, на­ми была исследована возможность зарождения (6, 0) НТ на алмазной подложке с помощью диме­ров углерода C_2 , которые с большой вероятностью образуются при лазерной абляции графита и могут служить материалом для формирования нанотру­бок [4].

Зависимость энергии адсорбции димера от расстояния до поверхности алмаза представлена на рис. 6. Из графика видно, что процесс адсорб­ции димера углерода поверхностью алмаза требу­ет преодоления трех потенциальных барьеров высотой 1–2 эВ, что для достаточно тяжелого диме­ра ($m \approx 4 \times 10^{-26}$ кг) является труднопреодоли­мым препятствием. Доля (α) частиц, обладающих достаточной энергией для перехода через барьер в 2 эВ, например, при нормальной температуре, составляет $\sim 10^{-34}$. Это легко получить с помощью классической формулы [17]

$$\alpha = \exp(-E_a/kT). \quad (1)$$

Поэтому, благодаря дисперсии энергий димеров, данный процесс, конечно, будет происходить, но относительно медленно.

Энергетическая диаграмма формирования НТ на поверхности алмаза димерами показана на рис. 7. Из диаграммы видно, что присоединение димеров первого слоя сопровождается периодическим из­менением энергии адсорбции. Относительно боль­шие значения самой энергии (~ 10 эВ) свидетельст­вуют об образовании двух С–С-связей. Одна форми­руется между одним атомом С, принадлежащим димеру, и поверхностным С, другая – между вто­рым “димерным” атомом и атомом С, принадле­жащему соседнему адсорбированному димеру.

Второй слой димеров адсорбируется с мень­шей энергией по сравнению с первым, что под­тверждает тенденцию, отмеченную в предыду­щей главе, о насыщении энергии при увеличении размеров трубки.

Исследования адсорбции димера на квантовых точках поверхности алмаза показали результаты, аналогичные адсорбции мономера (рис. 8). Из рис. 8 видно, что в присутствии атомов одновалентных металлов (лития, калия, натрия) процесс адсорб­ции димеров углерода поверхностью алмаза осуще­ствляется практически безбарьерным способом,

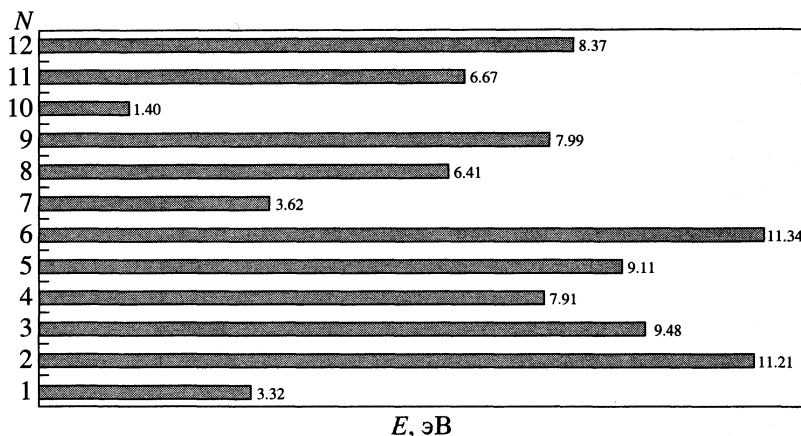


Рис. 7. Диаграмма энергии последовательной адсорбции C_2 на поверхности алмаза; N – номер димера.

как и в случае адсорбции атомарного углерода. В присутствии атома водорода величина потенциального барьера составляет ≈ 0.46 эВ. Полученные в квантово-химических расчетах энергии адсорб-

ции и активации процессов на квантовых точках представлены в таблице.

ФОРМИРОВАНИЕ (6, 0) НТ ТРИМЕРАМИ УГЛЕРОДА C_3

Все расчеты для данной модели зарождения и роста нанотрубки аналогичны расчетам по адсорбции димеров. На рис. 9 представлен профиль энергетической кривой процесса адсорбции C_3 на поверхности алмаза. Для присоединения частицы к поверхностному центру необходимо преодолеть барьер высотой ~ 1.6 эВ, что является затруднительным для тяжелого тримера, но также возможным из-за дисперсии скоростей частиц.

Энергетическая диаграмма процесса формирования (6, 0) НТ представлена на рис. 10. Здесь хорошо видна осциллирующая зависимость энергии связи от числа присоединенных C_3 . На диаграмме также отражена общая тенденция к возра-

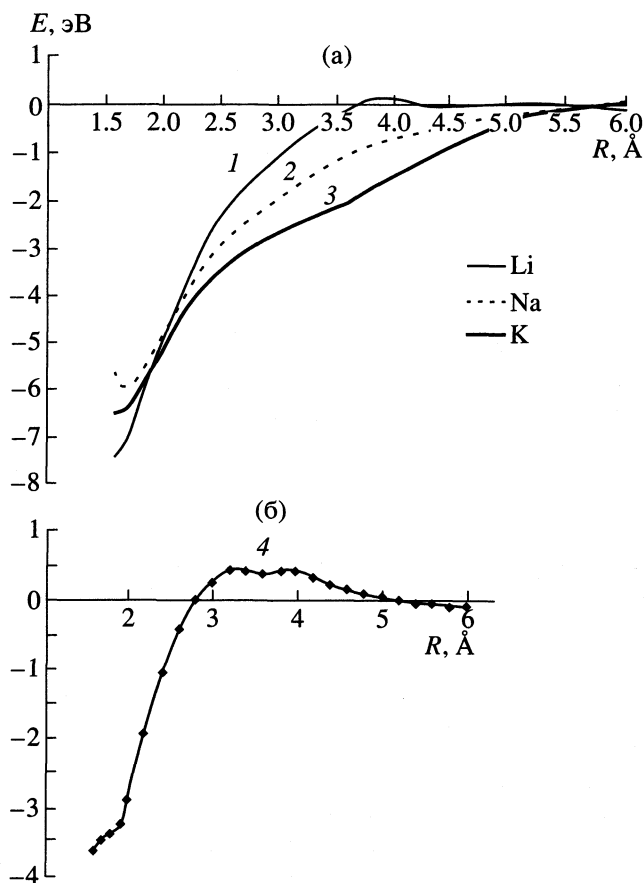


Рис. 8. Профиль поверхности потенциальной энергии адсорбции димера углерода C_2 на квантовых точках поверхности алмаза: а) атомы Li (1), K (2), Na (3), б) H (4).

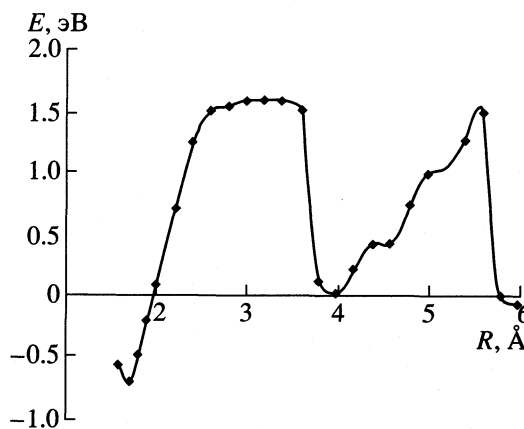


Рис. 9. Профиль поверхности потенциальной энергии адсорбции тримера C_3 на поверхности алмаза как функция расстояния между атакующим и поверхностным атомами C.

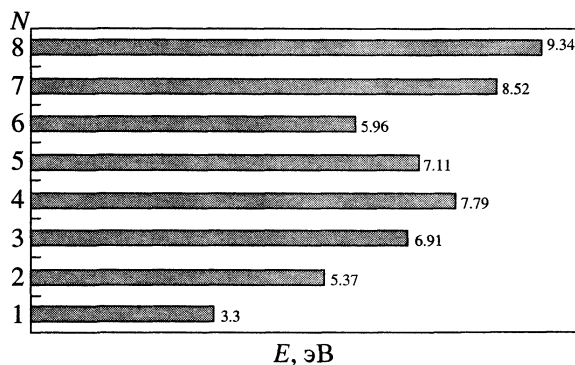


Рис. 10. Диаграмма энергии последовательной адсорбции C_3 на поверхности алмаза; N – номер тримера.

станцию энергетической выгоды процесса адсорбции в рамках одного слоя трубки. Наибольшие значения энергии наблюдаются при присоединении последнего тримера. В этом случае происходит формирование нескольких химических связей (на каждую приходится по 3.1 эВ) и образования наиболее устойчивой геометрической конфигурации.

На рис. 11 показаны энергетические профили процессов адсорбции частицы C_3 на квантовых точках алмаза. Из графиков видно, что тенденция, отраженная в предыдущих разделах, сохраняется и здесь. Химическая активность поверхности алмаза по отношению к тримерам углерода повышается в присутствии атомов одновалентных металлов (лития, калия, натрия). При наличии этих атомов процесс адсорбции протекает практически безбарьерно. В присутствии атома водорода величина потенциального барьера составляет ≈ 0.15 эВ. Полученные в квантово-химических расчетах энергии адсорбции и активации процессов на квантовых точках также представлены в таблице.

В заключение остановимся на основных результатах и выводах данной работы:

1. Квантово-химические полуэмпирические расчеты показали, что модель ОСК адекватно моделирует геометрическую структуру (111) поверхности алмаза и процессы зарождения и роста углеродной нанотрубки на ней путем хемосорбции мономеров, димеров и тримеров углерода.

2. Получены основные энергетические характеристики данных процессов, из которых следует, что наиболее эффективно процесс адсорбции протекает на квантовых точках поверхности алмаза – атомах водорода, лития, натрия, калия, бериллия. Для адсорбции рассмотренных углеродных частиц в окрестности атомов щелочных металлов (лития, натрия, калия) процесс происходит безбарьерным способом (рис. 3а, 8а, 11а), для атома водорода величина энергии активации составляет

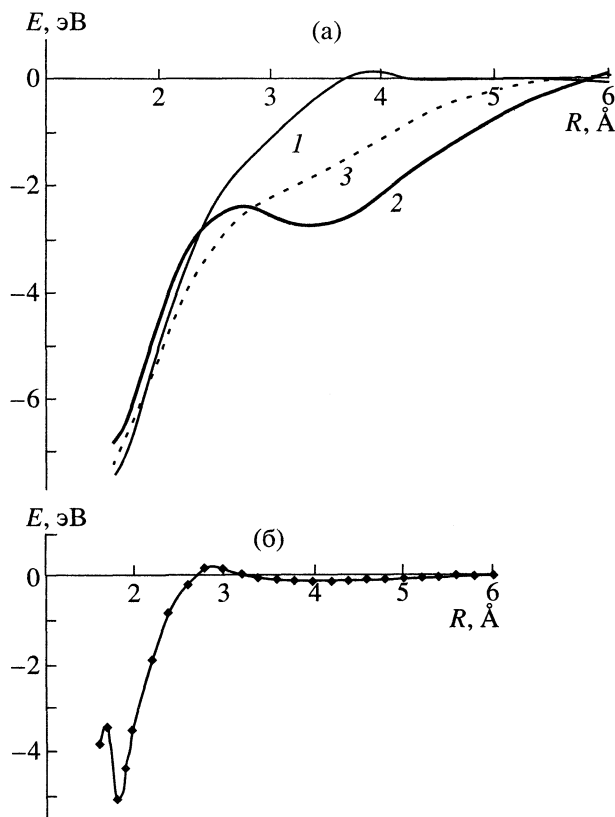


Рис. 11. Профиль поверхности потенциальной энергии адсорбции тримера углерода C_3 на квантовых точках поверхности алмаза: а) атомы Li (1), K (2), Na (3), б) H.

0.1–0.2 эВ (рис. 3б, 8б, 11б), что является относительно малой величиной.

3. Из приведенных результатов (таблица) хорошо видно, что энергетически более выгодным является процесс адсорбции на чистой поверхности алмаза мономера углерода. Однако хемосорбция на квантовых точках меняет ситуацию с точностью наоборот. Если расположить энергетическую выгоду процесса по убыванию, то получим следующий ряд: адсорбция тримера – димера – мономера углерода. Такая закономерность наблюдается для любого металлического дефекта, моделирующего квантовую точку на поверхности алмаза.

4. Наконец, несколько слов о возможном практическом применении данных результатов. Современные нанотехнологии позволяют (например, с помощью сканирующего туннельного микроскопа) создавать моноатомные дефекты на поверхностях твердых тел. Приготавливая алмазную поверхность с квантовыми точками в виде сорбированных атомов металлов, можно эффективно выращивать одиночные однослойные углеродные нанотрубки “zig-zag”-типа с заранее заданным диаметром. Поверхность алмаза (111) устро-

ена таким образом, что НТ будет являться практически ее продолжением.

Авторы статьи выражают благодарность профессору Литинскому А.О. за продуктивное обсуждение результатов данной работы и ценные советы.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-81008, 04-03-96501) и Российскими научно-техническими программами "Фуллерены и атомные кластеры", "Низкоразмерные квантовые структуры".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iijima S.* // Nature. 1991. V. 354. P. 56.
2. *Косановская З.Я., Чернозатонский Л.А., Федоров Е.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. С. 26.
3. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.* Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. N.Y. etc.: Acad. Press, 1996. 965 p.
4. *Ивановский А.Л.* Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Екатеринбург, 1999. 176 с.
5. *Лозовик Ю.Е., Попов А.М.* // УФН. 1997. Т. 165. С. 752.
6. *Елецкий А.В.* // Там же. 2000. Т. 170. № 2. С. 113.
7. *Елецкий А.В.* // Там же. 2002. Т. 172. № 4. С. 401.
8. *Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 509.
9. *Лебедев Н.Г., Запороцкова И.В., Чернозатонский Л.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2254.
10. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
11. *Dewar M.J.S., Thiel W.* // Theoret. Chim. Acta. 1977. V. 46. P. 89.
12. *Чернозатонский Л.А.* // Хим. физика. 1997. Т. 16. № 6. С. 78.
13. *Lebedev N.G., Ponomareva I.V., Litinskii A.O.* // Abstr. of 5th Biennial Intern. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", July 2–6, 2001. St.-Petersburg, 2001. P. 349.
14. *Литинский А.О.* // Журн. структур. химии. 1982. Т. 23. № 4. С. 40.
15. *Литинский А.О., Лебедев Н.Г.* // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 132.
16. *Лебедев Н.Г.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград: ВолГУ, 1995. 160 с.
17. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984. 463 с.

УДК 539.192

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРНЫХ
ОРГАНОТЕТРАМАГНИЙГИДРИДОВ

© 2004 г. И. П. Глориозов, В. В. Смирнов, Л. А. Тюрина

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

Поступила в редакцию 02.10.2003 г.

Методом DFT исследованы строение и стабильность аддуктов кластера Mg_4 с метаном, толуолом и антраценом. На поверхности потенциальной энергии (ППЭ) указанных систем обнаружено несколько локальных минимумов, отвечающих различным геометрическим изомерам кластерных гидридов RMg_4H . Установлено, что энергии изомеров отличаются незначительно, однако, переходы между ними осложнены разделяющими их на ППЭ высокими энергетическими барьерами. Показано, что наиболее стабильным изомерам отвечают близкая к тетраэдрической геометрия кластерного металлического ядра и мостиковое расположение атома водорода, взаимодействующего одновременно с тремя атомами металла. Выявлена способность кластерных производных образовывать комплексы с ароматическими углеводородами. Сделан вывод о высокой кинетической стабильности кластерных гидридов. Обсуждены возможные механизмы их образования в условиях металлопарового синтеза.

Несмотря на то, что со времени открытия магнийорганических соединений (МОС) Гриньяром прошло уже более 100 лет [1], химия МОС остается одной из динамично развивающихся областей металлоорганической химии. Методом металлопарового синтеза (metal-vapor synthesis, MVS) получены кластерные реактивы Гриньяра [2], индивидуальность которых была доказана в последние годы с использованием время-пролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF [3]. Кластерные реактивы Гриньяра устойчивы при обычных условиях в твердом состоянии и в растворе [3, 4] и содержат металлическое ядро Mg_4 . В последние годы получены доказательства существования кластерных аддуктов магния с углеводородами. Образование МОС в условиях MVS при совместной конденсации паров магния и углеводородов, например, магния и антрацена [5], представляет огромный интерес как один из немногих примеров активации углеводородов в мягких условиях. Кроме того, образующиеся при такой конденсации производные магния обладают неожиданными для соединений непереходного металла каталитическими свойствами [6, 7].

Возможность получения и устойчивость получаемых из углеводородов МОС зависят от строения исходного углеводорода. К настоящему времени в индивидуальном виде выделены устойчивые при нормальных условиях (но не при нагревании) производные антрацена, для которых определены брутто-формулы $C_{14}H_{10}Mg_4$ и $C_{14}H_{10}Mg_8$ [4, 5]. Таким образом, и в этом случае есть основание предполагать образование тетраэдрического металлического остова. Химические и спектральные свойства полиядерных МОС на основе антрацена ука-

зывают на присутствие гидридных связей $Mg-H$ [4, 5]. В случае алкилароматических соединений первоначально образующиеся в твердой фазе малостабильные МОС при повышении температуры от 100–130 К до комнатной распадаются. Однако обесцвечивание пленок совместных конденсатов в интервале 100–130 К и протекание в системе разнообразных химических превращений не оставляют сомнений в их образовании [8]. Естественно приписать им, по аналогии с другими образующимися в условиях MVS соединениями, формулу RMg_4H , однако, прямые доказательства образования именно таких соединений пока отсутствуют. Образование сколько-нибудь устойчивых МОС при совместной конденсации паров магния с алканами не зафиксировано [9].

Исследование строения кластерных МОС сталкивается с большими трудностями. Как уже указывалось, многие из них нестабильны при нормальных условиях, что затрудняет использование традиционных методов установления структуры. В случае относительно более стабильного производного антрацена препятствием является то, что оно нерастворимо в инертных растворителях; при растворении же в более реакционно-способных средах (тетрагидрофуране, спиртах и т.д.) происходят быстрые химические превращения с разрывом связей металл–металл, металл–углерод в металлоорганическом соединении и углерод–кислород в молекулах растворителя. В этой ситуации особое значение приобретают квантово-механические расчетные методы, точность которых в последние годы стала сопоставимой с точностью большинства экспериментальных измерений.

Кластеры магния – один из излюбленных объектов исследования в квантовой механике кластеров. Их особенность состоит в необычно большом вкладе эффектов электронной корреляции в стабилизацию системы, что делает их интересным тестовым объектом для совершенствования расчетных подходов к стабилизации слабо связанных систем. Начиная с первых исследований в этой области (см. например, [10, 11]), нейтральным и заряженным кластерам магния посвящены сотни публикаций, расчет проведен уже для очень сложных полиатомных кластеров [12, 13]. Значительно менее исследованы магниорганические производные с кластерным ядром. Первые попытки в этой области [14, 15] были связаны с предположением об образовании кластерных производных в качестве первичных продуктов реакции магния с метилгалогенидами в условиях MVS [16]. Авторы [16] пришли к выводу о том, что стабилизация низших членов ряда, например $\text{CH}_3\text{Mg}_2\text{F}$, возможна, но прочность связей должна быстро падать с ростом нуклеарности кластерного ядра и приближается к нулю для производных с тетра- или пентаядерным остовом.

Вероятно, поэтому в более поздних работах [17, 18] рассматривались только биядерные кластерные соединения и их комплексы. Позднее нами было показано, что вывод об уменьшении стабильности с ростом размеров кластерного ядра верен только для полиядерных структур с линейным расположением атомов металла. Соединения с компактными трехмерными металлоостовами, напоминающими по строению “голые” кластеры магния, намного стабильнее [19]. Наличие большого числа изомеров и, следовательно, соединяющих их реакционных путей на ППЭ затрудняет детальный анализ стабильности и возможных путей превращения кластерных соединений на уровне традиционных расчетов *ab initio* в широких базисах. В этом смысле перспективны методы теории функционала плотности (DFT), существенно более экономные с точки зрения объема расчетов и одновременно дающие лучшие результаты при исследовании слабосвязанных систем [20].

В настоящей работе строение и стабильность кластерных аддуктов магния с рядом углеводородов исследованы с использованием методов DFT. В качестве моделей выбраны простейшие представители рядов алканов (метан) и арилалканов (толуол), а также антрацен, образующий в ходе MVS, как уже отмечалось, стабильные аддукты с тетраядерным магниевым кластером. Такой набор объектов является минимально достаточным для сравнения с имеющимися экспериментальными данными. Термодинамическая стабильность кластерных производных оценивалась, исходя из разности их энергий и суммы энергий пространственно разделенных кластеров Mg_4 и молекул уг-

ледородов; при этом делалась поправка на энергию нулевых колебаний. Для оценки кинетической стабильности были определены энергии седловых точек, отвечающих распаду на исходные фрагменты и структурным перестройкам кластерных соединений, а также энергии отщепления атома металла. Однозначность отнесения седловых точек к определенным типам превращений подтверждена построением реакционных путей (профилей потенциальной энергии вдоль координаты реакции).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Расчеты проводили на компьютерном кластере МВС 1000М в Межведомственном Суперкомпьютерном Центре (г. Москва) с использованием программного комплекса “ПРИРОДА” [21, 22], в котором реализован метод функционала плотности с неэмпирически построенным нелокальным функционалом PBE [23]. Для разложения одноэлектронных волновых функций использовали расширенные атомные базисные наборы TZ2p сгруппированных функций гауссова типа вида (311/1) для атома Н, (611111/411/11) – для С и (611111111/61111) – для Mg. Поправки на энергии нулевых колебаний рассчитывали в гармоническом приближении. Тип стационарных точек – минимумов и переходных состояний (ПС) на ППЭ – определяли анализом гессианов. Построение реакционных путей проводили методом внутренней координаты реакции (IRC – Intrinsic Reaction Coordinate) [24]. Ранее программный комплекс “Природа” с успехом был использован для расчета металлосодержащих систем, в том числе – и кластеров [25–28]. Использованный расчетный подход весьма экономичен с точки зрения использования компьютерных ресурсов, что позволяет детально исследовать ППЭ, выделить полный набор особых точек на ней и исследовать пути превращения соответствующих изомерных структур друг в друга.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представлялось интересным сопоставить результаты расчета магниевых кластеров, особенно исходного кластера Mg_4 , с имеющимися в литературе данными. Расчет в выбранных приближениях, как и более ранние работы, предполагает образование слабосвязанного димера Mg_2 , треугольной молекулы Mg_3 и тетраэдрического кластера Mg_4 . В литературе отсутствуют прямые экспериментальные данные по энергиям и структуре полиядерных магниевых кластеров. Сравнение расчетных параметров с экспериментальными для димера магния и с лучшими имеющимися в литературе расчетами проведено в таблице. Видно, что применительно к данному типу объектов получаемые нами длины связей удовлетворительно

Расчетные параметры нейтральных кластеров Mg_n по нашим (А) и литературным данным

| n | [29] | [30] | [31] | [12] | [11] | А |
|---------------------------|------|------|-------|------|------|------|
| Межъядерные расстояния, Å | | | | | | |
| 2 | – | – | – | 3.58 | 3.56 | 3.51 |
| 3 | 3.39 | – | – | 3.29 | 3.31 | 3.27 |
| 4 | 3.11 | 3.10 | – | 3.09 | 3.14 | 3.10 |
| Энергии атомизации, эВ | | | | | | |
| 2 | – | – | 0.057 | 0.09 | 0.07 | 0.12 |
| 3 | 0.25 | – | 0.33 | 0.41 | 0.36 | 0.48 |
| 4 | 1.04 | 1.14 | 1.21 | 1.22 | 1.44 | 1.28 |

согласуются с данными наиболее сложных и трудоемких расчетов так же, как и энергия связи в интересующем нас кластере Mg_4 . Энергии связи в малых кластерах завышены, но и здесь расхождение с наиболее строгими расчетами составляет ~ 0.1 эВ.

Расчет показывает, что тетрамерный кластер магния способен образовывать слабосвязанные комплексы с некоторыми углеводородами. Энергия стабилизации комплекса с антраценом составляет (с учетом энергии нулевых колебаний) 1.4, с толуолом – 2.6 ккал/моль. Комплекс с метаном не стабилизируется.

На поверхностях потенциальной энергии для каждого углеводорода зафиксировано несколько (для метана, например, четыре) локальных минимумов, отвечающих различным изомерным продуктам внедрения тетраэдрного кластера магния по связям С–Н. Общим свойством всех изомеров является разрыв связи С–Н, образование обычной двухцентровой связи С–Mg и расположение отщепившегося от углеводорода атома Н таким образом, чтобы он был связан с двумя или тремя атомами магния в кластере. Различия между изомерами определяются тем, с какими конкретными атомами металла взаимодействует водород, а также геометрией кластерного ядра – оно может сохранять характерную для “голого” кластера форму, близкую к тетраэдру, или принимать плоскую конфигурацию, близкую к ромбической. Геометрические изомеры кластерного производного CH_3Mg_4H , имеющие самую низкую энергию, представлены на рис. 1. Более устойчивы изомеры с тетраэдрическим металлическим ядром, наиболее стабильный среди них (I) отвечает незначительно искаженной симметрии C_{3v} . Другие изомеры (II, III) имеют менее правильную форму, наименее стабилен кластер ромбического строения (IV). Разность энергий изомеров невелика; энергия всех изомеров выше энергии разделенных частиц CH_4 и Mg_4 . Разность энергий, расчи-

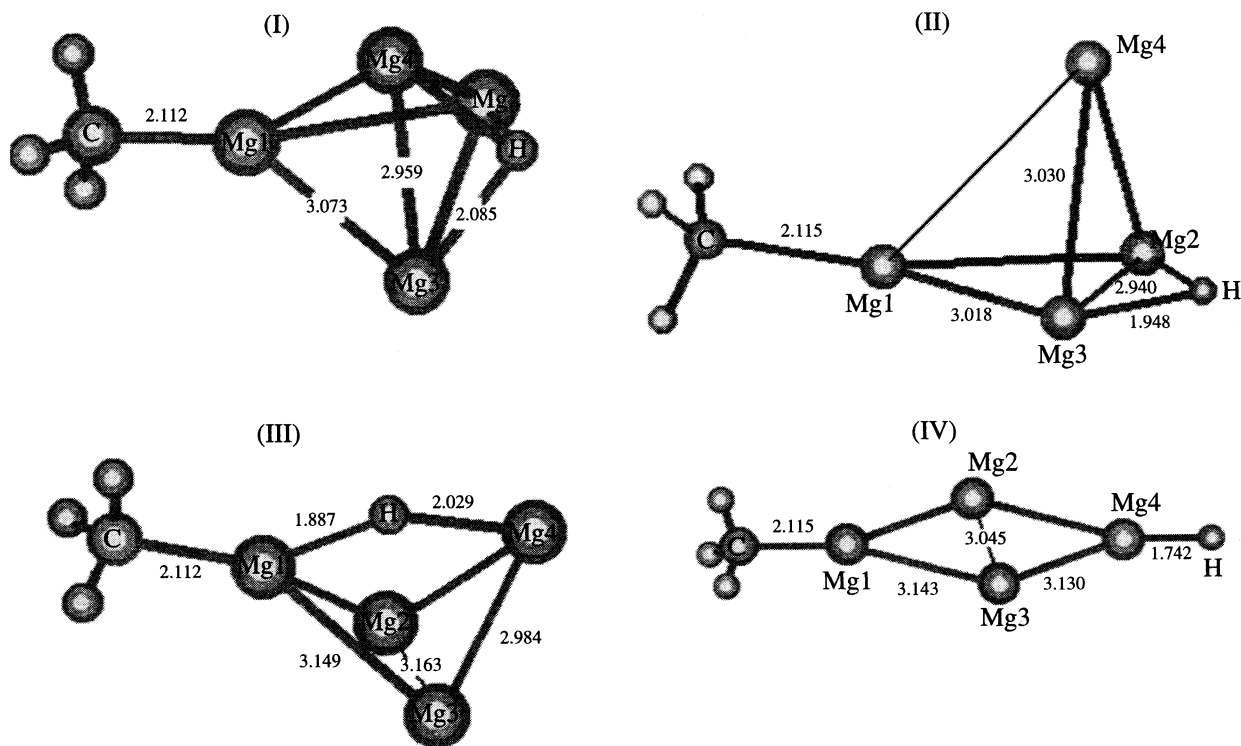


Рис. 1. Геометрические изомеры кластерного производного CH_3Mg_4H ; указаны длины связей в Å.

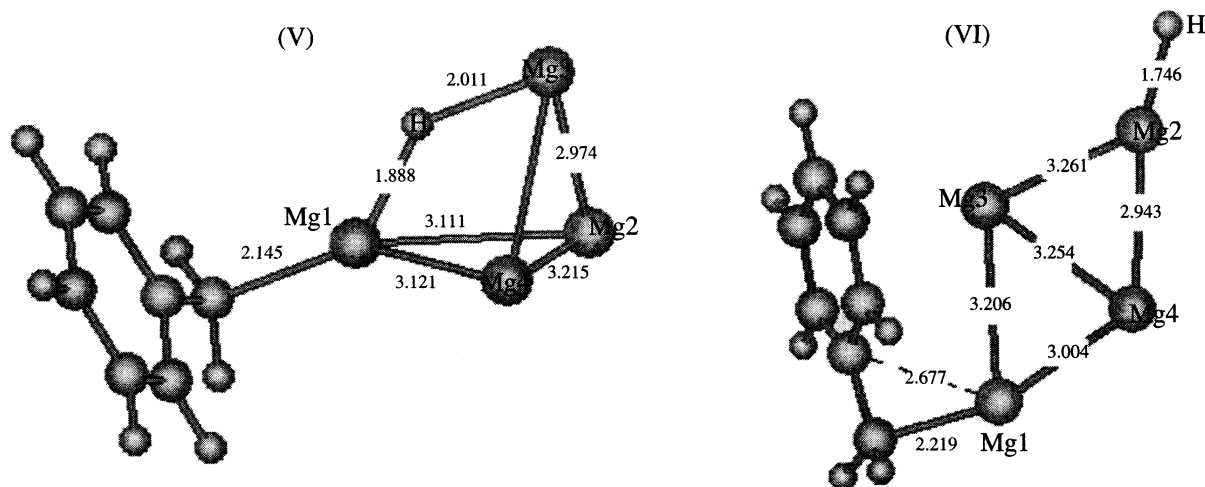


Рис. 2. Геометрия типичных кластерных аддуктов с участием толуола.

танная с учетом энергии нулевых колебаний, составляет:

| Изомер | I | II | III | IV |
|------------------------|------|------|------|------|
| ΔE , ккал/моль | 12.9 | 13.1 | 13.8 | 17.5 |

Результаты для аддуктов с толуолом и антраценом качественно аналогичны полученным для метана. И здесь имеет место набор большого числа изомеров, причем изомеры с тетраэдрическим металлическим ядром более стабильны, чем содержащие плоский кластер. Геометрия типичных кластерных аддуктов (по одному изомеру каждого типа) с участием толуола и антрацена представлена на рис. 2 и 3. Видно, что переход от метана к более сложным углеводородам, содержащим π -электронную систему, стабилизирует кластерное производное, хотя его образование по-прежнему остается энергетически невыгодным. Так, для аддукта толуола, имеющего тетраэдрическое ядро (V) разность энергии с энергией разделенных частиц составляет 8.8 ккал/моль, для аддукта с плоским кластером (VI) – 10.7 ккал/моль. Для изомерных аддуктов антрацена с тетраэдрическим кластером эти энергии составляют 9.7 (VII) и 10.6 ккал/моль (VIII), для кластера с ромбическим металлоостовом (IX) – 10.3 ккал/моль.

На первый взгляд, данные расчета находятся в противоречии с экспериментальными результатами. Действительно, как мы уже отмечали, хотя кластерные аддукты магния с *n*-алканами не образуются, уже для толуола вероятно образование малостабильных производных, а для антрацена аддукты выделены как индивидуальные вещества. Это заставило нас рассмотреть факторы, способствующие стабилизации кластерных магнийорганических гидридов. Один из них – межмолекулярные взаимодействия с участием молекул

ближайшего окружения, в данном случае – молекул углеводородов, всегда присутствующих в избытке при получении магнийорганических соединений методом MVS. Такая ассоциация должна играть особую роль в твердофазных реакциях, когда каждая молекула продукта окружена несколькими молекулами реагентов, а упаковка частиц в конденсате является достаточно плотной.

Как и следовало ожидать, метан не взаимодействует с кластерными аддуктами $\text{CH}_3\text{Mg}_4\text{H}$. По-другому ведут себя производные толуола и антрацена. На рис. 4 приведены для примера структуры стабильных комплексов кластерных аддуктов с дополнительной молекулой углеводорода (X, XI). Расчетные энергии стабилизации (разность энергии аддукта и суммы энергий кластерного производного и не взаимодействующей с ним молекулы углеводорода) составляют для этих комплексов, с учетом энергии нулевых колебаний 3.1 и 4.5 ккал/моль соответственно. В ассоциации могут, естественно, принимать участие более одной молекулы окружения. Это подтверждается расчетом комплекса (XII), содержащего, помимо аддукта антрацена с кластером Mg_4 , две молекулы антрацена (рис. 5). Участие второй молекулы антрацена обеспечивает дополнительный выигрыш в энергии, равный 4.7 ккал/моль. Разумеется, в столь сложных системах число возможных геометрических изомеров возрастает очень резко, и зафиксировать их все и выбрать наиболее стабильный достаточно трудно. Но не вызывает сомнений, что своеобразная сольватация кластерного магнийорганического соединения молекулами реагента стабилизирует систему. В первом приближении можно предполагать, что в реальных твердофазных образцах изменение энергии при образовании аддуктов кластера Mg_4 с молекулами алкилбензо-

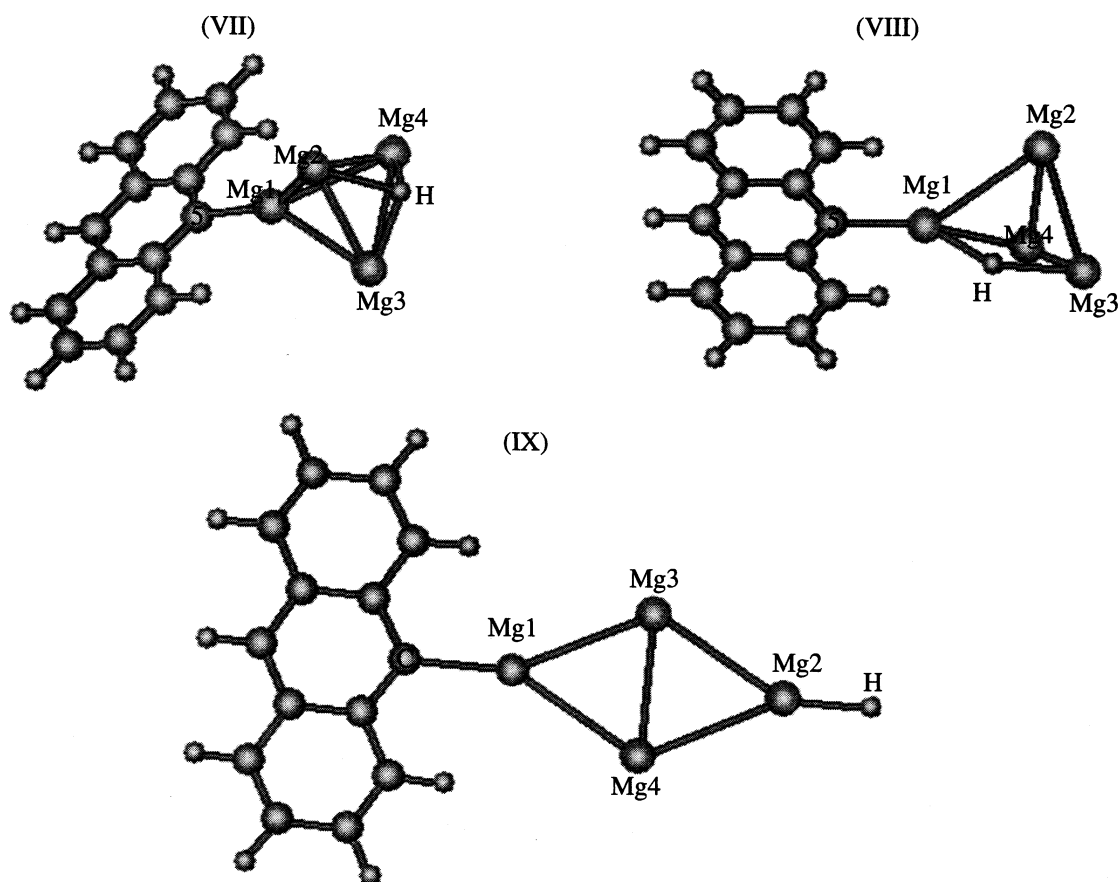


Рис. 3. Геометрия типичных кластерных аддуктов с участием антрацена.

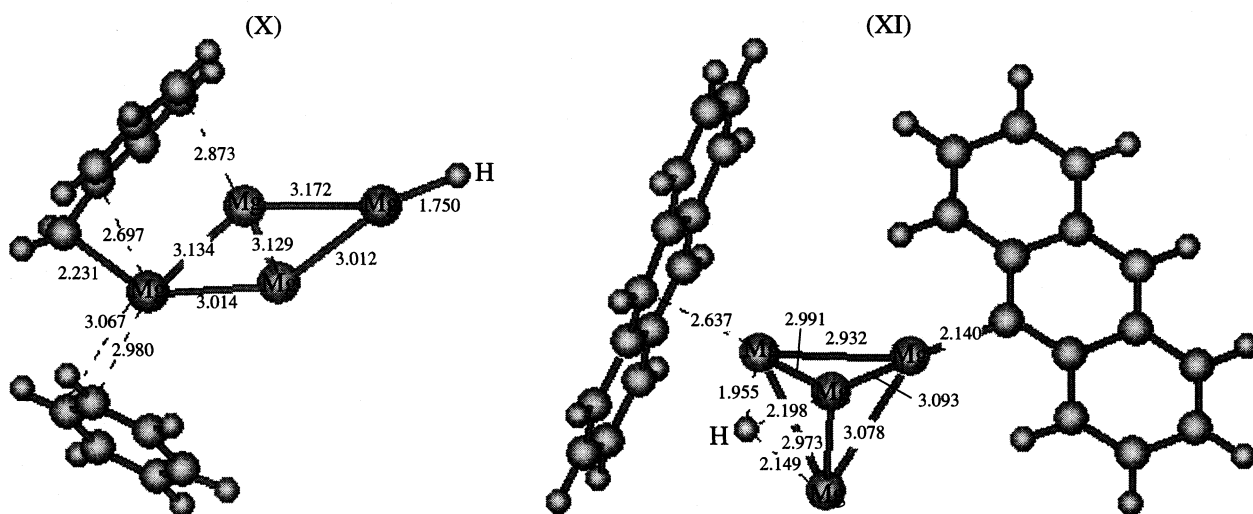


Рис. 4. Структуры стабильных комплексов кластерных аддуктов с дополнительной молекулой углеводорода.

лов и конденсированных ароматических углеводородов близко к нулю.

Полученный результат с учетом погрешности расчетного метода не противоречит факту обра-

зования сравнительно стабильных магнийорганических кластерных соединений при взаимодействии кластеров магния с углеводородами, содержащими ароматические ядра. Тем не менее, получение их

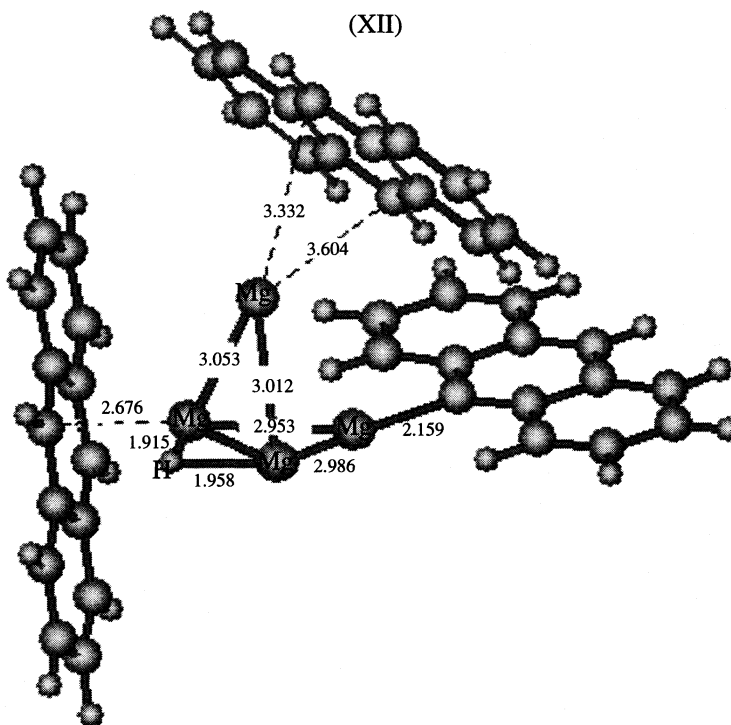


Рис. 5. Комплекс XII, содержащий помимо аддукта антрацена с Mg_4 две молекулы антрацена.

прямым внедрением кластеров Mg_4 , находящихся в основном электронном состоянии, по связям С–Н представляется проблематичным. На рис. 6 представлена диаграмма потенциальной энергии, отвечающая последовательным превращениям системы $CH_4 + Mg_4$ от изолированных молекул до наиболее устойчивого кластерного производного. Видно, что внедрению по связи С–Н отвечает очень высокий энергетический барьер, и даже перестройка одного геометрического изомера в другой также осложнена высокими энергиями активации. Аналогичная картина наблюдается и для систем с участием толуола и антрацена. Расчетная энергия активации внедрения кластера магния в молекулу антрацена составляет 42 ккал/моль (52 ккал/моль для метана). Наиболее низкое значение (28 ккал/моль) получено для толуола, но и оно, даже с учетом возможной погрешности расчетов, слишком велико для того, чтобы предполагать протекание процесса при температурах ~ 100 К. Совершенно очевидно, что механизм образования кластерных магнийорганических гидридов иной.

В настоящее время наиболее вероятными представляются две возможности – туннельный перенос атома водорода и участие в реакции кластеров в триплетном возбужденном состоянии. Условия металло-парового синтеза (избыток кинетической энергии на атомах металла, неизбежное наличие сильного электромагнитного излучения и

т.д.) в принципе благоприятствуют образованию молекул и кластеров в возбужденных состояниях.

На данном этапе результаты расчета позволяют сделать важные выводы о природе стабильности кластерных магнийорганических гидридов. Очевидно, что их термодинамическая стабильность невелика. Это согласуется с экспериментально установленным фактом распада всех полученных к настоящему времени производных

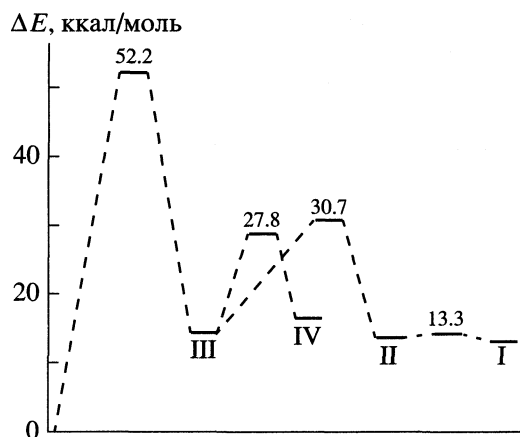


Рис. 6. Диаграмма изменения потенциальной энергии для системы $Mg_4 + CH_4$. За точку отсчета принята энергия разделенных реагентов. Приведены значения энергии переходных состояний, разделяющих изомеры.

данного типа при температурах выше комнатных и с невозможностью получения производных арилалканов, стабильных хотя бы при комнатной температуре. В то же время с учетом большой (30–50 ккал/моль) энергии активации прямой реакции при близкой к нулю энергии стабилизации, очевидно, что энергия активации молекулярного распада таких соединений (если они все же образовались) на кластер и исходный углеводород также должна измеряться десятками ккал/моль. Таким образом, образовавшиеся в ходе металлопарового синтеза кластерные производные должны обладать достаточно высокой кинетической стабильностью. Это и позволяет им вступать в различные реакции как при низких, так и при комнатных температурах, и делает их перспективными реагентами для металлоорганического синтеза.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32314).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grignard V. // Ann. Chem. 1901. V. 24. P. 433.
2. Тюрина Л.А., Комбарова С.В., Бумагин Н.А., Белецкая И.П. // Металлоорг. химия. 1990. Т. 3. С. 48.
3. Tjurina L.A., Smirnov V.V., Barkovskii G.B. // Organometallics. 2001. V. 20. P. 2449.
4. Tyurina L.A., Smirnov V.V., Beletskaya I.P. // Mend. Commun. 2002. V. 12. № 3. P. 108.
5. Тюрина Л.А., Смирнов В.В., Барковский Г.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1993. Т. 34. № 2. С. 234.
6. Tjurina L.A., Smirnov V.V., Beletskaya I.P. // J. Mol. Cat. 2002. V. 182–183. P. 395.
7. Тюрина Л.А., Смирнов В.В., Потапов Д.А. // Кинетика и катализ. 2003. 44, 4, 640.
8. Smirnov V.V., Tjurina L.A., Beletskaya I.P. // Grignard Reagents. New Developments / Ed. by H.G. Richey. Chichester: Wiley & Sons, 2000. P. 395.
9. Klabunde K.J., Efner H.F., Satek L., Donley W. // J. Organometallic Chem. 1974. V. 77. P. 309.
10. Jordan K.D. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2889.
11. Bauschlicher C.W., Bagus P.S., Cox B.N. // Ibid. 1982. V. 77. P. 4032.
12. Acola J., Rytönen K., Manninen M. // Eur. Phys. J. 2001. V. 16. P. 21.
13. Köhn A., Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 711.
14. Jasien P.Q., Dyxtra C.E. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 276.
15. Jasien P.Q., Dyxtra C.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1891.
16. Imizu Y., Klabunde K.J. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3602.
17. Nemukhin A.V., Solov'ev V.N., Sergeev G.B., Topol I.A. // Mendeleev Commun. 1995. P. 5.
18. Nemukhin A.V., Topol I.A., Weinhold F. // Inorg. Chem. 1995. V. 34. P. 2980.
19. Смирнов В.В., Тюрина Л.А., Кашин А.Н., Белецкая И.П. // Докл. АН. Сер. хим. 1998. Т. 362. № 6. С. 791.
20. Тухий Я.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1496.
21. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
22. Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук, М.: МГУ, 2000.
23. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
24. Gonzalez C., Schlegel H.B. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5523.
25. Oprunenko Yu.F., Akhmedov N.G., Laikov D.N. et al. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 583. P. 136.
26. Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 12. С. 2248.
27. Ustynyuk Yu.A., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 597. P. 182.
28. Zemlyansky N.N., Borisova I.V., Kuznetsova M.G. et al. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 1675.
29. Lee T.J., Rendell A.P., Taylor P.R. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 6636.
30. Bauschlicher C.W.(Jr), Partridge H. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 300. P. 364.
31. Klopper W., Almlöf J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 5167.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91;547.35;547.558;548.737.

СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕТАИНОВ $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ ($\text{E}^{14} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{E}^{15} = \text{P, As}$) И РЕАКЦИЯ 1,3-ДИ(*трет*-БУТИЛ)-2,3-ДИГИДРО-1Н-1,3,2-ДИАЗАСИЛОЛ-2-ИЛИДЕНА С ТРИМЕТИЛМЕТИЛЕНФОСФОРАНОМ

© 2004 г. М. С. Нечаев*, Ю. А. Устынюк*, В. В. Лунин*, Н. Н. Землянский**, И. В. Борисова**, Р. Б. Вест***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
E-mail: mnech@mail.ru

**Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
E-mail: zemlyan@mail.cnt.ru

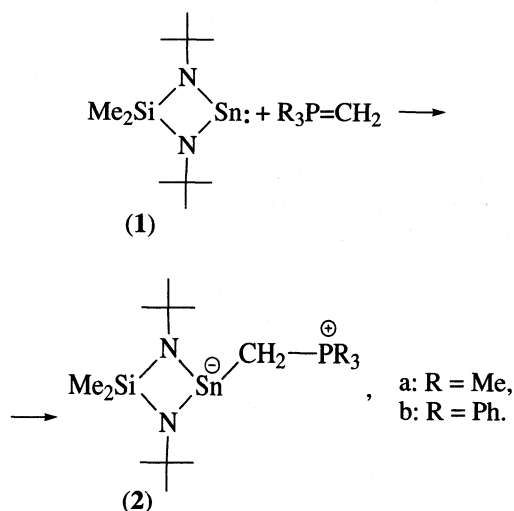
***Университет Висконсина (Мэдисон), Химический факультет, США
E-mail: west@chem.wisc.edu

Поступила в редакцию 17.10.2003 г.

Строение и химические превращения модельных металлоорганических бетаинов $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ ($\text{E}^{14} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{E}^{15} = \text{P, As}$) изучены методом функционала плотности. Установлено, что для бетаинов $\text{E}^{14} = \text{Si, Ge}$; $\text{E}^{15} = \text{P}$ термодинамически наиболее выгодным процессом является изомеризация в илиды $\text{Me}_2\text{HE}^{14}\text{-CH=E}^{15}\text{Me}_3$; для бетаинов $\text{E}^{14} = \text{Si, Ge}$, $\text{E}^{15} = \text{As}$ наиболее вероятен распад с образованием элементэтен $\text{Me}_2\text{E}^{14}=\text{CH}_2$ и фосфина (арсина). Бетаины $\text{Me}_2\text{Sn}^{(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ ($\text{E}^{15} = \text{P, As}$) соответствуют глобальным минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии (ППЭ). Теоретически показано, что в реакциях циклических силиленов $\text{L}(\text{t-BuN})_2\text{Si}$: ($\text{L} = \text{CH=CH, CH}_2\text{-CH}_2$) с $\text{Me}_3\text{P=CH}_2$ образующиеся бетаины $\text{L}(\text{t-BuN})_2\text{Si}^{(-)}\text{-CH}_2\text{-PMe}_3^{(+)}$ в газофазных условиях кинетического контроля должны распадаться с образованием фосфина Me_3P и силиенов $\text{L}(\text{t-BuN})_2\text{Si=CH}_2$, хотя термодинамически наиболее выгодным процессом должна быть изомеризация в силилированные илиды $\text{L}(\text{NBu-t})_2\text{Si}(\text{H})\text{-CH=PMe}_3$. Экспериментально показано, что в реакции силилена $\text{L}(\text{t-BuN})_2\text{Si}$: с $\text{Me}_3\text{P=CH}_2$ в растворе тетрагидрофурана при комнатной температуре образуется илид $\text{L}(\text{NBu-t})_2\text{Si}(\text{H})\text{-CH=PMe}_3$ ($\text{L} = \text{CH=CH}$).

Химия органических производных двухвалентного кремния, германия и олова активно развивается в последние годы. Известно большое количество стабильных силиленов, гермиленов и станниленов R_2E^{14} ($\text{E}^{14} = \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{R} = \text{alkyl, aryl}$) и их аналогов X_2E^{14} ($\text{X} = \text{OR, SR, NR}_2$), стабилизированных за счет введения объемных заместителей и/или за счет внутримолекулярной координации донорных групп [1–5]. В реакциях R_2E^{14} с илидами фосфора и мышьяка образуются бетаины, содержащие структурный фрагмент $^{(+)}\text{E}^{15}\text{-C-}^{14}\text{E}^{(-)}$ ($\text{E}^{15} = \text{P, As}$). Впервые Вайт и Хуг [6] показали это на примере реакции станнилена 1 с двумя илидами фосфора (схема 1), приводящей к образованию бетаинов 2.

Схема 1



Образование бетаинов такого типа в качестве интермедиатов ряда реакций описано Грютцмахером с сотр. [7]. Синтез или генерирование *in situ* таких бетаинов может дать исключительно интересные результаты. В частности, термический распад с отщеплением фосфина (арсина) R_3E^{15} может быть использован как новый метод синтеза элементоолефинов $R_2C=E^{14}R'_1$.

В настоящей работе представлены результаты теоретического исследования методом функционала плотности структуры и химических превращений модельных бетаинов $Me_2E^{14(-)}-CH_2^{(+)}E^{15}Me_3$ (**3**), $E^{14} = Si, Ge, Sn$; $E^{15} = P, As$. Этот метод успешно использовался нами ранее для изучения бетаинов, содержащих структурный фрагмент $(+)^{E^{15}}-C-E^{14}-X^{(-)}$ [8, 9], а также органических производных двухвалентного германия и олова [10, 11]. Также были теоретически изучены реакции циклических силленов $L(t-BuN)_2Si$ (**4** – $L = CH=CH$; **5** – $L = CH_2-CH_2$) с илидом фосфора $Me_3P=CH_2$ (**6**). Установлено, что в этих реакциях образуются нестабильные бетаины $Me_3P^{(+)}-CH_2-Si^{(-)}(NBu-t)_2L$ (**7** и **8**). Термодинамически наиболее выгодным путем дальнейшей трансформации бетаинов **7** и **8** является изомеризация в металлизированные илиды $L(NBu-t)_2Si(H)-CH=PMe_3$ (**9** и **10**). Этот вывод подтвержден экспериментально в реакции силлена **4** с **6** в тетрагидрофуране (ТГФ).

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты проводились с помощью метода функционала плотности с использованием обобщенного градиентного приближения и функционала PBE из [12]. Для разложения одноэлектронных волновых функций применялись расширенные атомные базисные наборы сгруппированных функций гауссового типа вида {311/1} для атома H, {611111/411/11} для атома C, {6111111111/5111111/11} для атомов Si и P, {711111111111/5111111111/51111} для атомов Ge и As, {7111111111111111/511111111111/61111111} для атома Sn (цифры в фигурных скобках показывают образец группировки гауссовых функций для атомных орбиталей (АО) *s*-, *p*- и *d*-симметрии). В соответствии с алгоритмом, предложенном в работе [13], для вычисления матричных элементов кулоновского и обменно-корреляционного потенциала использовалось разложение электронной плотности во вспомогательном базисе, состоящем из наборов центрированных на атомах несгруппированных гауссовых функций типа; (5*s*1*p*) для H, (10*s*3*p*3*d*1*f*) для C, (14*s*7*p*7*d*1*f*1*g*) для Si и P, (18*s*5*p*5*d*3*f*3*g*) для Ge и As, (21*s*6*p*6*d*4*f*1*g*) для Sn. Стационарные точки на поверхностях потенциальной энергии исследуемых систем идентифицированы анализом матриц Гессе. Вторые производные энергии по координатам вычисля-

лись аналитически. Поправка на энергии нулевых колебаний рассчитывалась в гармоническом приближении. Значения атомных зарядов рассчитывались по методу Хиршфельда [14]. Расчеты проводились по оригинальной программе PRIRODA, написанной Д.Н. Лайковым [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

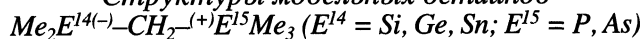
Спектры ЯМР зарегистрированы на приборе Bruker AM-360 при 360.134 МГц (1H), 90.555 МГц (^{13}C), 71.548 МГц (^{29}Si) и 145.785 МГц (^{31}P) в ТГФ-*d*₈. Химические сдвиги в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C измеряли в м.д. относительно сигналов растворителя (1H , ^{13}C) и пересчитывали в δ -шкалу с использованием стандартных формул. Спектры ЯМР ^{29}Si и ^{31}P регистрировались относительно тетраметилсилана (ТМС, ^{29}Si) и 85% H_3PO_4 в D_2O (^{31}P) как внешних стандартов. Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) измерены с точностью ± 0.1 Гц, химические сдвиги измерены с точностью ± 0.01 м.д. (1H), ± 0.05 м.д. (^{13}C), ± 0.2 м.д. (^{29}Si и ^{31}P). Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР и подтверждения структуры **9** использовали селективный и тотальный гомоядерный двойной резонанс (1H), процедуру АРТ (^{13}C) и спектроскопию ЯМР ^{29}Si и ^{31}P без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами.

Все операции проводили в вакууме 10^{-3} Торр в цельнопаяной системе с использованием техники разбиваемых перегородок и ампул. $Me_3P=CH_2$ (**6**) получен по методике [16] и перенесен в вакууме в стеклянные шарики, которые затем были отпаяны. Коммерческий ТГФ-*d*₈ (Россия) очищен и дегазирован кипячением над $LiAlH_4$ в атмосфере Ar и конденсирован по вакуумной линии непосредственно в реакционный сосуд. Силилен **1** получен по методике, описанной нами ранее [17].

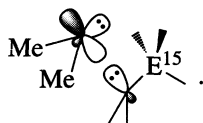
Реакция 4 с $Me_3P=CH_2$. Раствор **4** (0.0648 г, 0.33 ммол) в 1 мл ТГФ-*d*₈ был смешан с $Me_3P=CH_2$ (0.0296 г, 0.33 ммол) при 20°C в вакууме 10^{-3} Торр. При этом окраска раствора изменилась со светло-желтой до светло-зеленой. Раствор был помещен в 5 мм ампулу ЯМР, и ампула отпаяна. Через ~12 ч, согласно спектрам ЯМР 1H , ^{13}C , ^{29}Si и ^{31}P в растворе содержался илид **9**. Спектр ЯМР 1H (ТГФ-*d*₈, δ , м.д., *J*, Гц): -0.07 (дд, 1 H, $P=CH$, $^3J_{H(C)H(Si)} = 2.4$, $^2J_{PH} = 4.8$); 1.27 (с, 18 H, Me_3C); 1.40 (д, 9 H, Me_3P , $^2J_{PH} = 12.7$); 5.48 (д, 2 H, $CH=CH$, $^4J_{H(Si)H(C=)} = 1.0$); 5.75 (д/дтрип, 1 H, SiH , $^3J_{H(Si)P} = 24.5$, $^3J_{H(C)H(Si)} = 2.4$, $^4J_{H(Si)H(C=)} = 1.0$). Спектр ЯМР ^{13}C (ТГФ-*d*₈, δ , м.д.): 13.09 (д, $P=CH$, $^1J_{PC} = 87.2$); 18.52 (д, Me_3P , $^1J_{PC} = 57.8$); 31.32 (Me_3C); 51.78 (Me_3C); 111.35 ($CH=$). Спектр ЯМР ^{31}P (ТГФ-*d*₈, δ , м.д.): 1.27 . Спектр ЯМР ^{29}Si (ТГФ-*d*₈, δ , м.д., *J*, Гц): -31.3 (дм, $^1J_{SiH} = 209$ $^2J_{P-Si} = 13.6$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структуры модельных бетаинов



Молекулы бетаинов **3**, по данным расчета, имеют угловое строение фрагмента $\text{E}^{14}\text{-C-E}^{15}$ (рис. 1). Связи $\text{E}^{14}\text{-C}_1$ значительно длиннее связей $\text{E}^{14}\text{-C}_{2(3)}$ с атомами углерода метильных групп (табл. 1). Порядки связей $\text{E}^{14}\text{-C}_1$ уменьшаются в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Для оловянных бетаинов порядок связи Sn-C_1 меньше 0.5. Поэтому бетаины $\text{Me}_2\text{Sn}^{(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ можно рассматривать как комплексы станилена Me_2Sn и илидов $\text{H}_2\text{C}=\text{E}^{15}\text{Me}_3$. Связывание в них обусловлено перекрытием нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) станилена и высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) илида, которая локализована в основном на атоме углерода. Такой тип связывания хорошо известен для комплексов тяжелых аналогов карбенов с донорными лигандами, например, с $\text{PhN}=\text{CH-CH}=\text{CH-N(Ph)}$ [18]

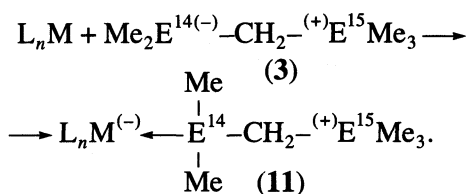


Валентные углы $\text{E}^{14}\text{-C}_1\text{-E}^{15}$ в бетаинах **3** несколько меньше тетраэдрического угла 109.5 град. Межатомные расстояния $\text{E}^{14}\dots\text{E}^{15}$ в них примерно на 0.8 Å меньше сумм ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов. Порядки связывания во фрагментах $\text{E}^{14}\dots\text{E}^{15}$ составляют значительные величины, от 0.24 для $\text{E}^{14} = \text{Si}$, $\text{E}^{15} = \text{P}$ до 0.17 для $\text{E}^{14} = \text{Sn}$, $\text{E}^{15} = \text{As}$.

Молекулы бетаинов **3** сильно полярны. Значения дипольных моментов лежат в пределах от 8.2 до 9.0 Д (табл. 2). Анализ распределения зарядов показывает, что положительный заряд в бетаи-

нах локализован в основном на атомах фосфора и мышьяка. В отличие от этого, отрицательный заряд сильно делокализован. Лишь в бетаинах $\text{Me}_2\text{Si}^{(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ атом Si несет небольшой отрицательный заряд. В остальных соединениях он сосредоточен на соседних атомах углерода $\text{C}_1\text{-C}_3$.

ВЗМО бетаинов **3** в основном локализованы на атомах E^{14} . НСМО бетаинов локализованы на фрагменте E^{15}Me_3 . На рис. 2 приведен вид ВЗМО и НСМО бетаина $\text{Me}_2\text{Si}^{(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$. Граничные орбитали остальных молекул имеют аналогичный вид (табл. 3). Высокие энергии ВЗМО и их локализация на атомах элементов 14 группы позволяют полагать, что бетаины **3** могут выступать в качестве хороших лигандов и образовывать достаточно устойчивые комплексы с переходными металлами типа **11**



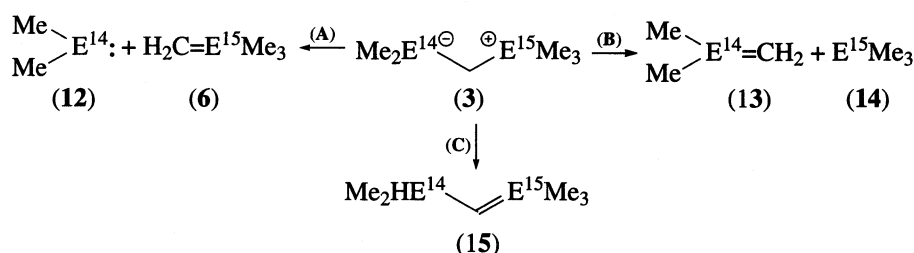
Мы исследовали три основных направления химических превращений бетаинов **3** (схема 2):

Распад с отщеплением илида фосфора или мышьяка и образованием силилена (гермилена, станилена) Me_2E^{14} (**12**), т.е. процесс, обратный синтезу этих бетаинов (направление А).

Распад с образованием элементолефинов $\text{Me}_2\text{E}^{14}=\text{CH}_2$ (**13**) и фосфина (арсина) E^{15}Me_3 (**14**) (путь В).

Изомеризация в металлизированные илиды $\text{Me}_2\text{HE}^{14}\text{-CH}=\text{E}^{15}\text{Me}_3$ (**15**), путь С

Схема 2



Рассчитанные полные и относительные энергии стационарных точек поверхности потенциальной энергии (ППЭ) представлены в табл. 4. Общий вид ППЭ для этих превращений бетаинов **3** представлен на рис. 3.

Образование бетаинов в реакциях силиленов (гермиленов, станиленов) **12** ($\text{E}^{14} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с

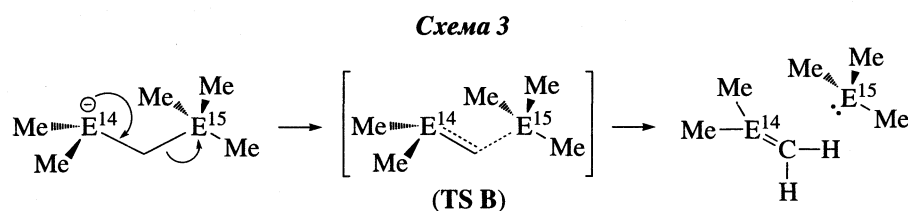
илидами **6** ($\text{E}^{15} = \text{P}, \text{As}$) в газовой фазе происходит без энергетического барьера и является сильно экзотермическим процессом. Рассчитанные энергии реакций ΔE° лежат в пределах от -29.4 до -38.4 ккал/моль (табл. 4).

Отщепление фосфина (арсина) **14** (путь В) протекает через переходное состояние **TS В** (схема 3).

Таблица 1. Оптимизированные геометрические параметры бетаинов $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ (3)

| E^{14} | $\text{E}^{14}\text{-C}_1$ | $\text{E}^{14}\text{-C}_{2(3)}$ | $\text{C}_1\text{-E}^{15}$ | $\text{E}^{14}\dots\text{E}^{15}$ | $\text{E}^{14}\text{-C}_1\text{-E}^{15}$ |
|-----------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--|
| | | | $\text{E}^{15} = \text{P}$ | | |
| Si | 2.057 (0.62) | 1.952 (0.90) | 1.777 (1.06) | 3.103 (0.24) | 107.8 |
| Ge | 2.192 (0.53) | 2.045 (0.83) | 1.763 (1.11) | 3.209 (0.23) | 107.9 |
| Sn | 2.410 (0.44) | 2.248 (0.81) | 1.756 (1.11) | 3.445 (0.20) | 110.6 |
| | | | $\text{E}^{15} = \text{As}$ | | |
| Si | 2.034 (0.67) | 1.950 (0.89) | 1.911 (1.00) | 3.122 (0.22) | 104.6 |
| Ge | 2.168 (0.57) | 2.044 (0.83) | 1.896 (1.04) | 3.237 (0.20) | 105.4 |
| Sn | 2.390 (0.48) | 2.248 (0.80) | 1.887 (1.03) | 3.484 (0.17) | 108.5 |

Примечание. Межатомные расстояния в Å, валентные углы в град, нумерация атомов дана на рис. 1, в скобках даны порядки связей.

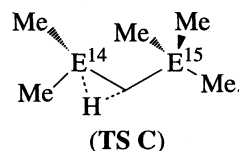


Активационные барьеры этого процесса лежат в пределах от +8.1 до +36.9 ккал/моль (табл. 4). Они растут в ряду $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$, что коррелирует с уменьшением энергий ВЗМО бетаинов в ряду (табл. 3). Активационные барьеры фосфорных бетаинов выше, чем для мышьяковых бетаинов.

В зависимости от типа атома E^{14} в бетаинах 3, теплоты реакций (B) изменяются в пределах от -20.5 до +24.4 ккал/моль (табл. 4). Они уменьшаются в ряду $\text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn}$. Распад с образованием элементоолефинов 13 для мышьяковых бетаинов термодинамически более выгоден, чем для фосфорных производных.

Изомеризация бетаинов 3 в металлизированные илиды 15 в газовой фазе может происходить че-

рез высоко лежащие переходные состояния TS C (E_a° от 31.5 до 48.4 ккал/моль; табл. 4)



Энергии активации растут в ряду $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ и почти не зависят от типа атома E^{15} . Для мышьяковых бетаинов E_a° лишь на 1-3 ккал/моль выше, чем для фосфорных бетаинов. Термический эффект реакции C (ΔE°) лежит в пределах от -22.3 до +9.4 ккал/моль. Для $\text{E}^{14} = \text{Si}$ изомеризация бетаинов 3 в илиды 15 является сильно экзотермическим процессом. Оловянные бетаины $(^-)\text{SnMe}_2\text{-CH}_2\text{-E}^{15}\text{Me}_3^{(+)}$ лежат по энергии ниже чем соответствующие илиды. Германиевые бетаины занимают промежуточное положение. Реакция C является кинетически запрещенной из-за высоких барьеров активации. В полярных средах барьер энергии может быть значительно снижен за счет межмолекулярного переноса протона с помощью донорных молекул растворителя.

Образованию $\text{Me}_2\text{E}^{14}=\text{CH}_2$ соответствует глобальный минимум ППЭ бетаинов $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{AsMe}_3$ ($\text{E}^{14} = \text{Si}, \text{Ge}$), поэтому такая реакция может стать удобным методом генерирования элементоолефинов $\text{R}_2\text{E}^{14}=\text{CH}_2$. Для бетаинов $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{PMe}_3$ ($\text{E}^{14} = \text{Si}, \text{Ge}$) в газовой фазе кинетически наиболее выгодным является распад по направлению

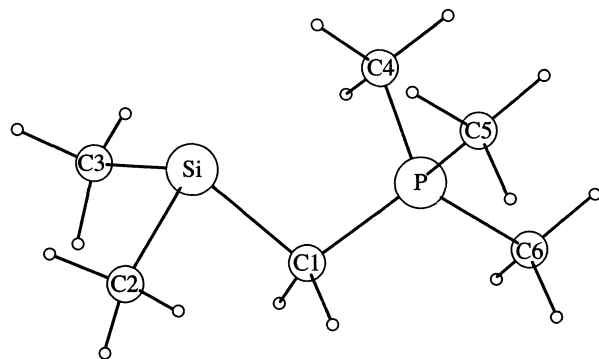
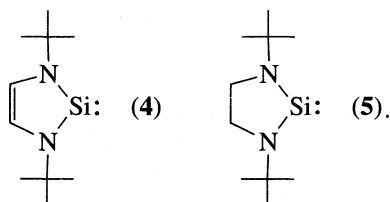


Рис. 1. Структура бетаина $\text{Me}_2\text{Si}^{(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{PMe}_3$.

В, однако глобальному минимуму ППЭ соответствует образование илидов $\text{Me}_2\text{NE}^{14}-\text{CH}=\text{PMe}_3$. Все три рассмотренных направления трансформации являются эндотермическими для бетаинов $(-)\text{SnMe}_2-\text{CH}_2-\text{E}^{15}\text{Me}_3^{(+)}$ ($\text{E}^{15} = \text{P}, \text{As}$), соответствующих глобальным минимумам на ППЭ.

Теоретическое исследование реакций стабильных силиленов 4 и 5 с триметилметилефосфораном

Силилены **4** и **5** детально изучены различными экспериментальными [17, 19–21] и теоретическими методами [22–27]. В расчетах методами функционала плотности и MP2 показано, что делокализация электронов в кольце является важным фактором стабилизации силилена **4** [23–25]. Большая термическая стабильность **4** по сравнению с **5** обусловлена образованием шестиэлектронной ($4n + 2$) ароматической системы, включающей два электрона двойной связи $\text{C}=\text{C}$, две электронные пары атомов азота и вакантную $3p_z$ -орбиталь атома кремния



Рассчитанные нами геометрические параметры силиленов **4** и **5** (табл. 5) находятся в хорошем соответствии с данными, полученными экспериментально и теоретически [17, 23–25]. Разность длин связей, полученных в расчете и эксперименте, не превышает 0.05 Å; разность величин валентных углов не превышает 4 град. Молекула силилена **4** имеет симметрию C_{2v} . Циклический фрагмент плоский (рис. 4), заместители при атомах азота лежат в плоскости цикла. В силилене **5**

Таблица 2. Рассчитанные хиршфельдовские атомные заряды и дипольные моменты бетаинов $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}-\text{CH}_2-^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ (**3**) (нумерация атомов дана на рис. 1)

| E^{14} | E^{14} | C1 | E^{15} | C2(3) | C4(5, 6) | μ, D |
|-----------------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|----------|-----------------|
| $\text{E}^{15} = \text{P}$ | | | | | | |
| Si | -0.02 | -0.19 | +0.41 | -0.23 | -0.14 | 8.2 |
| Ge | +0.02 | -0.20 | +0.40 | -0.23 | -0.14 | 8.3 |
| Sn | +0.09 | -0.22 | +0.40 | -0.25 | -0.14 | 8.8 |
| $\text{E}^{15} = \text{As}$ | | | | | | |
| Si | -0.02 | -0.19 | +0.46 | -0.22 | -0.14 | 8.2 |
| Ge | +0.01 | -0.20 | +0.46 | -0.23 | -0.14 | 8.5 |
| Sn | +0.07 | -0.22 | +0.46 | -0.25 | -0.14 | 9.0 |

Таблица 3. Рассчитанные энергии ($-E$, эВ) граничных орбиталей бетаинов $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}-\text{CH}_2-^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ (**3**)

| E^{14} | ВЗМО | НМО |
|-----------------------------|------|------|
| $\text{E}^{15} = \text{P}$ | | |
| Si | 3.02 | 0.89 |
| Ge | 3.35 | 0.90 |
| Sn | 3.54 | 0.99 |
| $\text{E}^{15} = \text{As}$ | | |
| Si | 2.99 | 0.93 |
| Ge | 3.32 | 0.95 |
| Sn | 3.57 | 1.03 |

циклический фрагмент неплоский и имеет твист-конформацию. Атомы углерода $\text{C}4$ и $\text{C}5$ лежат по разные стороны плоскости $\text{N}1-\text{Si}2-\text{N}3$. Молекула **5** имеет симметрию C_2 .

Энергии изодесмических реакций присоединения молекулы водорода к силиленам **4** и **5**, с образованием силанов **16** и **17** различаются на 12 ккал/моль. Эта величина может на качественном уровне слу-

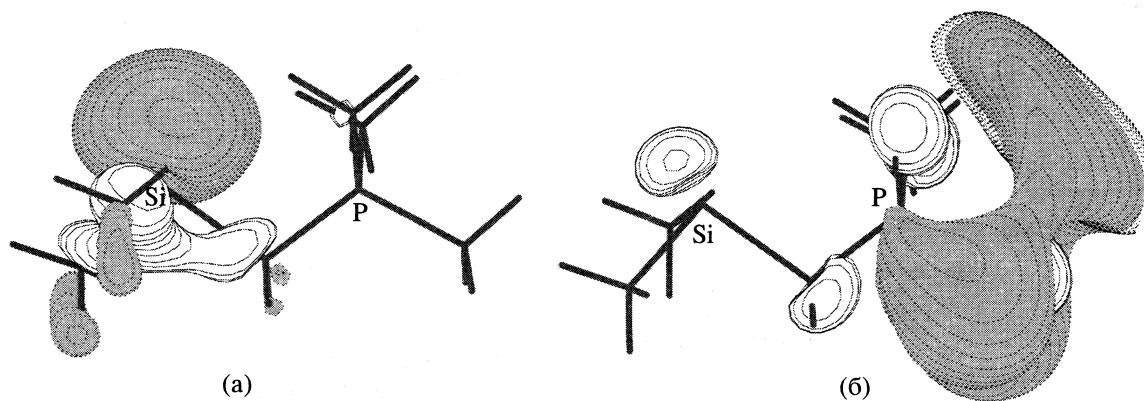
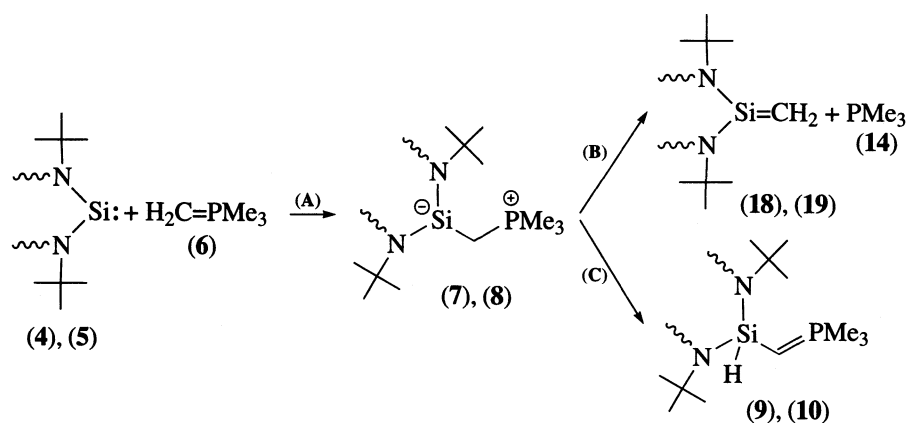
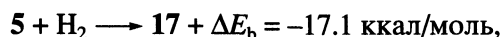
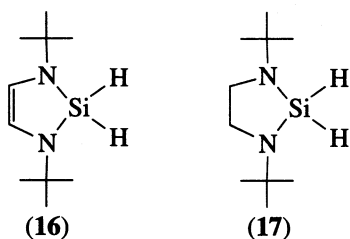


Рис. 2. Граничные орбитали бетаина $\text{Me}_2\text{Si}^{(-)}-\text{CH}_2-^{(+)}\text{PMe}_3$: ВЗМО, -3.02 эВ (а); НМО -0.89 эВ (б).

Схема 4



жить оценкой энергии ароматической стабилизации $E_{\text{аром}}$ силилена 4 [17, 24]



$$E_{\text{аром}} = \Delta E_a - \Delta E_b = 12.0 \text{ ккал/моль.}$$

Реакции силиленов 4 и 5 с илидом $\text{H}_2\text{C}=\text{PMe}_3$ проходят через образование бетаинов 7 и 8 (схема 4).

Расчитанные структуры и геометрические параметры бетаинов 7 и 8, силиенов 18 и 19, а также илидов 9 и 10 представлены на рис. 4 и в табл. 6. В обеих молекулах 7 и 8, фрагменты P7-C6-Si2-

(N2,N3) находятся в *gosh*-конформации. Это обусловлено кулоновским взаимодействием разноименно заряженных центров (табл. 7). Анти-конформеры бетаинов 7 и 8 лежат по энергии выше на 5.4 и 6.1 ккал/моль соответственно.

Длины связей Si_2-C_6 в бетаинах 7 и 8 превышают средние значения длин связей $\text{Si}-\text{C}$ (1.863 Å [28], табл. 6). Образование бетаинов из силиленов 4 и 5 и $\text{H}_2\text{C}=\text{PMe}_3$ происходит без энергетического барьера. Энергии этих реакций составляют лишь -2.8 и -6.8 ккал/моль для 7 и 8 соответственно (табл. 8, рис. 5). Эти величины примерно на 30 ккал/моль меньше, чем энергии образования модельных бетаинов $\text{Me}_2\text{Si}^{(-)}-\text{CH}_2^{(+)}\text{PMe}_3$ (табл. 4). Поэтому, бетаины 7 и 8 можно рассматривать как слабосвязанные комплексы силиленов с илидом фосфора. Энергия образования бетаина 7 на 4 ккал/моль меньше, чем для бетаина 8, что обусловлено участием $3p_z$ -орбитали атома кремния в силилене 4 в образовании ароматической системы (см. выше).

Распад бетаинов 7 и 8 с отщеплением триметилфосфина приводит к образованию силиенов 18 и 19 (путь В, схема 4). Этот процесс сопровождается разрывом связей C_6-P_7 и укорочением связей C_6-Si_2 . Переходные состояния TS B лежат по энергии на 8.6 и 2.9 ккал/моль выше соответствующих силиленов 4 и 5

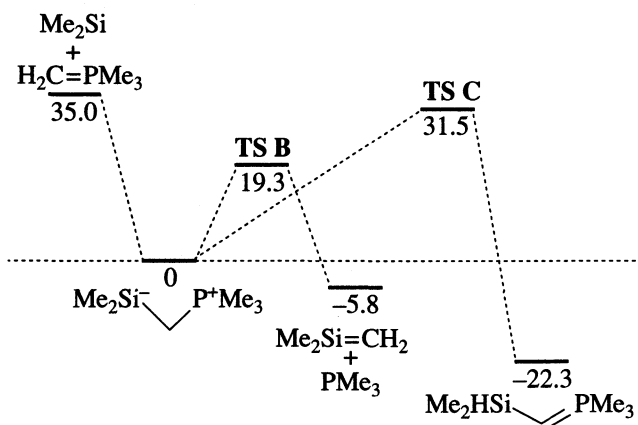
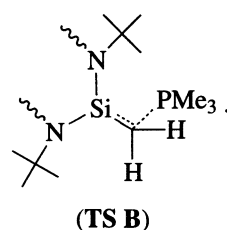


Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии химических превращений бетаина $\text{Me}_2\text{Si}^{(-)}-\text{CH}_2^{(+)}\text{PMe}_3$ (3), относительные энергии ΔE° в ккал/моль.



Молекула силиена 18 имеет симметрию C_{2v} (рис. 4, табл. 6). Фрагмент H_2C лежит в плоскости цикла. В молекуле силиена 19 фрагмент H_2C лежит в плоскости N1-Si2-N3 , атомы C_4 и C_5 лежат по раз-

Таблица 4. Полные энергии с поправками на нулевые колебания E^0 (а.е.) бетаинов $\text{Me}_2\text{E}^{14(-)}\text{-CH}_2\text{-}^{(+)}\text{E}^{15}\text{Me}_3$ (**3**) и продуктов их превращений (относительные энергии в ккал/моль приведены в скобках)

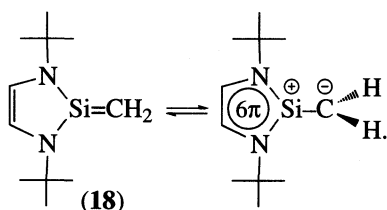
| E^{14} | 3 | 12 + 6 | TS B | 13 + 14 | TS C | 15 |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | $\text{E}^{15} = \text{P}$ | | | | | |
| Si | -868.94569 (0.0) | -868.88985 (35.0) | -868.91487 (19.3) | -868.95489 (-5.8) | -868.89545 (31.5) | -868.98115 (-22.3) |
| Ge | -2656.33809 (0.0) | -2656.28962 (30.4) | -2656.29320 (28.2) | -2656.32533 (8.0) | -2656.27356 (40.5) | -2656.34538 (-4.6) |
| Sn | -6604.53283 (0.0) | -6604.48599 (29.4) | -6604.47397 (36.9) | -6604.49402 (24.4) | -6604.45828 (46.8) | -6604.52165 (7.0) |
| | $\text{E}^{15} = \text{As}$ | | | | | |
| Si | -2763.30086 (0.0) | -2763.23967 (38.4) | -2763.28791 (8.1) | -2763.33345 (-20.5) | -2763.24595 (34.5) | -2763.33038 (-18.5) |
| Ge | -4550.69197 (0.0) | -4550.63944 (33.0) | -4550.66796 (15.1) | -4550.70390 (-7.5) | -4550.62571 (41.6) | -4550.69447 (-1.6) |
| Sn | -8498.88605 (0.0) | -8498.83581 (31.5) | -8498.85026 (22.5) | -8498.87259 (8.4) | -8498.80890 (48.4) | -8498.87102 (9.4) |

Таблица 5. Геометрии силиленов **4** и **5**, полученные экспериментально и в расчетах PBE/TZ2P (нумерация атомов дана на рис. 4)

| R | 4 | | 5 | | θ | 4 | | 5 | |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | ГЭ [17] | PBE/TZ2P | PCA [19] | PBE/TZ2P | | ГЭ [17] | PBE/TZ2P | PCA [19] | PBE/TZ2P |
| Si2-N1(3) | 1.753(5) | 1.800 | 1.72 | 1.767 | N1-Si2-N3 | 90.5(1) | 86.7 | 92.0 | 90.3 |
| C4-C5 | 1.346(2) | 1.363 | | 1.528 | C5(4)-N1(3)-Si2 | | 113.1 | | 112.9 |
| N1(3)-C5(4) | 1.400(9) | 1.385 | 1.49 | 1.472 | N1(3)-C5(4)-C4(5) | 114.1(5) | 113.6 | | 106.5 |
| N1(3)- <i>t</i> Bu | | 1.489 | | 1.480 | Si2-N1(3)- <i>t</i> Bu | | 127.1 | | 127.5 |

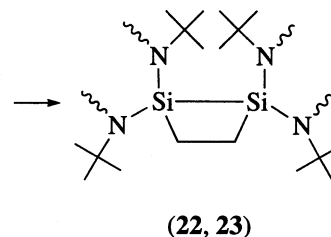
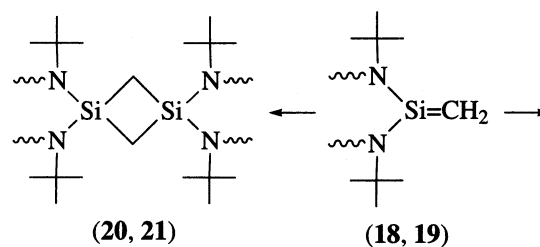
ные стороны плоскости, аналогично силилену **5**. Энергия образования силена **18** из силилена **4** или да $\text{H}_2\text{C}=\text{PMe}_3$ (ΔE°) составляет лишь -0.9 ккал/моль. Образование силена **19** из силилена **5** или да $\text{H}_2\text{C}=\text{PMe}_3$ энергетически более выгодно ($\Delta E^\circ = -9.0$ ккал/моль).

Энергии π -связей между атомами Si_2 и C_6 в силенах **18** и **19** на качественном уровне можно оценить как разность энергий плоской и ортогональной конформаций этих молекул. Они составляют 9.9 и 15.6 ккал/моль, соответственно для **18** и **19**. Меньшая энергия π -связи в молекуле **18** обусловлена ароматической стабилизацией ортогональной конформации, аналогичной найденной для силилена **4**



Силены **18** и **19** могут образовывать димеры двух типов: “голова-к-хвосту” (**20** и **21**) и “голова-к-голове” (**22** и **23**) (схема 5).

Схема 5



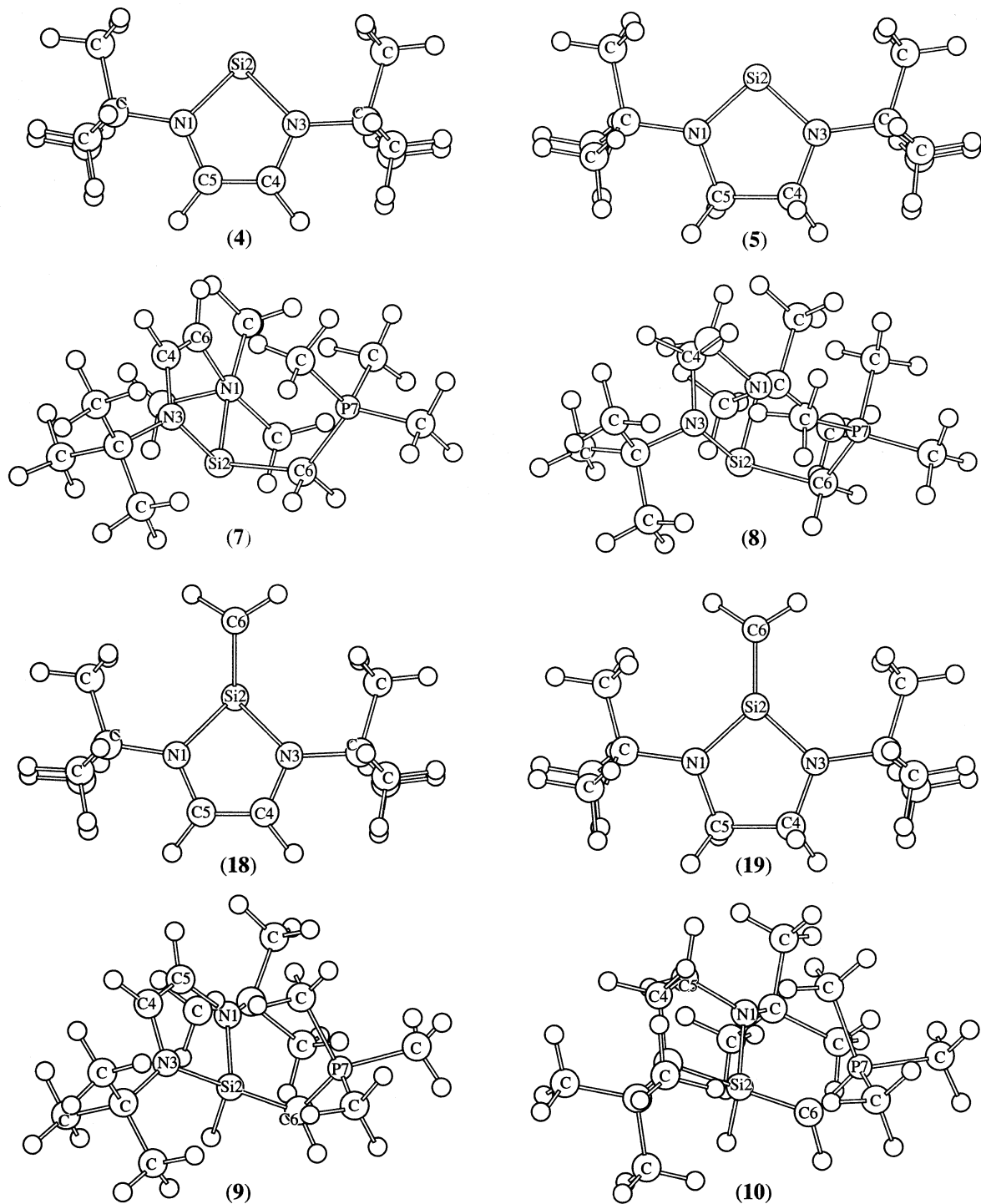


Рис. 4. Рассчитанные структуры силиленов **4** и **5**, бетаинов **7** и **8**, силиенов **18** и **19**, илидов **9** и **10**.

В димерах **20** и **21** каждый из атомов кремния связан с двумя атомами углерода ($R(\text{Si}-\text{C})$ от 1.899 до 1.943 Å). В димерах **22** и **23** имеются три типа связей в четырехчленном цикле: Si-Si (2.462 и 2.449 Å), Si-C (от 1.929 до 1.953 Å) и C-C (1.556 Å). В обоих случаях димеризация по типу “голова-к-хвосту” ($\Delta E^\circ = -29.3$ и -39.2 ккал/моль для **20** и **21** соот-

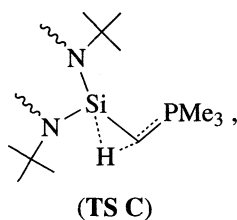
ветственно) термодинамически более выгодна, чем димеризация по типу “голова-к-голове” ($\Delta E^\circ = -21.5$ и -30.5 ккал/моль для **22** и **23** соответственно).

В условиях газовой фазы внутримолекулярный перенос протона в бетаинах **7** и **8**, приводит к образованию металлированных илидов фосфора

Таблица 6. Рассчитанные геометрические параметры бетаинов **7** и **8** и продуктов их превращений: силенов **18**, **19** и илидов **9**, **10** (длины связей в Å, валентные и двугранные углы в град)

| Параметр | 7 | 18 | 9 | 8 | 19 | 10 |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| N1-Si2 | 1.859 | 1.751 | 1.796 | 1.845 | 1.738 | 1.779 |
| Si2-N3 | 1.865 | 1.751 | 1.796 | 1.864 | 1.738 | 1.793 |
| N1-C5 | 1.404 | 1.408 | 1.410 | 1.470 | 1.472 | 1.461 |
| N3-C4 | 1.410 | 1.408 | 1.410 | 1.467 | 1.472 | 1.470 |
| C4-C5 | 1.358 | 1.353 | 1.354 | 1.530 | 1.531 | 1.530 |
| N1-C(<i>t</i> -Bu) | 1.488 | 1.488 | 1.485 | 1.488 | 1.483 | 1.479 |
| N3-C(<i>t</i> -Bu) | 1.493 | 1.488 | 1.485 | 1.491 | 1.483 | 1.489 |
| Si2-C6 | 2.098 | 1.723 | 1.813 | 2.101 | 1.720 | 1.827 |
| C6-P7 | 1.784 | – | 1.700 | 1.784 | – | 1.698 |
| N1-Si2-N3 | 88.8 | 93.2 | 91.9 | 89.8 | 95.7 | 92.6 |
| Si2-N1-C5 | 109.4 | 108.4 | 109.1 | 110.6 | 108.4 | 109.4 |
| Si2-N3-C4 | 109.0 | 108.4 | 109.0 | 107.9 | 108.4 | 108.9 |
| N1-Si2-C6 | 99.7 | – | 117.8 | 102.8 | 132.2 | 121.0 |
| N3-Si2-C6 | 101.9 | – | 117.9 | 101.3 | 132.2 | 116.8 |
| Si2-C6-P7 | 124.1 | – | 125.0 | 122.3 | – | 129.6 |
| N1-C5-C4-N3 | 0.7 | 0.0 | 0.0 | 39.6 | 38.8 | 41.8 |
| N1-Si2-C6-P7 | 55.0 | – | 55.0 | 40.2 | – | 73.1 |
| N3-Si2-C6-P7 | 35.8 | – | 52.7 | 52.1 | – | 38.2 |

9 и **10** (путь **C**, схема 4). Эти процессы проходят через переходные состояния **TS C**



которые, как и для бетаинов **3**, лежат по энергии значительно выше бетаинов **7** и **8** (+38.4 и +36.1 ккал/моль соответственно). Очевидно, что эти процессы могут протекать с заметными скоростями при значительном нагревании, в условиях, в которых бетаины **7** и **8** неустойчивы. Аналогично модельным бетаинам **3**, изомеризация по направлению **C** более выгодна, чем распад с образованием силенов **18** и **19**. Энергии образования илидов из бетаинов составляют $\Delta E^\circ = -15.5$ ккал/моль для илида **9** и -19.3 ккал/моль для илида **10** (табл. 8).

Илиды **9** и **10** имеют схожие структуры (рис. 4). Длины связей Si₂-C₆ в этих молекулах значительно короче, чем в бетаинах **7** и **8**, и близки к средним значениям длин связей Si-C¹². Суммы валентных углов при атомах C₆ в обоих илидах близки к

360 град, что характерно для силилированных илидов фосфора [29]. Плоское расположение заместителей при атоме C₆ также, по видимому, обусловлено участием атома кремния в делокализации электронной плотности карбанионного центра. В илиде **9** фрагмент P7-C6-Si2-(N1,N3) имеет *цис-гош* конформацию. *Анти-транс*-конформер лежит на 1.2 ккал/моль выше по энергии. В случае илида **10** обе конформации энергетически экви-

Таблица 7. Рассчитанные хиршфельдовские атомные заряды бетаинов **7** и **8**

| Атом | 7 | 8 |
|------|-------|-------|
| N1 | -0.15 | -0.17 |
| Si2 | +0.10 | +0.10 |
| N3 | -0.15 | -0.16 |
| C4 | -0.06 | -0.03 |
| C5 | -0.06 | -0.04 |
| C6 | -0.21 | -0.20 |
| P7 | +0.41 | +0.40 |

Таблица 8. Полные энергии с поправками на нулевые колебания E^0 (а.е.) стационарных точек на ППЭ взаимодействия силиленов **4** и **5** с илидом $H_2C = PMe_3$ (**6**) (относительные энергии в ккал/моль приведены в скобках)

| Силилен | Силилен 4, 5 $+H_2C=PMe_3$ | Бетаин 7, 8 | TS B | Силен 18, 19 $+PMe_3$ | TS C | Илид 9, 10 |
|----------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 4 | -1291.14690 (0.0) | -1291.15140 (-2.8) | -1291.13324 (8.6) | -1291.14831 (-0.9) | -1291.09025 (35.6) | -1291.17607 (-18.3) |
| 5 | -1292.31128 (0.0) | -1292.32217 (-6.8) | -1292.30672 (2.9) | -1292.32561 (-9.0) | -1292.26463 (29.3) | -1292.35295 (-26.1) |

валентны. Барьеры вращения вокруг связи C_6-Si_2 составляют 7.2 и 6.1 ккал/моль для **9** и **10** соответственно.

Общий вид поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций силиленов **4** и **5** с триметилметилефосфораном **6** представлен на рис. 5. Из представленных данных можно заключить, что термодинамически наиболее выгодным является образование металлизированных илидов **9** и **10**. Однако, как отмечалось ранее, внутримолекулярный перенос протона является кинетически запрещенным. В газовой фазе кинетически наиболее выгодным является образование силенов **18** и **19**. Несомненно, кинетический запрет образования металлизированных илидов **9** и **10** может быть снят при проведении реакции в полярном растворителе. В этом случае донорные молекулы растворителя могут быть переносчиками протона. Многочисленные примеры процессов межмолекулярного переноса протона хорошо известны.

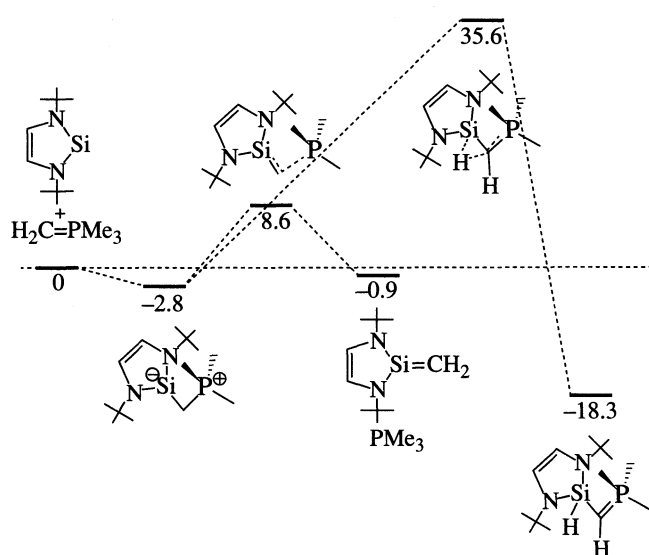
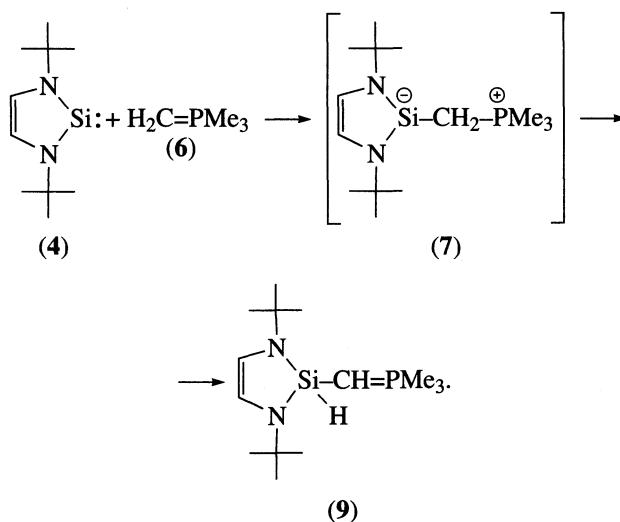


Рис. 5. Поверхность потенциальной энергии взаимодействия силилена **4** с $H_2C=PMe_3$ (**6**) (относительные энергии ΔE° в ккал/моль).

Экспериментальное исследование реакции 1,3-ди(трет.бутил)-2,3-дигидро-1Н-1,3,2-диазасилол-2-илидена с триметилметилефосфораном

Для проверки результатов теоретических расчетов мы экспериментально исследовали реакцию силилена **4** с $Me_3P=CH_2$ (**6**). Растворы эквимолярных количеств реагентов в ТГФ- d_8 были смешаны в вакууме 10^{-3} Торр и выдержаны при температуре в $\sim 20^\circ C$ течение 12 ч. При исследовании состава реакционной смеси с помощью мультиядерного ЯМР оказалось, что единственным продуктом реакции является силилированный илид фосфора **9** (схема 6)

Схема 6



В спектрах ЯМР 1H илида **9**, помимо типичного дублета сигналов метильных групп при атоме фосфора Me_3P ($\delta = 1.40$ м.д., $^2J_{PH} = 12.7$ Гц) наблюдаются дублет дублетов илидного протона $P=CH-SiH$ при -0.07 м.д. с КССВ $^2J_{PH} = 4.8$ и $^3J_{HH} = 2.4$ Гц, что характерно для β -силилированных илидов фосфора $Me_3P=CHSiMe_nH_{3-n}$ ($n = 0-2$) [30], и мультиплет $Si-H$ протона при $\delta = 5.75$ м.д., представляющий собою M-часть AA'MXY спиновой системы с параметрами $^3J_{HH} = 2.4$, $^4J_{HH} = 1.0$ и $^3J_{PH} = 24.5$ Гц.

Существенно большее значение вицинальной КССВ на атоме фосфора в илиде **9** по сравнению с $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_n\text{H}_{3-n}$ ($n = 0-2$) ($^3J_{\text{PH}(\text{Si})} \approx 10$ Гц) [30] свидетельствует об увеличении s -характера связи Si-H в нем, и по-видимому, указывает на более эффективное участие атома кремния в делокализации отрицательного заряда илидного центра, чем в простых силилированных илидах с триметильной группой. Такой эффект вполне ожидаем, поскольку в **9** с атомом кремния связаны два атома азота, имеющие более высокую электроотрицательность. В спектре ЯМР ^{31}P **9** наблюдается резонансный сигнал при 1.27 м.д., характерный для илидов $\text{Me}_3\text{P}=\text{CRR}'$. В спектре ЯМР ^{29}Si без развязки от протонов наблюдается мультиплет при -31.3 м.д. с типичными значениями КССВ $^2J_{\text{Si-P}} = 13.6$ Гц и $^1J_{\text{SiH}} = 209$ Гц, что однозначно подтверждает строение полученного силилированного илида **9**. Таким образом, нами установлено, что взаимодействие стабильного силилена **4** с $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (**6**) в тетрагидрофуране протекает по направлению С с образованием в качестве интермедиата бетаина **7**, который затем изомеризуется в термодинамически наиболее выгодный продукт – илид **9**.

Несмотря на то, что реакции элементоорганических аналогов карбенов с илидами фосфора и мышьяка пока еще мало изучены, представленные выше результаты позволяют сделать достаточно оптимистический прогноз о возможности разработки нового метода получения элементоолефинов $\text{R}_2\text{E}^{14}=\text{CH}_2$ ($\text{E}^{14} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) на основе таких реакций, протекающих через образование бетаинов, содержащих структурный фрагмент $(-)\text{E}^{14}-\text{C}-\text{E}^{15(+)}$. Отсутствие подвижных протонов в β -положении к атому фосфора в таких бетаинах, например, при использовании в них илидов фосфора с двумя алкильными группами при илидном углероде делает изомеризацию в металлизированные илиды (направление С) невозможной. В этом случае наиболее вероятным процессом дальнейшей трансформации промежуточного бетаина должен стать распад с отщеплением фосфина или арсина по направлению В, приводящий к образованию элементоолефинов и продуктов их дальнейших превращений. Реакции этого типа нами изучаются в настоящее время.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 00-03-32840 и 00-03-32889а). Авторы благодарят Ю.К. Гришину за помощь в анализе спектров ЯМР ^1H . Все квантово-химические расчеты были проведены в Московском Межведомственном Суперкомпьютерном Центре на кластере MSC 1000M.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haaf M., Schmedake T., West R. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 704.
2. Gehrhus B., Lappert M.F. // J. Organomet. Chem. 2001. V. 617. P. 269.
3. Tokitoh N., Okazaki R. // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 210. P. 251.
4. Barrau J., Rima G. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178-180. P. 593.
5. Driess M., Grützmacher H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. P. 828.
6. Veith M., Huch V. // J. Organomet. Chem. 1985. V. 293. P. 161.
7. Grützmacher H., Deck W., Pritzkow H., Sander M. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994. V. 33. P. 456.
8. Borisova I.V., Nechaev M.S., Khrustalev V.N. et al. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2002. V. 51. P. 721.
9. Zemlyansky N.N., Borisova I.V., Ustynyuk Yu.A. // Adv. Organomet. Chem. 2003. V. 49. P. 35.
10. Zemlyanskii N.N., Borisova I.V., Kuznetsova M.G. et al. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 1675.
11. Zemlyanskii N.N., Borisova I.V., Kuznetsova M.G. et al. // Organometallics. 2003. V. 22. P. 5441.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
13. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
14. Hirshfeld F.L. // Theoret. Chim. Acta (Berl.) 1977. V. 44. P. 129.
15. Лайков Д.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2000.
16. Koster R., Simie D., Grossberger M.A. // Liebigs. Ann. 1971. V. 739. P. 211.
17. Denk M., Lennon R., Hayashi R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2691.
18. Gillete G.R., Noren G.H., West R. // Organometallics. 1989. V. 8. P. 487.
19. West R., Denk M. // Pure. Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 785.
20. Haaf M., Schmedake T.A., Paradise B.J., West R. // Can. J. Chem. 2000. V. 78. P. 1526.
21. Moser D.F., Bosse T., Olson J., Moser J.L., Guzei I.A., West R. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 4186.
22. Arduengo III A.J., Bock H., Chen H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 6641.
23. Heinemann C., Herrmann W.A., Thiel W. // J. Organomet. Chem. 1994. V. 475. P. 73.
24. Boehme C., Frenking G. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 2039.
25. Heinemann C., Muller T., Apeloig Y., Schwartz H. // Ibid. 1996. V. 118. P. 2023.
26. West R., Buffy J.J., Haaf M., Muller T., Gehrhus B., Lappert M.F., Apeloig Y. // Ibid. 1998. V. 120. P. 1639.
27. Leites L.A., Bukalov S.S., Denk M. et al. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 550-551. P. 329.
28. Allen F.H., Kennard O., Watson A.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1987. P. S1.
29. Kolodiaznyi O.I. // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 66. P. 246.
30. Schmidbaur H., Malisch W. // Chem. Ber. 1970. V. 103. P. 3007.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 539.216.2:535.39

**СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ И ПЛЕНОК
ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ
С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ АЛКИЛЬНЫХ ЦЕПЕЙ**

© 2004 г. С. Н. Штыков*, Б. Н. Климов*, Д. А. Горин*, К. Е. Панкин*, М. А. Гецьман*,
Г. И. Курочкина**, А. Е. Глазырин**, М. К. Грачев**

*Саратовский государственный университет

E-mail: gorinda@info.sgu.ru

**Московский государственный педагогический университет

E-mail: chemdept@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 11.03.2003 г.

Синтезированы дифильные β -циклодекстрины (β -ЦД) содержащие одну (ЦД-1), три (ЦД-3) и пять (ЦД-5) алкильных цепей $C_{15}H_{31}$, привитых по первичным гидроксильным группам молекулы β -ЦД. Изучено поведение их мономолекулярных слоев на поверхности раздела вода/воздух и установлено, что вид π -A-изотермы, а также параметры монослоя (предельная площадь на молекулу, давление коллапса) зависят от числа привитых к β -ЦД алкильных цепей. Установлено, что особенностью изотерм сжатия монослоев на основе ЦД-3 является наличие плато. Получены мультислойные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на пластинах из монокристаллического кремния и обнаружена зависимость значения показателя преломления и толщины монослоя от числа привитых к β -ЦД алкильных цепей и величины давления нанесения пленок ЛБ.

Циклодекстринами (ЦД) называют природные олигосахариды, построенные из D(+)-глюкопиранозных остатков, соединенных между собой 1,4- α -гликозидными связями. Наиболее известными являются α -, β - и γ -ЦД, которые содержат шесть, семь и восемь таких остатков на молекулу, соответственно. ЦД являются типичными природными молекулами-рецепторами, и, обладая гидрофобной полостью, способны образовывать комплексы “гость-хозяин” с широким кругом органических и неорганических молекул и ионов. Определяющим фактором при данном типе комплексообразования является геометрическое соответствие размеров “гостя” размерам полости ЦД [1, 2]. Указанное свойство природных ЦД обусловило их широкое применение во многих областях науки и техники [3–7].

Расширить возможности применения уникальных свойств ЦД, в частности при конструировании химических сенсоров, позволяет технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [8, 9]. Использование природных ЦД в технологии ЛБ невозможно, поскольку их молекулы гидрофильны и не способны образовывать стабильные монослои на поверхности водной субфазы. Для получения стабильных монослоев используют дифильные производные ЦД, которые получают присоединением длинных алкильных радикалов (цепей) по месту первичных или вторичных гидроксильных групп молекулы ЦД [10–13]. Изучено влияние типа ЦД, длины алкильной цепи, положения алкильного заме-

стителя и условий сжатия монослоя на поведение монослоев и свойства пленок ЛБ на основе различных ЦД [8, 14–20].

Показано, что ЦД и в монослое, и в пленке ЛБ способны образовывать молекулярные комплексы включения с веществами различных классов [21–24]. Это может стать основой улучшения селективности определения веществ при использовании пленок ЛБ в качестве чувствительных слоев химических сенсоров, а также позволит предложить новые принципы функционирования оптических и электронных устройств.

Синтезированные нами алкилпроизводные β -ЦД, в отличие от известных, содержат одну (ЦД-1), три (ЦД-3) и пять (ЦД-5) $C_{15}H_{31}$ -алкильных цепей, привитых по первичным гидроксильным группам молекулы β -ЦД. В связи с этим целью работы явилось определение влияния числа алкильных цепей на поведение монослоев алкилированных β -ЦД на поверхности водной субфазы, получение пленок ЛБ и изучение их оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали β -ЦД фирмы “Novodex” (Россия) после тщательной сушки. На рис. 1а представлены синтезированные дифильные β -ЦД: ЦД-1, ЦД-3 и ЦД-5 со степенями замещения 1, 3 и 5 соответственно.

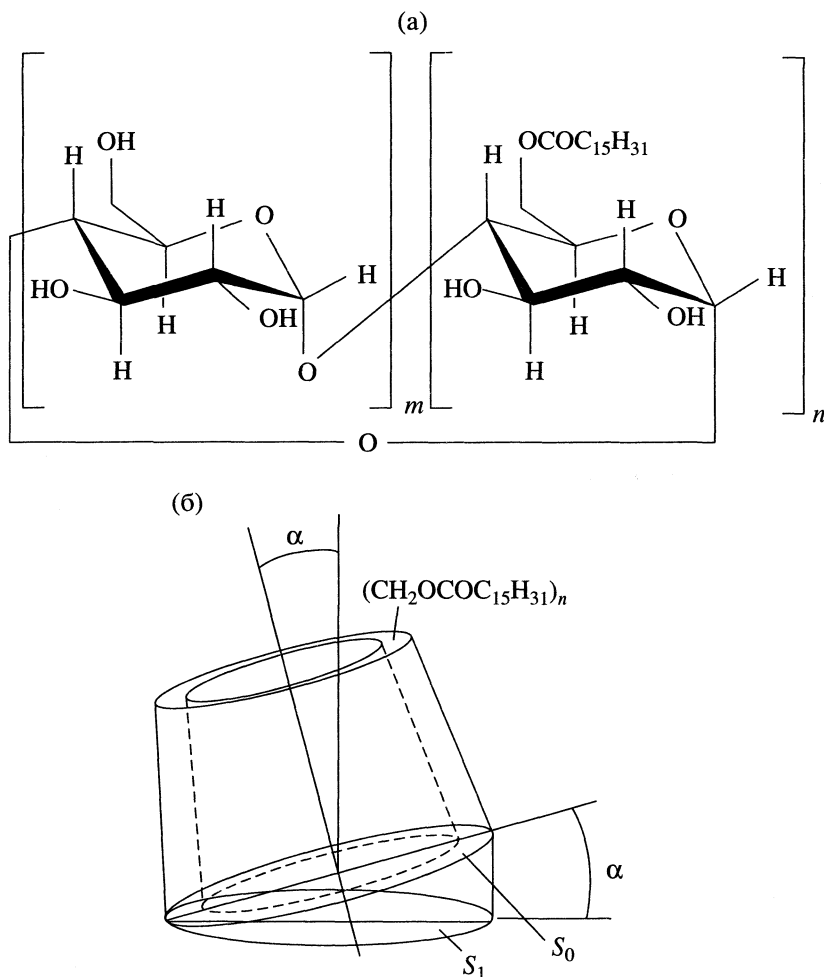


Рис. 1. Дифильные β -циклодекстрины: а – структурная формула ЦД-1 ($m = 6, n = 1$), ЦД-3 ($m = 4, n = 3$), ЦД-5 ($m = 2, n = 5$); б – пространственная модель.

ЦД-1, ЦД-3 получали обработкой β -ЦД трехкратным избытком хлорангирида пальмитиновой кислоты ($C_{15}H_{31}COCl$) в диметилформамиде (ДМФА). В случае ЦД-5 синтез проводили в пиридине в присутствии девятикратного избытка $C_{15}H_{31}COCl$. После очистки, дифильные производные β -ЦД представляли собой порошки белого (ЦД-1 и ЦД-5) и сине-фиолетового (ЦД-3) цвета. Выходы дифильных производных β -ЦД составили 93, 91 и 73% для ЦД-1, ЦД-3 и ЦД-5 соответственно.

Степень и положение замещения отслеживали с помощью спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C (Bruker AC-200). Сигналы обрабатывали на избирательном гетероядерном ^{13}C - $\{^1H\}$ -резонансе по методу DEPT-135 и двумерной ЯМР спектроскопии 1H - 1H COSY. Для определения положения замещения наиболее эффективной оказалась спектроскопия ЯМР ^{13}C . Чрезвычайно важно отсутствие сигнала в поле 74–80 м.д., который характеризует циклодекстрины, замещенные по вторичным гидро-

ксылным группам [12]. Сигналы при 81 и 102 м.д. соответствуют ядрам атомов углерода в позиции 2, 3 и 5, которые не соединены с замещенным атомом углерода в положении 6.

Формирование и изучение поведения монослоев осуществляли на модернизированной установке УНМ-2 (МНПО “НИОПИК”, Россия), оснащенной весами Вильгельми [25]. В качестве водной субфазы использовали дистиллированную воду. Растворы дифильных β -ЦД готовили растворением взвешенного количества твердого препарата в смеси растворителей: хлороформ : ДМФА (1 : 1 по объему). Концентрация растворов составила 5×10^{-4} моль/л. π -А-Изотермы получали ступенчатым сжатием монослоев. Перед сжатием монослои выдерживали в течении 15 мин для испарения растворителя и релаксации монослоя на поверхности водной субфазы. Все эксперименты проводили при температуре $\sim 19^\circ C$.

Перенос монослоев осуществляли методом Ленгмюра–Блоджетт со скоростью движения твер-

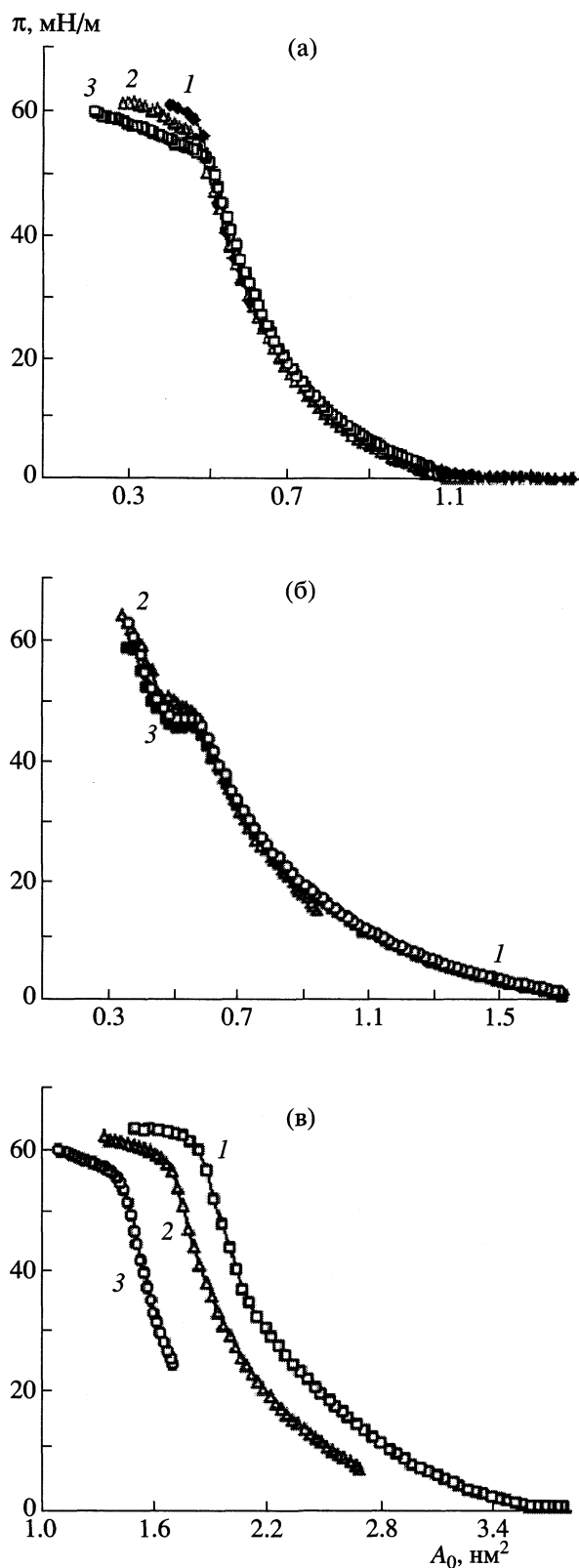


Рис. 2. Изотермы сжатия монослоев ЦД-1 (а), ЦД-3 (б), ЦД-5 (в) при различных значениях внесенной аликвоты (мл): 1 – 0.1 (а), 0.11 (б), 0.05 (в); 2 – 0.14 (а), 0.13 (б), 0.07 (в); 3 – 0.2 (а), 0.15 (б), 0.11 (в); A_0 – предельная площадь на молекулу, π – поверхностное давление.

дой подложки 11 мм/мин в автоматическом режиме поддержания заданной величины поверхностного давления. Первый мономолекулярный слой наносили из водной субфазы, т.е. пластину погружали в объем субфазы до нанесения раствора дифильного ЦД на ее поверхность. Полученные пленки ЛБ содержали 25–35 монослоев. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния. Их предварительно обрабатывали кипячением в течение 15 мин в смеси четыреххлористого углерода и изопропилового спирта (1 : 1 по объему), затем их травили в концентрированном растворе фтороводородной кислоты в течение 5 мин.

Эллипсометрические измерения пленок ЛБ проводили на воздухе с помощью нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М-1 (632.8 нм) при двух углах падения (60 и 70 град). Показатель преломления (n) и толщину на монослой (d) рассчитывали по номограммам Арчера, полученным при решении прямой задачи эллипсометрии в соответствии с моделью: поглощающая подложка – непоглощающая оптически изотропная однослойная пленка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ленгмюровские монослои

Изотермы сжатия дифильных β -ЦД представлены на рис. 2а–в для ЦД-1, ЦД-3 и ЦД-5 соответственно. Из них видно, что молекулы водорастворимых ЦД после модификации длинными алкильными цепями проявляют поверхностно-активные свойства, образуя стабильные монослои на поверхности водной субфазы. Изотермы сжатия монослоев ЦД-1 и ЦД-5 имеют сходную форму (рис. 2а и в), что находится в согласии с результатами работ [15, 20]. Иной характер изотерм наблюдается для ЦД-3. Их особенностью является присутствие небольшого, но воспроизводимого, плато в интервале поверхностных давлений 40–45 мН/м, однако при дальнейшем уменьшении площади монослоя поверхностное давление снова увеличивается (рис. 2б). Похожие двухступенчатые изотермы приведены в [8, 17, 18, 26].

Значение предельной площади на молекулу (A_0) для ЦД-1, полученное при экстраполяции линейной части изотермы на ось абсцисс, составляет $A_0 = 0.73 \pm 0.02 \text{ нм}^2$. Площади на молекулу в конденсированном состоянии для ЦД-3 определяли с учетом указанной особенности изотермы сжатия. Они составили $1.00 \pm 0.02 \text{ нм}^2$ и $0.80 \pm 0.02 \text{ нм}^2$ до и после плато соответственно.

Установлено, что предельная площадь ЦД-5 зависит от величины поверхностной концентрации дифильных молекул на поверхности водной субфазы; с ее увеличением значение предельной площади уменьшается от 2.50 до 1.90 нм^2 (рис. 2в).

Этот факт свидетельствует, по-видимому, об образовании слоев с различной плотностью упаковки.

Проанализируем результаты измерения площади, приходящейся на молекулу в монослоях ЦД. Известно, что площадь, занимаемая большим основанием “конуса” немодифицированного β -ЦД, по расчетным данным составляет 1.86–1.90 нм² [19, 20], а при образовании монослоя с плотной гексагональной упаковкой – 2.06–2.10 нм² [19, 20]. Следовательно, полученные нами экспериментальные значения предельных площадей для ЦД-1 и ЦД-3 (до и после плато) не согласуются с расчетными данными. Значения экспериментальных площадей на молекулу ЦД, меньшие расчетных величин, получены также авторами [8, 20].

Согласно литературным данным существует несколько причин для объяснения данного явления [8, 20].

1. Растворение части дифильных молекул в объеме водной субфазы.

2. Не перпендикулярное расположение цилиндрических осей циклодекстринов в монослое.

3. Нарушение мономолекулярности слоя при его сжатии, связанное с возможным образованием агрегатов или мультислойных структур.

Возможны и более сложные ситуации, включающие в себя одновременно несколько выше-названных причин, причем ключевую роль для исследуемых нами соединений, по-видимому, играет число привитых алкильных цепей. В целом это не противоречит данным литературы, поскольку известно, что когда количество атомов углерода в алкильном радикале β -ЦД превышает 8 [15] или 10 [20], а число привитых алкильных цепей на молекулу β -ЦД не менее семи, площадь на молекулу равна или превышает расчетную. В нашем же случае число алкильных радикалов в молекуле β -ЦД равно одному, трем и пяти, т.е. меньше необходимого количества.

Предположение о нестабильности монослоя при сжатии, вследствие растворения дифильных молекул β -ЦД в водной субфазе высказывается либо в связи с недостаточной длиной алкильного радикала, например C₄, C₈, C₁₀ [15, 20], либо недостаточным числом самих алкильных цепей [8].

Из рис. 2 видно, что все исследуемые дифильные β -ЦД имеют высокое давление коллапса (π_k), которое составляет 52 ± 3 ; 57 ± 1 и 56 ± 1 ($V_{ал} = 0.07$ мл) мН/м для ЦД-1, ЦД-3 и ЦД-5 соответственно. Таким образом, величина π_k практически не зависит от числа алкильных цепей в молекуле β -ЦД и значительно выше, чем для цепей, содержащих 6 и 10 углеродных атомов, как в [20].

Высокое давление коллапса (>50 мН/м) предполагает низкую растворимость компонентов монослоя в объеме водной субфазы, в таком случае предположение (1) можно исключить. Не образу-

ется, вероятно, и внутримолекулярный комплекс включения “алкильная цепь – полость ЦД”, предполагаемый авторами [8, 27]. Тогда единственным предположением для ЦД-1 остается упаковка молекул ЦД под углом к поверхности водной субфазы (положение 2) при одновременном перпендикулярном расположении к поверхности воды алкильных цепей, как это показано в [8]. Достаточная свобода ориентации ЦД в монослое обусловлена присутствием в молекуле ЦД всего одной углеводородной цепи, позволяющей принимать объемной молекуле ЦД любое расположение в объеме водной субфазы. Кроме того, наклонная ориентация позволяет также сблизить в пространстве алкильные цепи соседних молекул ЦД и усилить гидрофобное взаимодействие между ними. Еще одним аргументом в пользу данного предположения является то, что симметрия молекул β -ЦД, в отличие от α - и γ -ЦД, не соответствует структурной симметрии воды, и площадь на молекулу в конденсированном монослое должна быть значительно больше площади незамещенного ЦД из-за наличия пустот, свойственных упаковке и изменения диаметра самой молекулы ЦД при прививке алкильного заместителя [17, 19, 28].

Предположение о наклоне оси цилиндрической полости β -ЦД и перпендикулярной ориентации алкильных цепей к поверхности водной субфазы позволяет рассчитать угол наклона оси от нормали, используя отношение экспериментальной площади (S_1) к расчетной (S_0). Полученное нами значение угла наклона α для ЦД-1 составило 65 град (рис. 1б).

Молекула ЦД-3 содержит три углеводородных радикала, которые, в отличие от ЦД-1, занимают в пространстве значительно больший объем. Поэтому стерические затруднения должны уменьшать вероятность формирования наклонной конфигурации молекулы ЦД в монослое. Этот факт должен способствовать уменьшению угла наклона цилиндрической оси ЦД в монослое или образованию смешанной структуры с различным наклоном оси молекул ЦД. Следствием этого является рост площади на молекулу с 0.73 нм² для ЦД-1 до 1.00 нм² для ЦД-3. Тогда площадка на изотерме может соответствовать фазовому переходу от смешанной структуры монослоя к более плотной с большим углом наклона молекулы ЦД-3. Другое предположение может быть связано с образованием в монослое при $\pi > 40$ мН/м островков агрегатов или бислойных структур ЦД-3, согласно [18].

Характерно, что экспериментальные значения предельных площадей для ЦД-5 превышают расчетную величину для незамещенного β -ЦД, но в целом соответствует литературным данным, а также расчетным величинам для конденсированного монослоя с плотной упаковкой. Следует отметить, что этот факт для ЦД, содержащего пять

Результаты эллипсометрических исследований пленок ЛБ

| $\pi_{\text{н}},$ мН/м | ЦД-1 | | ЦД-3 | | ЦД-5 | |
|---------------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|
| | n | $d_{\text{м}},$ нм | n | $d_{\text{м}},$ нм | n | $d_{\text{м}},$ нм |
| 25 | 1.489 | 2.3 | 1.500 | 2.0 | 1.501 | 1.8 |
| 30 | 1.488 | 2.3 | 1.493 | 1.8 | 1.497 | 2.7 |
| 35 | 1.447 | 2.6 | 1.459 | 2.6 | 1.497 | 2.7 |
| 48 | 1.492 | 2.0 | 1.492 | 4.8 | 1.492 | 2.6 |

алкильных радикалов в молекуле, практически не отличается от описанного в литературе для молекул ЦД с семью и более радикалами, если количество атомов углерода в цепи более семи [15, 20]. Данное число алкильных цепей обеспечивает перпендикулярное расположение осей цилиндрической полости β -ЦД. Превышение экспериментальной площади над теоретически рассчитанным значением может быть связано с дополнительным вкладом в предельную площадь гидрофобных взаимодействий между длинными алкильными заместителями соседних дифильных β -ЦД [20], а также изменением внешнего диаметра молекулы ЦД при введении в него алкильных заместителей [28].

Пленки Ленгмюра–Блоджетт

Пленки ЛБ получали последовательным переносом монослоев дифильных производных β -ЦД на поверхность твердых подложек из монокристаллического кремния при различных поверхностных давлениях. Для ЦД-1 и ЦД-5 отмечено, что в интервале давлений 25–35 мН/м получают пленки преимущественно Y-типа, а при поверхностных давлениях выше 35 мН/м преимущественным становится Z-тип. Исключение составляет ЦД-3 для него характерно образование ассиметричных пленок Z-типа во всем исследуемом интервале поверхностных давлений.

Результаты эллипсометрического исследования пленок ЛБ, представлены в таблице. Видно, что при фиксированном поверхностном давлении, в интервале 25–35 мН/м, показатель преломления пленок ЛБ возрастает с увеличением числа алкильных цепей. Данный факт можно объяснить тем, что с увеличением количества алкильных цепей увеличивается плотность пленки ЛБ [29]. В противоположность этому при высоком значении поверхностного давления (48 мН/м) показатель преломления не зависит от числа привитых к β -ЦД алкильных цепей.

Нами отмечено увеличение толщины, приходящейся на монослой, с увеличением числа привитых цепей и давления нанесения. Средние экспериментальные значения толщины (≈ 2.3 – 2.4 нм) хорошо согласуются с расчетной величиной, ко-

торая составила 2.5 нм [2, 30]. Необходимо отметить, что в случае ЦД-3 наблюдается неравномерное возрастание толщины, приходящейся на монослой, в интервале поверхностных давлений 25–35 мН/м и больший разброс значений толщины на монослой по поверхности пленки ЛБ, по сравнению с пленками ЛБ на основе ЦД-1 и ЦД-5. Это объясняется наличием в пленке ЛБ “островковых” структур, причиной возникновения которых является агрегирование молекул на поверхности водной субфазы.

Скачкообразное возрастание толщины на монослой практически в два раза для ЦД-3 при давлениях выше плато (48 мН/м) может свидетельствовать об образовании бислоя. Если учесть, что давление нанесения при получении данной пленки превышало уровень плато (40–45 мН/м), то наличие плато на изотерме сжатия ЦД-3 свидетельствует об образовании бислоя [18, 26, 30]. Правильность такого сопоставления основана на предположении неизменности структуры монослоя при его переносе с поверхности жидкой субфазы на поверхность твердой подложки [26, 30].

Таким образом, нами показано, что водорастворимые молекулы ЦД, модифицированные одной, тремя и пятью длинными алкильными цепями, проявляют поверхностно-активные свойства и способны образовывать стабильные монослои на поверхности водной субфазы. Число привитых алкильных цепей β -ЦД и экспериментальные условия (начальная поверхностная концентрация, поверхностное давление и т.д.) влияют на свойства как монослоев, так и получаемых на их основе пленок ЛБ.

Выражаем благодарность В.В. Арсланову и И.В. Мягкову за полезные советы при обсуждении работы. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32946 и № 02-03-32694) и грантами Минобразования России (проекты Е02-5.0-65 и Е02-3.4-135, Т02-01.5-3585).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штейнман А.А. // Журн. Всерос. хим. о-ва. 1985. Т. 30. № 5. С. 514.
2. Szejtli J. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 1743.
3. Li S., Purdy W.C. // Ibid. 1992. V. 92. № 9. P. 1457.
4. Petty M.C. // Thin Solid Films. 1992. V. 210 / 212. P. 417.
5. Hedges A.R. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 5. P. 2035.
6. Rekharsky M.V., Inoue Y. // Ibid. 1998. V. 98. P. 1875.
7. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry. Chichester; Wiley, 2000.
8. Janshoff A., Steinem C., Michalke C. et al. // Sensors and Actuators. 2000. V. 70. P. 243.
9. Yang R-H., Wang K-M., Xiao D., Yang X-H. // Fresenius J. Anal. Chem. 2000. V. 367. P. 429.

10. *Croft A.P., Barysch R.A.* // *Tetrahedron*. 1983. V. 39. № 4. P. 1417.
11. *Zhang P., Ling Ch.-Ch., Coleman A.W. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 1991. V. 32. P. 2769.
12. *Ueno A., Breslow R.* *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 3451.
13. *Khan A.R., Fordo P., Stine K.J., D'Souza V.T.* // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1977.
14. *Kawabata Y., Matsumoto M., Tanaka M. et al.* // *Chem. Lett.* 1986. P. 1933.
15. *Kawabata Y., Matsumoto M., Nakamura T. et al.* // *Thin Solid Films*. 1988. V. 159. P. 353.
16. *Parrot-Lopez H., Ling C.-C., Zhang P. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 5479.
17. *Schalchli A., Benattar J.J., Tchoreloff P. et al.* // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 1968.
18. *Greenhall M.H., Lukes P., Katakya R. et al.* // *Ibid.* 1995. V. 11. P. 3997.
19. *Tchoreloff P.C., Boissinnade M.M., Coleman A.W., Baszkin A.* // *Ibid.* 1995. V.11. P. 191
20. *Kobayashi K., Kajikawa K., Sasabe H., Knoll W.* // *Thin Solid Films*. 1999. V. 349. P. 244.
21. *Yabe A., Kawabata Y., Niino H. et al.* // *Ibid.* 1988. V. 160. P. 33.
22. *Matsumoto M., Tanaka M., Azumi R. et al.* // *Ibid.* 1992. V. 210 / 211. P. 803.
23. *Nakahara H., Tanaka H., Fukuda K. et al.* // *Ibid.* 1996. V. 284 / 285. P. 687.
24. *Tanaka M., Azumi R., Tachibana H. et al.* // *Ibid.* 1994. V. 244. P. 832.
25. *Штыков С.Н., Климов Б.Н., Науменко Г.Ю. и др.* // *Журн. физ. химии*. 1999. Т. 73. № 9. С. 1711.
26. *Адамсон А.* *Физическая химия поверхностей М.: Мир*, 1979. 568 с.
27. *Bellanger N., Perly B.* // *J. Mol. Struct.* 1992. V. 273. P. 27.
28. *Narata K., Uekama F., Otagiri M., Hirayama F.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. V. 60. P. 497.
29. *Гаврилюк И.В., Казанцева З.П., Лаврик Н.В. и др.* // *Поверхность*. 1991. № 11. С. 93.
30. *Petty M.C.* *Langmuir-Blodgett films*. N.Y.: Cambridge University Press, 1990.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.12

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ МЕДИ В СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННИК

© 2004 г. Т. А. Кравченко, Н. В. Соцкая, Д. В. Конев, С. В. Пешков

Воронежский государственный университет

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 14.10.2003 г.

Исследован процесс осаждения меди в сульфокатионообменник КУ-23 путем восстановления противоионов меди щелочным раствором дитионита натрия. По данным микроскопических наблюдений срезов частиц ионообменника и их рентгенографического анализа выявлена последовательность стадий осаждения и проведена идентификация промежуточных продуктов. Установлено, что дисперсность металлического компонента определяется скоростью агрегации растущих зародышей первого твердофазного продукта – гидроксида меди (II). Показана возможность воздействия на процесс посредством введения в систему комплексообразующего агента – аминокислоты, снижающей коагулирующее воздействие фиксированных анионов на положительно заряженные частицы $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Отмечено, что полученные медьсодержащие электроноинообменники с повышенной степенью дисперсности меди поглощают молекулярный кислород из воды с более высокой скоростью.

Металлсодержащие композитные материалы на основе макропористых ионообменных смол (электроноинообменники, редокситы) представляют несомненный интерес, так как обладают высокой сорбционной, каталитической и электрохимической активностью, обусловленной наличием ультрадисперсного металла, агрегативно стабилизированного полимерной матрицей [1–4]. Кинетические параметры процессов с участием таких материалов определяются не только природой полимерной матрицы и диспергированного металла, но в значительной мере размером его частиц и их распределением по порам ионообменника [5].

Исследуемый в настоящей работе процесс осаждения меди в ионообменник посредством восстановления ионов меди (II) дитионитом натрия лежит в основе синтеза медьсодержащих электроноинообменников (ЭИ) и является совокупностью большого количества стадий как химической, так и физической природы. Кроме непосредственного окислительно-восстановительного взаимодействия аниона-восстановителя ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) с ионами меди, сюда входят ионный обмен и фазообразование, адсорбционные и агрегационные процессы, а также диффузионный перенос компонентов системы в пористой матрице – носителе, наличие которой приводит к пространственной взаимосвязи всех этих процессов. Ранее [6, 7] ограничивались определением стадий, влияющих на скорость осаждения и на количественные характеристики (содержание металла) получаемого продукта. В [6] установлено, что процесс осаждения металла ли-

митируется доставкой дитионит-ионов в ионообменник и найдена зависимость скорости транспорта аниона-восстановителя от размера пор и заряда фиксированных групп. В [7] методом ЭПР изучено влияние на скорость осаждения состава раствора восстановителя. По различию в скорости смещения ионов Cu^{2+} с ионогенных групп и образования металлической меди обнаружено наличие промежуточных продуктов восстановления.

Исследование дисперсности металлического компонента металлсодержащих ЭИ проводилось в [5, 8]. Однако в [5] измеряемый размер медных кристаллитов рассматривался как результат процессов агрегации и перекристаллизации, протекающих на стадии функционирования ЭИ, роль условий осаждения не обсуждалась, а в [8] изучалась лишь поверхность микропористой медьсодержащей мембраны.

Таким образом, существующие представления о механизме восстановления ионов меди в ионообменнике не позволяют проследить его взаимосвязь со степенью дисперсности осажденного металла, что ограничивает возможности синтеза ЭИ сорбционным методом. В соответствии с этим настоящее исследование имеет целью исследование кинетики образования ультрадисперсного металла в ионообменнике и поиск путей повышения химической активности реакционных центров ЭИ – частиц меди – посредством уменьшения их размера.

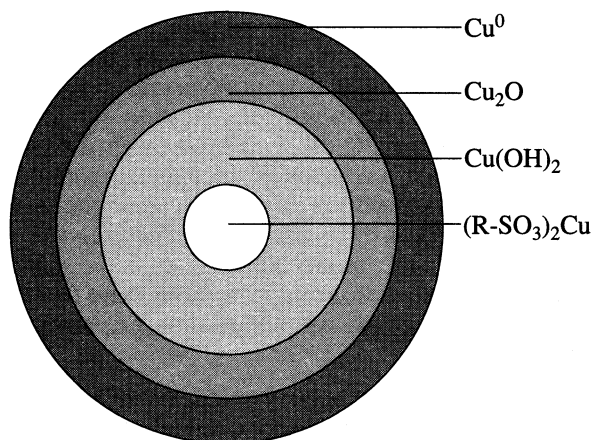
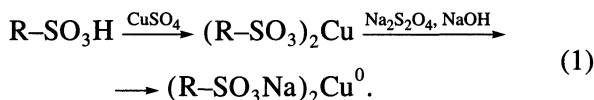


Рис. 1. Схематическое изображение среза зерна ионообменника на начальном этапе восстановления протвионов меди щелочным раствором дитионита натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для получения медьсодержащего ЭИ использовался макропористый сульфокатионообменник КУ-23-15-100 в форме сферических зерен диаметром 0.5–1.0 мм. Ионообменник переводился в медную форму 0.3 М CuSO_4 (раствор насыщения) и восстанавливался в статических условиях раствором, содержащим 0.345 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и 0.675 М NaOH (раствор восстановления)



Составы и концентрации растворов соответствуют техническим условиям промышленного синтеза ЭИ-21 на той же ионообменной основе. Статические условия восстановления выбраны для исключения влияния градиента концентрации восстановителя по высоте колонны и одновременного вовлечения в процесс всего объема смолы, что важно при проведении кинетических исследований. Характер распределения меди устанавливался путем наблюдения срезов зерен в металлографический микроскоп МИМ-7 с увеличением $\times 500$. Определение фазового состава системы на различных этапах процесса проводилось путем записи рентгенограмм на дифрактометре ДРОН-2. Кинетические кривые восстановления снимались посредством титриметрического анализа отбираемых из реакционного сосуда проб. Исследование скорости окисления медьсодержащих ЭИ водным раствором молекулярного кислорода осуществлялось газометрически [9] в следующих условиях: $T = 293 \text{ K}$, $c_{\text{O}_2} = 8.2 \times 10^{-4} \text{ M}$, скорость перемешивания раствора – 250 об./мин.

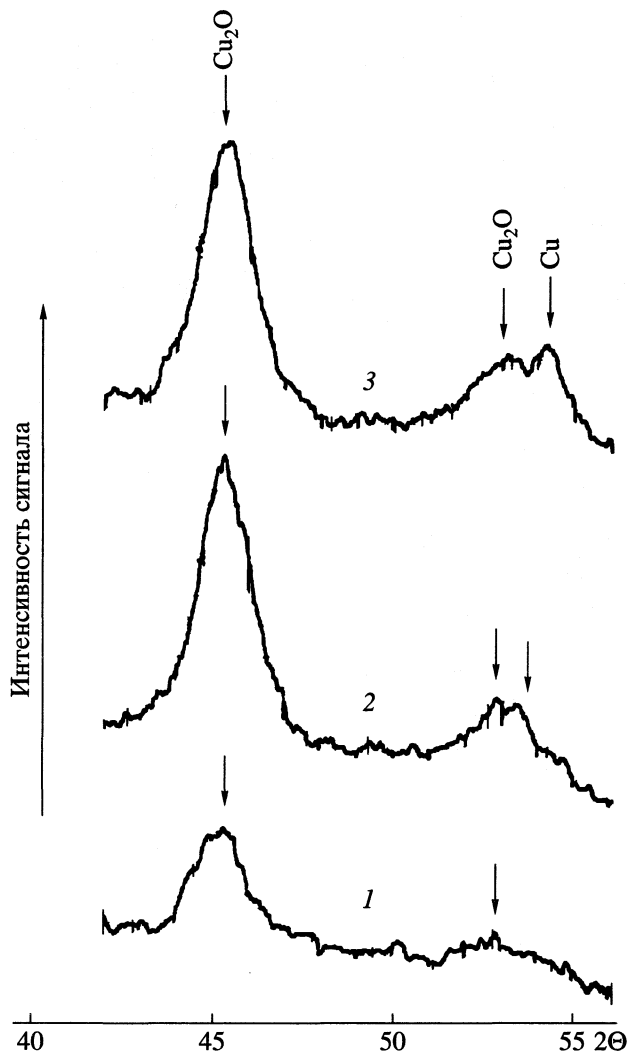


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ образцов ЭИ при различном времени контакта с раствором восстановителя: 3 (1), 7 (2), 10 мин (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микроскопические исследования срезов зерен сульфокатионообменника, находившегося в контакте с раствором восстановителя различное время, показали, что процесс осаждения меди в ионообменную матрицу сопровождается образованием и продвижением в глубь зерна трех реакционных фронтов, разделяющих слои голубого, желтого и серого цвета (рис. 1, цвета перечислены в направлении от центра к периферии). Для идентификации компонентов, образующих слои, был проведен рентгенофазовый анализ зерен ЭИ на различных этапах восстановления, результаты которого представлены на рис. 2. Рост интенсивности пиков, отвечающих оксиду меди (I) и металлической меди, хорошо совпадает с фиксируемым в микроскоп ростом толщины желтого и серого слоев, а голубой цвет характерен для рентгеноаморфного

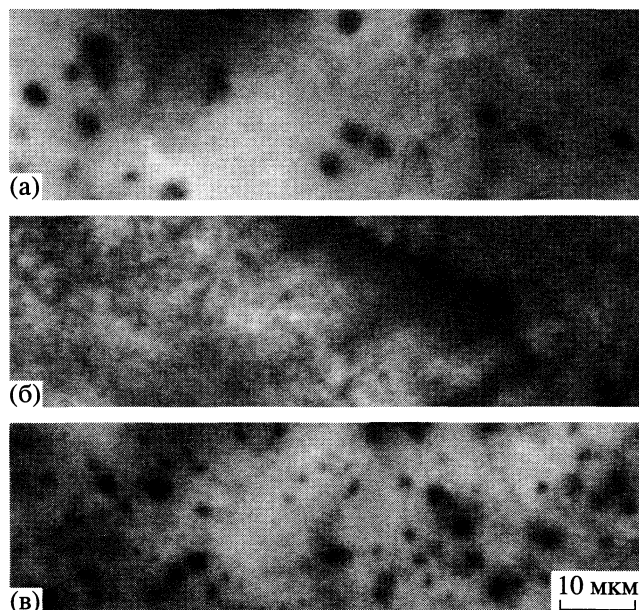
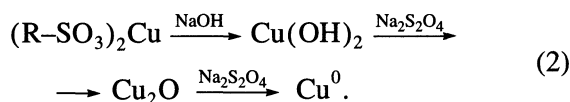


Рис. 3. Микрофотографии срезов ЭИ, синтезированного с использованием растворов насыщения различного состава, М (в скобках приведено содержание меди в каждом образце, мг/см³): а – CuSO₄ – 0.3 (27.5); б – CuSO₄ – 0.3, HGly – 0.3 (24.0); в – CuSO₄ – 0.3, Na₂SO₄ – 0.9 (15.4).

гидроксида меди (II). На основании экспериментальных данных можно выделить три основные стадии процесса осаждения



Таким образом, восстановлению предшествует фиксация осаждаемого металла в форме гидроксида меди (II). Этому, по-видимому, способствует большая подвижность гидроксид-ионов по сравнению с дитионит-ионами, а также более высокая концентрация OH⁻ во внешнем растворе. Взаимодействие гидроксида меди (II) с дитионитом носит стадийный характер и протекает с внутридиффузионным контролем, о чем свидетельствует образование реакционных фронтов, разделяющих слои желтого и серого цвета.

Полученный композитный материал, согласно микроскопическим наблюдениям, содержит значительное количество относительно равномерно распределенных частиц меди размером от 0.5 до 2.0 мкм (рис. 3а). В то же время уширение пиков для грани Cu(111) на рентгенограммах показывает, что размер монокристаллических областей металла не превышает 0.03–0.06 мкм. Сопоставление данных фактов позволяет считать объекты, наблюдаемые микроскопически, сложными образованиями, возникшими в результате агрегации более мелких частиц, которые в свою очередь явля-

ются результатом роста зародышей первого твердофазного продукта. Поскольку первым твердофазным продуктом в ионообменном носителе является гидроксид меди (II), можно предположить, что параметры именно этой стадии во многом определяют структуру частиц осажденного металла. Данный вывод находится в соответствии с обнаруженной в [10] двойственной структурой гидроксида меди, включающей в себя макро- (размер агрегатов монокристаллических блоков) и микроструктуру (размер первичных кристаллов зародышей).

Повлиять на процесс гидроксидообразования можно введением комплексообразующих агентов в раствор насыщения. В качестве такого агента использовалась аминокислота (глицин), которая дает с ионами меди (II) следующие комплексы [11]: [Cu(H₂N-CH₂-COO)]²⁺, [Cu(H₂N-CH₂-COO)]⁺ и [Cu(H₂N-CH₂-COO)₂]⁰. Для выбора состава раствора насыщения был проведен расчет ионных равновесий для системы Cu²⁺-вода-глицин в зависимости от pH и концентрации аминокислоты. Установлено, что при концентрациях глицина выше 0.3 М существенно увеличивается доля незаряженных комплексов [Cu(H₂N-CH₂-COO)₂]⁰, не способных сорбироваться по ионообменному механизму, поэтому растворы с мольным соотношением HGly/Cu²⁺, превышающим 1 : 1, в качестве растворов насыщения не использовались.

Наиболее высокая дисперсность металла по данным микроскопических наблюдений характерна для образцов, полученных при концентрациях глицина в растворе насыщения 0.3 М и имеющих наименьшую емкость по металлическому компоненту [12] (рис. 3б). Размеры частиц меди в этом случае лежат за пределами обнаружения, который для применяемого метода наблюдений составляет ~0.4 мкм. Для выяснения того, не является ли уменьшение содержания меди причиной изменения ее дисперсности, были синтезированы образцы ЭИ с пониженной емкостью по металлу путем восстановления КУ-23 в смешанной Na⁺-Cu²⁺-форме. Оказалось, что дисперсность металла в данных образцах не отличалась существенным образом от таковой для ЭИ, полученных восстановлением КУ-23, содержащего только ионы Cu²⁺. Уменьшение количества металла отразилось лишь на плотности распределения его частиц (рис. 3в).

Микроскопические наблюдения и рентгенофазовый анализ свидетельствуют, что восстановление КУ-23, содержащего медно-глицинатные комплексы, протекает по схеме, аналогичной (2), т.е. через те же промежуточные продукты, что и восстановление (R-SO₃)₂Cu. Для того, чтобы выявить, не является ли стадия, определяющая дисперсность конечного продукта, лимитирующей в данном процессе, как это было бы в условиях диффузионно-контролируемого роста зародышей, ис-

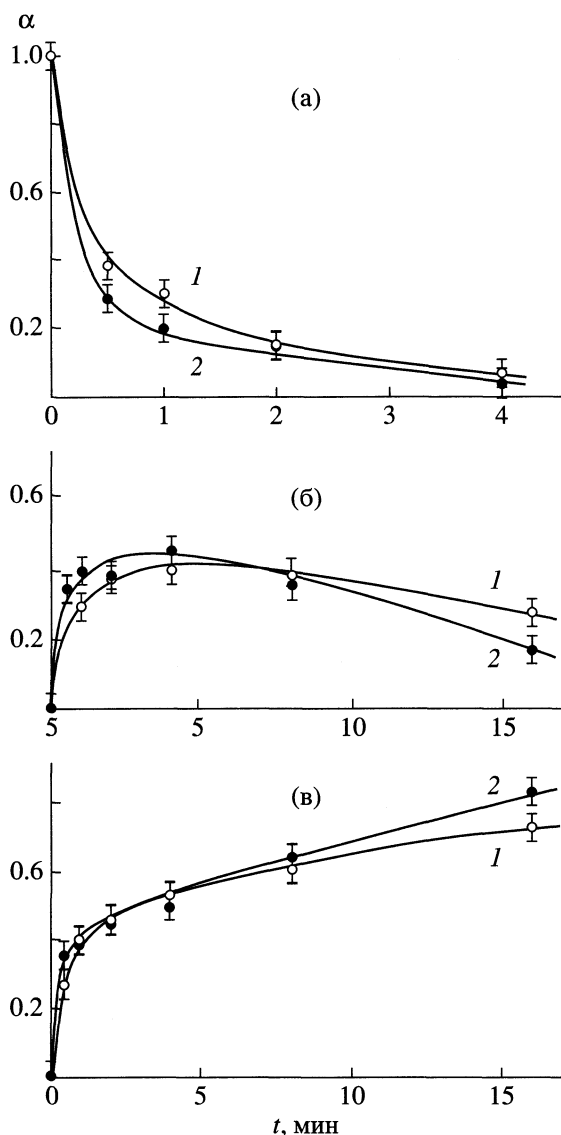


Рис. 4. Зависимости от времени относительного содержания (α) исходного реагента Cu^{2+} (а), промежуточных $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O (б) и конечного Cu^0 (в) продуктов восстановления в КУ-23, обработанном растворами насыщения различного состава, М: 1 – $\text{CuSO}_4 - 0.3$; 2 – $\text{CuSO}_4 - 0.3$, $\text{HGly} - 0.3$.

следовалась скорость осаждения меди в ионообменную матрицу. При диффузионно-контролируемом росте зародышей увеличение дисперсности конечного продукта должно быть сопряжено с повышением общей скорости процесса. Представленные на рис. 4 кинетические кривые восстановления ионов меди с образованием промежуточных и конечного продуктов для систем, содержащих добавку глицина и в ее отсутствие, свидетельствуют о незначимом изменении скорости осаждения при введении в систему аминокислоты. Данное обстоятельство говорит о преимущественном влиянии глицина на процесс, не свя-

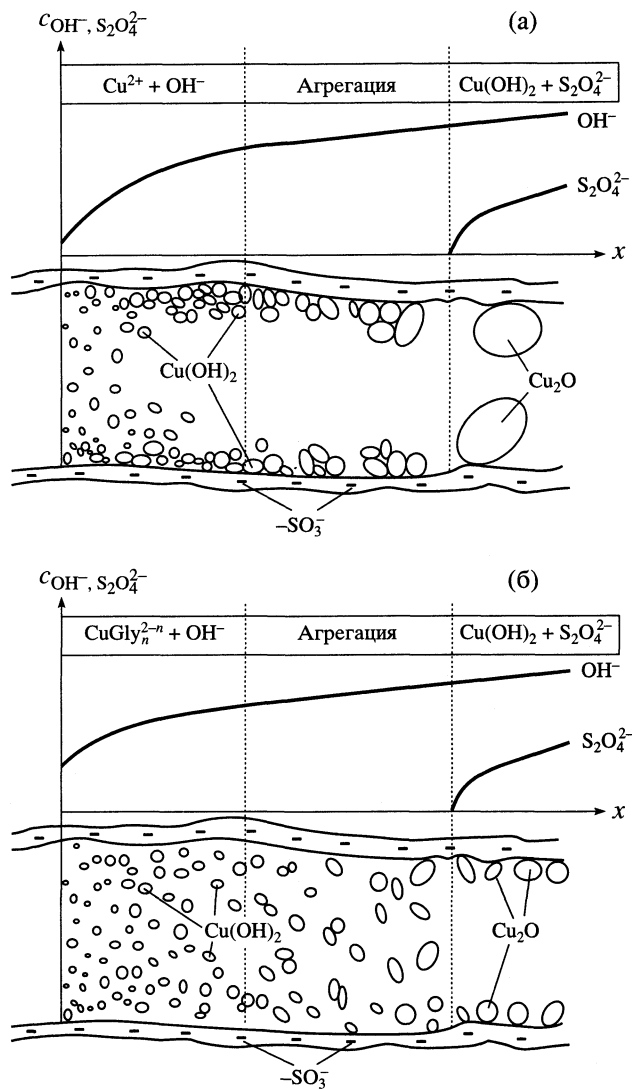


Рис. 5. Схематическое изображение начального этапа восстановления в поре ионообменника, содержащего ионы меди (а) и медно-глицинатные комплексы (б).

занный с химическим превращением, т.е. не на образование и рост зародышей новой фазы, а на агрегативную устойчивость образующихся в порах ионообменника коллоидных частиц гидроксида меди с изменением величины пересыщения порового раствора ионами осаждаемого малорастворимого соединения [13].

На основании анализа экспериментальных данных предложен следующий механизм этого явления. На рис. 5 показано схематическое изображение поры ионообменника, обозначены протекающие в ней процессы и соответствующие им концентрационные изменения. При обработке раствором восстановителя ионообменника, не содержащего аминокислоту, рост зародышей $\text{Cu}(\text{OH})_2$ происходит в условиях избытка ионов меди, кото-

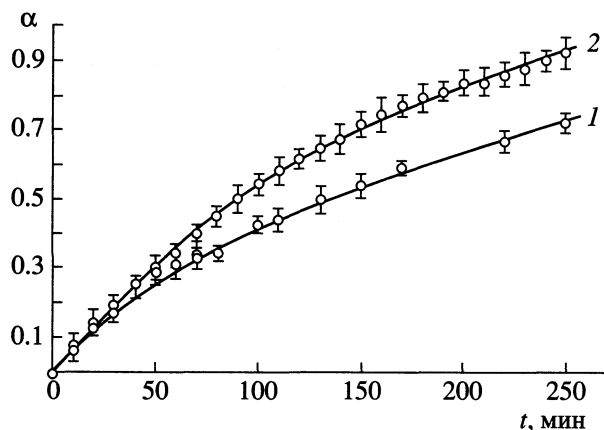


Рис. 6. Кинетические кривые окисления водным раствором молекулярного кислорода медьсодержащих ЭИ, синтезированных с использованием в качестве раствора насыщения, М: 1 – $\text{CuSO}_4 - 0.3$; 2 – $\text{CuSO}_4 - 0.3$, $\text{HGly} - 0.3$; содержание меди в ЭИ (мг/см^3): 1 – 27.5, 2 – 24.0.

рые за счет преимущественной адсорбции сообщают поверхности частиц избыточный положительный заряд. Подобное явление, обеспечивающее стабилизацию золь при гидроксиообразовании в растворе, в катионообменной матрице приводит к быстрой агрегации зародышей на поверхности поры за счет электростатического притяжения и коагулирующего действия отрицательно заряженных фиксированных групп.

О значимости электростатического фактора при рассмотрении взаимодействия гидроксида металла с ионитовой основой свидетельствует выявленное в [14] более прочное удерживание частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в гранулах катионитов по сравнению с анионитами. В присутствии глицина из-за повышения рН гидроксиообразования в растворе, контактирующем с растущими частицами $\text{Cu}(\text{OH})_2$, увеличивается концентрация специфически адсорбирующихся OH^- -ионов, в то время как адсорбция катионов Cu^{2+} осложняется их участием в образовании комплексов. Сочетание двух этих факторов, очевидно, приводит к перезарядке растущих зародышей и, следовательно, снижению скорости их агрегации на одноименно заряженной поверхности пор. Дисперсность металла, осажденного этим способом, в среднем на порядок превышает его дисперсность в ЭИ, полученных по стандартной методике, равномерность распределения по порам сохраняется. Уменьшение размеров диспергированных по ионообменной матрице частиц, достигнутое путем увеличения агрегативной устойчивости гидроксида меди (II) по описанному выше механизму, способствует увеличению диффузионной проницаемости последней. Данный факт иллюстрируется несколько более высокой скоростью диффузионно-контролируемого процесса восстановле-

ния промежуточных продуктов до металлической меди в системе, содержащей глицин (рис. 4в).

Для оценки кинетических характеристик образцов ЭИ с различной дисперсностью металлического компонента в качестве модельной была выбрана реакция восстановления молекулярного кислорода из водного раствора. На рис. 6 представлены кинетические кривые данного процесса, представляющие зависимость от времени степени использования окислительно-восстановительной емкости ЭИ. Скорость поглощения кислорода медьсодержащим ЭИ, согласно [9], в основном определяется диффузионной проницаемостью сорбента, а также существенно зависит от активности реакционных центров – кристаллитов меди. Оба эти фактора, очевидно, тесно взаимосвязаны с дисперсностью металлического компонента ЭИ, увеличение которой должно привести к повышению скорости сорбции. Действительно, скорость поглощения кислорода для образца, имеющего более высокую дисперсность меди (рис. 6, 2), существенно превосходит скорость окисления ЭИ, синтезированного без добавки аминокислотной кислоты (рис. 6, 1).

Основным направлением практического использования медьсодержащих ЭИ является глубокое обескислороживание водных сред, т.к. данные материалы, подвергаясь стадийному окислению молекулярным кислородом, способствуют практически полному его удалению из воды и водных растворов [3, 9]. Использование добавок аминокислотной кислоты на стадии синтеза медьсодержащего ЭИ приводит к повышению его кинетических характеристик, что открывает возможность оптимизации работы обескислороживающих реакторов на основе данных редокс-сорбентов. Кроме того, уменьшение размера частиц осажденного металла снижает деформацию полимерной основы. Это позволяет ожидать повышения ее химической стойкости, а также увеличения механической прочности композитного материала, что представляется важным условием при использовании такого рода систем в сорбционных, каталитических и электрохимических процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
2. Радкевич В.З., Егизаров Ю.Г. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1673.
3. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
4. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Слепцова О.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1111.
5. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 134.

6. *Кожевников А.В.* Электронообменники. Л.: Химия, 1972. 128 с.
7. *Николаев Н.И., Муромцев В.И., Чувилева Г.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 2. С. 504.
8. *Вольф И.В.* Исследование процессов очистки производственных и сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности с помощью ионитов и редокситов: Автореф. дис... докт. техн. наук. Л.: 1973. 283 с.
9. *Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Конев Д.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 87.
10. *Чалый В.П., Зоря В.Т.* // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 11. С. 2536.
11. *Serdar Aksu, Fiona M.Doyle* //J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 1. P. B51.
12. *Соцкая Н.В., Кравченко Т.А., Конев Д.В., Пешков С.В.* // Конд. среды и межфазн. границы. 2003. Т. 5. № 1. С. 72.
13. *Хамизов Р.Х., Мясоедов Б.Ф., Тихонов Н.А., Руденко Б.А.* // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 2. С. 216.
14. *Вольф И.В., Вехотко Т.И., Моисеев А.С. и др.* // Вопросы очистки воды: Сб. науч. трудов ВНИИГС. Л. 1965. Вып. 12. С. 4.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.54

**ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ ВЭЖХ
НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА**

© 2004 г. В. И. Дейнека, В. А. Хлебников, С. В. Симаков, А. Ю. Шапошников,
С. Е. Савотченко

Белгородский государственный университет

E-mail: Deyneka@belgtts.ru

Поступила в редакцию 23.10.2003 г.

Исследованы закономерности относительного удерживания некоторых производных индола в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ. Полученные закономерности сопоставлены с результатами использования расчетных значений логарифма коэффициента распределения в системе октанол–вода ($\lg P$).

Многие производные индола известны как вещества с высокой биологической активностью [1]. Один из методов предсказания биологической активности веществ – QSRR (Quantitative Structure Retention Relationships) непосредственно использует хроматографические характеристики удерживания веществ [2]. В настоящей работе выполнено исследование характеристик удерживания ряда замещенных индолов, представляющее интерес с точки зрения выяснения взаимосвязи между строением и удерживанием веществ в условиях ВЭЖХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

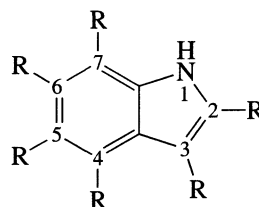
Хроматографические исследования проводили на оборудовании фирмы Gilson со спектрофотометрическим детектором “Holochrome” с колонкой размером 250 × 4.0 мм Ultrasphere ODS, защищенной предколоночным фильтром. Ввод пробы (20 мкл) осуществляли при помощи крана-дозатора Rheodyne 7125. Для регистрации и обработки хроматограмм использовали систему “ЮНИХРОМ 97” (ООО “Новые аналитические системы”). Часть исследований выполняли с использованием микроколоночного хроматографа Милихром-5 с колонками 80 × 2 мм Диасфер С-18 и Диасфер С-8. В качестве элюентов использовали смеси ацетонитрила (х.ч.) и дистиллированной воды с небольшими добавками триэтиламина и муравьиной кислоты (0.1 и 0.5 об. %) при расходах 1 мл/мин и 100 мкл/мин соответственно.

Коэффициент емкости k вычисляли обычным методом [3]; мертвый объем колонки определяли по нитриту натрия. Инкременты замещения группы А на группу В определяли как разность соответствующих коэффициентов емкости:

$$\Delta(A \rightarrow B) = \lg k(RB) - \lg k(RA).$$

Производные индола были получены направленным синтезом известными методами [4, 5], их

строение было подтверждено анализом спектров ПМР:



Заместители R_2 – R_7
приведены в табл. 1

Логарифмы коэффициента распределения в системе октанол–вода рассчитывали интерактивно на сайте www.logp.com.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Линеаризация параметров удерживания очень удобна для их сопоставления. В данном случае зависимость $\lg k$ для всех исследованных соединений была нелинейной в координатах $\lg k - c$ (c – объемная доля ацетонитрила в элюенте), но линейной в логарифмических координатах ($\lg k - \lg c$). Использование относительного анализа [6]:

$$\lg k(i) = a + b \lg k(B) \quad (1)$$

оказалось наиболее эффективным (стандартное отклонение s при этом уменьшилось в 2–5 раз, табл. 2).

Анализ результатов, полученных для неформированных метоксипроизводных, приводит к следующим выводам. Добавление COOCH_3 -группы приводит к усилению удерживания веществ, причем инкремент замещения $\Delta(\text{H} \rightarrow \text{COOCH}_3)$, судя по наклону прямой в относительных координатах (0.964) увеличивается с уменьшением содержания ацетонитрила в подвижной фазе (от 75 до

Таблица 1. Заместители R₂–R₇ в производных индола

| Производное | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R ₅ | R ₆ | R ₇ |
|-------------|--------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| A | H | H | H | H | H | H |
| 4A | H | H | OCH ₃ | H | H | H |
| 46A | H | H | OCH ₃ | H | OCH ₃ | H |
| B | COOCH ₃ | H | H | H | H | H |
| 4B | COOCH ₃ | H | OCH ₃ | H | H | H |
| 4Ba | COOCH ₃ | H | OCH ₃ | H | H | CON |
| 6B | COOCH ₃ | H | H | H | OCH ₃ | H |
| 6Ba | COOCH ₃ | CON | H | H | OCH ₃ | H |
| 45B | COOCH ₃ | H | OCH ₃ | OCH ₃ | H | H |
| 46B | COOCH ₃ | H | OCH ₃ | H | OCH ₃ | H |
| 47B | COOCH ₃ | H | OCH ₃ | H | H | OCH ₃ |
| 47Ba | COOCH ₃ | CON | OCH ₃ | H | H | OCH ₃ |
| 56Ba | COOCH ₃ | CON | H | OCH ₃ | OCH ₃ | H |
| 5ClB | COOCH ₃ | H | H | Cl | H | H |
| 5ClBa | COOCH ₃ | CON | H | Cl | H | H |

42.9 об.%). Среднее значение $\Delta(H \rightarrow COOCH_3) = 0.060$ использовать достаточно бессмысленно, поскольку вариации этого параметра достигают ± 0.015 (25%), т.е. инкремент зависит от состава элюента. Аналогично изменяется инкремент $\Delta(H \rightarrow Cl)$.

Добавление CH₃O-группы в положение 4 или 6 в пределах погрешности метода эквивалентно: удерживание уменьшается, но изменение инкрементов $\Delta(H \rightarrow OCH_3)$ (~0.026) меньше погрешности экспериментального определения параметра удерживания (~0.004). Добавление второй CH₃O-группы в положение 6 (или 4) практически не изменяет, а в положение 7 – немного усиливает удерживание (рис. 1). Совместная обработка данных для 4B, 6B и 46B в качестве единого базиса (относительно удерживания B) приводит к линейной зависимости с небольшим стандартным отклонением. Использование полученного уравнения для предсказания удерживания 4,7-диметоксиизомера приводит к временам удерживания, заниженным в среднем лишь на ~0.1 мин. Обращает на себя внимание особое поведение 45B: это вещество элюируется неожиданно быстро.

При исследовании инкрементных зависимостей в обращенно-фазовой хроматографии следует учитывать возможность двух принципиально различающихся механизмов разделения – гидрофобного вытеснения [3] и распределения между гидрофобной неподвижной фазой и элюентом. Для неполярных веществ вероятность второго механизма предпочтительнее. В настоящей работе для оценки характера удерживания объектов мы использовали разделение веществ в одинаковых элюентах, но на различных привитых фазах –

C8 и C18 (ЗАО “БиоХимМак СТ”), синтезированных с использованием одного и того же силикагеля. Если для триглицеридов растительных масел наблюдали резкое уменьшение *k* при замене C18-фазы на C8-сорбент в элюенте ацетонитрил – диэтиловый эфир (10 : 5.5), то для производных индола такая замена практически не повлияла на удерживание в элюенте ацетонитрил – вода (10 : 8). Это неудивительно, если учесть, что площади поверхности модифицированных сорбентов должны быть близкими. Следовательно, в случае индолов реализуется в основном механизм гидрофобного вытеснения.

Таблица 2. Коэффициенты зависимости (1) для метокси- и формильных производных индола

| Производное | -a | b | s (n = 5) |
|-------------------|--------|-------|-----------|
| A | 0.042 | 0.964 | 0.0053 |
| 4B | 0.0075 | 0.973 | 0.0056 |
| 6B | 0.0099 | 0.973 | 0.0070 |
| 45B | 0.095 | 0.859 | 0.0032 |
| 46B | 0.011 | 0.986 | 0.0098 |
| 47B | 0.0010 | 0.984 | 0.0026 |
| (4 + 6 + 46)B | 0.010 | 0.977 | 0.0081 |
| 5ClB | -0.189 | 1.152 | 0.013 |
| 4Ba | -0.061 | 0.938 | 0.0032 |
| 47Ba | 0.128 | 0.88 | 0.0036 |
| 56Ba | 0.283 | 0.765 | 0.0020 |
| (4 + 47 + 5Cl)Ba* | 0.128 | 0.911 | 0.012 |

* Как функция удерживания (4 + 47 + 5Cl)B.

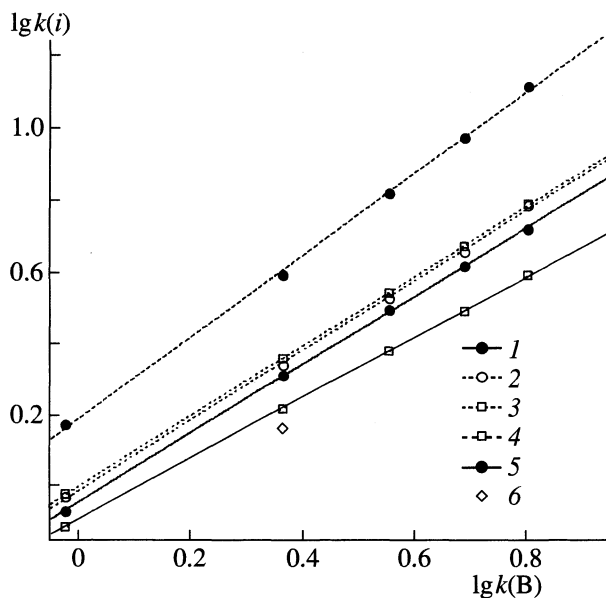


Рис. 1. Зависимости $\lg k(i)$ замещенных индолов от $\lg k(B)$; $i = A$ (1), 4B (2), 47B (3), 56B (4), 5C1B (5); точка (6) соответствует удерживанию 5B.

То, что именно 5-положение CH_3O -группы отвечает за необычность удерживания компонентов, подтвердилось исследованием удерживания специально приготовленного метил-5-метокси-1H-индол-2-карбоксилата (5B) (точка на рис. 1).

В случае формильных производных (табл. 2) соотношение удерживания соответствующих веществ подобно рассмотренному выше. Удерживание 6Ba и 47Ba также примерно одинаково, а 56Ba элюируется также существенно легче. Единственное существенное отклонение – повышение удерживания производного при формилировании 7-положения – легко объясняется возможностью образования внутримолекулярной водородной связи.

В свете современных подходов к установлению взаимосвязи между удерживанием и строением веществ [7], мы провели сопоставление полученных результатов с использованием наиболее подходящего параметра – $\lg P$.

Рассмотрим три группы соединений: I (A, 4A и 46A), II (B, 4B и 46B) и III (бензальдегид, 2-метоксибензальдегид и 2,4-диметоксибензальдегид – исходные соединения, использованные при синтезе производных индола). Корреляция $\lg P$ и $\lg k$ данных соединений условно линейна только по группам; порядок элюирования при этом не соответствует росту $\lg P$ в пределах групп (рис. 2).

Как показано в работе [6], зависимость одного инкремента от другого (по относительному инкрементному анализу) имеет более общий характер и соответствует изменениям даже при исполь-

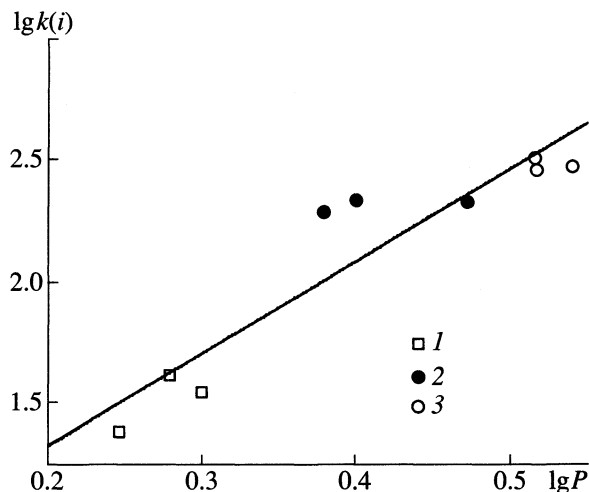


Рис. 2. Корреляция $\lg k(i)$ производных индола и $\lg P(i)$ $i =$ производные группы A (1); производные группы B(2); замещенные бензальдегиды (3).

зовании различных базовых веществ и сорбентов. На рис. 3 представлена зависимость инкремента, соответствующего добавлению второй CH_3O -группы в *meta*-положение к первой, по отношению к инкременту, соответствующему введению первой CH_3O -группы. Для сравнения приведены аналогичные данные с использованием $\lg P$.

Для верного предсказания удерживания по $\lg P$ обе зависимости должны быть одинаковыми. Но для удерживания в условиях ВЭЖХ прямая линия этой зависимости имеет тангенс наклона более единицы (1.462), пересекая координатную диагональ (пунктирная линия на рис. 3). Следовательно, соотношение инкрементов изменяется так, что происходит инверсия порядка элюирования производных. Расчетам по $\lg P$ соответствует прямая с тангенсом угла наклона меньше единицы (0.904) без инверсии. Общий характер первой зависимости подтверждается и данными, соответствующими аналогичным добавлениям CH_3O -групп в антоциановую основу (переход в 3-глюкозидах антоцианидинов от пеларгонидина к пеонидину и к мальвидину). И хотя две CH_3O -группы в мальвидиновом глюкозиде разделены OH -группой и элюент (10 об. % HCOOH , 10 об. % CH_3CN в воде) принципиально отличается от использованного для остальных соединений, отклонение точки для антоцианов от прямой не столь уж и велико (рис. 3).

Отметим, что коэффициент распределения в системе октанол–вода соответствует определенному соотношению гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. Поэтому прямые корреляции разумно осуществлять только при определенном, например, экстраполированном до нулевой

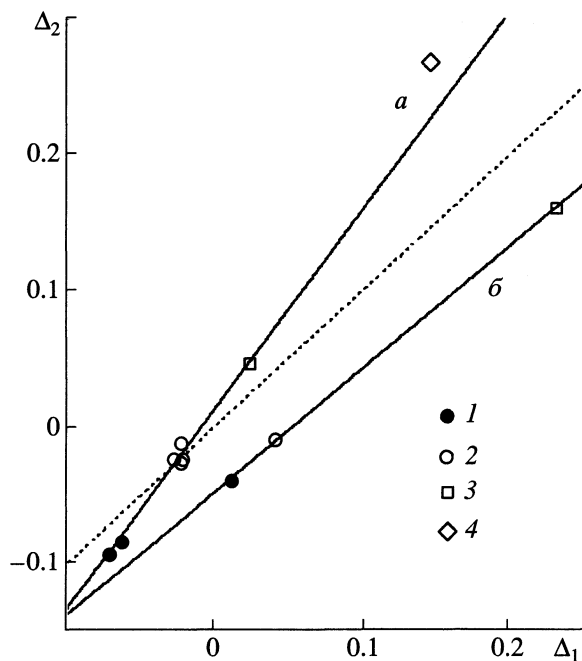


Рис. 3. Относительные зависимости Δ_2 от Δ_1 для А (1), В (2) и соответствующих производных бензальдегида (3); $\Delta_2 = \lg x(46) - \lg x(4)$, $\Delta_1 = \lg x(4) - \lg x(0)$, $x = k$ (а) и P (б); (0) – незамещенные основы: А или В; точка (4) – переход среди 3-глюкозидов агликонов: пеонидин → мальвидин по отношению к пеларгонидин → пеонидин; пунктир – координатная диагональ.

концентрации неполярного модификатора [8], состоянии хроматографической системы. Однако такие экстраполяции часто весьма проблематичны в связи с условной линейностью зависимости удерживания от состава элюента. Исследования в предлагаемых координатах могут быть полезны для оценки вкладов этих взаимодействий на количественном уровне при произвольных составах подвижных фаз. В настоящее же время $\lg P$ является усредненной характеристикой, использование которой логично только с добавлением других полуэмпирических характеристик [7].

Распространим применение полученных выше зависимостей между удерживанием производных индола группы В на удерживание производных индола группы А. При формилировании 46А в продуктах реакции кроме исходного вещества найдено еще два (рис. 4). Вещество 3 с относительно небольшой погрешностью (–0.12 мин) идентифицируется как 7-формил-производное (рис. 5) по уравнению, полученному для пары (4В и 4А). Для быстро элюирующегося компонента использование усредненной зависимости (для трех пар веществ) дает время удерживания, завышенное на 0.24 мин при идентификации этого вещества как продукта формилирования в 3-положение. Спектр

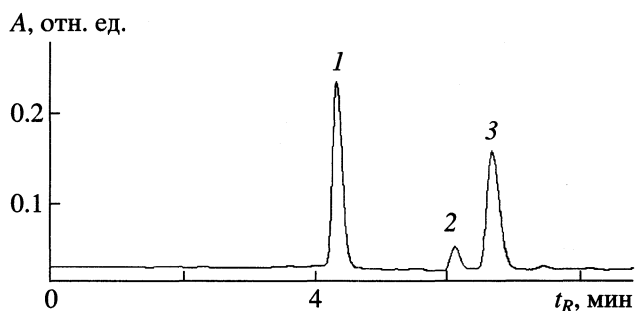


Рис. 4. Хроматограмма продукта формилирования 4,6-диметилиндола. Колонка: Reprosil C18 Pur (4 × 250); элюент: $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCOOH}-\text{Et}_3\text{N}$ (100 : 100 : 1.5 : 0.5), 1 мл/мин; детектор: УФ 290 нм; 1 – 3-формил-4,6-диметокси-1Н-индол; 2 – 4,6-диметокси-1Н-индол; 3 – 7-формил-4,6-диметокси-1Н-индол.

ПМР данной смеси подтверждает наличие двух указанных изомеров формилирования 46А.

Относительно большая погрешность в последнем случае, как и особое поведение замещенных в положении 5 индолов, возможно, связана с различной ориентацией молекул на поверхности сорбента при гидрофобном вытеснении. Работы в этом направлении продолжаются.

Таким образом, установлены закономерности удерживания ряда производных индола и проведено сопоставление полученных результатов с расчетными значениями $\lg P$. Предложен подход для нахождения более общих закономерностей относительного удерживания веществ в обращенно-фазовой ВЭЖХ. Отмечено особое поведение 5-метоксипроизводных, что может быть существ-

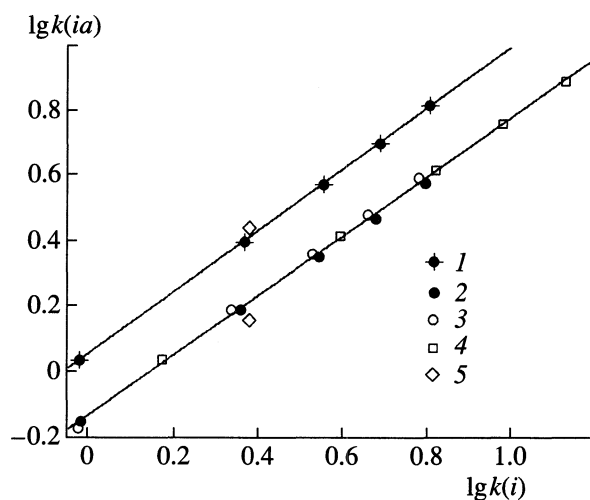


Рис. 5. Зависимости $\lg k(ia)$ продуктов формилирования от $\lg k(i)$ исходных замещенных индолов: 4В (1), 6В (2), 46В (3), 5С1В (4), точки (5) – продукты формилирования 46А.

венным при проявлении биологической активности изомерами соединений индола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яхонтов Л.Н., Глушков Р.Г. Синтетические лекарственные средства / Под ред. А.Г. Натрадзе. М.: Медицина, 1983. 272 с.
2. Hansch C., Fujita T. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 1616.
3. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
4. Sundberg R.J. / Indoles. L.: Acad. Press, 1996. 175 p.
5. Hiremath S.P., Thakar S.B., Purohit M.G. // J. Int. Chem. Soc. 1981. V. 58. P. 782
6. Дейнека В.И., Староверов В.М., Фофанов Г.М., Балятинская Л.Н. // Хим.-фарм. журн. 2002. Т. 36. № 7. С. 42
7. Hanai T. // Analytical sciences. 2001. V. 17 Supplement. P. 217.
8. Kaliszan R., van Straten M.A., Markuszewski M. et al. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 855. №.2. P. 455.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.12:543.422.27

**СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ
РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

© 2004 г. В. В. Котов*, С. А. Соколова*, Г. А. Нетесова*, И. В. Кузнецова**

*Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки
E-mail: chem@agrochem.vsau.ru

**Воронежская государственная технологическая академия

Поступила в редакцию 20.10.2003 г.

Методами термического анализа и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) осуществлена оценка состояния воды в катионообменных мембранах МК-100 и пленках на основе ароматических полиамидов и полиимидов. Обнаружено наличие воды различной степени связанности, определены числа гидратации мембран, соответствующие каждой ступени удаления воды, рассчитаны кинетические характеристики процесса: энергия активации и энтропийный фактор. Определены значения микроскопических коэффициентов самодиффузии, характеризующих трансляционную подвижность молекул воды в мембранах, выявлены особенности структуры транспортных каналов исследуемых мембран.

Повышение селективности мембранного разделения часто связано с использованием температуры как одного из факторов безреагентного технологического концентрирования и разделения веществ. Так как мембранное разделение основано на селективном распределении компонентов между фазами гетерогенной системы, то необходима информация о свойствах растворителя в мембране, о его взаимодействии с функциональными группами и противоионами, а также о влиянии температуры на систему мембрана–растворитель [1]. При мембранном разделении водных растворов дать оценку термических свойств мембранных материалов и установить количественные характеристики кинетически неравновесной воды в фазе мембраны позволяет метод термогравиметрии.

Цель данной работы – термогравиметрическое определение кинетических характеристик процесса дегидратации катионообменных мембран различного химического строения и установление влияния природы матрицы и функциональных групп мембран на подвижность воды в системе мембрана–растворитель. Экспериментальные результаты термического анализа дополнены независимыми данными, полученными методами ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) и ЭПР.¹

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследовали сульфосодержащие ароматические полиамидные пленки

(ПА), полученные реакцией поликонденсации натриевой соли 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и *m*-фенилендиамин в различном их соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты [2], и карбоксилсодержащие пленки на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ПАК) – сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом [3]. Эти мембраны являются перспективными материалами для создания барьерного слоя асимметричных первапорационных мембран. Для сравнения использовали катионообменную сульфосодержащую мембрану МК-100 на основе сополимера стирола и дивинилбензола.

Изучали образцы набухших мембран в кислой и солевой ионных формах. Дегидратацию мембран исследовали на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдеи. Скорость нагрева 3 К/мин, чувствительность записи кривых ДТА – 1/2, ДТГ – 1/5. Эталонном служил Al₂O₃, прокаленный при 1200°C. Масса навески составила 140 мг. Анализ кинетических параметров процесса дегидратации проводили методом неизотермического анализа [1, 4, 5].

Для измерения микроскопических коэффициентов самодиффузии методом ЯМР с ИГМП [6] набухшие мембраны с заданным влагосодержанием помещали в стандартные ампулы, которые сразу же запаивали. Использовали импульсную последовательность “стимулированного эха” – 90(gδ)τ; – 90–τ₁–90 – (gδ) τ-эхо, где *g* – амплитуда, δ – длительность импульсов градиента магнитного поля. Частота ЯМР для протонов составляла 100 МГц. Значения коэффициентов самодиффузии *D*_{si} и относительных долей диффузанта *P*_{*i*} в

¹ Выражаем благодарность В.И. Волкову за помощь в проведении измерений.

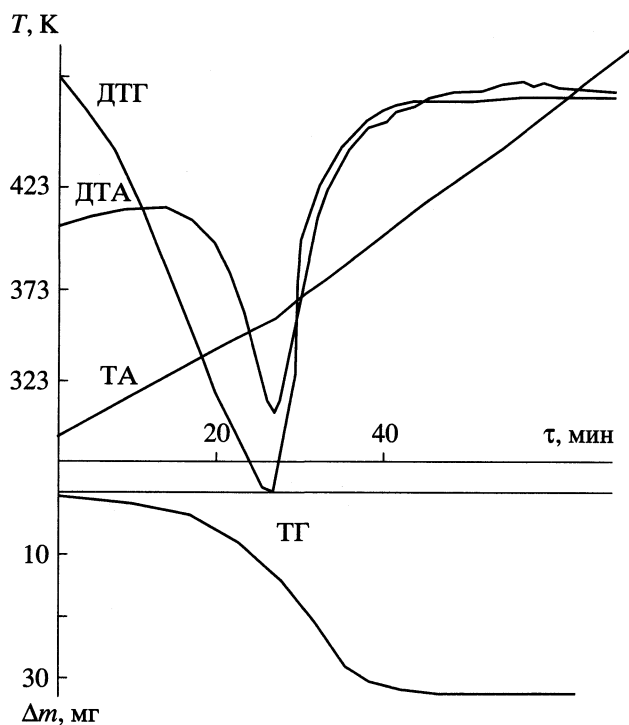


Рис. 1. Термоаналитические кривые, полученные для ПАК-мембраны.

мембране определяли из анализа зависимостей амплитуды сигнала спигового эха от g^2 (диффузионных затуханий), которые аппроксимировали соотношением:

$$A(g^2) = \sum_{i=1}^n P_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 t_d D_{si}),$$

где γ – гиромангнитное отношение резонирующих протонов, $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии, Δ – интервал между импульсами градиента магнитного поля [6]. Относительное стандартное отклонение

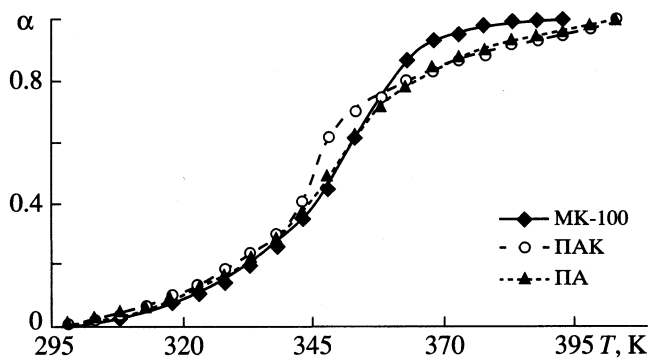


Рис. 2. Зависимости степени превращения от температуры для образцов мембран МК-100, ПАК и ПА.

для одноэкспоненциального диффузионного затухания составило 5%, для двухэкспоненциального – 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Набухание ионообменных мембран в полярных растворителях сопровождается формированием структуры межмолекулярных водородных связей, различающихся по энергии [7, 8]. Наличие матрицы, функциональных групп, противоионов, обладающих различной гидратационной способностью, приводит к кинетической неоднородности растворителя у исследуемых мембран.

На рис. 1 представлены термоаналитические кривые, описывающие процесс дегидратации ПАК-мембраны. Ход кривых, полученных для других образцов, аналогичен. Для всех исследуемых мембран с различным влагосодержанием в интервале температур 25–140°C на кривых ДТА наблюдается эндозэффект, сопровождающийся изменением массы на кривых ТГ, что соответствует удалению воды из фазы мембраны. По термогравиметрическим кривым рассчитывали степень превращения α (отношение изменения массы к моменту времени τ к общему изменению массы в конце процесса). Кривая ТГ в координатах α – T имеет S-образный вид (рис. 2), что подтверждает сложный характер взаимодействия воды с мембраной и предполагает различную скорость выделения воды на разных стадиях дегидратации [1].

Для более четкого установления температурного интервала и количества растворителя, удаленного примерно с одинаковой скоростью, строили график зависимости $-\lg \alpha$ от $1/T$ (рис. 3). Данная зависимость является ступенчатой, на ней можно выделить для ПА-мембран два, для МК-100 и ПАК – три линейных участка. Первая ступень характерна для воды, образующей “сетку” водородных связей по типу диполь-дипольного взаимодействия. Вторая ступень соответствует

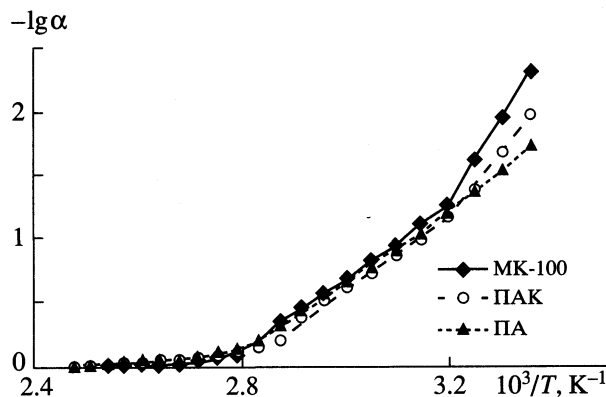


Рис. 3. Зависимости $\lg \alpha$ от $1/T$ для мембран МК-100, ПАК и ПА.

“промежуточной” воде, образующей более прочные ассоциаты. На третьей ступени удаляется “сильносвязанная” вода, которая находится в гидратных оболочках противоионов и фиксированных ионообменных групп [9, 10]. По этим результатам было определено количество воды, выделяющейся на каждой ступени дегидратации (табл. 1).

Для получения информации о механизме дегидратации использовали представления о кинетике в твердофазных системах [11]. Реакция дегидратации ионообменных мембран относится к процессам типа: $A(\text{тв.}) \rightarrow B(\text{тв.}) + C(\text{г})$ и протекает ступенчато. Скорость процесса зависит от температуры и степени превращения:

$$d\alpha/d\tau = w(T)f(\alpha),$$

где $w(T) = A \exp(-E_a/RT)$, E_a – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Выразив скорость нагревания в виде $\Phi = dT/d\tau$ и проведя преобразование, получим

$$d\alpha/f(\alpha) = (A/\Phi) \exp(-E_a/RT) dT,$$

а после интегрирования и логарифмирования

$$\varphi(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha/f(\alpha).$$

Вид функции $\varphi(\alpha)$ зависит от механизма топохимического процесса и выбирается так, чтобы она соответствовала определенной физической модели. Кинетические модели и соответствующий им вид функции $\varphi(\alpha)$ взяты из монографии [5]. Для каждой ступени дегидратации проводили анализ топохимического механизма и расчет кинетических параметров (E_a и $\lg A$).

Скорость реакции процесса дегидратации на первой ступени для всех образцов мембран описывается кинетическим уравнением, соответствующим процессу зародышеобразования (образование и рост зародышей новой твердой фазы) [1]. Вид кинетического уравнения для МК-100 и ПАК указывает на локальный характер протекания процесса, который обусловлен неравномерным распределением центров гидратации в данных мембранах. Напротив, для ПА вид кинетического уравнения указывает на равномерное распределение центров гидратации. Продвижение реакционной границы в глубь зерна образца приводит к смене механизма процесса. На второй ступени для МК-100 и ПАК процесс описывается уравнением химической реакции на межфазной границе по модели сжимающейся сферы, свидетельствующим об увеличении плотности упаковки полимера в результате дегидратации. В этой области процесс характеризуется более высокими значениями E_a и $\lg A$ [1]. На последней ступени дегидратации для всех образцов мембран скорость процесса лимитируется диффузией, описываемой уравнением Журавлева–Темпельмана, учитывающим

Таблица 1. Количественные характеристики кинетически неравноценной воды в мембранах (в Н-форме)

| N | $\Delta T, \text{K}$ | $\Delta\alpha$ | n_w |
|----------------------|----------------------|----------------|-------|
| МК-100, $W = 42.4\%$ | | | |
| 1 | 298–323 | 0.015–0.11 | 1.4 |
| 2 | 328–373 | 0.13–0.94 | 13.1 |
| 3 | 378–388 | 0.96–0.99 | 0.4 |
| ПАК, $W = 19.3\%$ | | | |
| 1 | 298–313 | 0.01–0.08 | 0.3 |
| 2 | 318–363 | 0.10–0.83 | 3.3 |
| 3 | 368–398 | 0.89–0.98 | 0.5 |
| ПА, $W = 29.4\%$ | | | |
| 1 | 298–358 | 0.017–0.72 | 4.7 |
| 2 | 363–393 | 0.72–0.98 | 1.2 |

Обозначения: N – номер ступени гидратации, n_w – количество удаляемой воды, моль/г-экв функциональных групп мембраны; W – влагосодержание.

концентрацию диффундирующих молекул воды. На этой стадии происходит перенос растворителя через обезвоженный слой ионообменной мембраны, а влияние структуры и ионной формы мембран на кинетику дегидратации проявляется сильнее, чем при удалении “свободной” и “промежуточной” воды.

Относительно низкие значения E_a на первой ступени процесса дегидратации для мембран МК-100 и ПАК указывают на то, что удаление воды происходит с большей скоростью. Увеличение значений E_a на последней ступени свидетельствует о более медленном протекании процесса дегидратации, определяемом взаимодействием растворителя с функциональными группами и противоионами. В табл. 2 приводятся значения E_a , $\lg A$. Кинетические уравнения для зародышеобразования, реакций на межфазной границе и диффузии имеют вид:

$$w = [-\lg(1 - \alpha)]^{1/2}, \quad (\text{I})$$

$$w = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (\text{II})$$

$$w = [(1/(1 - \alpha))^{1/3} - 1]^2. \quad (\text{III})$$

Влияние структуры транспортных каналов в мембранах на диффузионную подвижность воды при различном влагосодержании было изучено с помощью методов ЯМР с ИГМП и ЭПР. Диффузионные затухания в максимально гидратированных образцах мембран (МК-100, ПА, ПАК) являются одноэкспоненциальными. Такой характер диффузионного затухания может указывать на быстрый обмен молекулами воды между транспортными каналами, образованными различными структурными фрагментами полимера, по

Таблица 2. Кинетические параметры процесса дегидратации мембран (в Н-форме)

| <i>N</i> | Механизм | E_a , кДж/моль | $\lg A$ |
|----------|----------|------------------|---------|
| МК-100 | | | |
| 1 | (I) | 33.4 | 5.6 |
| 2 | (II) | 53.7 | 8.1 |
| 3 | (III) | 109.1 | 16.6 |
| ПАК | | | |
| 1 | (I) | 38.1 | 6.4 |
| 2 | (II) | 52.7 | 8.0 |
| 3 | (III) | 82.0 | 12.5 |
| ПА | | | |
| 1 | (I) | 56.6 | 8.8 |
| 2 | (III) | 77.4 | 11.7 |

сравнению со временем диффузии t_d , реализуемым в эксперименте.

Уменьшение влагосодержания образцов до значений коэффициентов влагоемкости, сопоставимых с числами гидратации противоионов Na^+ и H^+ в мембранах [12], приводит к появлению двухкомпонентного спада сигнала спинового эха для МК-100 и ПАК-мембран, в то время как для ПА-мембран диффузионные затухания остаются одноэкспоненциальными. Этот факт свидетельствует о различной структурной организации транспортных каналов ПА-мембран по сравнению с другими исследуемыми полимерными системами. Двухэкспоненциальный спад сигнала спинового эха свидетельствует о наличии двух типов транспортных каналов для переноса воды в мембранах МК-100 и ПАК, подвижность молекул воды в которых существенно различается (табл. 3). Вода, характеризующаяся большими значениями коэффициента самодиффузии, по-видимому, является “слабосвязанной” и располагается в дефектных пустотах межгелевых областей полимеров. Это подтверждается близостью абсолютных значений коэффициентов самодиффузии к тем же величинам для объемной воды ($2.3 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при 293 К). Причем для мембраны МК-100 двухэкспоненциальные диффузионные затухания сохраняются в более широком диапазоне влагосодержаний, что свидетельствует о наличии большого количества дефектных участков локализации молекул воды в межгелевой области полимера по сравнению с ПАК-мембранами. Вода с меньшим значением коэффициента самодиффузии располагается в ионогенных каналах, о чем свидетельствуют характерные значения коэффициента D_{S2} . Для ПА-мембран дефектных областей с высокоподвижной водой не обнаружено.

Различием в структурной организации транспортных каналов можно объяснить то, что для

Таблица 3. Значения коэффициентов самодиффузии в мембранах, $\text{м}^2/\text{с}$

| Мембрана | <i>T</i> , К | D_{S1} , $\text{м}^2/\text{с}$ | D_{S2} , $\text{м}^2/\text{с}$ |
|------------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| МК-100 (Н-форма) | 303 | 1.3×10^{-9} | 3.1×10^{-10} |
| ПАК (Na-форма) | 293 | 9.1×10^{-10} | 3.5×10^{-11} |
| ПА (Na-форма) | 303 | | 9.3×10^{-10} |

МК-100 и ПАК на зависимости $-\lg \alpha$ от $1/T$ (рис. 3) можно выделить три линейных участка, а для ПА – только два. При дегидратации в первую очередь удаляется “слабосвязанная” вода, расположенная в межгелевых участках мембран МК-100 и ПАК, о чем свидетельствуют близкие значения E_a дегидратации на первой ступени (33.4 и 38.1 кДж/моль), сопоставимые с энергией разрыва водородных связей [13]. В ПА-мембранах вода располагается только в ионогенных каналах [14], при дегидратации сначала удаляются менее прочносвязанные с полярными группами молекулы воды, затем молекулы воды, входящие в состав первых гидратных оболочек противоионов и фиксированных групп.

Данные, полученные методами термогравиметрии и ЯМР с ИГМП, согласуются с независимыми исследованиями мембран методом ЭПР [15]. При анализе спектров ЭПР ионов меди (II), снятых для образцов ПА и ПАК в медной и смешанной медно-кислой ионных формах с различным влагосодержанием были выявлены различия в распределении ионогенных групп в фазе полимеров [14, 15]. Для образцов ПАК-мембран было выявлено существование в фазе полимера областей с повышенной локальной концентрацией карбоксильных групп и противоионов, которые образуют ионогенные транспортные каналы для молекул воды в виде микрокластеров. Подвижность молекул воды в этих каналах при $n_w \leq 5$ существенно ниже, чем в ПА и МК-100 (табл. 3). В ПА-мембранах в отличие от других образцов сульфогруппы и противоионы распределены равномерно [14], а сорбция молекул воды ограничена, что связано с высокой жесткостью полимерных цепей. Подвижность молекул воды в ПА-мембранах с $n_w \leq 5$ молекул воды на элементарное звено полимера очень высока.

Различия в энергиях активации дегидратации мембран на последней ступени (при удалении “сильносвязанных” молекул воды) также можно объяснить на основании механизмов процессов диффузионного перемещения воды с использованием информации о структурных особенностях транспортных каналов. Известно, что при малом влагосодержании ($n_w \approx h$, где h – число гидратации, т.е. число молекул воды в первой гидратной оболочке противоиона) единственно возможным механизмом трансляционной диффузии является перескок молекул воды от одного центра гидрата-

ции к другому [16]. В силу структурных особенностей транспортных каналов (наличие карбонильных и амидных групп, равномерное распределение сульфогрупп, отсутствие пространственных ограничений) наиболее легко этот перескок осуществляется в ПА-мембранах.

Амидные группы, являясь дополнительными центрами гидратации, способствуют организации в транспортных каналах (даже при малом влагосодержании) разветвленной сетки водородных связей, что облегчает транспорт молекул воды, а, следовательно, и дегидратацию. Микрокластеры, существующие в ионогенных транспортных каналах ПАК, образованные карбоксильными группами и противоионами, затрудняют перескок молекул воды, несмотря на наличие способных гидратироваться имидных, эфирных и карбонильных фрагментов. Дегидратации более связанных молекул воды из мембран также препятствуют дефектные области, которые после удаления "слабосвязанной" воды, представляют собой практически непроницаемые пустоты. Пространственные перемещения молекул воды в мембране МК-100 ограничены еще более протяженными дефектными фрагментами гидрофобной матрицы, а вода преимущественно концентрируется только вблизи фиксированных ионов, что приводит к самым высоким энергетическим затратам в процессе удаления последних молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 157 с.
2. Кири Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А. и др. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 11.
3. Дьяконова О.В., Котов В.В., Селеменов В.Ф., Воищев В.С. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1275.
4. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982. 135 с.
5. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф., Кравченко Т.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1854.
6. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткулин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд. Казанск. гос. ун-та, 1987. 224 с.
7. Углянская В.А., Чикин Т.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
8. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
9. Брык М.Т., Атаманенко И.Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 395.
10. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 2062.
11. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф. // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 1130.
12. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Лаксеев С.Г., Тимашев С.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 1014.
13. Поллинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 385.
14. Волков В.И., Корочкова С.А., Нестеров И.А. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1310.
15. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 996.
16. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК.543.544

**РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНОЙ СМЕСИ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ
В СИММЕТРИЧНОМ КАСКАДЕ**

© 2004 г. В. П. Чижков, Н. В. Стерхов

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

Поступила в редакцию 22.10.2003 г.

С использованием модели ступени равновесного разделения газовой смеси и схемы разделительного каскада непрерывного действия предложено термодинамическое обоснование понятий работы разделения ступени и каскада в целом.

Все реальные процессы разделения [1, 2] неравновесны и необратимы [3, 4]. Свойством равновесных процессов является равенство абсолютных значений работ прямого и обратного процессов [3, 4]. По сравнению с равновесными идеализированными реальными процессами разделения менее выгодны с точки зрения энергетических затрат [1–11].

Вопрос о наименьших энергетических затратах при разделении смеси идеальных газов, химически не взаимодействующих друг с другом, обсуждался в [3, 8–10] на основе представлений об идеализированных полупроницаемых поршнях и возможности получения абсолютно чистых газов при конечных затратах работы или вообще без затрат работы. Теоретическая работа обратимого полного разделения совершенного раствора, образующегося без теплового эффекта ($\Delta H = 0$), рассматривалась в [11].

В общей теории разделения каскады, обладающие оптимальными свойствами, называются идеальными [1, 2, 5–7]. В данной работе, которая является развитием ранее выполненных исследований [12, 13], предпринята попытка интерпретировать вопрос о реально достижимой чистоте выделяемых фракций и работе разделения бинарной смеси идеальных газов в симметричном каскаде [12, 13].

**МОДЕЛЬ СТУПЕНИ
РАВНОВЕСНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ**

В теории идеального каскада [1, 2] вводят понятия единичной ступени (ячейки, элемента) разделения и конечного коэффициента разделения α . Эти понятия априори [14] 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 опре-

деленному количеству смеси, разделяемой ступенью идеального каскада) используют функцию

$$W_{уд} = \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}. \quad (1)$$

Попытаемся дать ее термодинамическое обоснование. Для этого представим себе цилиндрический сосуд объемом V , заполненный смесью двух идеальных газов А и В в количествах A_0 и B_0 молей при общем давлении P . В общем случае $A_0 \neq B_0$. В сосуде (см. рис. 1а) установим два полупроница-

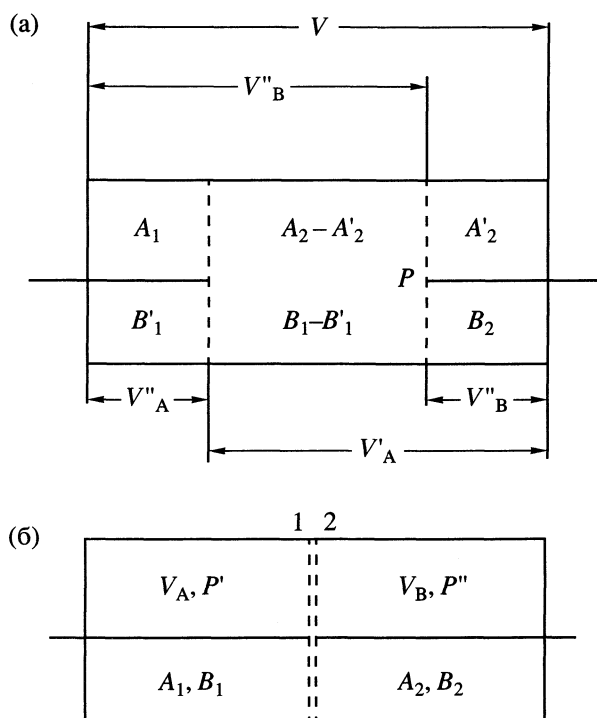


Рис. 1. Модель ступени равновесного разделения (смещения) газов с полупроницаемыми поршнями ($\beta = \alpha^{1/2}$).

емых поршня так, чтобы $V_A'' = V_B''$. В объеме V_A'' содержится A_1 и B_1' молей газов А и В, а в объеме $V_B'' - A_2'$ и B_2 молей тех же газов. Из уравнений

$$PV_A'' = (A_1 + B_1')RT,$$

$$PV_B'' = (A_2' + B_2)RT$$

следует равенство $A_1 + B_1' = B_2 + A_2'$. Так как

$$A_1/(A_1 + B_1') = A_2'/(A_2' + B_2) = A_0/(A_0 + B_0),$$

$$B_1'/(A_1 + B_1') = B_2/(A_2' + B_2) = B_0/(A_0 + B_0),$$

то $A_1 = A_2'$ и $B_1' = B_2$, причем в общем случае $A_1 \neq B_2$.

Считаем, что поршень 1 пронизаем только для В, а поршень 2 – для А. Тогда, передвигая оба поршня, мы можем получить картину, изображенную на рис. 16. В соответствии с рисунком $V_A = V_B = V/2$. Элементарный процесс разделения с выделением двух фракций (A_1, B_1 – в одной фракции и A_2, B_2 – в другой) будем характеризовать коэффициентом разделения

$$\alpha = \frac{B_1/A_1}{B_2/A_2},$$

эффективным коэффициентом разделения [1]

$$\beta = \frac{B_1/B_0}{A_1/A_0}$$

и уравнениями

$$B_1/B_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha - 1),$$

$$B_2/B_0 = (\beta - 1)/(\alpha - 1),$$

$$A_1/A_0 = (\alpha - \beta)/\beta(\alpha - 1),$$

$$A_2/A_0 = \alpha(\beta - 1)/\beta(\alpha - 1).$$

Учитывая $A_1 \neq A_2$ и $B_1 \neq B_2$, получим (см. рис. 16)

$$P'V/2 = (A_1 + B_1)RT,$$

$$P''V/2 = (A_2 + B_2)RT$$

и

$$\frac{A_1 + B_1}{A_0 + B_0} = \frac{P'}{2P} = \theta, \quad \frac{A_2 + B_2}{A_0 + B_0} = \frac{P''}{2P} = 1 - \theta,$$

$$P = (P' + P'')/2,$$

где θ – степень деления [1, 2].

Связь $\beta = \alpha^{1/2}$ является основным условием построения идеального каскада [1, 2]. Этой связи отвечают равенства

$$A_1 = A_0/(\alpha^{1/2} + 1) = A_2', \quad B_1 = B_0\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$B_2 = B_0/(\alpha^{1/2} + 1) = B_1', \quad A_2 = A_0\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1).$$

Исходя из приведенных равенств, получим

$$V_B'' = V_A'' = RT(A_1 + B_1')/P = \\ = RT(A_2' + B_2)/P = \frac{RT}{\alpha^{1/2} + 1} \frac{A_0 + B_0}{P} = V/(\alpha^{1/2} + 1),$$

соответственно

$$V_A' = V - V_A'' = V - V_B'' = V_B' = V\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1),$$

$$V_A'/V_A'' = V_B'/V_B'' = \alpha^{1/2}.$$

Если в рассматриваемой модели (рис. 1) процесс изотермического разделения газовой смеси сопровождается равновесным расширением A_1 и B_2 молей газов А и В, а также равновесным сжатием A_2 и B_1 молей тех же газов, то, учитывая данные [3], величину работы равновесного разделения (или приращения ценности смеси [5]) мы можем определить из уравнения:

$$W_T = A_1RT \ln \frac{V_A''}{V/2} + A_2RT \ln \frac{V_A'}{V/2} + B_1RT \ln \frac{V_B'}{V/2} + \\ + B_2RT \ln \frac{V_B''}{V/2} = (A_0 + B_0)RT \times \\ \times \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right],$$

где $A_0 \neq B_0$.

Ранее [12] аналогичный результат был получен нами и для случая равновесного разделения эквимольной бинарной смеси ($A_0 = B_0$), когда фракции выделяются при давлении, равном давлению исходной смеси ($P = P' = P''$). В данном частном случае разность энтропий смешения исходной смеси и полученных фракций следует из уравнений

$$\Delta S_{см, \alpha} = -R \left[A_0 \ln \frac{A_0}{A_0 + B_0} + B_0 \ln \frac{B_0}{A_0 + B_0} - \right. \\ \left. - A_1 \ln \frac{A_1}{A_1 + B_1} - B_1 \ln \frac{B_1}{A_1 + B_1} - A_2 \ln \frac{A_2}{A_2 + B_2} - \right. \\ \left. - B_2 \ln \frac{B_2}{A_2 + B_2} \right] = R \left\{ B_0 \left[\frac{B_1}{B_0} \ln \frac{B_1/B_0}{\theta} + \frac{B_2}{B_0} \ln \frac{B_2/B_0}{1 - \theta} \right] + \right. \\ \left. + A_0 \left[\frac{A_1}{A_0} \ln \frac{A_1/A_0}{\theta} + \frac{A_2}{A_0} \ln \frac{A_2/A_0}{1 - \theta} \right] \right\} = (A_0 + B_0)R \times \\ \times \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right]$$

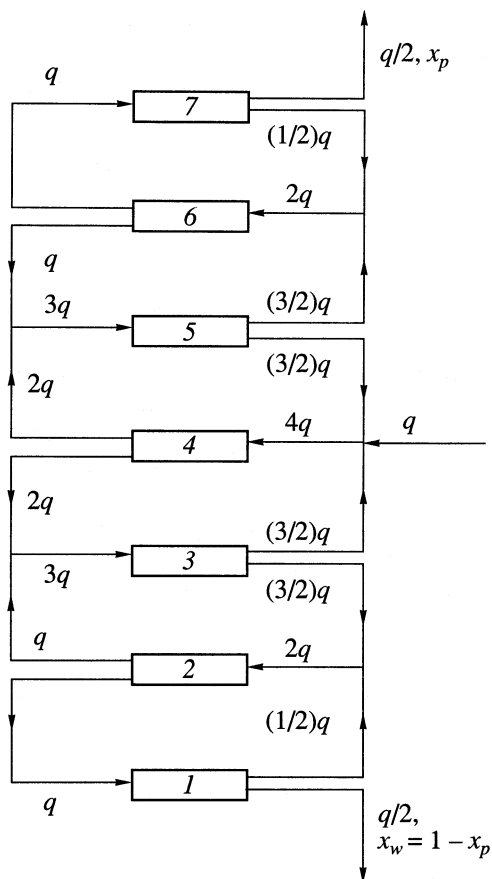


Рис. 2. Схема каскада непрерывного действия.

ИЛИ

$$\Delta S_{\text{см}, \alpha} = A_1 R \ln \frac{V_A''}{V/2} + A_2 R \ln \frac{V_A'}{V/2} + B_1 R \ln \frac{V_B'}{V/2} + B_2 R \ln \frac{V_B''}{V/2}.$$

Отметим, что при $A_0 = B_0 = 1$ и $\alpha \rightarrow \infty$ имеем $W_T = 2RT \ln 2$, т.е. мы приходим к известному результату [3, 9, 10], который получают при полном равновесном разделении и последующем смешении одинаковых количеств идеальных газов. В условиях, когда $\alpha \leq 1.5$, имеем

$$W_{T, \text{уд}} = \frac{W_T}{A_0 + B_0} \cong \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Полученное уравнение для $W_{T, \text{уд}}$ термодинамически обосновано и отличается от (1) множителем $RT/4$, где R – газовая постоянная, а T – абсолютная температура.

СХЕМА СИММЕТРИЧНОГО КАСКАДА НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Из общей теории разделения [1, 2, 5–7] следует, что разделительная мощность каскада непрерывного действия определяется с помощью следующих уравнений:

$$\Delta U = \Pi_p \Phi(x_p) + \Pi_\omega \Phi(x_\omega) + \Pi_0 \Phi(x_0),$$

$$\Phi(x) = (2x - 1) \ln [x/(1-x)],$$

где Π_0 , Π_p и Π_ω – поток питания каскада и потоки продуктов (моль/ч); x_0 , x_p и x_ω – концентрации одного из двух разделяемых компонентов смеси в соответствующих потоках; $\Phi(x)$ – разделительный потенциал или функция ценности [1, 2]. При симметричном разделении [12, 13] ($\Pi_\omega = \Pi_p = \Pi_0/2$, $x_0 = 0.5$, $x_p = 1 - x_\omega$, $\beta = \alpha^{1/2}$) имеем

$$\Delta U = \Pi_0 \Phi(x_p) = \Pi_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2},$$

где $\tilde{\alpha}$ – коэффициент разделения каскада. Эту величину (при $\beta = \alpha^{1/2}$) определяют из уравнений

$$\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2} = x_p/(1-x_p) = \alpha^{(N+1)/4}. \quad (2)$$

Здесь $\tilde{\beta}$ – эффективный коэффициент разделения каскада и N – число ступеней разделения. Уравнение (2) позволяет оценить чистоту фракций, выделяемых на конечных ступенях каскада.

В соответствии с данными [1, 2, 5–7], подразумевая под Π_0 порцию исходной смеси q моль, получим следующие уравнения работы разделения:

$$W_K = q \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = \varphi q \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2},$$

где φ – число элементов (ячеек) в каскаде. Для каскада тонкого разделения ($\alpha - 1 \ll 1$ и $\theta \approx 0.5$ [1, 2]), включающего относительно небольшое число ступеней, можно принять (по данным [12, 13]) следующее равенство:

$$\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} = \frac{N + 1}{2} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}.$$

Тогда

$$W_K = \left(\frac{N + 1}{2} \right)^2 q \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Попытаемся дать термодинамическое обоснование уравнений работы разделения каскада.

Рассмотрим изображенный на рис. 2 каскад непрерывного действия, состоящий из семи ступеней разделения ($N = 7$, $\theta = 0.5$). Процесс непрерывного разделения компонентов эквимольярной бинарной смеси интерпретируется на рис. 2 как бесконечное множество импульсных вводов q

моль исходной смеси [12, 13]. Тогда работу разделения каскада, функционирующего в стационарном режиме, можно представить, учитывая данные предыдущего раздела, как сумму работ равновесного разделения на каждой ступени каскада:

$$W_{T,K} = \sum_{N=1}^{N=7} W_{T,N},$$

где

$$W_{T,1} = W_{T,7} = q \frac{RT\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2},$$

$$W_{T,2} = W_{T,6} = 2q \frac{RT\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2},$$

$$W_{T,3} = W_{T,5} = 3q \frac{RT\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2},$$

$$W_{T,4} = 4q \frac{RT\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}$$

и

$$W_{T,K} = 16q \frac{RT\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Рассматриваемый каскад, включающий семь ступеней, можно считать состоящим из 16 элементов (ячеек) с постоянным расходом, который в то же время уменьшается при переходе от ступени питания к конечным ступеням каскада [12, 13].

Объединение промежуточных фракций в узлах каскада на рис. 2 наиболее целесообразно, когда состав их по разделяемым компонентам (А и В) одинаков. Принимая во внимание полученные уравнения, перейдем к интерпретации работы разделения каскада, в котором $\theta \neq 0.5$, $\Pi_\omega = \Pi_p = \Pi_0/2$, $x_0 = 0.5$, $x_p = 1 - x_\omega$, $\beta = \alpha^{1/2}$ и концентрации составляющих питания ступеней равны [1, 2]. В соответствии с обозначениями, принятыми в предыдущем разделе, для седьмой ступени каскада имеем

$$A_{1,7} + B_{1,7} = q/2,$$

$$B_{1,7}/(A_{1,7} + B_{1,7}) = x_p, \quad A_{1,7}/(A_{1,7} + B_{1,7}) = 1 - x_p,$$

$$B_{1,7}/A_{1,7} = x_p/(1 - x_p) = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2,$$

где

$$A_{1,7} = A_{0,7}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q}{2\alpha^2 + 1},$$

$$B_{1,7} = B_{0,7}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q\alpha^2}{2\alpha^2 + 1}.$$

Используя приведенные уравнения, получим

$$A_{0,7} + B_{0,7} = q \frac{(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)}{2(\alpha^2 + 1)} = A_{0,1} + B_{0,1}$$

и

$$\begin{aligned} W_{T,7} &= (A_{0,7} + B_{0,7}) \frac{RT\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = \\ &= q \frac{RT(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha^{3/2} + 1)\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = W_{T,1}. \end{aligned}$$

С учетом равенств

$$\frac{B_{1,7}}{A_{1,7}} = \frac{B_{0,7}\alpha^{1/2}}{A_{0,7}} = \frac{B_{1,6}}{A_{1,6}}\alpha^{1/2} = \alpha^2$$

для шестой ступени каскада имеем

$$A_{1,6} + B_{1,6} = A_{0,7} + B_{0,7},$$

$$B_{1,6}/A_{1,6} = \alpha\alpha^{1/2},$$

где

$$A_{1,6} = \frac{A_{0,6}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q\alpha^{1/2} + 1}{2\alpha^2 + 1},$$

$$B_{1,6} = \frac{B_{0,6}\alpha^{1/2}}{(\alpha^{1/2} + 1)} = \frac{q(\alpha^{1/2} + 1)\alpha^{3/2}}{2\alpha^2 + 1}.$$

Отсюда

$$A_{0,6} + B_{0,6} = 2q \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2(\alpha + 1)}{4(\alpha^2 + 1)} = A_{0,2} + B_{0,2}$$

и

$$\begin{aligned} W_{T,6} &= 2q \frac{RT(\alpha^{1/2} + 1)^2(\alpha + 1)\alpha^{1/2} - 1}{4\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = \\ &= W_{T,2}. \end{aligned}$$

Далее, учитывая равенства

$$\frac{B_{1,6}}{A_{1,6}}\alpha^{1/2} = \frac{B_{0,6}}{A_{0,6}}\alpha = \frac{B_{1,5}}{A_{1,5}}\alpha = \alpha^2$$

и уравнения

$$\begin{aligned} A_{1,5} + B_{1,5} &= A_{0,6} + B_{0,6} - A_{2,7} - B_{2,7} = \\ &= A_{0,6} + B_{0,6} - A_{1,7}\alpha^{1/2} - B_{1,7}/\alpha^{1/2}, \end{aligned}$$

$$B_{1,5}/A_{1,5} = \alpha,$$

$$A_{1,5} = A_{0,5}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q\alpha + \alpha^{1/2} + 1}{2\alpha^2 + 1},$$

$$B_{1,5} = B_{0,5}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q(\alpha + \alpha^{1/2} + 1)\alpha}{2\alpha^2 + 1},$$

получим

$$A_{0,5} + B_{0,5} = 3q \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{6(\alpha^2 + 1)} = A_{0,3} + B_{0,3}$$

и

$$W_{T,5} = 3q \frac{RT(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + \alpha^{1/2} + 1)}{4 \cdot 6(\alpha^2 + 1)} \times \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = W_{T,3}$$

Наконец, для ступени питания ($A_{0,4} = B_{0,4}$, $\theta_{\text{num}} = 0.5$) будем иметь равенства

$$\frac{B_{1,5}\alpha}{A_{1,5}} = \frac{B_{0,5}\alpha^{1/2}\alpha}{A_{0,5}} = \frac{B_{1,4}\alpha^{1/2}\alpha}{A_{1,4}} = \alpha^2$$

и уравнения

$$A_{1,4} + B_{1,4} = A_{0,5} + B_{0,5} - A_{2,6} - B_{2,6} = A_{0,5} + B_{0,5} - A_{1,6}\alpha^{1/2} - B_{1,6}/\alpha^{1/2},$$

$$B_{1,4}/A_{1,4} = \alpha^{1/2},$$

$$A_{1,4} = A_{0,4}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)}{2(\alpha^2 + 1)},$$

$$B_{1,4} = B_{0,4}\alpha^{1/2}/(\alpha^{1/2} + 1) = \frac{q(\alpha^{1/2} + 1)(\alpha + 1)\alpha^{1/2}}{2(\alpha^2 + 1)}.$$

Отсюда

$$A_{0,4} + B_{0,4} = 4q \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + 1)}{4(\alpha^2 + 1)}$$

и

$$W_{T,4} = 4q \frac{RT(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + 1) \alpha^{1/2} - 1}{4(\alpha^2 + 1) \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Суммируя и принимая во внимание равенства $\tilde{\alpha}^{1/2} = \alpha^{(7+1)/4} = \alpha^2$ и $\ln \tilde{\alpha}^{1/2} = [(7+1)/2] \ln \alpha^{1/2}$, найдем

$$\sum_{N=1}^{N=7} (A_{0,N} + B_{0,N}) = q \frac{(\alpha^{1/2} + 1)^2 (\alpha + 1)}{(\alpha^2 + 1)} \times \left\{ \frac{1}{\alpha + 1} \left[\frac{\alpha^{3/2} + 1}{\alpha^{1/2} + 1} + \alpha + \alpha^{1/2} + 1 \right] + 2 \right\} = \left[\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \right]^{-1} \left[q \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} \right]$$

и

$$W_{T,K} = \sum_{N=1}^{N=7} W_{T,N} = \frac{RT}{4} q \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = \frac{RT}{4} \varphi q \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}.$$

Полученные уравнения для $W_{T,K}$ отличаются от известных уравнений для W_K множителем $RT/4$ и характеризуют работу разделения, совершаемую в каскаде при симметричном разделении эквимольной бинарной смеси идеальных газов [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
2. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
3. Еремин Е.И. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. 340 с.
4. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983. 491 с.
5. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин И.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114.
6. Вигдорovich В.Н., Вольпян А.Е., Нисельсон Л.А. // Материалы Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 40.
7. Нисельсон Л.А., Вигдорovich В.Н. // Там же. С. 48.
8. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 9.
9. Шамбадаль П. Развитие и приложения понятия энтропии. М.: Наука, 1967. С. 216.
10. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1983. С. 277.
11. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
12. Чижков В.П., Стерхов Н.В., Забокрицкий М.П. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 1729.
13. Чижков В.П., Игнатъев А.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 304.
14. Голуб А.Е., Ефремов А.А., Аронов А.Р. // Теор. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. С. 297.
15. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 531.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДМИЦЕЛЛЯРНОЙ
АССОЦИИИ И МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЯ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

© 2004 г. В. С. Кузнецов*, Н. В. Усольцева*, В. В. Быкова*, В. П. Жердев**, Г. А. Ананьева*

*Ивановский государственный университет

**Ивановская государственная архитектурно-строительная академия

Поступила в редакцию 06.05.2003 г.

Методом сканирующей калориметрии определены энтальпии процессов предмицеллярной ассоциации и мицеллообразования в водном растворе децилсульфата натрия. Исследование выполнено в широком диапазоне температур (278–373 К). На основе квазихимической модели вычислены энтропии и термодинамические потенциалы предмицеллярной ассоциации и мицеллообразования. Показано, что процесс предмицеллярной ассоциации сводится к димеризации гидрофобных анионов децилсульфата натрия. Вычислены константы димеризации. Установлено, что изменение энергии Гиббса в процессе мицеллообразования определяется, главным образом, энтропийной составляющей, связанной с усилением гидрофобных взаимодействий в растворе вплоть до 350 К.

Концентрационные пределы ионных ПАВ в растворах можно условно разделить на три области: разбавленные растворы (истинные) $\sim 10^{-5}$ – 10^{-3} моль/л; состояние предмицеллярной ассоциации и мицеллообразования $\sim 10^{-3}$ – 10^{-2} моль/л; растворы с концентрацией выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) – мицеллярные.

Известно, что выше ККМ свойства растворов ПАВ, в том числе и термодинамические, почти не изменяются [1], если, конечно, здесь отсутствуют межмицеллярные переходы (ККМ₁₋₂, ККМ₂ и др.) [2]. В области разбавленных растворов малые значения ионной силы способствуют выполнению приближений теории Дебая–Хюккеля (особенно для 1–1-электролитов). В окрестности ККМ зарождение и образование мицелл осложняет ситуацию: концентрационные кривые светорассеяния, вязкости, поверхностного натяжения, электропроводности испытывают здесь резкий изгиб. Однако прецизионные калориметрические исследования в этой области, особенно в широком температурном диапазоне, немногочисленны [3].

Ранее нами были изучены термохимические свойства децилсульфата натрия (DSNa) в разбавленных водных растворах: термодинамические функции растворения и гидратации [4, 5], избыточные и относительные парциальные молярные свойства компонентов раствора [6], теплоемкостные свойства [7, 8]. В них использовалось третье приближение теории сильных электролитов, в частности, модифицированное нами для ионных ПАВ уравнение Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности [4, 5, 9].

В предлагаемой работе проведено детальное термохимическое исследование процессов предмицеллярной ассоциации и мицеллообразования в водном растворе DSNa в концентрационных пределах от 1.82×10^{-2} до 3.80×10^{-2} моль/кг и широком интервале температур (278–373 К).

Экспериментальная часть работы выполнялась с использованием дифференциального автоматического сканирующего микрокалориметра DASM-4 с чувствительностью по тепловой мощности 0.5×10^{-6} Вт. Ячейки калориметра были герметизированы без паровой фазы и находились под постоянным давлением 2.5 атм. Повышенные требования предъявлялись к точности измерений теплоемкости; анализ возможных погрешностей проведен в [7]. Более подробно о рабочих параметрах, результатах тестирования калориметра, методике проведения эксперимента, а также об очистке препаратов DSNa, KCl и H₂O сообщалось ранее [7].

В работе определялись удельные теплоемкости растворов определенных концентраций $C_{p_{\text{уд}}}$; далее по известным формулам рассчитывались кажущиеся молярные теплоемкости (Φ_{C_p}) и парциальные молярные теплоемкости (\bar{C}_p) DSNa [10]

$$\Phi_{C_p} = [C_{p_{\text{уд}}}(1 + c_m \mu) - C_{p_{\text{уд}}}^0] / c_m, \quad (1)$$

$$\bar{C}_p = \Phi_{C_p} + (1/2)c_m^{1/2} (\partial \Phi_{C_p} / \partial c_m^{1/2})_{p, T}, \quad (2)$$

где $C_{p_{\text{уд}}}^0$ – удельная теплоемкость растворителя, μ – молярная масса DSNa, c_m – молярная концентрация DSNa в растворе.

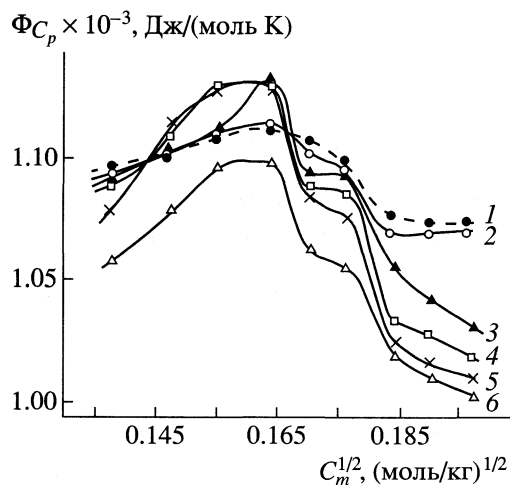


Рис. 1. Изотермы кажущихся мольных теплоемкостей DSNa в водном растворе при 278 (1), 283 (2), 293 (3), 298 (4), 303 (5), 313 К (6). Изотермы при 280 и 288 К опущены.

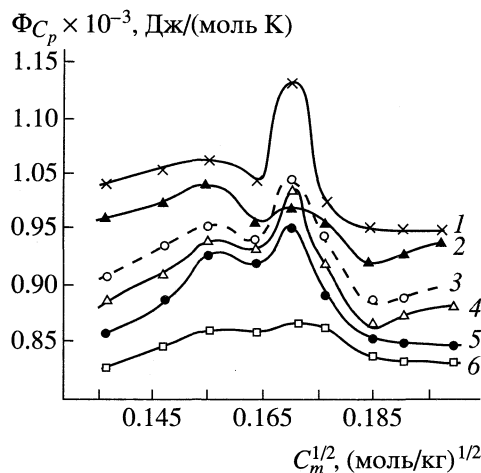


Рис. 2. Изотермы кажущихся мольных теплоемкостей DSNa в водном растворе при температурах 323 (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4), 363 (5), 373 К (6).

Если некий процесс или фазовый переход в растворе достаточно четко фиксируется на зависимости $\bar{C}_p(T)$ в виде экстремальных кривых, то площадь под кривой пропорциональна энтальпии перехода; калибровка же производится в процессе записи тепловыделения на терминале калориметра. Тогда энтальпия процесса

$$\Delta H_x = \frac{P_k(T_2 - T_1)S_x \mu}{V S_k m} x, \quad (3)$$

где P_k – мощность, выделяемая при калибровке; $(T_2 - T_1)$ – разность температур включения и выключения калибровочного тока; V – скорость нагрева; S_k – площадь калибровочной ступени; S_x – площадь под кривой, ограниченной переходом на графике $\bar{C}_p(T)$; m – масса вещества в рабочей ячейке; x – отношение масштабов осей температур при записи тепловыделения и построенной зависимости $\bar{C}_p(T)$.

На рис. 1 и 2 изображены изотермы кажущейся мольной теплоемкости DSNa в водном растворе $\Phi_{C_p}(c_m^{1/2})$. Заметим, что в изученных ранее разбавленных растворах вплоть до значения $c_m^{1/2} \approx 0.155$ изотермы $\Phi_{C_p}(c_m^{1/2})$ и $\bar{C}_p(c_m^{1/2})$ линейны [7] в соответствии с правилом Месона–Россини [10]. Линейность же изотерм $\Phi_{C_p}(c_m^{1/2})$ после $c_m^{1/2} \approx 0.155$ резко нарушается, причем изотермы, представленные на рис. 1 и на рис. 2 носят существенно разный характер.

Для изотерм на рис. 1 при $c_m^{1/2} = 0.1643$ наблюдается максимум, имеющий плечо со стороны меньших концентраций; для изотерм на рис. 2 при том же значении $c_m^{1/2}$ – более глубокие и симметричные минимумы, т.е. происходит смена знака производной $(\partial \Phi_{C_p} / \partial c_m^{1/2})_{p,T}$. Эти резкие изменения хода кривых в районе экстремумов при $c_m^{1/2} = 0.1643$ (соответственно $c_m = 0.0272$ моль/кг), свидетельствуют, по-видимому, о явлении предмицеллярной ассоциации. Саму же концентрацию $c_m = 0.0272$ моль/кг, предшествующую ККМ DSNa, можно назвать критической концентрацией ассоциации – ККА (по аналогии с ККМ, но не по физико-химической сущности явлений). Для всех изотерм в точке ККА $(\partial \Phi_{C_p} / \partial c_m^{1/2})_{p,T} = 0$, поэтому, согласно (2) $\Phi_{C_p} = \bar{C}_p$.

При $c_m^{1/2} = 0.1703$, что соответствует $c_m = \text{ККМ (DSNa)} = 0.0290$ моль/кг, на изотермах, изображенных на рис. 1 наблюдаются изломы. Для определения производных $(\partial \Phi_{C_p} / \partial c_m^{1/2})_{p,T}$ в этих точках (2) проводили вначале квадратичную интерполяцию по симметричной формуле Бесселя, затем – дифференцирование функций, заданных таблично [11]. На изотермах на рис. 2, в области ККМ наблюдаются четкие максимумы Φ_{C_p} , что однозначно свидетельствует о мицеллообразовании, причем максимум при 333 К лежит ниже соответствующих максимумов при 343, 353 и 363 К.

“Картина” изотерм в рассматриваемом концентрационном интервале достаточно резко изменяется при переходе от 313 к 323 К (сравните рис. 1 и 2). Ранее в разбавленных растворах DSNa нами были обнаружены заметные изломы при $T \approx 320$ К на зависимости $\bar{C}_p^\circ(T)$, на изоконцентра-тах относительных парциальных теплоемкостей растворителя $\bar{J}_1(T)$ и растворенного вещества $\bar{J}_2(T)$ [7], а также на зависимости $\bar{C}_{p_{\text{int}}}(T)$, где $\bar{C}_{p_{\text{int}}}$ теплоемкость гидрофобных взаимодействий, рассчитанная нами [12] по теории масштабных частиц [13]. По-видимому, теплоемкости – Φ_{C_p} , \bar{C}_p° , \bar{J}_1 , \bar{J}_2 , $\bar{C}_{p_{\text{int}}}$ чутко реагируют на структурные особенности в первую очередь растворителя: вода при $T = 320 \pm 5$ К имеет минимальные значения коэффициента изотермической сжимаемости [14].

На рис. 3 изображена зависимость парциальной мольной теплоемкости DSNa в водном растворе $\bar{C}_p^A(T)$, построенная для концентрации $c_m = \text{ККА} = 0.0272$ моль/кг, характеризующей предмицеллярную ассоциацию (ПМА). Кривая выпукла и “размыта” в пределах 283–333 К, процесс сопровождается поглощением тепла с максимумом при $T_0^A = 295$ К, площадь под кривой в этих пределах пропорциональна энтальпии процесса ПМА.

Явление предмицеллярной ассоциации для многих ионных ПАВ можно считать доказанным [3]. В некоторых случаях, особенно при близких значениях ККА и КKM, оно может осложнять изучение технологически важных процессов, таких как адсорбция и солубилизация. Предмицеллярная ассоциация изучалась, главным образом, методами электропроводности [15, 16], чисел переноса [17], светорассеяния [18] и др. В [16] рассмотрена предмицеллярная ассоциация додецилсульфата натрия (DDSNa). Обнаружены положительные отклонения эквивалентной электропроводности DDSNa в водном растворе от теории Онзагера, что проявляется на изотермах при температурах от 303 до 333 К наличием небольших размытых максимумов при концентрации $\sim 3.3 \times 10^{-4}$ моль/л, что в 25 раз меньше КKM DDSNa. В [16] показано, что ассоциация DDSNa сводится к димеризации гидрофобных анионов; константы димеризации найдены экстраполяцией к бесконечному разведению, хотя константы равновесия в разбавленных растворах не зависят от концентрации. Поэтому, видимо, найденные величины имеют большую погрешность ($\sim 4\%$ при 333 К и доходящую до 160% при 283 К). Однако, общая тенденция увеличения констант димеризации с температурой свидетельствует об усилении гидрофобных взаимодействий в растворе DDSNa [16].

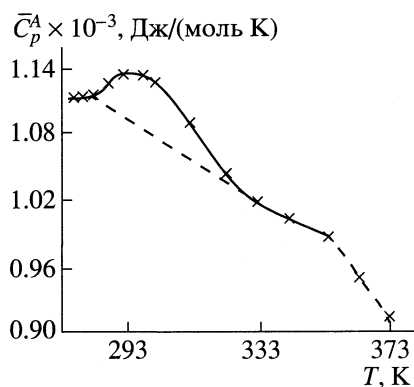


Рис. 3. Температурная зависимость парциальной мольной теплоемкости DSNa в водном растворе при концентрации 0.0272 моль/кг (область предмицеллярной ассоциации).

При выборе нами модели предмицеллярного ассоциата в случае DSNa не трудно показать, что это также димер гидрофобных анионов. Действительно, DSNa – сильный электролит [3, 7], средняя энергия кулоновского взаимодействия i - и j -ионов при столь малых концентрациях (в отсутствие мицеллообразования) равна

$$\bar{U}_{ij} = Z_i Z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon \bar{r}, \quad (4)$$

обозначения в (4) общеприняты. Среднее расстояние между ионами $\bar{r} \approx (c_m 2N_A)^{-1/3}$, тогда при $c_m = 0.0272$ моль/кг ≈ 27 моль/м³ величина $\bar{r} \approx 31.33 \times 10^{-10}$ м. Сравнивая \bar{U}_{ij} с энергией теплового движения κT , получим (при 298 К) $\bar{U}_{ij}/\kappa T \approx 0.21$, т.е. кулоновская энергия на полпорядка меньше энергии теплового движения. В этих условиях связывание противоположно заряженных ионов (Na^+ и DS^-) невозможно. Напротив, гидрофобные взаимодействия, связывая гидрофобные цепи двух анионов, уменьшают поверхность раздела углеводород–вода, что способствует понижению энергии Гиббса системы. В то же время в [19] показано, что образование агрегатов из большого числа несимметричных заряженных ионов или молекул маловероятно.

Следуя [16], представим димеризационное равновесие в виде мономолекулярной обратимой реакции



Если α – степень превращения (отношение концентрации димеров к общей концентрации c), то αc – концентрация димеров, а $(1 - 2\alpha)c$ – концент-

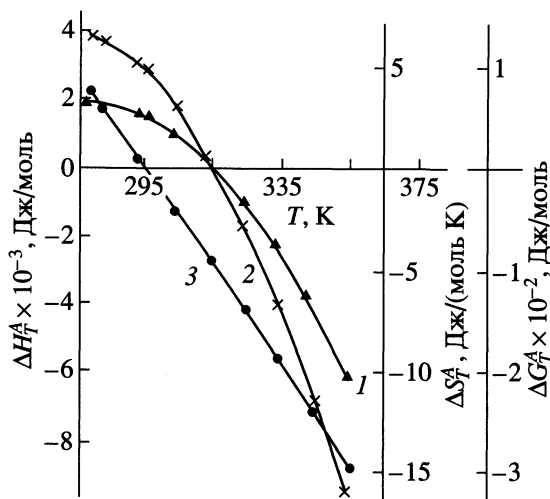


Рис. 4. Температурные зависимости энтальпии ΔH_T^A (1), энтропии ΔS_T^A (2) и термодинамического потенциала ΔG_T^A (3) в процессе предмицеллярной ассоциации в водном растворе DSNa ($c_m = 0.0272$ моль/кг).

рация мономеров. Концентрационная константа равновесия

$$K_c = \frac{\alpha c}{(1-2\alpha)^2 c^2} = \frac{\alpha}{(1-2\alpha)^2 c}. \quad (6)$$

Использование активности вместо концентрации сильно усложнило бы расчеты, к тому же наши оценки коэффициентов активности DSNa в этих условиях показали, что они близки к единице [4, 20].

Расчет энтальпии предмицеллярной ассоциации (димеризации) при температуре перехода $T_0^A = 295$ К и равновесной концентрации $c_m = 0.0272$ моль/кг по формуле (3) дает $\Delta H_0^A = 1.4669 \pm 0.0093$ кДж/моль ПАВ (индекс "А" относится к ПМА).

Экстремальный характер зависимости $\bar{C}_p^A(T)$ предполагает возможность рассмотрения предмицеллярной ассоциации в качестве псевдофазного перехода "ионный мономер – ионный димер" с энтропией в равновесном состоянии $\Delta S_0^A = \Delta H_0^A/T_0^A = 4.9725 \pm 0.0320$ Дж/(моль К). Согласно уравнению Кирхгофа при температуре T

$$\Delta H_T^A = \Delta H_0^A - \int_T^{T_0^A} \Delta \bar{C}_p^A dT. \quad (7)$$

Тогда

$$\Delta S_T^A = \frac{\Delta H_0^A}{T_0^A} - \int_T^{T_0^A} (\Delta \bar{C}_p^A/T) dT, \quad (8)$$

а изменение энергии Гиббса

$$\Delta G_T^A = \Delta H_0^A \left(\frac{T_0^A - T}{T_0^A} \right) + T \int_T^{T_0^A} (\Delta \bar{C}_p^A/T) dT - \int_T^{T_0^A} \Delta \bar{C}_p^A dT. \quad (9)$$

Здесь $\Delta \bar{C}_p^A = (\bar{C}_{p_2} - \bar{C}_{p_1})$ – разность парциальных молярных теплоемкостей молекул DSNa, образующих димеры и, соответственно, мономеры, т.е. теплоемкости \bar{C}_{p_2} и \bar{C}_{p_1} относятся к участкам зависимости $\bar{C}_p^A(T)$ после перехода (333–353 К) и, соответственно, до перехода (278–283 К). Они очень точно описываются уравнением типа $\bar{C}_p = a + bT$. Определив из зависимостей $\bar{C}_p^A(T)$ значения a , b , Δa , Δb , находим $\Delta \bar{C}_p^A$, кДж/моль К = $0.3435 - 1.3385 \times 10^{-3}T$. Ошибка расчетов (в экспериментальных точках) не превышает 0.5%. Линейная зависимость $\bar{C}_p^A(T)$ дает возможность экстраполяции термодинамических функций в область низких (до 278 К) и высоких (до 353 К) температур. Рассчитанные по формулам (7), (8) и (9) значения термодинамических функций предмицеллярной ассоциации в зависимости от температуры представлены на рис. 4. Полученные для $c_m = 0.0272$ моль/кг эти функции не являются стандартными, и в данном случае не характеризуют превращение двух γ -ионов DS^- в один γ -ион $(DS)_2^{2-}$ с активностями, равными 1 (5). Поэтому константа равновесия K_c (6) является кажущейся; с учетом числа агрегации $n = 2$

$$\Delta G_T^A = -(RT/n) \ln K_c. \quad (10)$$

Численные значения K_c зависят от размерности c в (6). В случае $c = c_m$ величина K_c будет размерной и при $\Delta G_T^A > 0$, $K_c < 1$, а при $\Delta G_T^A < 0$, $K_c > 1$. Однако, формально константу K_c следует привести к безразмерному виду, так как логарифм размерной величины определяется с точностью до некоторой постоянной. Для этого можно умножить K_c на стандартную концентрацию $c_0 = 1$ моль/кг, тогда $\ln(K_c c_0) = \ln K_c$ и сродство $(\Delta G_T^A/RT)$ будет безразмерным. Если же концентрацию выразить в

мольных долей $c = N$, то величина K_N становится автоматически безразмерной, но будет иметь другие численные значения.

При $\Delta G_T^A > 0$ и $K_c < 1$ (рис. 4, таблица) равновесие сдвинуто влево (5). По мере уменьшения ΔG_T^A с температурой, увеличения K_c и K_N (хотя и слабого) и степени димеризации α (~ от 2.3 до 2.9%), возрастает равновесный выход димеров. Это свидетельствует об усилении гидрофобного взаимодействия в разбавленном растворе DSNa при увеличении T вплоть до 350 К, что ~ на 18 К выше, чем указано в [21]. При $T > 350$ К парциальная молярная теплоемкость DSNa резко падает (рис. 3), что связано с распадом димеров и ослаблением гидрофобных взаимодействий при высоких температурах. Разность $\Delta \bar{C}_p^A$ в процессе предмицеллярной ассоциации отрицательна – теплоемкость димеров в растворе ниже, чем теплоемкость мономеров – и с увеличением T уменьшается от -28.6 при 278 К до -129.0 Дж/(моль К) при 353 К.

Из рис. 4 следует, что кривая зависимости $\Delta S_T^A(T)$ круче, чем $\Delta H_T^A(T)$. При отрицательных угловых коэффициентах $(\partial \Delta S_T^A / \partial T)_p < (\partial \Delta H_T^A / \partial T)_p$. Функции ΔH_T^A и $\Delta S_T^A(T)$ и (8), по сути, являются парциальными, а величины $\Delta \bar{C}_p^A$ и $(\Delta \bar{C}_p^A / T)$ будут их температурными коэффициентами: $\Delta \bar{C}_p^A = (\partial \Delta H_T^A / \partial T)_p$, $(\Delta \bar{C}_p^A / T) = (\partial \Delta S_T^A / \partial T)_p$. Более быстрое убывание $\Delta \bar{C}_p^A / T$ по сравнению с $\Delta \bar{C}_p^A$ обеспечивает частичную компенсацию энтальпийной и энтропийной составляющих энергии Гиббса с небольшим лишь превышением той или иной составляющей в разных интервалах температур. При 295 К величина $\Delta H_T^A = T \Delta S_T^A$, при 315 К – $\Delta H_T^A = \Delta S_T^A = 0$, в интервале от 295 до 315 К значение $|\Delta H_T^A| < |T \Delta S_T^A|$. При других температурах (рис. 4), наоборот, величина $|\Delta H_T^A| > |T \Delta S_T^A|$. Результатом конкуренции этих двух факторов является линейная зависимость $\Delta G_T^A(T)$. При $T \approx 315$ К происходит пересечение кривых ΔH_T^A и ΔS_T^A на оси ординат (и перемена знака функций). В этой сингулярной точке $\Delta H_T^A = \Delta S_T^A = 0$, что вообще-то характерно для идеальных растворов. Эта “идеальность” при указанных параметрах (315 К, 0.0272 моль/кг) создается, по-видимому, за счет влияния растворителя (гидратация, дегидратация ионных мономеров и димеров и т.д.). Ранее отмечалось, что между 313 и 323 К ход изотерм $\Phi_c(c_m^{1/2})$ в районах

Концентрационные константы димеризации децилсульфата натрия в водном растворе при $c_m = 0.0272$ моль/кг и различных температурах

| T, K | $K_c, (\text{моль/кг})^{-1}$ | K_N |
|--------|------------------------------|-------|
| 278 | 0.929 | 51.64 |
| 283 | 0.951 | 52.81 |
| 293 | 0.992 | 55.10 |
| 295 | 1.000 | 55.55 |
| 303 | 1.032 | 57.34 |
| 313 | 1.071 | 59.51 |
| 323 | 1.109 | 61.63 |
| 333 | 1.146 | 63.68 |
| 343 | 1.182 | 65.68 |
| 353 | 1.217 | 67.62 |

ККА и КKM изменяется (см. рис. 1 и 2). К сожалению между 313 и 323 К изотермы $\Phi_c(c_m^{1/2})$ не были рассчитаны; однако можно предположить, что при $T \approx 315$ К в районе ККА изотерма не являлась бы ни возрастающей, ни убывающей функцией, т.е. $[\partial \Phi_c^2 / \partial (c_m^{1/2})^2] = 0$. Это и есть критерий перемены знака энтальпии предмицеллярной ассоциации, когда $\Delta H_T^A = 0$.

Поскольку в водных растворах DSNa ККА близка к КKM, то, с кинетической точки зрения, роль энергии активации мицеллообразования играет ΔG_T^A (как в обычных фазовых переходах). Когда образование мицелл становится возможным (КKM = 0.0290 моль/кг, точка Крафта $T_K = 294$ К), предмицеллярная ассоциация становится термодинамически менее выгодной [3].

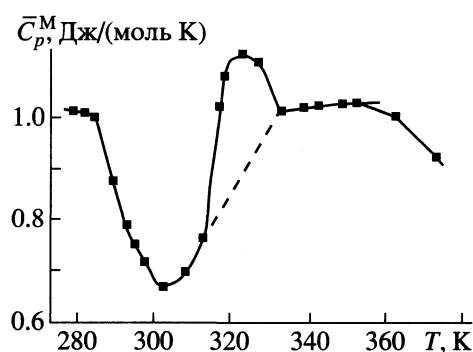


Рис. 5. Температурная зависимость парциальной молярной теплоемкости DSNa в водном растворе при концентрации 0.0290 моль/кг (область мицеллообразования).

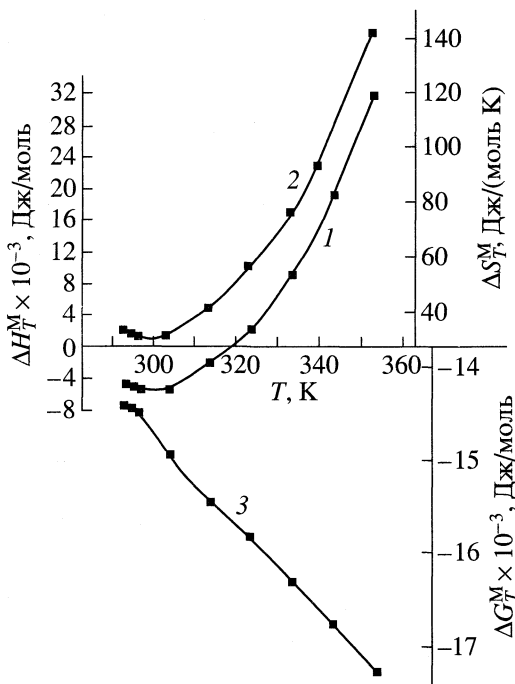


Рис. 6. Температурные зависимости энтальпии ΔH_T^M (1), энтропии ΔS_T^M (2) и термодинамического потенциала ΔG_T^M (3) в процессе мицеллообразования в водном растворе DSNa ($c_m = 0.0290$ моль/кг).

На рис. 5 представлена зависимость парциальной мольной теплоемкости от температуры $\bar{C}_p^M(T)$ для ККМ DSNa в водном растворе (индекс “М” относится к процессу мицеллообразования). Расчеты производились, как и ранее, по формулам (1) и (2). Процесс мицеллообразования характеризуется резким максимумом \bar{C}_p^M при $T_0^M = 323$ К и ограничен интервалом 303–333 К. Низкотемпературный (292–303 К) и высокотемпературный (333–353 К) участки хорошо описываются линейными зависимостями $\bar{C}_p^M(T)$, так что $\Delta \bar{C}_p^M(T)$, (кДж/моль К) = $-3.7052 + 1.3346 \times 10^{-2}T$.

Это дает возможность экстраполяции ΔH_T^M в указанные температурные области, где мицеллообразование принципиально не исключается.

В квазихимической модели мицеллообразования можно представить как сложный агрегативно-деагрегативный процесс (“реакцию”), в которой роль стехиометрических коэффициентов играют числа агрегации (мицеллизации) поверхностно-активных ионов и противоионов, а также и самих ионных мицелл [3]. В то же время, мицеллы можно рассматривать как дисперсную фазу, находящуюся в равновесии со своим ионным раствором

[22], содержащим, в данном случае ионы DS^- , Na^+ , $(DS)_2^{2-}$. С другой стороны, не выделяя мицеллы как отдельный компонент раствора (со своим коэффициентом активности), можно определить изобарный потенциал мицеллообразования в районе ККМ [3]

$$\Delta G_T^M \approx RT(1 + \beta) \ln \text{ККМ}. \quad (11)$$

Выбор стандартной концентрации очевиден: $c_0 = 1$ моль/кг, $\text{ККМ} = 0.0290$ моль/кг, β – степень связывания противоионов ($\beta = n_2/n_1$, где n_2 , n_1 – числа агрегации противоионов и поверхностно-активных ионов в мицелле). Для DSNa и ряда алкилсульфатов $\beta = 0.667$ и практически не зависит от концентрации и температуры, также как и ККМ. Примерное постоянство β , n_1 , n_2 , ККМ делает мицеллы формально похожими на химическое соединение и оправдывает возможность квазихимического подхода к процессу мицеллообразования [3]. Энтальпию мицеллообразования ΔH_0^M при T_0^M рассчитывали, как и ранее, по (3). Получено значение $\Delta H_0^M = 1.9578 \pm 0.0123$ кДж/моль ПАВ. При других температурах, аналогично (7)

$$\Delta H_T^M = \Delta H_0^M - \int_T^{T_0^M} \Delta \bar{C}_p^M dT, \quad (12)$$

$$\Delta S_T^M = (\Delta H_T^M - \Delta G_T^M)/T. \quad (13)$$

На рис. 6 представлены температурные зависимости термодинамических функций мицеллообразования DSNa в водном растворе в области ККМ. Глубокий минимум \bar{C}_p^M (рис. 5) и небольшие минимумы ΔH_T^M и ΔS_T^M (рис. 6) при 303 К вполне согласуются с минимальными значениями при той же T зависимостей $\bar{C}_p^{\circ}(T)$ и $\Delta_h \bar{C}_p^{\circ}(T)$ для растворов DSNa (\bar{C}_p° – парциальная мольная теплоемкость при ∞ разведении, $\Delta_h \bar{C}_p^{\circ}$ – теплоемкость гидратации) [5, 8]. В [23] при 300 К калориметрически обнаружен минимум разности теплоемкости растворов DDSNa при концентрациях, чуть больших и чуть меньших ККМ. Эти аномалии связаны, по-видимому, со структурными особенностями растворителя: вода при 303 К имеет минимальную теплоемкость.

Из рис. 5 следует, что в мицеллярном растворе DSNa парциальная мольная теплоемкость (\bar{C}_p^M) почти не зависит от температуры в интервале 333–353 К. Это может быть связано с температурными изменениями гидратации ионов при их агрегации в мицеллы, а также с изменениями ги-

дратации и ионизации самих мицелл. Указанные процессы, на наш взгляд, являются определяющими в термодинамике мицеллообразования ионных ПАВ. Так, уменьшение энтропии при усилении гидрофобных взаимодействий в водном растворе (вследствие уменьшения внутреннего вращения углеводородных цепей) компенсируется ее повышением при дегидратации ионов в процессе мицеллообразования. Это приводит к тому, что при низких значениях T изменение энтропии мицеллярной системы незначительно (слабое уменьшение от 293 к 303 К) (рис. 6); увеличение же температуры сопровождается не только усилением дегидратации, но и увеличением энтропии самих мицелл. В результате этих процессов ΔS_T^M растет.

При всех исследованных температурах процесс мицеллообразования определяется энтропийной составляющей $|T(\Delta S_T^M)| > \Delta H_T^M$; при $T \approx 320$ К мицеллярный раствор становится энергетически инертным ($\Delta H_T^M = 0$) и энергия Гиббса мицеллообразования в результате компенсаций различных энергетических вкладов определяется только энтропийным фактором (рис. 6).

Как известно, энергия Гиббса мицеллообразования складывается из гидрофобной (индекс "h") и электростатической (индекс "e") частей:

$$\Delta G_T^M = \Delta G_h^M + \Delta G_e^M. \quad (14)$$

Увеличение температуры сопровождается и увеличением степени ионизации самих мицелл, что усиливает роль электростатического отталкивания на их поверхности: ΔG_e^M увеличивается (и снижает термодинамическую стабильность мицелл). Гидрофобная же составляющая $\Delta G_h^M < 0$ с ростом T уменьшается, повышая устойчивость мицеллярного раствора.

В то же время линейная зависимость $\Delta G_T^M(T)$ приводит к постоянству безразмерного сродства мицеллообразования: $\Delta G_T^M/RT = -5.9020 \pm 0.0002$. При 294 К гидрофобная часть сродства мицеллообразования $DSNa$ в водном растворе была рассчитана нами ранее [9]: $\Delta G_h^M/RT = -8.82$. Следовательно, при 294 К величина $\Delta G_e^M/RT = 2.918$, что составляет третью часть от гидрофобного вклада энергии Гиббса мицеллообразования.

Таким образом, узкий диапазон (по концентрации и температуре) изменения энергии в процессах предмицеллярной ассоциации и мицеллообразования делает их схожими с классическими фазовыми переходами первого рода и позволяет эффективно использовать сканирующую калориметрию при их изучении. В сочетании с квази-

химическим подходом это дает возможность применять полученную термодинамическую картину для прогностических выводов в технологии получения и использования систем ионных ПАВ и их растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсного Центра фундаментального естествознания при С.-Петербургском университете (код проекта № E00-5.0-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinoda K., Hutchinson E. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 4. P. 577.
2. Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. Киев: Наукова думка, 1987. 204 с.
3. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-Пб.: Химия, 1992. 279 с.
4. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1050.
5. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Жердев В.П. и др. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61. № 5. С. 684.
6. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1421.
7. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1077.
8. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2286.
9. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Смирнова А.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физическая. 1998. Т. 62. № 8. С. 1620.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 319 с.
11. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы прикладной математики. М.: Наука, 1967. 646 с.
12. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Быкова В.В. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
13. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. 309 с.
14. Kell G.S. // J. Chem. and Eng. Data. 1975. V. 20. № 1. P. 97.
15. Hukerje P., Hysels K.J., Dulin C.J. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 7. P. 1397.
16. Паничева Л.П., Маркина З.М. // Коллоидн. журн. 1981. Т. 43. № 4. С. 671.
17. Lindman B., Kamenka N., Brun B. // C. R. Acad. Sci. 1974. V. C278. № 6. P. 393.
18. Sjöblom E., Friberg S. // J. Colloid. Interface Sci. 1978. V. 21. № 3. P. 331.
19. Hartley G.S. // Colloid Z. 1939. V. 88. P. 22.
20. Кузнецов В.С., Усольцева Н.В., Василисков Ю.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 45.
21. Nemethy G., Sheraga H.A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 12. P. 3401.
22. Мокрушина Л.В., Смирнова Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 6. С. 1095.
23. Sharma V.K., Bhat R., Ahluwalia J.C. // J. Colloid and Interface Sci. 1987. V. 75. № 3. P. 396.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО РАВНОВЕСИЯ
В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННОГО ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2004 г. В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва

Национальная академия наук Украины, Институт монокристаллов, Харьков

E-mail: cherginets@isc.kharkov.com

Поступила в редакцию 06.05.2003 г.

Потенциометрическим методом с использованием мембранного кислородного электрода Pt(O₂)|YSZ (YSZ = 0.9ZrO₂ + 0.1Y₂O₃) изучены процессы диссоциации карбонат-ионов, растворения CaO, кислотно-основной нейтрализации P₂O₇⁴⁻ в расплаве NaCl при 830°C. Показано, что карбонат-ионы являются сильным основанием Лукса–Флуда, значение pK = 2.67 ± 0.2 ниже соответствующего значения для расплава KCl (pK = 3.2 ± 0.2) вследствие более низкой термической устойчивости Na₂CO₃ по сравнению с K₂CO₃. Определены произведения растворимости (pP = -lg P [моль/кг]) MgO (pP = 8.75 ± 0.03), CaO (pP = 3.77 ± 0.05) и константа присоединения O²⁻ к P₂O₇⁴⁻ (pK = 5.74 ± 0.15). В результате сравнения полученных данных с соответствующими величинами для расплава KCl–NaCl при 700°C сделан вывод, что кислотные свойства CO₂ и Ca²⁺ (гетерогенные реакции) с повышением температуры ослабевают, а кислотность P₂O₇⁴⁻ (гомогенная реакция) усиливается.

Исследование кислотно-основных реакций по Луксу–Флуду является актуальным направлением современной физической химии расплавленных солей [1]. Это обусловлено тем, что используемые в науке и промышленности ионные расплавы неизбежно загрязняются кислородсодержащими примесями, которые попадают в жидкую среду из атмосферы, материала контейнера и т.д. Влияние этих примесей на качество целевого продукта, как правило, отрицательное – появление дополнительных полос поглощения в ИК-области (оптические монокристаллы) [2], включения оксидных частиц в металлы и кристаллы, снижение концентрации катионов-деполяризаторов (химические источники тока). Примеров положительного влияния кислородсодержащих примесей гораздо меньше, среди них можно, в частности, упомянуть активирующую примесь CO₃²⁻ в монокристаллах CsI [3], обуславливающую хорошие сцинтилляционные характеристики этого материала.

Влияние кислородсодержащих примесей на процессы в расплавах связано, главным образом, с их способностью к кислотно-основной диссоциации по Луксу–Флуду [4] по общему уравнению



Очевидно, что для оценки влияния примесей на свойства расплавов необходимо знать константы соответствующих кислотно-основных равновесий.

В расплавах галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) свойства кислот и оснований изучаются довольно интенсивно, правда, в основном исследуются хлоридные расплавы при температурах, не превышающих 1000 К [1], исследований расплавов с другим анионным составом и при более высоких температурах очень немного, в связи со значительным усложнением техники и методов проведения исследований.

Цель настоящей работы – исследование различных типов кислотно-основных реакций – гомогенных, а также с участием газообразной и твердой фазы – в расплаве NaCl при 830°C. В этом расплаве ранее были определены произведения растворимости оксидов (мол. доли) при 1100 К [5, 6]: $(0.99 \pm 3.3) \times 10^{-11}$ (Co₃O₄), $(1.9 \pm 4.9) \times 10^{-12}$ (NiO) и $(1.4 \pm 2.2) \times 10^{-36}$ (Y₂O₃). Данных по другим кислотно-основным реакциям в литературе нет.

Исследование кислотно-основных равновесий проводили потенциометрическим методом с использованием мембранного кислородного электрода Pt(O₂)|YSZ (YSZ = 0.9ZrO₂ + 0.1Y₂O₃), электрохимическая цепь



была отградуирована добавками сильного основания NaOH [7]. При этом значение ЭДС (E) считали установившимся (равновесным), если его колебания в течение 30 мин находились в пределах 0.001 В и направленное смещение ЭДС отсут-

ствовало. Зависимость $E - p m_{O_2}^0 (-\lg p m_{O_2}^0)$ для цепи (2) приведена на рис. 1 (для растворов NaOH $p m_{O_2}^0 \equiv p m_{O_2} \equiv pO$). Она состоит из двух линейных участков с тангенсами, близкими к $1.15 RT/F$ ($pO > 2$, зависимость 1) и $2.3 RT/F$ ($pO < 2$, зависимость 2). Первые две точки на кривой $E - pO$ “выпадают”, поскольку в этой области моляльность добавленного основания сравнима с моляльностью оксид-ионов, образовавшихся вследствие диссоциации кислородсодержащих примесей в расплаве, m'_{O_2} .

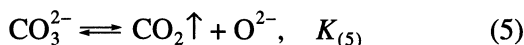
$$\lg(m'_{O_2} + m_{O_2}^0) \approx \lg(m'_{O_2}). \quad (3)$$

Такой вид градуировочных зависимостей обычен для газового мембранного кислородного электрода [8] и неоднократно обсуждался здесь ранее [9, 10]. Из градуировочных зависимостей 1 и 2 (рис. 1) рассчитывали значения кислородного показателя, или pO

$$pO \equiv -\lg m_{O_2} = (E - E_0)/k, \quad (4)$$

значения E_0 (В) и k (В) брали из соответствующих градуировочных зависимостей: $E_0 = -0.127$, $k = 0.106$ при $E > 0.07$ В, $E_0 = -0.357$, $k = 0.204$ при $E < 0.07$ В, т.е. считалось, что при значениях ЭДС больших, чем в точке излома, кислородный электрод обратим к оксид-ионам, при этом тангенс равен 0.106 В ($\approx 1.15RT/F$). При проведении потенциометрических исследований равновесную моляльность оксид-ионов рассчитывали как $m_{O_2} = 10^{-pO}$.

После проведения градуировки в том же растворе можно получить выборку данных для оценки константы диссоциации карбонат-ионов. В самом деле, если по окончании градуировки начать подачу в расплав углекислого газа ($p = 1$ атм), то равновесие



смещается влево, при этом равновесная моляльность оксид-ионов уменьшается, что сопровождается соответствующим возрастанием ЭДС (этот момент обозначен на рис. 1 стрелкой). Дальнейшие добавки дают возможность получить выборку данных для расчета $pK_{(5)}$ (рис. 1, 3), $pK_{(5)} = 2.67 \pm 0.2$. Полученное значение $pK_{(5)}$ ниже, чем в расплаве KCl при $800^\circ C$ (3.2 ± 0.2) [11], что является следствием скорее большей термической устойчивости K_2CO_3 по сравнению с Na_2CO_3 , чем более слабых кислотных свойств K^+ по сравнению с Na^+ . Отметим, что в расплаве CsCl величина $pK_{(5)}$ составляет 2.2 ± 0.2 , хотя кислотность Cs^+ сравнима с таковой K^+ и значительно ниже кислотности Na^+ . В этом случае преобладающее влия-

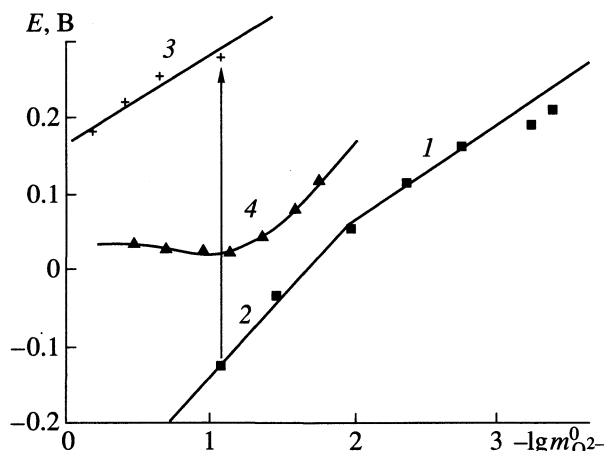
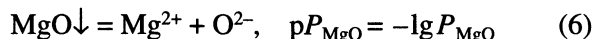


Рис. 1. Зависимости ЭДС (E) цепи (2) от начальной моляльности основания ($-\lg m_{O_2}^0$) в расплаве NaCl при $830^\circ C$: NaOH в атмосфере аргона (1, 2); NaOH в атмосфере CO_2 (3); CaO в атмосфере аргона (4).

ние на процесс диссоциации CO_3^{2-} оказывает термическая неустойчивость Cs_2CO_3 , давление разложения которого почти на порядок превышает соответствующие значения для K_2CO_3 и Na_2CO_3 .

Таким образом, по изменению $pK_{(5)}$ нельзя однозначно говорить о более сильных кислотных свойствах NaCl по сравнению с CsCl и KCl, однако к такому выводу можно прийти, исходя из данных, полученных методом растворимости оксидов, описанном в [11].

Для этого мы провели титрование катионов Mg^{2+} (вводимых в расплав в виде $MgCl_2$) добавками NaOH, которое является сильным основанием Лукса–Флуда в расплавах на основе ГЩМ. Результаты титрования приведены на рис. 2 (кривая 1). По форме кривой титрования MgO может быть отнесен к практически нерастворимым оксидам, в области избытка катиона растворы обладают значительной буферной емкостью, т.к. сопряженное основание (MgO) выделяется в виде твердой фазы. Расчеты произведения растворимости



дают величину $pP_{MgO} = 8.75 \pm 0.03$, что соответствует значению $pP = 11.22$ [мол. доли].

Полученные данные дают возможность проследить за изменением растворимости оксидов в расплавах на основе ГЩМ с различным катионным составом. Значения pP_{MgO} (мол. доли) равны 11.74 ± 0.09 (KCl), 11.44 ± 0.10 (CsCl–KCl–NaCl), 11.40 ± 0.12 (CsCl), 7.87 ± 0.04 (KCl–LiCl). Из этих данных видно, что увеличение содержания катионов Na^+ в хлоридных расплавах приводит к возрастанию растворимости оксида магния в последовательности KCl–(CsCl–KCl–NaCl)–NaCl пример-

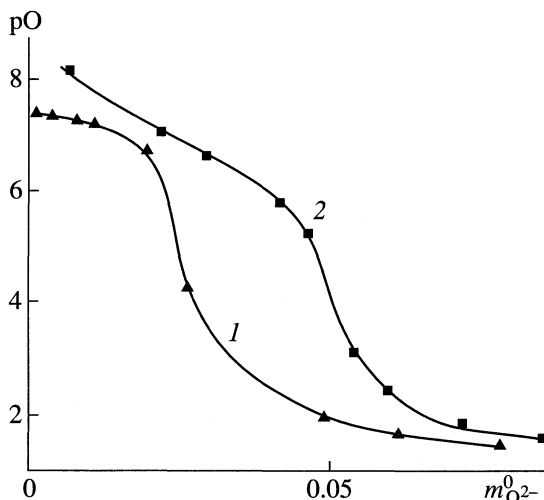


Рис. 2. Зависимости pO от начальной молярности основания-титранта $NaOH$ ($m_{O^{2-}}^0$) в расплаве $NaCl$ при $830^\circ C$ при титровании: 1 – Mg^{2+} ($MgCl_2$), 0.023 моль/кг; 2 – $P_2O_7^{4-}$, 0.050 моль/кг.

но на пол-порядка. В расплаве $KCl-LiCl$, в состав которого входят катионы лития, являющиеся более сильной кислотой, произведение растворимости MgO примерно на 3.5 порядка больше. Полученные данные отражают изменение кислотных свойств указанных расплавов.

Нами проведено исследование растворимости оксида кальция в расплаве $NaCl$ при $830^\circ C$. Поскольку растворимость CaO в расплавах значительно превышает таковую для MgO , ее можно определить с помощью метода последовательных добавок [12], как это показано на рис. 1 (зависимость 4).

Для определения растворимости в исследуемый расплав добавляются навески оксида до образования насыщенного раствора. Особенностью полученной зависимости является минимум перед выходом на плато. Это имеет место вследствие частичного растворения частиц из последней навески оксида, что приводит к уменьшению их размеров и возрастанию растворимости в соответствии с уравнением Оствальда-Фрейндлиха [12]. По данным из наклонного участка зависимости можно рассчитать константу диссоциации CaO . Действительно, каждой точке наклонного участка соответствуют определенное значение ЭДС и равновесная молярность оксид-ионов. Поскольку в расплав добавляли только CaO

$$m_{O^{2-}} = m_{Ca^{2+}} = 10^{-pO}.$$

Молярность недиссоциированного CaO в расплаве равна

$$m_{CaO} = m_{CaO}^0 - m_{O^{2-}} = m_{CaO}^0 - 10^{-pO},$$

что приводит к следующему уравнению для расчета pK :

$$pK_{CaO} = (10^{-2pO}) / (m_{CaO}^0 - 10^{-pO}).$$

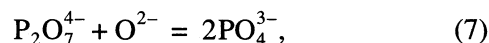
Вычисления приводят к значению $pK_{CaO} = 2.59 \pm 0.17$, что свидетельствует о значительной кислотности катионов Ca^{2+} в расплаве $NaCl$. Произведение растворимости CaO равно $pP_{CaO} = 3.77 \pm 0.05$; это дает возможность рассчитать молярности Ca^{2+} и CaO в насыщенном растворе

$$m_{Ca^{2+}} = P_{CaO}^{1/2} = 0.013 \text{ моль/кг},$$

$$m_{CaO} = P_{CaO} K_{CaO}^{-1} = 0.066 \text{ моль/кг}.$$

Из этих данных следует, что оксид кальция в насыщенном растворе находится преимущественно в недиссоциированной форме, степень диссоциации равна 16%, растворимость CaO в расплаве $NaCl$ при $830^\circ C$ составляет 0.44 мас. %. Сумма молярностей Ca^{2+} и CaO равна 0.079 моль/кг, что соответствует значению $-\lg m = 1.1$, при котором начинается "плато" на зависимости 4 (рис. 2).

Кроме описанных выше гетерогенных реакций с выделением твердой и газообразной фаз было проведено и исследование гомогенного равновесия



методом потенциметрического титрования. Пирофосфат-ион вводили в расплав в виде $Na_4P_2O_7$. Пример потенциметрической кривой приведен на рис. 2 (кривая 2). Из рис. 2 можно видеть, что растворы $P_2O_7^{4-}/PO_4^{3-}$ обладают значительно меньшей буферной емкостью, чем гетерогенная система Mg^{2+}/MgO , поскольку во втором случае сопряженное основание MgO выпадает в осадок. Расчет данных титрования дает $pK = -5.74 \pm 0.15$, что на 2 порядка ниже соответствующей величины для расплава $KCl-NaCl$ при $700^\circ C^1$ (-3.75 ± 0.15 [13]), т.е., кислотные свойства пирофосфат-ионов значительно усиливаются с повышением температуры расплава.

Сравнивая значения констант диссоциации карбонат-ионов ($pK = 5.17$) [14] и производных растворимости MgO ($pP = 9.00 \pm 0.15$) [15] и CaO ($pP \approx 6$) [16] в расплаве $KCl-NaCl$ при $700^\circ C$ (температура плавления $NaCl$ равна $801^\circ C$) и $NaCl$ при $830^\circ C$ можно отметить, что кислотные свойства катионов и газов кислотного характера ослабевают (константы равновесия гетерогенных процессов увеличиваются); этого можно было ожидать из

¹ Расплав $KCl-NaCl$ взят для сравнения при $700^\circ C$ по той причине, что $t_{пл} NaCl$ равна $801^\circ C$, а кислотные свойства обоих расплавов при температурах около $800^\circ C$ близки.

общих соображений. В то же время, для устойчивых анионных кислот наблюдается усиление кислотных свойств с повышением температуры.

Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (код проекта № 03.07/00138).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чергуинец В.Л. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 661.
2. Buijs K., Schutte G.J. // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. № 9. P. 927.
3. Панова А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 10. С. 1994.
4. Lux H. // Z. Elektrochem. 1939. V. 45. № 4. S. 303.
5. Deanhardt M.L., Stern K.H. // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. № 12. P. 2577.
6. Deanhardt M.L., Stern K.H. // Ibid. 1982. V. 129. № 10. P. 2228.
7. Cherginets V.L. // Electrochim. Acta. 1997. V. 42. № 10. P. 1507.
8. Cherginets V.L., Demirskaya O.V., Rebrova, T.P. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 5. P. 1045.
9. Чергуинец В.Л., Реброва Т.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 4. С. 687.
10. Чергуинец В.Л., Реброва Т.П., Демирская О.В. // Там же. 2002. Т. 76. № 7. С. 1331.
11. Cherginets V.L., Demirskaya O.V., Rebrova T.P. // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 512. № 1–2. P. 124.
12. Cherginets V.L., Deineka T.G., Demirskaya O.V., Rebrova T.P. // Ibid. 2002. V. 531. № 2. P. 171.
13. Чергуинец В.Л., Баник В.В. // Расплавы. 1990. № 6. С. 92.
14. Барбин Н.М., Пекарь А.П., Некрасов В.Н., Ивановский Л.Е. // Там же. 1994. № 4. С. 48.
15. Combes R., De Andrade F., De Barros A., Ferreira H. // Electrochim. Acta. 1980. V. 25. № 4. P. 371.
16. De Andrade F., Combes R., Tremillon B. // C.R. Acad. Sci. 1975. V. C280. № 14. P. 945.

УДК 541.14

ОБРАЗОВАНИЕ И АГРЕГАЦИЯ ДЕФЕКТОВ ПРИ ФОТОЛИЗЕ AgHal И AlH₃

© 2004 г. М. А. Горяев, В. С. Герасимов

E-mail: mail@energy-pump.spb.ru

Поступила в редакцию 05.08.2003 г.

Рассмотрены процессы фотолиза неорганических твердых тел с учетом механизма образования собственных дефектов решетки в результате распада электронных фотовозбуждений в твердом теле. В рамках термодинамической модели дефектообразования оценены избыточные концентрации межузельных ионов серебра в галогенидах серебра и вакансий водорода в гидриде алюминия. Получено согласие с экспериментальными данными по наносекундному лазерному фотолизу AgHal и фотохимическому разложению AlH₃.

В большинстве современных теорий фотохимические процессы в неорганических твердых телах рассматриваются как результат совокупности электрон-ионных реакций в решетке кристалла [1–5]. Прежде всего, это касается наиболее известных в ряду фотохимически чувствительных широкозонных полупроводников галогенидов серебра. Модели фотолиза AgHal базируются на принципе Герни–Мотта [1, 6], согласно которому, серебро образуется при последовательно чередующейся миграции возбуждаемых светом свободных носителей и межузельных ионов серебра к так называемым центрам чувствительности кристалла. Эти локальные центры обусловлены дефектами биографического происхождения, и основные пути управления свойствами галогенсеребряных фотоматериалов связываются с регулированием состава и концентрации таких дефектов [1, 2].

Фотохимическое разложение галогенидов серебра происходит и в совершенных кристаллах [1, 7], а в радиационной физике развиты представления о процессах разложения широкощелевых кристаллов за счет предпорогового образования и агрегации собственных дефектов при распаде электронных возбуждений в регулярных областях твердого тела [8–10]. В работах [11, 12] предложен механизм первичных фотопроцессов в галогенидах серебра с участием собственных дефектов, появляющихся в результате диссипации энергии фотовозбуждения в рамках теории статистического взаимодействия электронов и дефектов в полупроводниках [8]. В настоящей работе рассмотрены модель образования собственных дефектов при фотовозбуждении и ее применение к фотохимическим процессам в ставших классическими галогенидах серебра и в относительно новом соединении – гидриде алюминия, который обладает чувствительностью в ближней УФ области спектра [13].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАСПАДЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЙ

Образование дополнительных собственных дефектов решетки в широкозонных твердых телах может происходить в результате распада как электронно-дырочных пар, так и автолокализованных экситонов [8, 9]. Первичной стадией фотохимического процесса в подавляющем большинстве неорганических полупроводников является внутренний фотоэффект [1–6], в связи с чем можно принимать во внимание лишь процессы дефектообразования с участием электронно-дырочных пар. Поскольку в рассматриваемых системах (галогениды серебра [1] и гидрид алюминия [14, 15]) наблюдается фотопроводимость *n*-типа, то вполне можно ограничиться только участием фотоэлектронов в образовании дефектов.

В соответствии с теорией статистического взаимодействия электронов и дефектов в полупроводниках, после появления избыточного электрона в кристалле термодинамически более выгодно образование собственного дефекта решетки, на котором локализуется электрон, а не существование электрона в зоне проводимости или полярона [8]. Условия такого дефектообразования находятся путем минимизации энергии Гельмгольца кристалла.

В рамках теории [8] рассматриваются два состояния: 1) кристалл + электрон в поляронном состоянии, 2) собственный дефект решетки + локализованный на нем электрон. Свободная энергия $F = E - TS$ определяется как внутренней энергией системы E , так и энтропией системы S при температуре T . Изменение энергии Гельмгольца кристалла при появлении неравновесного электрона, образующего полярон (состояние 1), будет [8]:

$$\Delta F_1 = -E_p - kT \ln(N_c V), \quad (1)$$

где E_p – энергия поляронного состояния относительно дна зоны проводимости (рис. 1), определяемая электрон-решеточным взаимодействием; N_c – плотность состояний в зоне проводимости; V – объем кристалла.

Изменение энергии Гельмгольца при образовании собственного дефекта, на котором локализуется неравновесный электрон, можно записать в виде [8]:

$$\Delta F_2 = W - E_d + 2kT \ln[(N_d V + 1)/(N_0 - N_d)V], \quad (2)$$

где W – энергия образования дефекта, E_d – глубина уровня захвата электрона (рис. 1); N_d – равновесная плотность собственных дефектов при температуре T ; N_0 – плотность узлов решетки. Обычно $N_d \ll N_0$, и тогда различие в изменении энергий Гельмгольца в состояниях 1 и 2 будет:

$$\delta F = \Delta F_2 - \Delta F_1 = W + E_p - E_d - kT \ln(N_0^2 V/N_c). \quad (3)$$

Обычно $W > E_d$, поэтому при нулевой температуре реализуется состояние 1. Однако образование собственного дефекта решетки приводит к значительному увеличению энтропии S , и при $T > 0$ энергия Гельмгольца системы в состоянии 2 может быть ниже, чем в состоянии 1. Таким образом, при $\delta F < 0$ термодинамически более выгодна реализация состояния 2, т.е. происходит образование собственного дефекта решетки, на котором локализуется неравновесный электрон. Температурный порог дефектообразования, как это следует из формулы (3), определяется соотношением:

$$T_{\min} > \frac{W + E_p - E_d}{k \ln(N_0^2 V/N_c)}. \quad (4)$$

При температурах выше T_{\min} вследствие повышения вероятности теплового образования дефектов с участием избыточных электронов, возбуждаемых в зону проводимости светом, возможно существенное увеличение концентрации собственных дефектов. Согласно теории [8], может быть оценена концентрация дополнительно образующихся дефектов:

$$N_d = \left(\frac{\lambda_e \phi N_0^2}{\gamma_f N_c} \right)^{1/3} \exp\left(-\frac{W - E_d}{3kT}\right), \quad (5)$$

где $\lambda_e \phi$ – концентрация электронов в зоне при поглощении ϕ квантов света при квантовом выходе фотоэффекта λ_e , γ_f – скорость рекомбинации свободных электронов на дефекте.

Таким образом, возможность и эффективность образования собственных дефектов при фотовозбуждении твердого тела определяется энергией образования собственных точечных дефектов в кристалле и положением акцепторных уровней, соответствующих этим дефектам.

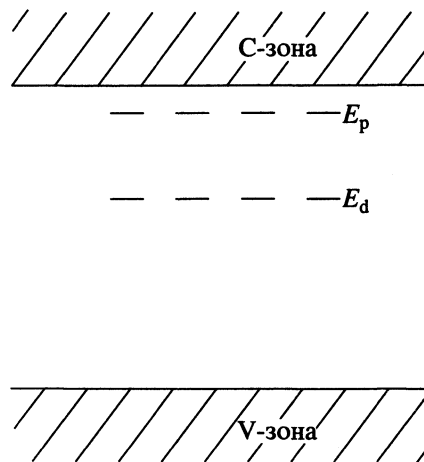


Рис. 1. Энергетическая схема электронных уровней в твердом теле; E_p – уровень поляронного состояния, E_d – уровень собственного дефекта.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА

В работах [7, 16] методом наносекундного лазерного фотолиза обнаружены первичные продукты фотохимических превращений с временем жизни ~ 300 нс в номинально чистых монокристаллах галогенидов серебра. Эти продукты имеют важную особенность: спектры и кинетические кривые затухания наведенного поглощения практически совпадают для AgBr и AgCl как при 77 К, так и при комнатной температуре [16]. Природа таких продуктов по одному из предположений авторов [16] связывается с электронами, захваченными собственными дефектами в галогенидах серебра, в частности, межузельными ионами серебра. Однако равновесные концентрации дефектов Френкеля составляют при комнатной температуре $\sim 10^{14}$ см⁻³ для AgBr и 10^{12} см⁻³ для AgCl [3]. Таких концентраций явно недостаточно для обеспечения наблюдаемого поглощения, поскольку для формирования измеренных плотностей поглощения необходимо участие локальных состояний в решетке твердого тела с концентрациями 10^{17} – 10^{18} см⁻³ [16].

В рамках рассмотренной выше модели дефектообразования при распаде электронного фотовозбуждения можно оценить условия появления межузельных ионов серебра, обладающих акцепторными свойствами. Энергии образования дефектов Френкеля составляют 1.35–1.40 эВ для AgCl и 1.0–1.05 эВ для AgBr [17], а уровень межузельного иона серебра с захваченным электроном лежит на глубине ~ 1 эВ ниже дна зоны проводимости [18]. С учетом того, что использованные в работе [16] монокристаллы имели $V \sim 10^{-3}$ см³, а обычно $E_p = 0.2$ эВ и эффективные значения $N_0 = 3 \times 10^{23}$ см⁻³, $N_c = 10^{18}$ см⁻³ [8], получаем по формуле (4) $T_{\min} = 39$ К для AgBr и $T_{\min} = 105$ К для AgCl.

У поверхности дефектообразование в галогенидах серебра идет существенно эффективнее вследствие уменьшения энергии образования межузельных ионов серебра [1], потому в приповерхностной области кристалла (где поглощается использованное в работе [16] возбуждение светом с $\lambda = 347$ нм) дополнительные дефекты могут образовываться практически при любой температуре [12].

По формуле (5) можно оценить концентрацию образующихся дефектов. Полагая для оценки $\gamma_f = 10^7\text{--}10^{13}$ см³ с⁻¹ [8] и используя уже приведенные параметры для галогенидов серебра, получаем, что для реальных значений $\lambda_e\phi = 10^{18}$ см⁻³ [16] при комнатной температуре концентрации появляющихся межузельных ионов серебра лежат в пределах $10^{18}\text{--}10^{20}$ см⁻³ для AgBr и $10^{16}\text{--}10^{18}$ см⁻³ для AgCl. Таким образом, рассчитанные по предложенной модели значения согласуются с концентрациями дефектов, необходимыми для обеспечения экспериментально наблюдаемых оптических плотностей наведенного поглощения при наносекундном лазерном фотолизе AgHal [16].

Рассмотренный механизм первичных фотохимических процессов является альтернативным известному электрон-ионному процессу в галогенидах серебра. В работе [19] проведена оценка возможности развития процесса фотолиза AgHal по этим путям до образования относительно стабильных серебряных центров скрытого изображения, что особенно важно для реальных фотографических материалов. С учетом процессов агрегации межузельных атомов и мелких кластеров показано, что роль термодинамического образования собственных дефектов возрастает, с одной стороны, при малых концентрациях примесных дефектов в исходных кристаллах, а с другой – при высоких интенсивностях возбуждающего света [19]. Такие процессы необходимо учитывать прежде всего при создании современных фотоматериалов для регистрации быстротекущих процессов, где применяются высокоинтенсивные источники света при малых временах экспонирования.

ФОТОЛИЗ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Основным видом собственных точечных дефектов в гидриде алюминия являются анионные вакансии, образующиеся за счет разупорядочения по Шоттки [20]. Энергия образования вакансий водорода V_H в приповерхностной области $W = 1.34$ эВ [21], а акцепторный уровень вакансии V_H лежит на глубине $E_d = 0.95$ эВ ниже дна зоны проводимости [22]. В кристалле AlH₃ связь Al–H является ионно-ковалентной, но на водороде локализован лишь небольшой отрицательный заряд [23] и энергией поляронного состояния можно пренебречь. Объем микрокристаллов использованного в работах [22, 24] гидрида алюминия

лежит в пределах 10^{-9} см³. Тогда в рамках развиваемых представлений оценка по формуле (4) дает $T_{\min} = 99$ К. Таким образом, в гидриде алюминия при комнатной температуре существуют вполне благоприятные условия для развития фотохимического процесса за счет образования вакансий водорода в результате распада электронного фотозовбуждения.

По теории [8] процесс дефектообразования в анизотропном кристалле развивается по-разному в различных направлениях и вероятность образования новых дефектов пропорциональна кубу параметра решетки. В гексагональном AlH₃ значение $c = 1.18$ нм и $a = 0.45$ нм [25], вследствие чего вероятность образования вакансии вдоль оси c должна быть в ~20 раз выше, чем в других направлениях. Это подтверждается тем, что фотохимическое разложение гидрида алюминия начинается на поверхности, и фронт реакции распространяется в глубь кристалла вдоль оси c [26].

По формуле (5) может быть оценена концентрация образующихся вакансий при распаде электронных возбуждений в гидриде алюминия. При использованных в работе [24] засветках $\lambda_e\phi = 10^{22}$ см⁻³ получаем неравновесную концентрацию вакансий $N_{V_0} = 10^{17}\text{--}10^{19}$ см⁻³. Повышение концентрации собственных дефектов приводит к понижению концентрации фотоэлектронов, т.е. проявляется так называемая самокомпенсация фотопроводимости [8]. Этим, в частности, может быть объяснено отсутствие сенсibilизированного фотоэффекта и фильтровое действие красителя в полосе его поглощения при наличии эффективной сенсibilизации красителями совокупного фотохимического процесса в AlH₃ [27], а также снижение величины внутреннего фотоэффекта по мере облучения гидрида алюминия [14].

Повышенная концентрация собственных дефектов обуславливает их агрегацию [10, 28]. Избыточные вакансии могут ассоциироваться, что приводит к появлению микропустот при разложении AlH₃, которые хорошо идентифицируются по спектрам фотохимически индуцированного поглощения [24, 29].

В работах [28, 30] подробно рассмотрен процесс возникновения вакансионной пористости при избытке вакансий N_{V_0} в приповерхностной области полупроводника толщиной δ . При температурной релаксации происходят диффузия вакансий и распад пересыщенного раствора вакансий с образованием пор. На рис. 2 представлен качественный вид зависимости радиуса пор от расстояния до поверхности кристалла [28, 30]. Параметром, определяющим процесс образования и форму профиля пор, является величина Δ – отношение характерных времен выхода вакансий на поверхность и образования пор. Необходимым условием уста-

новления квазистационарного профиля пор является:

$$\Delta = \delta \left(\frac{128\pi^2 N_{V0} N^2}{9 N_L} \right)^{1/6} \geq 1, \quad (6)$$

где N_L – концентрация вакансий в поре; N – концентрация пор.

По соотношению (6) можно оценить возможность образования пор при фотолизе гидрида алюминия. Полагая $\delta = 10^{-4}$ см (характерная толщина поглощающего свет слоя), $N = 10^{13}$ см⁻³ (соответствует плотности локальных состояний в беспримесном AlH₃ [31], которые могут быть центрами конденсации вакансий), $N_L = 10^{22}$ см⁻³ [30], получаем, что для образования пор необходима избыточная концентрация вакансий $N_{V0} > 10^{18}$ см⁻³. Это соответствует полученным выше значениям концентрации появляющихся при фотолизе гидрида алюминия вакансий водорода.

По результатам работ [28, 30] можно оценить радиус пор:

$$r_{\max} = q_{\max}^{1/2} \left(\frac{3N_{V0}}{4\pi N N_L} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

где безразмерный квадрат радиуса пор q_{\max} определяется уравнениями:

$$(2/5)q_{\max}^{5/2} - q_{\max} + q_{\Delta} = 0, \quad (8)$$

$$\int_{q_{\Delta}}^{q_{\max}} \frac{dq}{[2((2/5)q^{5/2} - q + q_{\Delta})]^{1/2}} = \Delta - \int_0^{q_{\max}} \frac{dq}{[2((2/5)q^{5/2} - q + q_{\Delta})]^{1/2}}. \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) не имеют решения в аналитическом виде. Для важного граничного значения $\Delta = 1$ численное решение уравнений дает величину $q_{\max} = 0.32$. При этом поры максимального радиуса образуются на глубине $x_{\max} = 0.88\delta$ от поверхности кристалла (рис. 2, кривая 2).

По найденной величине q_{\max} получаем для гидрида алюминия радиус образующихся пор $r_{\max} \sim 10^{-5}$ см. Это значение хорошо согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований AlH₃, которые показали в процессе разложения появление под поверхностью кристалла микропустот диаметром от 0.2 мкм [32]. Дальнейшая эволюция систем с вакансионной пористостью заключается в коалесценции пор и их выходе на поверхность кристалла [30]. И в гидриде алюминия наблюдается “рассасывание” продуктов фотолиза, что обуславливает падение при хранении засвеченного образца фотохимически наве-

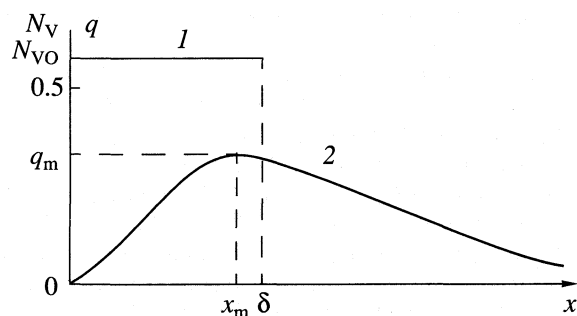


Рис. 2. Профиль начальной концентрации вакансий в образце (1) и зависимость квадрата радиуса пор (в безразмерных единицах) от расстояния до поверхности кристалла при значении параметра $\Delta = 1$ (2).

денной окраски, определяемой рассеянием на микропорах в AlH₃ [24, 29].

При удалении вакансий водорода в итоге образуются избыточные алюминиевые центры в виде квазиметаллических частиц, которые строятся из атомов решеточного алюминия. Рост металлических центров алюминия происходит за счет атомов решетки в пограничной к квазиметаллическому центру области в результате удаления водорода. Причем, если в галогенидах серебра укрупнение металлических центров идет за счет межузельных ионов металла, то в гидриде алюминия такая миграция металла не обязательна, и процесс определяется движением других собственных дефектов – вакансий водорода.

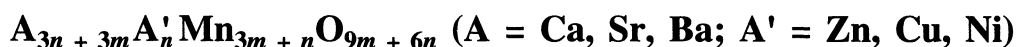
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Т.Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия. 1980. 672 с.
2. Горяев М.А. // Успехи научн.фотографии. 1986. Т. 24. С.109.
3. Hamilton J.F. // Adv. Phys. 1988. V. 37. № 4. P. 359.
4. Горяев М.А. // Журн. научн. и прикл. фотогр. 1994. Т. 39. № 3. С. 55.
5. Hailstone R.K. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 13. P. 4414.
6. Gurney R.W., Mott N.F. // Proc. Roy. Soc. 1938. V. 164. № A917. P. 151.
7. Гренишин С.Г., Тимохин А.А., Тибиллов С.С. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. № 6. С. 1153.
8. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1969. 188 с.
9. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
10. Винецкий В.Л., Калнинь Ю.К. и др. // Успехи физ.наук. 1990. Т. 160. № 10. С.1.
11. Goryaev M.A. // Proc. Intern. Symp. Silver Halide Imaging. Victoria, 1997. P. 148.

12. *Горяев М.А.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. 1998. Т. 43. № 3. С. 9.
13. *Михайлов Ю.И., Галицын Ю.Г. и др.* // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. № 6. С. 1136.
14. *Пименов Ю.Д.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1977. Т. 22. № 2. С. 81.
15. *Михайлов Ю.И., Галицын Ю.Г., Болдырев В.В.* // Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 830.
16. *Горяев М.А., Тибиллов С.С.* Физические процессы в светочувствительных системах на основе солей серебра. Кемерово: КемГУ, 1986. С. 12–22.
17. *Corish J.* // J. Chem. Soc., Farad. Trans. II. 1989. V. 85. № 5. P. 437.
18. *Плаченев Б.Т., Соколов А.Р., Эварестов Р.А.* // Физ. тв. тела. 1986. Т. 28. № 3. С. 867.
19. *Горяев М.А.* // Журн. научн. и прикл. фотогр. 1999. Т. 44. № 6. С. 34.
20. *Михайлов Ю.И., Галицын Ю.Г. и др.* // Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 1. С. 72.
21. *Пошевнев В.И., Булгаков Н.Н., Михайлов Ю.И.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 9.
22. *Горяев М.А.* // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 6. С. 960.
23. *Болотин А.Б., Ляш А.В., Литинский А.О.* // Лит. физ. сб. 1972. Т. 12. № 2. С. 253.
24. *Горяев М.А.* // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 53. № 5. С. 848.
25. *Turley J.W., Rinn H.W.* // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 1. P. 18.
26. *Михайлов Ю.И., Галицын Ю.Г., Болдырев В.В.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 608.
27. *Акимов И.А., Горяев М.А.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 5. С. 1104.
28. *Булярский С.В., Фистуль В.И.* Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1997. 352 с.
29. *Горяев М.А.* // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. № 1. С. 49.
30. *Фистуль В.И., Синдер М.И.* // Физика и техника полупр. 1981. Т. 15. № 6. С. 1182.
31. *Демидов К.Б., Горяев М.А.* // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. № 5. С. 1012.
32. *Herley H.J., Christofferson O., Todd J.A.* // J. Sol. St. Chem. 1980. V. 35. № 3. P. 391.

УДК 546.07

АНТИФЕРРОМАГНИТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОКСИДАХ



© 2004 г. Л. В. Золотухина, Е. В. Заболоцкая, Г. В. Базуев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург
E-mail: lvz@rimet.ru

Поступила в редакцию 14.10.2003 г.

Методом электронного парамагнитного резонанса изучены магнитные взаимодействия в сложных оксидах $A_4A'Mn_2O_9$, где $A = Ca, Sr$, $A' = Zn, Cu, Ni$ и $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Ni, Co$). Показано, что различия в характере и температуре одномерного и трехмерного антиферромагнитного связывания в этих оксидах зависят от соотношения внутри- и междоцепочечных магнитных взаимодействий, а также различия ионных радиусов кальция и стронция.

На основе кристаллической структуры базового оксида $BaMnO_3$ с 2H-гексагональной перовскитовой модификацией путем частичного замещения создано целое семейство тройных оксидов с общей формулой $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ (где $A = Ca, Sr, Ba$; $A' = Zn, Cu, Ni$) [1]. Структура таких оксидов может рассматриваться как наложение вдоль оси c слоев A_3O_9 и $A_3A'O_6$. Последовательное чередование этих слоев приводит к формированию октаэдрических позиций, занятых катионами Mn^{4+} . Октаэдры связаны между собой тригональными призмами, в которых размещаются двухвалентные катионы A' . В зависимости от соотношения величин m и n полученные оксиды различаются последовательностью чередования октаэдров и тригональных призм. Для структуры $A_3A'MnO_6$ ($n = 1, m = 0$) характерны цепочки, в которых половина октаэдров заменена на тригональные призмы. В оксидах $A_4A'Mn_2O_9$ ($n = 3, m = 1$) октаэдры с катионами Mn образуют димеры, разделенные тригональными призмами. В обоих случаях последовательность октаэдров и тригональных призм приводит к образованию вдоль оси c изолированных цепей из атомов A' и Mn . Цепи отделены друг от друга A -катионами, расположенными в искаженных квадратных антипризмах. Цепочечное строение позволяет охарактеризовать структуру оксидов как квазиодномерную, а наличие магнитных катионов в изолированных цепях обуславливает магнитные свойства рассматриваемых соединений характерные для низкоразмерных систем. В [1–11] показано, что для всего вышеприведенного семейства сложных оксидов характерно антиферромагнитное упорядочение, температура которого зависит от соотношения и типа катионов в системе.

Присутствие парамагнитных ионов в оксидах $A_{3n+3m}A'_nMn_{3m+n}O_{9m+6n}$ позволяет использовать

для их изучения метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), чрезвычайно чувствительный к малейшим изменениям характера магнитных взаимодействий в системе. Так, в [12] методом ЭПР показано, что в оксидах $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Zn, Cu$) при замещении немагнитного иона цинка на магнитный ион меди в цепочках марганец – медь – марганец при температуре близкой к комнатной появляется слабое антиферромагнитное упорядочение ионов, не зафиксированное никакими другими методами.

Настоящая работа предпринята с целью обнаружить методом ЭПР аналогичные явления в оксидах $A_4A'Mn_2O_9$, где $A = Ca, Sr$; $A' = Zn, Cu, Ni$ и $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Ni, Co$) и рассмотреть влияние димеров, образованных катионами Mn^{4+} , на магнитные взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений для синтеза $A_4A'Mn_2O_9$, где $A = Ca, Sr$ ($A' = Zn, Cu, Ni$) и $Ca_3A'MnO_6$ ($A' = Cu, Ni, Co$) использовали $CaCO_3$ и $SrCO_3$ (ос.ч) и оксиды MnO_2, ZnO, NiO, CoO и CuO , содержащие не менее 99.9% основного вещества. Синтез индивидуальных соединений осуществляли методом твердофазных реакций на воздухе при $t > 1000^\circ C$. Температуры синтеза зависели от природы d -элементов в A' -позициях [2–11]. Контроль за фазовым составом полученных продуктов осуществляли методом рентгенофазового анализа в CuK_α -излучении. Содержание кислорода в Ca -, Ni - и Co -содержащих оксидах контролировали термогравиметрически при восстановлении в токе водорода при $900^\circ C$; Zn -содержащие образцы на содержание кислорода не анализировали из-за высокой испаряемости Zn в таких условиях. Как показано в [2], полученный образец Ca_3NiMnO_6 содержал, кроме основной фазы, 4% ок-

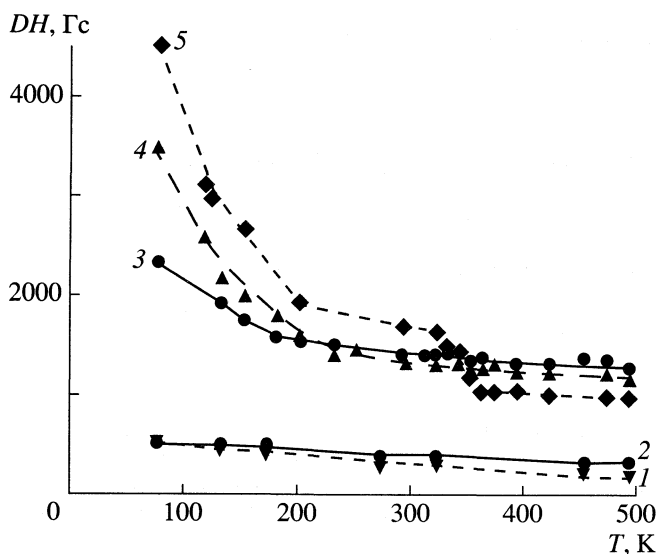


Рис. 1. Температурные зависимости ширины линии ЭПР сложных оксидов $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$ (1), $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ (2), $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ (3), $\text{Ca}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ (4) и $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ (5).

сида никеля NiO, что обусловлено замещением катионов Ni^{2+} в тригонально-призматических позициях марганцем. Остальные соединения, по данным рентгенофазового анализа, были однофазными.

Спектры ЭПР сняты на спектрометре ERS-220 в 3 см диапазоне в интервале температур от 77 до 490 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью оксидов $\text{Ca}_3\text{A}'\text{MnO}_6$ ($\text{A}' = \text{Zn}, \text{Cu}$) является наличие интенсивных сигналов ЭПР, обусловленных ионами Mn^{4+} , зависимость их ширины линии и величины g -фактора от температуры и отсутствие сигналов ЭПР ионов Cu^{2+} [12]. В том случае, если $\text{A}' = \text{Ni}, \text{Co}$, в спектрах соединений не наблюдаются и сигналы, соответствующие по своим параметрам катионам Mn^{4+} . В $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ при низких температурах фиксируется широкий сигнал ($\Delta H > 3000$ Гс).

Для всех оксидов состава $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{A}' = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$, регистрируются сигналы ЭПР ионов Mn^{4+} , но отсутствуют сигналы Cu^{2+} и Ni^{2+} . Таким образом, отсутствие сигналов от двухзарядных парамагнитных ионов A' является общим для обеих групп рассматриваемых соединений ($\text{A}_3\text{A}'\text{MnO}_6$ и $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$), а принципиальное отличие заключается в том, что в $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ и $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ также отсутствуют сигналы ионов Mn^{4+} .

На рис. 1 приведены температурные зависимости ширины линии ЭПР оксидов $\text{A}_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{A}' = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$). Для сравнения здесь же представлены значения $\Delta H(T)$ для $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ [12]. Ход температурных кривых ΔH для $\text{Sr}_4\text{ZnMn}_2\text{O}_9$

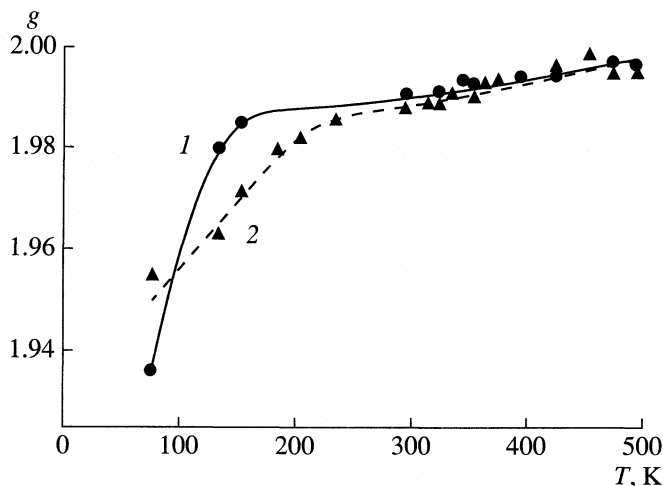


Рис. 2. Температурные зависимости g -фактора линии ЭПР сложных оксидов $\text{Ca}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ (1) и $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ (2).

(содержащего немагнитный ион Zn^{2+}) и $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ (содержащего магнитный ион Ni^{2+}) практически одинаков, не имеет особенностей и не зависит от наличия в составе оксида второго магнитного иона. Величины g -факторов обоих соединений остаются постоянными в рассматриваемом температурном интервале и составляют 1.985, что характерно для ионов Mn^{4+} .

Совершенно другая картина наблюдается в спектрах ЭПР $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ и $\text{Ca}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$. Присутствие ионов меди оказывает влияние на магнитные взаимодействия в системе, что выражается в появлении изломов на зависимостях $\Delta H(T)$ при ~ 230 и ~ 170 К соответственно, аналогичных наблюдаемым для $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$. В этих же температурных областях наблюдаются изломы и на зависимостях $g(T)$ (рис. 2). Изломы свидетельствуют о начале внутрицепочечного антиферромагнитного упорядочения ионов марганца [12], которое, по-видимому, осуществляется с участием d -орбиталей ионов Cu^{2+} .

Внутрицепочечное упорядочение в $\text{Ca}(\text{Sr})\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$ ($\text{A}' = \text{Cu}, \text{Ni}$) зависит и от размера катиона. Чем более удалены друг от друга цепочки, то есть, чем меньше влияние межцепочечных взаимодействий, тем при более высокой температуре начинается внутрицепочечное упорядочение ионов Mn. Ионный радиус Sr^{2+} равен 1.12 Å, а Ca^{2+} – 0.99 Å. Разница в 0.13 Å приводит к тому, что температура начала одномерного упорядочения в $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$, по данным ЭПР, превышает таковую в $\text{Ca}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$. Полученные данные коррелируют с результатами измерения магнитной восприимчивости [10], согласно которым константа Вейсса в Sr-содержащем оксиде имеет более отрицательное значение, а температура Нееля выше чем в Ca-содержащем (таблица), т.е. антиферромагнит-

ное взаимодействие в $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ сильнее, и трехмерное упорядочение происходит при более высокой температуре.

Определить температуру начала внутрицепочечного упорядочения для оксидов CaNiMnO_6 и CaCoMnO_6 по данным ЭПР не представляется возможным, из-за того, что сигналы как никеля и кобальта, так и марганца, расположенных в регулярных позициях кристаллической решетки, не регистрируются. Зафиксированный для $\text{Ca}_3\text{NiMnO}_6$ при низких температурах широкий сигнал, обусловлен примесью фазы NiO .

Различия в ходе температурных зависимостей спектров ЭПР изучаемых оксидов естественно связать с их структурными особенностями. В обеих системах октаэдрические позиции преимущественно заняты катионами Mn^{4+} , которые находятся в состоянии со спином $S = 3/2$. Каждый ион марганца может быть обменно связан с другими ионами марганца и с парамагнитными ионами, расположенными либо в центре тригональной призмы (ТП) с координационным числом 6, либо в квадратно-плоскостном (КП) положении [6, 7]. Последнее возникает в результате частичного или полного смещения двухвалентных катионов из центра ТП на грани.

В оксидах $\text{Ca}_3\text{A}'\text{MnO}_6$ ($\text{A}' = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$) октаэдры представляют собой мономеры $(\text{MnO}_6)^{8-}$, три несвязанных спина каждого из которых находятся на t_{2g} -уровнях. Обменные взаимодействия между ионами марганца осуществляются по цепочкам $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{A}'^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. В оксидах $\text{Ca}(\text{Sr})_4\text{A}'\text{Mn}_2\text{O}_9$, ($\text{A}' = \text{Cu}, \text{Ni}$) существует несколько путей для спиновых обменных взаимодействий между ионами Mn^{4+} , а именно, внутримерное взаимодействие в пределах каждой цепочки $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, внутрицепочечное межмерное взаимодействие, а также межцепочечное межмерное взаимодействие. Большое количество локальных окружений спинов должно приводить к значительному усложнению их магнитных свойств.

Однако, температурные зависимости параметров спектров ЭПР $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ указывают на то, что спиновые обменные взаимодействия между ионами Mn^{4+} и Ni^{2+} в этом оксиде пренебрежимо малы. Это заключение подтверждают оценки, сделанные в [7, 8], где показано, что в марганцевой подрешетке $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ наиболее сильными являются спиновые обменные взаимодействия внутри каждого димера $(\text{Mn}^{4+})_2$, внутрицепочечное межмерное взаимодействие намного слабее, а межмерное межцепочечное взаимодействие пренебрежимо мало по сравнению с внутрицепочечным. Таким образом, в $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ спиновая подрешетка ионов марганца, состоящая из слабо взаимодействующих антиферромагнитно связанных $(\text{Mn}^{4+})_2$ димеров, не взаимодействует с подрешеткой ионов никеля.

Результаты измерения магнитной восприимчивости

| Соединение | θ | $\mu_{\text{эфф}}$ | T_N, K | T, K |
|--------------------------------------|----------|--------------------|-----------------|---------------|
| $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ | -85 | 4.27 | 6 | ~350 |
| $\text{Ca}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ | -170 | 5.87 | 4 | ~170 |
| $\text{Sr}_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$ | -210 | 5.93 | 7.5 | ~230 |

Обозначения: θ – константа Вейса, T_N – температура Нееля, T – температура внутрицепочечного упорядочения (по данным ЭПР).

Отсутствие сигналов ЭПР ионов Ni^{2+} связано, по-видимому, с тем, что большая их часть находится в состоянии с $S = 0$. По данным измерений магнитной восприимчивости [6, 7], эффективный магнитный момент в $\text{Sr}_4\text{NiMn}_2\text{O}_9$ ниже теоретического, рассчитанного в предположении, что катионы Ni^{2+} и Mn^{4+} характеризуются спинами $S = 1$ и $3/2$ соответственно. Это является следствием разупорядочения никеля по призматическим позициям: по данным [6] большая часть катионов Ni^{2+} (80%) сдвинута из центра призм на грани, имеет фактически плоско-квадратную координацию со спином $S = 0$ и не дает сигнала ЭПР. Лишь 20% никеля остается в центре призм со спином $S = 1$. Сильное диполь-дипольное взаимодействие в системе при отсутствии обмена между катионами Ni^{2+} приводит к настолько большому уширению линии ЭПР, что сигнал в исследуемом температурном диапазоне не регистрируется.

При наличии в составе изучаемых оксидов ионов меди магнитные подрешетки Mn и Cu нельзя рассматривать как невзаимодействующие. Наблюдаемые в этом случае изломы на зависимостях $\Delta H(T)$ и $g(T)$ сильнее выражены для $\text{Ca}_3\text{CuMnO}_6$ и наблюдаются при более высокой температуре. Можно заключить, что сильное внутримерное обменное взаимодействие ионов марганца в оксидах $\text{Ca}(\text{Sr})_4\text{CuMn}_2\text{O}_9$, затрудняет антиферромагнитное внутрицепочечное связывание. В результате начало одномерного упорядочения сдвигается в область более низких температур.

Сохранение ближнего антиферромагнитного внутрицепочечного порядка вплоть до высоких температур (по крайней мере, до 300 К) обнаружено для CaNiMnO_6 при анализе результатов измерения магнитной восприимчивости, выполненном в [2]. Отсутствие сигналов ЭПР от катиона Mn в Ca_3AMnO_6 ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Co}$) и наличие ближнего магнитного порядка позволяют предполагать, что, несмотря на то, что структурные исследования [2, 5] показали наличие катионных комбинаций $\text{A}^{2+}-\text{Mn}^{4+}$ в том и другом оксиде, обменное взаимодействие ионов Ni (Co) и Mn настолько сильное, что приводит к перераспределению электронной плотности и изменению зарядового состояния ионов от

A^{2+} – Mn^{4+} к A^{3+} – Mn^{3+} . Спектры ЭПР таких комбинаций магнитных ионов не регистрируются при температурах значительно превышающих температуру жидкого гелия из-за сильного уширения, связанного с быстрой релаксацией [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bazuev G.V., Zubkov V.G., Berger I.F.* // Book of Abstracts. Solid State Chemistry 2000. September 3–8. 2000. Prague. P. 22.
2. *Bazuev G.V., Zubkov V.G., Berger I.F., Arbusova T.I.* // Solid State Sciences. 1999. V. 365. P. 1.
3. *Cussen E.J., Vente J.F., Battle P.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121 P. 3958.
4. *Kawasaki S., Takano M., Inami T.* // J. Solid State Chem. 1999. V. 145. P. 303.
5. *Zubkov V.G., Bazuev G.V., Tyutyunnik A.P., Berger I.F.* // Ibid. 2001. V. 160. P. 293.
6. *Abed A.El., Gaudin E., Lemaux S., Darriet J.* // Solid State Science. 2001. V. 3. P. 887.
7. *Базуев Г.В., Келлерман Д.Г.* // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. С. 1772.
8. *Abed A.E., Gaudin E., Darriet J., Whangbo M.-H.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 163. P. 513.
9. *Базуев Г.В., Зайцева Н.А., Красильников В.Н., Келлерман Д.Г.* // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. С. 217.
10. *Bazuev G.V., Krasilnikov V.N., Kellerman D.G.* // J. Alloys and Compounds. 2003. V. 352. С. 190.
11. *Abed A.El., Gaudin E., Darriet J.* // Acta Crystallographica. Sec.C-Crystal Structure Communications. 2002. V. 58. part. 10. P. 1138.
12. *Заболоцкая Е.В., Золотухина Л.В., Зайцева Н.А., Базуев Г.В.* // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. С. 105.
13. *Альтшуллер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. 1972. М.: Наука, 672 с.

УДК 536.66:678.746.84

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Ивановская государственная архитектурно-строительная академия

E-mail: zelenin212@hotmail.ru

Поступила в редакцию 02.10.2003 г.

Предложена схема прямого расчета энергетических вкладов атомных групп в стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации аминокислот и дипептидов в водных растворах с учетом первичного атомного окружения. По экспериментальным значениям стандартных энтальпий образования катион-кислоты и цвиттер-иона в стандартном гипотетически недиссоциированном состоянии и депротонированного аниона в стандартном состоянии для пяти аминокислот и двух дипептидов рассчитаны численные значения энергетических вкладов 12 фрагментов, входящих в состав этих соединений. Найдены стандартные энтальпии образования водных растворов 15 дипептидов, ранее экспериментально не исследованных.

В настоящее время происходит интенсивное накопление экспериментальных данных по термодинамическим свойствам различных веществ. Это приводит к качественно новым возможностям – на основе справочных данных расчетным путем определить термодинамические параметры реакций, не прибегая к непосредственному экспериментальному определению этих величин. Особенно важно то, что такие расчеты позволяют провести сравнительную оценку термодинамических параметров и выбрать оптимальные условия проведения реакций. В связи с этим все более широкое применение получают различные методы сравнительного расчета термодинамических параметров одних веществ и реакций, по тем же характеристикам, относящимся к родственным веществам реакциям и полученным экспериментально, то есть методы расчета, основанные на закономерной аналогии термодинамических свойств химических соединений, близких по химическому составу и строению [1].

Определению стандартных энтальпий сгорания и образования веществ в кристаллическом состоянии посвящено достаточно большое число как экспериментальных [2, 3], так и расчетных [4, 5] работ. Вопрос о получении энергетических характеристик вкладов фрагментов органических лигандов в водном растворе остается открытым. В данной работе предлагается схема прямого расчета энтальпий образования продуктов диссоциации аминокислот и дипептидов в водных растворах. Расчет по простым аддитивным схемам с использованием энергетических вкладов атомов или связей для полифункциональных соединений не

всегда дает вполне удовлетворительные результаты. Повышение точности таких методов за счет учета ближайшего окружения атома встречает серьезные затруднения, связанные с увеличением числа атомов и типов связей [6]. Применительно к кислород- и азотсодержащим соединениям более перспективными являются методы, основанные на введении инкрементов, относящихся к определенным группам атомов или связей ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ и др.).

Нами использована классификация фрагментов молекул с учетом первичного окружения, аналогичная предложенной в [6] (табл. 1). Расчет энергетических вкладов фрагментов проводили по методу наименьших квадратов с учетом неравноточности измерений путем решения системы линейных уравнений

$$\Delta_f H^\circ(Y)_i \omega_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{i,j} H(R)_j \omega_j \quad (i = 1, \dots, m), \quad (1)$$

где $\Delta_f H^\circ(Y)_i$ – экспериментальные значения энтальпий образования i -го биологанда и продуктов его диссоциации, $H(R)_j$ – энергетический вклад j -того фрагмента в $\Delta_f H^\circ(Y)_i$, $\alpha_{i,j}$ – число фрагментов j -того типа в молекуле i -го вещества, Y – биологанд в состоянии (р-р, H_2O , ст. с., гип. недис., 298.15 К) для катион-кислоты и цвиттер-иона и (р-р, H_2O , ст. с., 298.15 К) для анионной частицы.

Решение системы уравнений (1) находили как

$$\mathbf{H} = (\tilde{A}WA)^{-1}AW\Delta\mathbf{H},$$

Таблица 1. Значения энергетических вкладов (ΔH , кДж/моль) в величины $\Delta_f H^\circ(Y)$ с учетом первичного атомного окружения

| Фрагмент | $-\Delta H$ |
|--|--------------|
| (C)-CH-COOH NH ₃ ⁺ | 526.4 ± 22.5 |
| (C)-CH-COO ⁻ NH ₃ ⁺ | 523.1 ± 22.5 |
| (C)-CH-COO ⁻ NH ₂ | 477.8 ± 22.5 |
| (C)-COOH | 415.0 ± 21.3 |
| (C)-COO ⁻ | 412.3 ± 19.8 |
| (C)-NH ₃ ⁺ | 105.1 ± 20.3 |
| (C)-NH ₂ | 59.2 ± 16.1 |
| (C)-CH ₃ | 46.7 ± 15.8 |
| (C) ₂ -CH ₂ | 10.3 ± 5.9 |
| (C) ₃ -CH | 6.3 ± 2.5 |
| (C)(N)-CH ₂ | 9.8 ± 2.5 |
| (C) ₂ (N)-CH | 6.1 ± 2.5 |
| (C)-C-N-(C) O H | 178.6 ± 18.5 |

где \mathbf{H} – вектор решения, содержащий H_j ; $\Delta \mathbf{H}$ – вектор экспериментальных значений $\Delta_f H^\circ(Y)$; A – матрица коэффициентов условных уравнений (1); W – весовая диагональная матрица, элементы которой $\omega_i^2 = 1/\Delta^2(\Delta_f H^\circ(Y)_i)$ учитывают неравноточность измерений $\Delta_f H^\circ(Y)_i$; $\Delta(\Delta_f H^\circ(Y)_i)$ – абсолютная погрешность величин $\Delta_f H^\circ(Y)_i$.

Для оценки погрешностей энергетических вкладов рассчитывали ковариационную матрицу

$$D = \frac{\tilde{V}WV}{m-n} (\tilde{A}WA)^{-1},$$

где V – вектор невязок уравнений (1). Диагональные элементы матрицы D характеризуют погрешности в $H(R)_j$, возникающие за счет погрешностей экспериментальных величин $\Delta_f H^\circ(Y)_i$. Недиагональные элементы $\cos(H(R)_i, H(R)_j)$ отражают корреляцию элементов \mathbf{H} и позволяют рассчитать коэффициенты корреляции

$$\rho_{ij} = \frac{\cos(H(R)_i, H(R)_j)}{(\Delta^2 H(R)_i \Delta^2 H(R)_j)^{1/2}}$$

$$i = 1, \dots, (n-1) \quad j = (i+1), \dots, n.$$

Расчет энергетических вкладов выполняли на основании экспериментальных значений $\Delta_f H^\circ(Y)_i$ для семи соединений (пять алифатических аминокислот и два дипептида, табл. 2), найденных нами

[7–10] и взятых из литературы [11, 12]. Численные значения энергетических вкладов (табл. 1) часто имеют высокую относительную погрешность. Причиной является плохая обусловленность системы уравнений (1), из которых рассчитаны величины $H(R)_j$. Это подтверждается и значениями коэффициентов корреляции (ρ_{ij} , табл. 3), которые в ряде случаев близки к единице. Однако высокие погрешности энергетических вкладов атомных групп не являются препятствием для расчета энтальпий образования продуктов диссоциации соединений, состоящих из этих групп, с достаточно высокой точностью. Уравнение для расчета погрешностей энтальпий образования с учетом корреляции H_j имеет вид

$$\Delta(\Delta_f H^\circ(Y)) = \left(\sum_{j=1}^n \alpha_j^2 \Delta^2 H(R)_j + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=j+1}^n 2\rho_{ij} \alpha_i \alpha_j \Delta H(R)_i \Delta H(R)_j \right)^{1/2} \quad (2)$$

В силу того, что многие коэффициенты корреляции отрицательны, второе слагаемое в (2) значительно снижает погрешность $\Delta_f H^\circ(Y)_i$. Например, для цвиттер-иона глицина величины энергетических вкладов атомных групп в энтальпийно образовании и их погрешности составляют (кДж/моль):

$$(C)-COO^-, \quad H_5 = -412.3 \pm 19.8$$

$$(C)(N)-CH_2, \quad H_{11} = -9.8 \pm 2.5$$

$$(C)-NH_3^+, \quad H_6 = -105.1 \pm 20.3.$$

В этом случае коэффициенты корреляции соответственно равны:

$$\rho_{6,3} = -0.988, \quad \rho_{1,3} = -0.133, \quad \rho_{1,5} = 0.077.$$

Стандартная энтальпия образования частицы HG^\pm , рассчитанная по энергетическим вкладам, равна

$$\Delta_f H^\circ(HG^\pm, \text{p-p}, H_2O, \text{ст. с., гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -527.2 \text{ кДж/моль.}$$

Погрешность этой величины составляет $\Delta = 3.2$ кДж/моль.

Сопоставление с экспериментальным значением $\Delta_f H^\circ(HG^\pm, \text{p-p}, H_2O, \text{ст. с., гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -523.1 \pm 1.6$ кДж/моль показывает, что расхождение $|\Delta_f H^\circ(HG^\pm, \text{p-p}, H_2O, \text{ст. с., гип. недис.}, 298.15 \text{ K})_{\text{расч}} - \Delta_f H^\circ(HG^\pm, \text{p-p}, H_2O, \text{ст. с., гип. недис.}, 298.15 \text{ K})_{\text{эксп}}| = 4.1$ кДж/моль лежит в пределах найденной оценки погрешности. Аналогичные результаты получены и для других соединений, включенных в расчетную схему (табл. 2). Это открывает возможность не только рассчитывать энтальпии образования продуктов диссоциации биолгандов в водных растворах, экспериментально не изучавшихся, но и оценивать погреш-

Таблица 2. Экспериментальные значения (*A*) и расчетные (*B*) $\Delta_f H^\circ(Y)$ аминокислот и дипептидов, использованных для расчета энергетических вкладов (кДж/моль)

| Структура | Частица | Состояние | <i>A</i> | <i>B</i> | σ , % | Литература |
|--|------------|-----------|-----------------|-----------------|--------------|------------|
| Глицин H_2N-CH_2-COOH | H_2G^+ | I | 526.4 ± 1.6 | 529.9 ± 3.2 | +0.66 | [7] |
| | HG^\pm | I | 523.1 ± 1.6 | 527.2 ± 3.2 | +0.78 | |
| | G^- | II | 477.8 ± 1.6 | 484.0 ± 3.2 | +1.30 | |
| Аланин $H_2N-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-COOH$ | H_2A^+ | I | 573.2 ± 1.5 | 573.1 ± 2.7 | -0.02 | [8] |
| | HA^\pm | I | 569.8 ± 1.5 | 570.4 ± 2.7 | +0.11 | |
| | A^- | II | 524.3 ± 1.5 | 524.5 ± 2.7 | +0.04 | |
| Валин $CH_3-\underset{\text{CH}_3NH_2}{\text{CH}}-CH-COOH$ | H_2V^+ | I | 625.2 ± 1.9 | 626.1 ± 4.1 | +0.14 | [9] |
| | HV^\pm | I | 624.1 ± 1.9 | 623.4 ± 4.1 | -0.11 | |
| | V^- | II | 575.8 ± 1.9 | 577.5 ± 4.1 | +0.29 | |
| Лейцин $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-COOH$ | H_2L^+ | I | 635.4 ± 2.2 | 636.4 ± 4.3 | +0.16 | [10] |
| | HL^\pm | I | 633.8 ± 2.2 | 633.7 ± 4.3 | -0.02 | |
| | L^- | II | 587.0 ± 2.2 | 587.9 ± 4.3 | +0.15 | |
| Аспарагиновая кислота $HOOC-CH_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-COOH$ | H_3P^+ | I | 953.7 ± 1.3 | 951.7 ± 2.6 | -0.21 | [11] |
| | H_2P^\pm | I | 946.3 ± 1.3 | 949.0 ± 2.6 | +0.29 | |
| | HP^- | I | 942.5 ± 1.3 | 946.3 ± 2.6 | +0.40 | |
| | P^{2-} | II | 903.5 ± 1.3 | 900.4 ± 2.6 | -0.34 | |
| Аланил-аланин $H_2N-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-COOH$ | H_2X^+ | I | 810.9 ± 1.9 | 804.7 ± 5.9 | -0.76 | [12] |
| | HX^\pm | I | 812.6 ± 1.9 | 802.0 ± 5.9 | -1.35 | |
| | X^- | II | 766.9 ± 1.9 | 756.1 ± 5.9 | -1.41 | |
| Глицил- γ -аминомасляная кислота $H_2N-CH_2-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(CH_2)_4-COOH$ | H_2Q^+ | I | 749.3 ± 2.2 | 750.2 ± 6.4 | +0.12 | [13] |
| | HQ^\pm | I | 747.6 ± 2.2 | 747.5 ± 6.4 | +0.01 | |
| | Q^- | II | 705.0 ± 2.2 | 701.6 ± 6.4 | -0.48 | |

Обозначения: * I – p-p, H₂O, ст. с., гип. недис., 298.15 К; II – p-p, H₂O, ст. с., 298.15 К; σ – отклонение.

Таблица 3. Коэффициенты корреляции энергетических вкладов

| Фрагмент | (C)-CH ₃ | (C) ₂ -CH ₂ | (C) ₃ -CH | (C)(N)-CH ₂ | (C) ₂ (N)-CH | (N)-NH ₃ ⁺ | (N)-NH ₂ |
|--|---------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------|
| (C)-CH ₃ | | -0.123 | -0.935 | -0.880 | -0.812 | -0.894 | -0.871 |
| (C) ₂ -CH ₂ | | | 0.158 | -0.089 | -0.077 | | |
| (C) ₃ -CH | | | | | -0.875 | | |
| (C) ₂ (N)-CH | | | | | | -0.717 | -0.754 |
| (C)-COOH | | -0.685 | -0.132 | | 0.054 | -0.133 | -0.133 |
| (C)-COO ⁻ | | -0.687 | -0.138 | | 0.052 | -0.134 | -0.134 |
| (C)- $\underset{\text{O}}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-(C)$ | 0.998 | 0.946 | 0.958 | -0.866 | -0.983 | 0.963 | 0.830 |

ность полученных величин. Как видно из табл. 2, погрешности величин, рассчитанные с использованием полученных инкрементов, и экспериментально измеренные удовлетворительно согласуются друг с другом в пределах $\pm 1.5\%$, что вполне

достаточно для решения многих практических задач. В табл. 4 приведены стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации дипептидов в водном растворе не исследованных до настоящего времени. Кроме того, накопление надежных тер-

Таблица 4. Рассчитанные значения $\Delta_f H^\circ(Y)$ некоторых алифатических дипептидов при 298.15 К (кДж/моль)

| Название, структура | Частица | Состояние | $-\Delta_f H^\circ(Y)^*$ | |
|---|--|------------------------|--------------------------|-------|
| Глицил-глицин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ | H_2L^+ | I | 719.3 | |
| | HL^\pm | I | 716.6 | |
| | L^- | II | 670.7 | |
| Валил-валин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | H_2L^+ | I | 864.0 | |
| | HL^\pm | I | 861.3 | |
| | L^- | II | 815.4 | |
| Лейцил-лейцин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | H_2L^+ | I | 931.3 | |
| | HL^\pm | I | 928.6 | |
| | L^- | II | 882.7 | |
| Глицил-аланин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Аланил-глицин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ | H_2L^+ | I | 762.0 |
| | | HL^\pm | I | 759.3 |
| | | L^- | II | 713.4 |
| Глицил-валин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Валил-глицин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \\ \text{CH} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | H_2L^+ | I | 808.7 |
| | | HL^\pm | I | 806.0 |
| | | L^- | II | 760.1 |
| Глицил-лейцин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Лейцил-глицин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | H_2L^+ | I | 825.3 |
| | | HL^\pm | I | 822.6 |
| | | L^- | II | 776.7 |
| Аланил-валин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Валил-аланин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | H_2L^+ | I | 857.7 |
| | | HL^\pm | I | 855.0 |
| | | L^- | II | 809.1 |
| Аланил-лейцин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Лейцил-аланин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | H_2L^+ | I | 868.0 |
| | | HL^\pm | I | 865.3 |
| | | L^- | II | 819.4 |
| Валил-лейцин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | Лейцил-валин $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \parallel \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ | H_2L^+ | I | 921.0 |
| | | HL^\pm | I | 918.3 |
| | | L^- | II | 872.4 |

* Погрешность в величинах $\Delta_f H^\circ(Y)$ находится в пределах $\pm(12-17)$ кДж/моль.

мохимических данных приводит к увеличению числа фрагментов, вводимых в расчетную схему, увеличивая тем самым точность оценки энергетических вкладов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975. 535 с.
2. *Копнышев С.Б.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1989. 127 с.
3. *Волков А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1996. 104 с.
4. *Кизин А.Н., Лебедев Ю.А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 4. С. 914.
5. *Васильев В.П., Бородин В.А., Копнышев С.Б.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 55.
6. *Benson S.W., Gricksnank F.D., Golden D.M.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
7. *Кочергина Л.А., Зенинин О.Ю., Соловьева И.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 78.
8. *Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Платоньчева О.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
9. *Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А.* // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 798.
10. *Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Черников В.А.* // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 583.
11. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Ивенькова С.Г., Кутуров М.В.* // Журн. общ. химии. 1982. Т. 27. Вып. 7. С. 1657.
12. *Васильев В.П., Горболетова Г.Г., Кочергина Л.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2068.
13. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Горболетова Г.Г., Попова О.Н.* // Там же. 1999. Т. 73. № 1. С. 47.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.128.3

ОСОБЕННОСТИ ОТКЛИКА ТОНКИХ ПЛЕНОК
Pt/SnO₂ : Sb НА ВОЗДЕЙСТВИЕ СО

© 2004 г. О. В. Анисимов, Н. К. Максимова, Н. Г. Филонов,
Л. С. Хлудкова, Е. В. Черников, Р. В. Черных

Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова, Томск

E-mail: Oleg73@mail2000.ru;

Поступила в редакцию 09.07.2003 г.

Показано, что величина и время отклика сенсоров СО на основе тонких (50, 100 нм) пленок Pt/SnO₂ : Sb отличаются сложной зависимостью от температуры и концентрации газа в воздухе. На основании установленных закономерностей разделены вклады в сигнал сенсора реакций монооксида углерода с атомарной и молекулярной формой хемосорбированного кислорода. Сделан вывод, что особенности кинетики отклика, возможно, свидетельствуют о проявлении эффекта нагрева тонких пленок за счет экзотермического характера реакций окисления и резкого роста тока через образец. Установлено, что оптимальные рабочие температуры (230–250°С) обеспечивают высокие быстродействие и отклик и позволяют использовать изученные пленки для детектирования СО в широком диапазоне концентраций (10–1000 ppm).

В последние годы для создания портативных газоанализаторов широко используются полупроводниковые резистивные элементы на основе оксидов металлов SnO₂, ZnO, TiO₂ и др. [1, 2]. Однако механизмы взаимодействия активных восстановительных и окислительных газов с поверхностью полупроводников до конца не изучены. Известно, что детектирование монооксида углерода успешно осуществляется с помощью диоксида олова с добавлением примесей сурьмы и платины. Элементы получают методами керамической, толсто пленочной, а также микроэлектронной тонкопленочной технологии. Большинство авторов считает, что при воздействии СО основной является реакция доокисления молекулы СО до СО₂ с участием хемосорбированного на поверхности SnO₂ кислорода в форме О⁻ [1, 3].

Вместе с тем в некоторых моделях рассматривается реакция с кислородом в форме О₂⁻, причем показано, что на чистой поверхности полупроводника (в отсутствие нанесенного катализатора) эта форма О₂⁻ остается преобладающей вплоть до 400°С [4]. Обнаруживаемая многими исследователями низкотемпературная (20–100°С) чувствительность к СО авторами [5] приписывается реакции с ионами ОН⁻, которые образуются в результате хемосорбции воды. Мелкодисперсные слои каталитических металлов платиновой группы, которые различными способами наносят на поверхность микрокристаллитов диоксида олова, способствуют повышению чувствительности и снижению рабочей температуры сенсоров главным

образом благодаря спилловер-эффекту. Единой точки зрения по поводу типа реакций, лежащих в основе детектирования монооксида углерода, не существует.

В течение ряда лет нами ведутся исследования структуры, состава, электрических и газочувствительных свойств полученных катодным напылением тонких пленок диоксида олова с целью создания сенсоров ряда восстановительных газов [6–8]. Показано, что существует тесная взаимосвязь между условиями катодного напыления, размером микрокристаллитов в пленке диоксида олова, микроморфологией слоев каталитической платины, типом и содержанием примесей и характеристиками сенсоров. Определены основные требования к микроструктуре и составу пленок SnO₂, предназначенных для сенсоров монооксида углерода, селективных по отношению к метану, а также для сенсоров метана и водорода.

В настоящей работе представлены результаты исследования временных зависимостей формирования отклика тонких пленок Pt/SnO₂ : Sb при воздействии СО с целью уточнения механизмов реакции и оптимизации рабочих температур сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки диоксида олова толщиной 50 и 100 нм с содержанием примеси сурьмы 1.5 ат. % получали катодным напылением в кислородно-аргонной плазме из мишени, представляющей собой сплав олова с сурьмой. В качестве подложки использовали пластины поликора толщиной ~150 мкм. Контакты к слоям диоксида олова и нагреватель

на обратной стороне подложки формировали напылением платины с последующей фотолитографической гравировкой до нанесения пленок SnO₂. Площадь чувствительного элемента составляет 1 мм², площадь всего образца 1.5 мм². Сверхтонкие слои каталитической платины получали катодным напылением. Готовые образцы подвергали стабилизирующему отжигу на воздухе при 400°C в течение 24 час.

Измерения осуществляли следующим образом. В измерительную камеру объемом 5 мл помещали один образец. Смесь воздуха с заданной концентрацией монооксида углерода готовили в шприце объемом 150 мл и прокачивали через камеру, после чего камеру герметизировали. Фиксировали зависимость сопротивления образца от времени. Для оценки адсорбционного отклика использовали относительное изменение проводимости, которое соответствует $(R_0/R_1 - 1)$, где R_0 – сопротивление образца в чистом воздухе, R_1 – сопротивление в газовой смеси. За время отклика t_r принимали время от начала подачи пробы газа до установления минимального значения сопротивления образца. Затем с помощью того же шприца через камеру с образцом прокачивали лабораторный воздух, фильтрованный поглотителем ФГП–130 БКФ. Значение температуры оценивали с использованием температурного коэффициента сопротивления нагревательного элемента, который определяли на основе температурной зависимости сопротивления ряда нагревателей из партии исследуемых образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены типичные зависимости изменения сопротивления пленки при подаче 160 ppm СО и последующей прокачке чистым воздухом для различных температур. Видно, что при температурах 120–140°C сопротивление падает до минимального значения в течение 100–150 с и только после прокачки чистым воздухом начинается восстановление (кривые 1, 2). При 160°C и при дальнейшем повышении температуры после подачи в камеру газовой смеси сопротивление пленки резко падает, достигает своего минимального значения в течение 10–40 с, а затем начинается рост сопротивления, причем раньше, чем осуществляется прокачка камеры чистым воздухом. Чем выше температура измерения, тем быстрее растет сопротивление (кривые 3–6). Быстрое восстановление к исходному значению R_0 происходит при прокачке чистым воздухом. Скорость восстановления растет по мере повышения температуры.

На рис. 2 показаны типичные температурные зависимости сопротивления образцов в чистом воздухе (кривые 1) и адсорбционного отклика на воздействие 160 ppm СО (кривые 2). Можно ви-

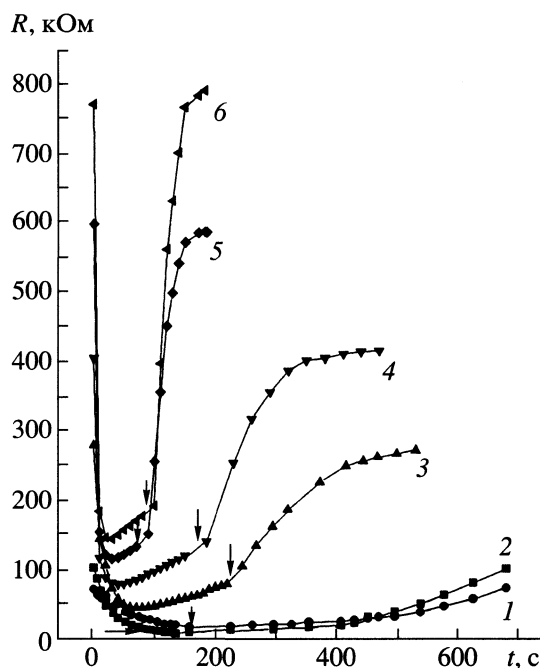


Рис. 1. Зависимости сопротивления тонкой (100 нм) пленки Pt/SnO₂ : Sb от времени при подаче в момент $t = 0$ смеси 160 ppm СО с воздухом и при последующей прокачке через камеру чистого воздуха. Начало прокачки воздуха указано стрелкой. Температура измерения: 1 – 120, 2 – 140, 3 – 160, 4 – 180, 5 – 200, 6 – 220°C.

деть, что при нагреве образцов от 150–180°C и выше происходит рост сопротивления пленок, обусловленный превращениями на поверхности, способствующими увеличению отрицательного заряда (ОПЗ) [6, 7]. Указанные эффекты имеют место вплоть до 320–350°C (до этих температур велись измерения). Уже при комнатной температуре наблюдается высокий отклик на воздействие СО, который незначительно снижается при нагреве до 100–120°C. Дальнейший рост температуры сопровождается резким увеличением отклика, достигающего максимального значения при 160–230°C. Затем отклик вновь снижается, и еще один максимум имеет место при 300–350°C.

Наблюдаются сложные концентрационные зависимости величины и времени отклика (рис. 3, 4). На рис. 3 представлены концентрационные зависимости отклика, измеренные при различных температурах. Кривые построены в двойном логарифмическом масштабе, поскольку известно [1], что зависимости имеют степенной характер и соответствуют эмпирическому выражению:

$$(R_0/R_1 - 1) = \alpha c_{\text{CO}}^m,$$

где c_{CO} – концентрация СО (в единицах ppm) в воздухе, $\alpha = \text{const}$, не зависящая от c_{CO} . Показатель

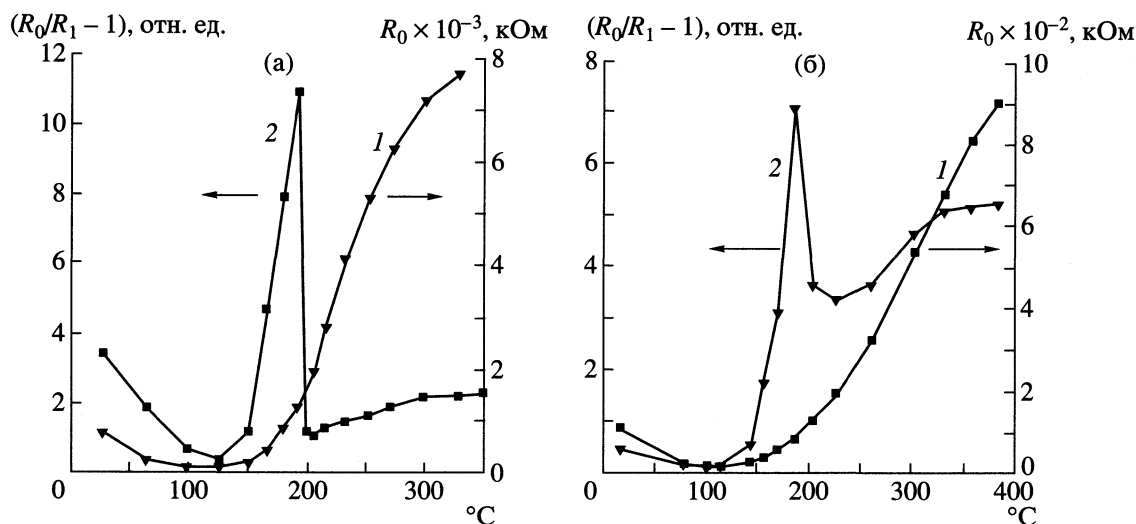


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления в чистом воздухе (1) и отклика на воздействие 160 ppm CO (2) пленок с различной толщиной: а – 50, б – 100 нм.

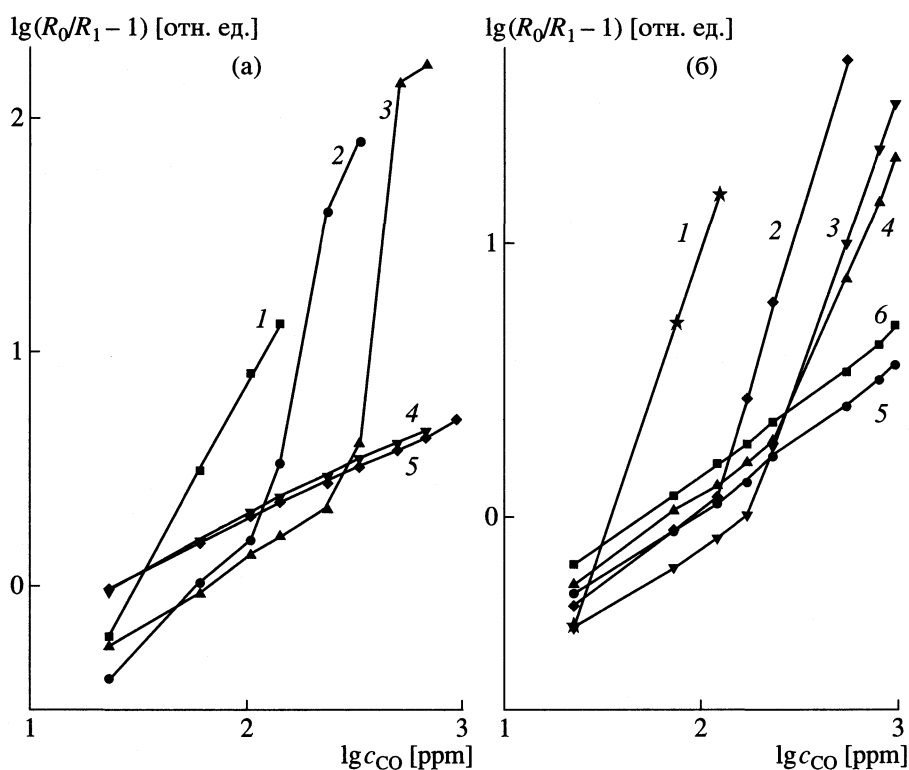


Рис. 3. Концентрационные зависимости отклика на воздействие CO пленок с толщиной 50 (а) и 100 нм (б) для различных температур измерения: а: 1 – 130, 2 – 150, 3 – 180, 4 – 210, 5 – 240; б: 1 – 150, 2 – 170, 3 – 190, 4 – 210, 5 – 230, 6 – 250°C.

степени m определяется типом реакций, лежащих в основе детектирования газа, и обычно в случае монооксида углерода меняется в диапазоне 0.2–0.8 [1]. Согласно нашим экспериментальным данным в области температур ниже 200–230°C наблюдаются аномалии: на кривых 1–3 (рис. 3) име-

ются участки резкого роста величины отклика и времени t_r (рис. 4, кривые 1, 2) с увеличением концентрации CO в воздухе. Кривые 1 на рис. 3 можно аппроксимировать степенной зависимостью с параметром $m = 1.5–1.6$, участки резкого роста отклика на кривых 2, 3 можно охарактеризовать

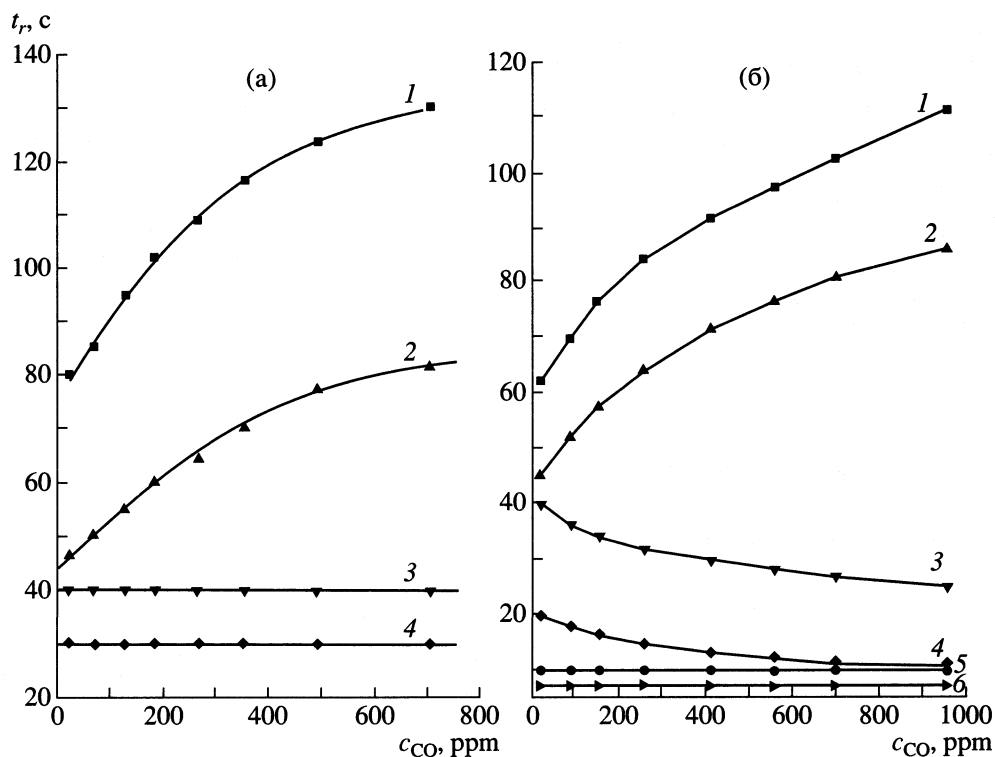


Рис. 4. Концентрационные зависимости времени отклика на воздействие СО пленок с толщиной 50 (а) и 100 нм (б) для различных температур измерения: а: 1 – 130, 2 – 180, 3 – 210, 4 – 240; б: 1 – 150, 2 – 170, 3 – 220, 4 – 240, 5 – 260, 6 – 280°C.

параметром $m = 2-3$.

При более высоких температурах концентрационные зависимости отклика становятся степенными (кривые 4–6), причем значение параметра $m = 0.4-0.5$ согласуется с литературными данными для детектирования СО воздухе при 250–350°C, когда обычно имеет место максимальное значение отклика. По мере повышения температуры время отклика падает до 10–20 с, с увеличением концентрации газа значение t_r снижается, либо остается постоянным (рис. 4). Сопоставление данных для пленок Pt/SnO₂ : Sb с различными толщинами (50 и 100 нм) свидетельствует об их качественном соответствии. Различие проявляется лишь в абсолютных значениях отклика, поскольку чувствительность сенсоров в значительной степени определяется соотношением между шириной ОПЗ и толщиной пленки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как было показано ранее [5–7], рост сопротивления пленок SnO₂, который наблюдается при нагреве выше 170–200°C, обусловлен превращением на поверхности, способствующими увеличению отрицательного заряда: при низких температурах преобладает хемосорбированный кислород в форме O₂⁻, по мере повышения температуры увели-

чивается содержание O⁻ и, возможно, O₂⁻, при 250–400°C происходит десорбция воды. Поскольку в изученных нами пленках увеличение сопротивления R₀ (рис. 2, кривые 1) начинается при 150–180°C, можно предположить, что именно в этой области температур происходит заметный рост плотности кислорода O⁻.

Особенности концентрационных зависимостей величины и времени отклика в области температур 120–200°C (рис. 3, 4) могут быть связаны с активным участием O₂⁻ в реакции окисления монооксида углерода. Важно, что константа скорости реакции СО с O₂⁻ на два порядка ниже, чем с O⁻ [4], чем и объясняются наблюдающиеся при низких температурах высокие времена отклика (рис. 4). При самых низких в условиях нашего эксперимента температурах (120–150°C), когда плотность кислорода O⁻ мала, обычная степенная концентрационная зависимость отклика нарушается: $m > 1$ уже при самых малых концентрациях СО (рис. 3, кривые 1). По мере увеличения температуры при низких содержаниях СО идет взаимодействие с O⁻, показатель степени m близок к 0.5 (рис. 3а, кривая 2; рис. 3б, кривые 2–4).

В области более высоких концентраций СО вследствие нехватки O⁻ вступает в реакцию O₂⁻, в

результате растут величина и время отклика, на концентрационных зависимостях появляются аномалии. При 200–230°C резко меняется соотношение плотностей O_2^- и O^- , далее окисление CO идет исключительно за счет O^- . Поэтому время отклика становится ниже 30 с, степенная зависимость отклика имеет место во всем диапазоне концентраций CO. Заметим, что величина отклика в области повышенных температур не достигает таких же высоких значений, как в области температур ниже 200°C, где в реакциях участвуют две формы кислорода (рис. 2, кривые 2). По-видимому, именно реакцией O_2^- обусловлены самые высокие величины адсорбционного отклика, а также аномалии на концентрационных зависимостях.

Следует согласиться с теми исследователями, которые считают, что хемосорбция кислорода в формах O_2^- и O^- происходит независимо и одновременно на центрах различной природы, а соотношение между плотностями этих частиц на поверхности SnO₂ существенно меняется с ростом температуры [1]. Снижение плотности O_2^- при низких температурах (150–180°C) в наших образцах обусловлено нанесенной каталитической платиной, которая является поставщиком активного кислорода O^- благодаря спилловер-эффекту. Вместе с тем, по-видимому, роль платины этим не ограничивается. Ранее нами было показано, что в отсутствие нанесенной платины отклик на воздействие CO на пленках SnO₂ : Sb в области температур 120–200°C практически отсутствует [7]. Есть сведения [9], что ниже 200°C адсорбция CO происходит только на частицах металлических катализаторов, но не на чистой поверхности диоксида олова. По-видимому, каталитическая платина активизирует также реакцию молекул CO с кислородом в форме O_2^- .

Представляет интерес наблюдающееся при повышенных температурах восстановление сопротивления образцов до начала прокачки камеры чистым воздухом (рис. 1, кривые 3–6). Для объяснения этого эффекта обратимся к опубликованным недавно экспериментальным данным [10, 11], согласно которым при воздействии восстановительных газов на толстые пленки SnO₂ с наноразмерными кристаллитами происходит изменение температуры образца. В работе [11] показано, что знак изменения температуры зависит от режима измерения сопротивления пленок. Если сопротивление измеряется в режиме постоянного напряжения, приложенного к пленке, имеет место нагрев образца, а если в режиме постоянного тока, температура чувствительного элемента снижается. Величина ΔT меняется для разных условий эксперимента от 0.4 до 5°C, и тем выше, чем выше от-

клик сенсора. Предполагается, что выделение тепла может быть обусловлено экзотермическим характером реакций окисления восстановительных газов, протекающих на поверхности SnO₂. Нагрев пленки возможен также за счет джоулева тепла, выделяющегося при резком росте тока через образец.

В наших экспериментах сопротивление пленок измеряли в режиме постоянного напряжения в условиях, близких к использованным в [11]. Следовательно, можно предположить повышение температуры образца при воздействии CO, причем ΔT будет расти по мере увеличения отклика. Поскольку кривые 3–6 на рис. 1 соответствуют той области температур, где наблюдается резкий рост сопротивления с температурой (рис. 2, кривые 1), кажущееся восстановление сопротивления образца может быть связано с выделением тепла. Этот эффект, возможно, оказывает влияние на характер кинетики, а также на снижение времени отклика с концентрацией газа в воздухе (рис. 4).

Таким образом, при исследовании газочувствительных свойств полученных катодным напылением тонких пленок диоксида олова, легированных сурьмой, с нанесенными сверхтонкими слоями каталитической платины обнаружены сложные температурные и концентрационные зависимости величины и времени отклика на воздействие CO. Анализ установленных закономерностей и имеющихся литературных данных позволяет предположить, что в области температур 150–220°C существенную роль играет реакция монооксида углерода с отрицательными ионами кислорода O_2^- , адсорбированными на поверхности SnO₂. Нанесенные слои каталитической платины активизируют протекание этой реакции, ответственной за низкое быстродействие сенсоров и одновременно за аномально резкий рост отклика на соответствующих участках концентрационной зависимости.

Оптимальное соотношение между значениями адсорбционного отклика и быстродействием изученных пленок реализуется в области температур 230–250°C, где имеет место взаимодействие CO исключительно с кислородом O^- . Кинетика отклика в значительной степени определяется эффектом кажущегося восстановления сопротивления пленок, которое можно объяснить нагревом за счет экзотермического характера реакций окисления CO, а также выделением джоулева тепла при резком росте тока через образец.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
2. Мальшев В.В., Писляков А.В. // Сенсор. 2001. № 1. С. 2.
3. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.
4. Lantto V., Romppainen P. // Surface Sci. 1987. V. 192. P. 243.
5. McAllier G.F., Moseley P.T. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. V. 83. P. 1323.
6. Максимова Н.К., Катаев Ю.Г., Черников Е.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1492.
7. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Филонов Н.Г. и др. // Сенсор. В печати.
8. Егоров Ю.П., Малиновская Т.Д., Максимова Н.К. и др. // Конверсия. 1996. № 6. С. 23.
9. Cabot A., Vila A., Morante J.R. // Sensor and Actuators B. 2002. V. 84. P. 12.
10. Han K.R., Kim Ch.S., Kang K.T. et al. // Ibid. 2002. V. 81. P. 182.
11. Heilig A., Barsan N., Weimar U. et al. // Ibid. 1999. V. 58. P. 302.

УДК 542.61

ИЗОПИЕСТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ВОДЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ВОДА

© 2004 г. А. М. Сафиулина*, В. П. Николаев**, И. Г. Тананаев*

*Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: alfiya_safiulina@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2003 г.

Изопиестическим методом исследованы бинарные системы с полиэтиленгликолем (ПЭГ) с молекулярными массами 1500 и 2000 при температуре 298 К. Получены значения осмотических коэффициентов и коэффициентов активности воды растворов ПЭГ1500 и 2000, которые оптимизированы и сравнены с литературными данными.

Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров применяются широко в биотехнологии для разделения биологически активных веществ [1], а также для экстракционного разделения металлов в аналитической химии [2]. Известен ряд работ, посвященных проблеме фазообразования в системе водорастворимый полимер – соль – вода [3–5]. Однако для полного понимания необходимы справочные данные термодинамических характеристик состояния растворов полимеров. Сделаны попытки изучения бинарной водной системы с ПЭГ с различными молекулярными массами [6, 7] осмометрическим методом (данные [6] не стыкуются с результатами [7]).

Цель настоящей работы – исследование водных растворов ПЭГ1500 и 2000 при 298 К изопиестическим методом. Полученные данные оптимизированы и сопоставлены с литературными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали обезвоженные NaCl, квалификации “х.ч.”, и ПЭГ1500, 2000 марки “Loba Chemia” без дополнительной химической очистки. Методика изопиестического исследования разработана Ф.Я. Резником и описана в [8].

Надежность работы изопиестической установки и времени установления равновесия в водных растворах определяли с помощью стандартных растворов NaCl. При изопиестировании раствора хлорида натрия равновесие устанавливается за 8 сут при среднем квадратичном отклонении 0.015.

Равновесную моляльность (m^*) в каждом растворе рассчитывали по формуле

$$m^* = \frac{(P_q - P_0)c_0 10/M}{(P_q^* - P_0) - (P_q - P_0)c_0/100}, \quad (1)$$

где c_0 – начальная концентрация (мас. %), P_0 – масса пустого бюкса, P_q – масса бюкса с растворами до изопиестирования (г), P_q^* – масса бюкса с растворами после изопиестирования (г), M – молярная масса соли (г/моль). Затем рассчитывали среднюю величину равновесной моляльности и среднее квадратичное отклонение $S(m)$ отдельно-го измерения.

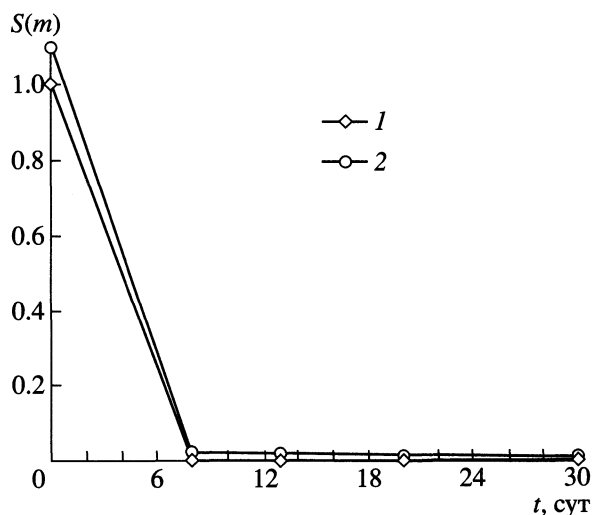


Рис. 1. Зависимости среднего квадратичного отклонения от времени для растворов ПЭГ1500 (1) и ПЭГ2000 (2).

Таблица 1. Экспериментальные значения активности воды, осмотического коэффициента и коэффициента активности воды бинарной водной системы с ПЭГ2000 и ПЭГ1500

| m , моль/кг | a_w | ϕ | γ_w | m , моль/кг | a_w | ϕ | γ_w |
|---------------|--------|--------|------------|---------------|--------|--------|------------|
| ПЭГ2000 | | | | ПЭГ1500 | | | |
| 0.1212 | 0.9940 | 2.7562 | 0.9962 | 0.1547 | 0.9940 | 2.1593 | 0.9968 |
| 0.1653 | 0.9912 | 2.9681 | 0.9942 | 0.1576 | 0.9912 | 3.1131 | 0.9940 |
| 0.1654 | 0.9908 | 3.1018 | 0.9938 | 0.1585 | 0.9908 | 3.2368 | 0.9936 |
| 0.1743 | 0.9889 | 3.5547 | 0.9920 | 0.2007 | 0.9893 | 2.9753 | 0.9929 |
| 0.1753 | 0.9893 | 3.4064 | 0.9924 | 0.2028 | 0.9889 | 3.0551 | 0.9925 |
| 0.1811 | 0.9843 | 4.8545 | 0.9875 | 0.2200 | 0.9869 | 3.3271 | 0.9908 |
| 0.1829 | 0.9868 | 4.0327 | 0.9901 | 0.2229 | 0.9867 | 3.3343 | 0.9907 |
| 0.1831 | 0.9867 | 4.0590 | 0.9900 | 0.2366 | 0.9886 | 2.6905 | 0.9928 |
| 0.1861 | 0.9799 | 6.0575 | 0.9832 | 0.2639 | 0.9778 | 4.7316 | 0.9824 |
| 0.2093 | 0.9841 | 4.2507 | 0.9878 | 0.2782 | 0.9841 | 3.1979 | 0.9890 |
| 0.2113 | 0.9767 | 6.1935 | 0.9804 | 0.2880 | 0.9779 | 4.3072 | 0.9830 |
| 0.2155 | 0.9789 | 5.4930 | 0.9827 | 0.2930 | 0.9766 | 4.4858 | 0.9818 |
| 0.2249 | 0.9791 | 5.2130 | 0.9831 | 0.3164 | 0.9767 | 4.1358 | 0.9823 |
| 0.2455 | 0.9781 | 5.0067 | 0.9824 | 0.3382 | 0.9756 | 4.0544 | 0.9816 |
| 0.2455 | 0.9779 | 5.0529 | 0.9822 | 0.3383 | 0.9730 | 4.4910 | 0.9790 |
| 0.2476 | 0.9766 | 5.3083 | 0.9810 | 0.3540 | 0.9740 | 4.1358 | 0.9802 |
| 0.2514 | 0.9768 | 5.1828 | 0.9812 | 0.3752 | 0.9698 | 4.5343 | 0.9764 |
| 0.2544 | 0.9756 | 5.3899 | 0.9801 | 0.4348 | 0.9604 | 5.1641 | 0.9679 |
| 0.2645 | 0.9715 | 6.0683 | 0.9762 | 0.4734 | 0.9604 | 4.7468 | 0.9685 |
| 0.2764 | 0.9731 | 5.4762 | 0.9780 | 0.4815 | 0.9554 | 5.2640 | 0.9637 |
| 0.2824 | 0.9722 | 5.5417 | 0.9772 | 0.4856 | 0.9550 | 5.2721 | 0.9633 |
| 0.2927 | 0.9657 | 6.6202 | 0.9708 | 0.4951 | 0.9522 | 5.4906 | 0.9607 |
| 0.3049 | 0.9635 | 6.7702 | 0.9688 | 0.5146 | 0.9461 | 5.9870 | 0.9548 |
| 0.3331 | 0.9561 | 7.4810 | 0.9619 | 0.6364 | 0.9391 | 5.4880 | 0.9498 |
| 0.3444 | 0.9623 | 6.1937 | 0.9683 | 0.6379 | 0.9433 | 5.0861 | 0.9541 |
| 0.3644 | 0.9565 | 6.7811 | 0.9628 | 0.6546 | 0.9306 | 6.1065 | 0.9415 |
| 0.3871 | 0.9531 | 6.8888 | 0.9598 | 0.6949 | 0.9264 | 6.1153 | 0.9380 |
| 0.3909 | 0.9480 | 7.5834 | 0.9547 | | | | |
| 0.4018 | 0.9485 | 7.3046 | 0.9554 | | | | |
| 0.4026 | 0.9504 | 7.0137 | 0.9573 | | | | |
| 0.4503 | 0.9399 | 7.6463 | 0.9475 | | | | |
| 0.4515 | 0.9456 | 6.8862 | 0.9533 | | | | |
| 0.4688 | 0.9367 | 7.7454 | 0.9446 | | | | |
| 0.4693 | 0.9319 | 8.3493 | 0.9398 | | | | |
| 0.5136 | 0.9291 | 7.9578 | 0.9377 | | | | |
| 0.5565 | 0.9289 | 7.3673 | 0.9382 | | | | |
| 0.5582 | 0.9278 | 7.4635 | 0.9371 | | | | |
| 0.5710 | 0.9260 | 7.4843 | 0.9355 | | | | |

Таблица 2. Коэффициенты полиномиальных зависимостей

| T, K | b_0 | b_1 | b_2 | b_3 | R^2 |
|-------------|--------|----------|---------|----------|--------|
| ПЭГ1500 | | | | | |
| 298 | 0.9991 | 0.0123 | -0.2629 | 0.1697 | 1 |
| ПЭГ2000 | | | | | |
| 298 | 1.0176 | -0.225 | 0.4851 | -0.7246 | 0.9987 |
| ПЭГ200 [6] | | | | | |
| 313 | 1 | -0.00008 | -0.0003 | -0.00007 | 0.9968 |
| 323 | 1 | 0.00004 | -0.0004 | -0.00007 | 0.9927 |
| 333 | 1 | 0.0004 | -0.0011 | 0.0002 | 0.9978 |
| ПЭГ400 [6] | | | | | |
| 313 | 1 | 0.0011 | -0.007 | 0.0005 | 0.9997 |
| 323 | 1 | 0.0002 | -0.0077 | 0.00002 | 1 |
| 333 | 1 | 0.0002 | -0.0101 | 0.0003 | 1 |
| ПЭГ1500 [6] | | | | | |
| 313 | 1.0002 | 0.0014 | -0.1004 | 0.0143 | 1 |
| 323 | 0.9997 | 0.007 | -0.1086 | 0.0517 | 1 |
| 333 | 1.0001 | 0.0011 | -0.1016 | 0.0392 | 1 |
| ПЭГ2000 [6] | | | | | |
| 313 | 1.0011 | -0.0207 | -0.1337 | 0.0445 | 1 |
| 323 | 1.001 | -0.0165 | -0.1156 | 0.0357 | 1 |
| 333 | 1.0004 | -0.0053 | -0.1167 | 0.0513 | 1 |

Мерой установления равновесия служила величина стандартного отклонения моляльной концентрации эталонного раствора от среднего. Рав-

новесие считалось установившимся для водных сред, если $S(m) \leq 0.015$, что соответствует погрешности в определении активности воды $\leq 0.05\%$.

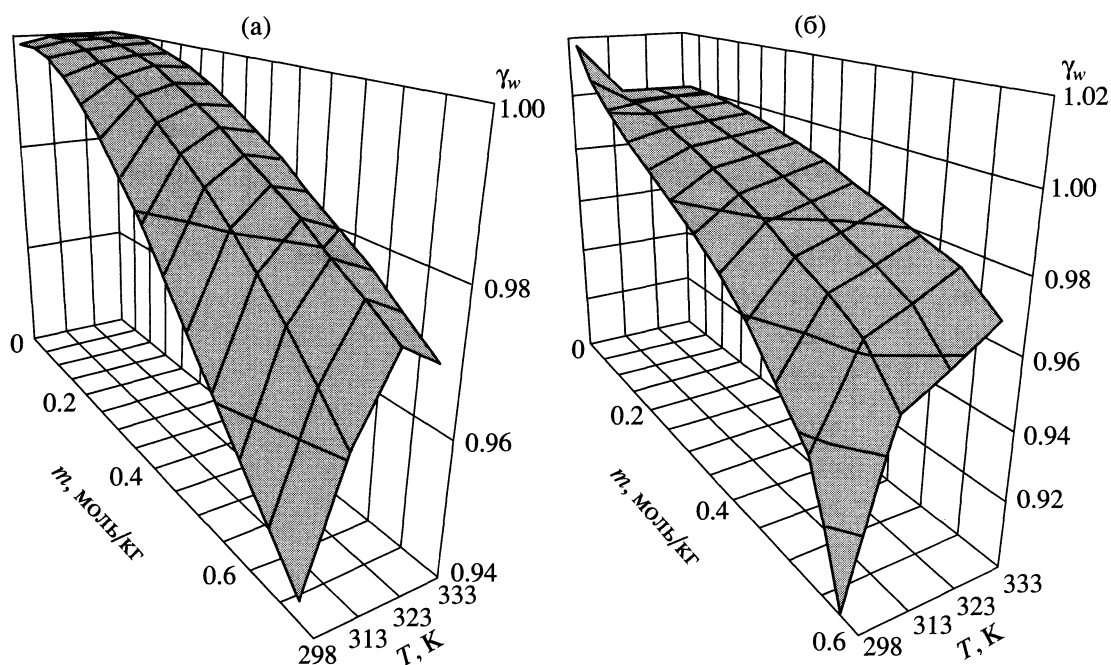


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности воды в бинарном растворе ПЭГ1500 (а) и ПЭГ2000 (б) от концентрации и температуры.

В растворе полиэтиленгликоля при изопиестировании равновесие устанавливается за 8 сут (рис. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бинарные системы ПЭГ1500 и ПЭГ2000 – H₂O изучены нами изопиестическим методом при 298 К в широком диапазоне концентраций. Экспериментально полученные осмотические коэффициенты (табл. 1) пересчитаны в коэффициенты активности воды с использованием уравнений (1) и

$$\ln a_w = -0.018m\varphi, \quad (2)$$

$$\gamma_w = a_w/N_w, \quad (3)$$

где a_w – активность воды, m – концентрация соли (моль/кг), N_w – мольная доля воды.

Полученные зависимости γ_w от концентрации ПЭГ описаны полиномом $\gamma_w = b_0 + b_1m + b_2m^2 + b_3m^3$. Значения констант b_i представлены в табл. 2. Наряду с нашими данными были оптимизированы литературные [6] при 313, 323 и 333 К для ПЭГ с молекулярными массами 200, 400, 1500 и 2000 (табл. 2).

На рис. 2 представлены оптимизированные значения коэффициентов активности воды в растворах ПЭГ различной молекулярной массы. Наши

экспериментальные данные, полученные изопиестическим методом, согласуются с литературными. Обсуждение и термодинамическое описание зависимостей коэффициентов активности воды в растворах полимеров представлено в [5, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Альбертсон П.-О.* Разделение клеточных частиц и макромолекул. М.: Мир, 1974. 381 с.
2. *Молочникова Н.П., Шкинев В.М., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 385.
3. *Нифантьева Т.И., Матоушова В., Адамцова З., Шкинев В.М.* // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31. № 10. С. 2131.
4. *Розен А.М., Сафиулина А.М., Шкинев В.М.* // Радиохимия. 2001. Т. 43. Вып. 6. С. 490.
5. *Розен А.М., Сафиулина А.М., Шкинев В.М., Николаев В.П.* // Там же. 2002. Т. 44. Вып. 3. С. 245.
6. *Gao Z.N., Wen X.L., Li H.L.* // Polish J. of Chemistry. 1998. V. 72. P. 2346.
7. *Eliassi A., Modarress H., Mansoori G.A.* // J. of Chemical and Engineering Data. 1999. V. 44. № 1. P. 52.
8. *Микулин Г.И.* Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Изд. Химия, 1968. 418 с.
9. *Сафиулина А.М.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002. 82 с.

УДК 541.183

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ИОННОГО ОБМЕНА ПРОТОНОВ НА КАТИОНЫ НАТРИЯ И АММОНИЯ В СЕТЧАТЫХ КАЛИКСАРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

© 2004 г. Е. В. Остапова, Г. Н. Альтшулер

Российская академия наук, Сибирское отделение, Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии

Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

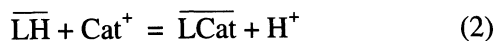
Выполнены микрокалориметрические измерения и определены дифференциальные энтальпии ионного обмена протонов на катионы натрия и аммония из водных растворов хлоридов в сетчатых полимерах на основе *цис*-каликс[4]резорцинарена и (2-фурил)-гидрокси-метил-каликс[4]резорцинарена в интервале противоионных составов полимеров $0 < \bar{x}_{\text{Cat}} < 0.03$ при 298.15 К. Показано, что введение (2-фурил)-гидрокси-метильного заместителя в структуру элементарного звена полимера на основе *цис*-каликс[4]резорцинарена уменьшает энтальпию сорбции аммония и увеличивает энтальпию сорбции катионов натрия.

Ранее выполнено [1, 2] экспериментальное изучение селективности взаимодействия сетчатых полимеров ($\overline{\text{LH}}$) на основе производных каликс[4]резорцинарена с щелочными растворами по реакции



где черта над символом означает принадлежность к полимерной фазе. Показано, что введение (2-фурил)-гидрокси-метильного заместителя в структуру элементарного звена увеличивает сродство каликсаренсодержащего полимера к катиону аммония. По данным квантово-химических расчетов вычислены [2] изменения энтальпии процесса в вакууме, моделирующего реакцию (1). Расчетная энтальпия модельного процесса с участием *цис*-каликсрезорцинарена больше, чем для процесса с участием его (2-фурил)-гидрокси-метильного производного.

Процесс (1) может быть представлен суммой реакций ионного обмена



и нейтрализации



Тепловой эффект процесса (1) складывается из теплового эффекта ионного обмена (2) и теплового эффекта реакции нейтрализации (3). Изме-

нение энтальпии ионообменного процесса (2) зависит от молярной доли сорбируемого катиона в полимерной фазе (\bar{x}_{Cat}) и определяет характер взаимодействия (1) полимеров с катионами. Значительный вклад теплового эффекта реакции нейтрализации (3) затрудняет экспериментальное изучение особенностей взаимодействия каликсаренсодержащих полимеров с различными электролитами. В этой связи мы предприняли попытку непосредственного калориметрического изучения ионообменного процесса (2).

Для измерения теплового эффекта ионного обмена необходимо преодолеть методические затруднения, вызванные большим сродством полимеров к протону. Коэффициенты селективности обмена протона на катионы аммония или натрия в каликсаренсодержащем полимере малы ($k_{\text{Cat/H}} \approx 1 \times 10^{-4}$ [3]), поэтому использование исходных Н-форм ионитов ограничивает интервал противоионных составов, при которых измеряется тепловой эффект, зоной очень малого заполнения ионитов сорбируемыми катионами. Солевые формы этих полимеров подвержены гидролизу, что не позволяет фиксировать исходный состав их солевых форм. В данной работе выполнены микрокалориметрические измерения и в интервале противоионных составов полимеров $0 < \bar{x}_{\text{Cat}} < 0.03$ определены дифференциальные энтальпии ионного обмена протонов на катионы натрия и аммония из водных растворов хлоридов в сетчатых полимерах

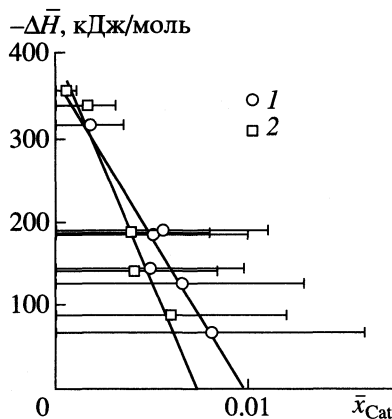


Рис. 1. Дифференциальные теплоты ионного обмена H^+ на катионы NH_4^+ (1), Na^+ (2) из водных растворов в полимере на основе *цис*-каликс[4]резорцинарена.

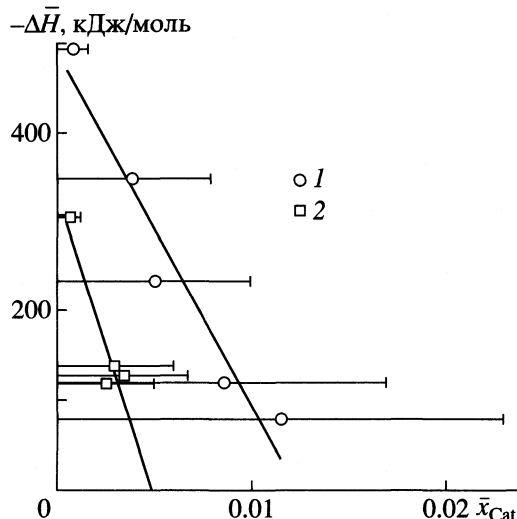
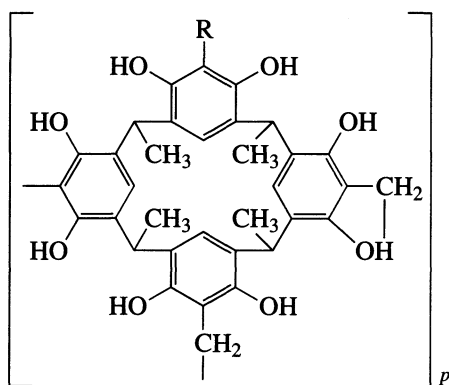
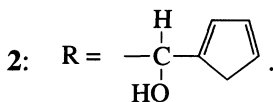


Рис. 2. Дифференциальные теплоты ионного обмена H^+ на катионы NH_4^+ (1), Na^+ (2) из водных растворов в полимере на основе (2-фурил)-гидроксиметилкаликс[4]резорцинарена.



1: $R = \text{H}$,



на основе *цис*-каликс[4]резорцинарена и (2-фурил)-гидроксиметилкаликс[4]резорцинарена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер 1 получали каталитической резольной поликонденсацией *цис*-тетраметилкаликс[4]резорцинарена с формальдегидом, полимер 2 – каталитической резольной поликонденсацией формальдегида и продуктов взаимодействия *цис*-тетраметилкаликс[4]резорцинарена с фурфуролом [4]. ИК-спектры (KBr) полимеров соответствовали литературным данным [4]. Полимеры кондиционировали последовательной обработкой растворами NaCl , NaOH , HCl и H_2O в соответствии с известной методикой подготовки ионитов [5]. Н-формы полимеров 1 и 2 использовали как исходные материалы для калориметрических измерений.

Тепловые эффекты ионного обмена измеряли при 298.15 К с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1А в изотермическом режиме с автоматической компенсацией термо-ЭДС за счет эффекта Пельтье. Микрокалориметр калибровали по растворению химически чистого хлористого цезия в воде ($\Delta H_{\text{раств}}^{\circ}(\text{CsCl}) = 17205 \pm \pm 5$ Дж/моль при 298.15К [6]). Для измерений использовали стандартные (контрольную и измерительную) ампулы из нержавеющей стали емкостью 6 мл. Регистрировали разность тепловых эффектов при погружении 0.05 г набухшего полимера в измерительную ампулу, содержащую 5.3 мл раствора 0.2 М NaCl , 0.2 или 0.5 М NH_4Cl и 0.05 г этого же полимера – в контрольную ампулу, содержащую 5.3 мл воды. Регистрируемый тепловой поток составлял 10^{-5} – 10^{-4} Вт. Чувствительность калориметра соответствовала 0.04 В/Вт.

Количество сорбированных катионов натрия и аммония в процессе калориметрии определяли по изменению рН раствора. Значения рН определяли на иономере I-130 с чувствительностью 0.001 и точностью 0.005 ед. рН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифференциальные теплоты ионного обмена $\Delta \bar{H} = (\partial H / \partial \bar{x}_{\text{Cat}})$, приведены на рис. 1 и 2 виде точек на серединах отрезков, отражающих изменение противоионного состава полимера в процессе измерения теплового эффекта ионного обмена. Как видно из рисунков, в изученном интервале

составов дифференциальные теплоты ионного обмена линейно зависят от заполнения ионитов катионами натрия или аммония. Коэффициенты линейной корреляции, вычисленные методом наименьших квадратов, составляют 0.93–0.98. Вид функции $\Delta\bar{H}(\bar{x}_{\text{Cat}})$ отражает энергетическую неравноценность обменных мест полимеров. Сорбция следовых количеств катионов ($\bar{x}_{\text{Cat}} \rightarrow 0$) сопровождается значительным тепловыделением (350–500 кДж/моль).

При сорбции катионов натрия и аммония полимером **1** (рис. 1) функции $\Delta\bar{H}(\bar{x}_{\text{Cat}})$ и значения $\Delta\bar{H}(\bar{x}_{\text{Cat}} \rightarrow 0) \approx -390$ кДж/моль совпадают в пределах ошибки эксперимента. Для полимера **2** значения $\Delta\bar{H}(\bar{x}_{\text{Cat}} \rightarrow 0)$ при сорбции катионов аммония и натрия (рис. 2) соответственно равны -490 и -340 кДж/моль, различия в величинах $\Delta\bar{H}(\bar{x}_{\text{Cat}})$ по всем исследованном интервале составов статистически достоверны (при доверительной вероятности 0.9) и с увеличением \bar{x}_{Cat} возрастают. Введение (2-фурил)-гидрокси метильного заместителя в структуру элементарного звена полимера на основе *цис*-каликс[4]резорцинарена уменьшает диффе-

ренциальную энтальпию сорбции аммония, что коррелирует с увеличением сродства полимера к катионам аммония, кроме того, наблюдается некоторое увеличение дифференциальной энтальпии сорбции катионов натрия. Таким образом наличие (2-фурил)-гидрокси метильного заместителя в структуре оказывает дифференцирующее влияние на взаимодействие каликсаренсодержащего полимера с катионами натрия и аммония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Остапова Е.В., Альтшулер О.Г., Сапожникова Л.А., Альтшулер Г.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 909.
2. Altshuler H., Sapozhnikova L., Ostapova E., Fedyaeva O., Altshuler O. // Solv. Extr. Ion Exch. 2002. V. 20. P. 263.
3. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Абрамова Л.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 11. С. 2214.
4. Altshuler H., Ostapova E., Fedyaeva O., Sapozhnikova L., Altshuler O. // Macromol. Symp. 2002. V. 181. P. 1.
5. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Т. 1. С. 74.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Л.В. Гурвича, М.: Наука, 1982. Т. 4. 442 с.

УДК (541.124.2.7:541.452):54-145

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НИКОТИНАМИДА В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2004 г. В. А. Исаева, Ж. Ф. Гессе, В. А. Шарнин

Ивановский государственный химико-технологический университет

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы протонирования никотинамида в водно-ацетоновом растворителе различного состава при 298 К и ионной силе 0.25 (NaClO₄). Установлено, что повышение содержания ацетона в смешанном растворителе от 0.0 до 0.45 мол. Доли приводит к уменьшению константы протонирования. Рассмотрено влияние изменения сольватации реагентов в водно-ацетоновом растворителе на равновесие реакции протонирования никотинамида. Показано, что уменьшение константы протонирования связано с усилением сольватации протона при повышении концентрации ацетона в растворе.

Никотинамид (брутто-формула C₆H₆N₂O) является производным пиридина (брутто-формула C₅H₅N). Никотинамид относится к классу витаминов (витамин РР), принимает участие в форме никотинамидадениндинуклеотида (НАД) и никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ) в различных биологических и физиологических процессах. Кроме того, никотинамид обладает противопеллагрическими свойствами, улучшает углеводный обмен [1].

Кислотно-основные свойства производных пиридина лежат в основе испытаний на подлинность лекарственных веществ. Термодинамическое исследование никотинамида имеет также важное значение для установления общих закономерностей влияния растворителя на равновесие реакций в биологических системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы протонирования никотинамида определяли потенциометрическим методом с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Для уменьшения диффузионного потенциала внутренний раствор электрода сравнения готовили однородным по составу с исследуемым.

В термостатируемую ячейку помещали водно-ацетоновый раствор хлорной кислоты (0.01 моль/л). В качестве титранта использовали водно-ацетоновый раствор никотинамида (0.36 моль/л). Дозировку титранта осуществляли с помощью микрошприца весовым методом. Ионную силу растворов ($\mu = 0.25$) поддерживали перхлоратом натрия.

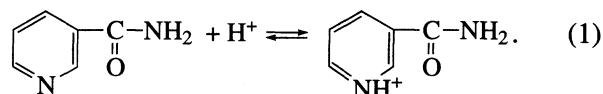
Перхлорат натрия (NaClO₄), марки “ч.”, очищали перекристаллизацией из водного раствора. Хлорную кислоту (HClO₄), марки “х.ч.” использовали без дополнительной очистки. Никотинамид, фармакопейный, подвергали осушке до постоян-

ной массы. Ацетон “ос.ч.” дополнительной очистке не подвергали. В работе использовали свежеперегнанный водный дистиллят.

Расчет констант по данным потенциометрического титрования проводили на ЭВМ по программе PHMETR [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протонирование никотинамида (NicNH₂) протекает по следующей схеме:



Константы равновесия ($\lg K \pm 0.03$) данной реакции в водно-ацетоновом растворителе различного состава при 298 К и $\mu = 0.25$ представлены ниже (x – мол. доли ацетона):

| | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| x | 0.00 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.70 | 0.40 | 0.45 |
| $\lg K$ | 3.37 | 3.30 | 2.72 | 2.44 | 2.34 | 2.29 | 2.30 |

Погрешности определяемых констант оценивали, исходя из точности работы установки с учетом разброса значений $\lg K$ в трех–четырёх параллельных опытах. Значение константы, полученное нами в водном растворе, хорошо согласуется с наиболее надёжным литературными данными, определенными при близких условиях проведения эксперимента:

| | | | | |
|---------|-------------------------|-------------------------|----------|----------------------------|
| μ | 0.5 (KNO ₃) | 0.5 (KNO ₃) | → 0 | 0.25 (NaClO ₄) |
| $\lg K$ | 3.50 [3] | 3.40 [4] | 3.35 [5] | 3.40 [6] |

Из приведенных данных следует, что повышение содержания ацетона (MeAc) в смешанном

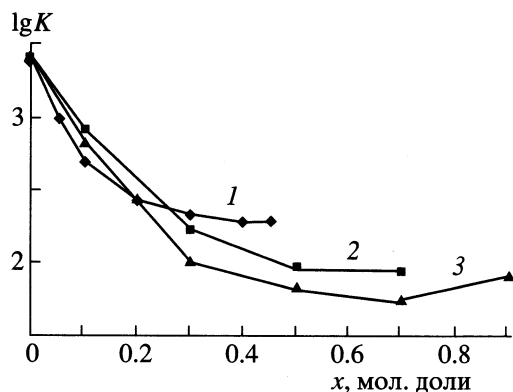


Рис. 1. Влияние состава водно-органических растворителей на константу протонирования никотинамида, $\mu = 0.25$ (NaClO_4); x – концентрация органического компонента: 1 – ацетон, 2 – этанол [6], 3 – диметилсульфоксид [6].

растворителе приводит к уменьшению константы протонирования никотинамида. Аналогичное изменение основных свойств NicNH_2 происходит при добавлении в водные растворы других органических состворителей (рис. 1).

Анализ работ по кислотной диссоциации протонированных аминов показывает, что зависимость констант равновесия от состава водно-органического растворителя носит убывающий или экстремальный характер с минимумом, на глубину и положение которого влияют как свойства аминов, так и природа органического состворителя

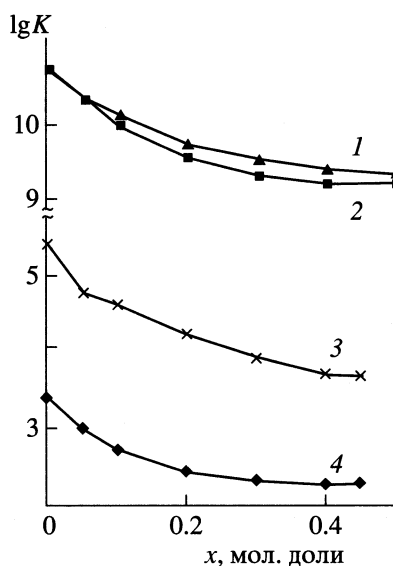


Рис. 2. Влияние состава водно-ацетонового растворителя на константу протонирования различных лигандов: 1 – этиламин [7], 2 – метиламин [7], 3 – пиридин [8], 4 – никотинамид; $\mu = 0.25$ (1, 2, 4) и 0.1 (3).

теля [7, 8]. В водно-ацетоновом растворителе в указанной области составов основные свойства как никотинамида, так и других соединений класса аминов уменьшаются (рис. 2).

Влияние состава растворителя вода–ацетон на константу протонирования никотинамида рассмотрено с позиций сольватационного подхода. Ввиду отсутствия данных о $\Delta_t G^\circ$ сольватации никотинамида и его протонированной формы в водно-ацетоновом растворителе при анализе полученных результатов изменение энергии Гиббса реакции разделили на два вклада:

$$\Delta_t G_r^\circ = \underbrace{\Delta_t G^\circ(\text{HNicNH}_2^+) - \Delta_t G^\circ(\text{NicNH}_2)}_I - \underbrace{\Delta_t G^\circ(\text{H}^+)}_{II} \quad (2)$$

Изменение энергии Гиббса сольватации протона изучено в работе [9]. При расчете численного значения вклада I константы протонирования никотинамида, полученные при $\mu = 0.25$ (NaClO_4) принимали за стандартные значения этих величин. Правомочность такого заключения иллюстрируют приведенные выше данные, из которых видно, что для водного раствора константа протонирования NicNH_2 , отнесенная к $\mu = 0.25$ (NaClO_4), отличается от константы, полученной в работе [5] в условиях, близких к бесконечно разбавленному раствору, не более чем на 0.02 лог. ед. Такое различие не имеет принципиального значения

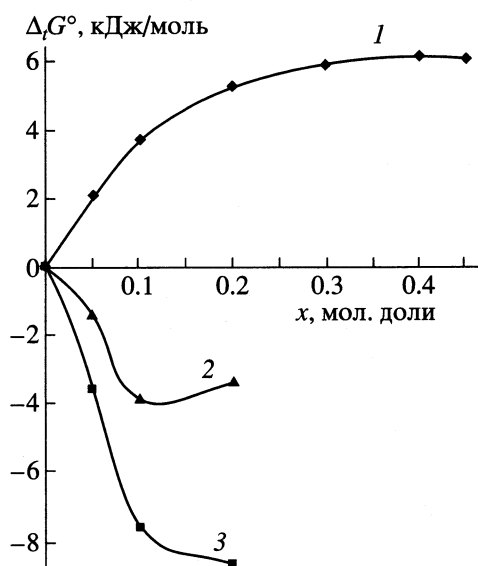


Рис. 3. Влияние состава водно-ацетонового растворителя на изменение энергии Гиббса реакции протонирования никотинамида и сольватации реагентов: 1 – $\Delta_t G_r^\circ$, 2 – $\Delta_t G^\circ(\text{HNicNH}_2^+) - \Delta_t G^\circ(\text{NicNH}_2)$, 3 – $\Delta_t G^\circ(\text{H}^+)$ [9].

для анализа сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции.

Результаты изучения термодинамики кислотной диссоциации протонированных аминов в водно-органических растворителях [7, 8] показывают, что экстремальное изменение констант реакций происходит вследствие изменения соотношения сольватационных вкладов всех участников кислотно-основного равновесия. При малом содержании органического компонента в растворителе уменьшение констант независимо от природы неводного компонента связано с усилением сольватации протона. Как следует из рис. 3, для реакции протонирования никотинамида в водно-ацетоновом растворителе эта закономерность подтверждается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ленинджер А.* Основы биохимии. М.: Мир, 1985. В 3-х т. Т. 1. 367 с.
2. *Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.* // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
3. *Kulig J., Lenarcik B., Rzepka M.* // Pol. J. Chem. 1985. V. 59. S. 1029.
4. *Lenarcik B., Rzepka M.* // Ibid. 1981. V. 55. S. 503.
5. *Balahura R.* // Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1762.
6. *Курьшова А.С., Зевакин М.А., Шарнин В.А. и др.* // Тез. докл. XXI Межд. Чугаевской конф. по координатной химии. Киев, 2003. С. 290.
7. *Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3267.
8. *Шорманов В.А., Крестов Г.А.* // Комплексообразование в неводных растворах. М.: Наука, 1989. С. 143–189.
9. *Wells C.F.* // J. Chem. Solv. Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 53.

АЛЕКСЕЙ АНФИМОВИЧ ЛОПАТКИН (1930–2004 гг.)

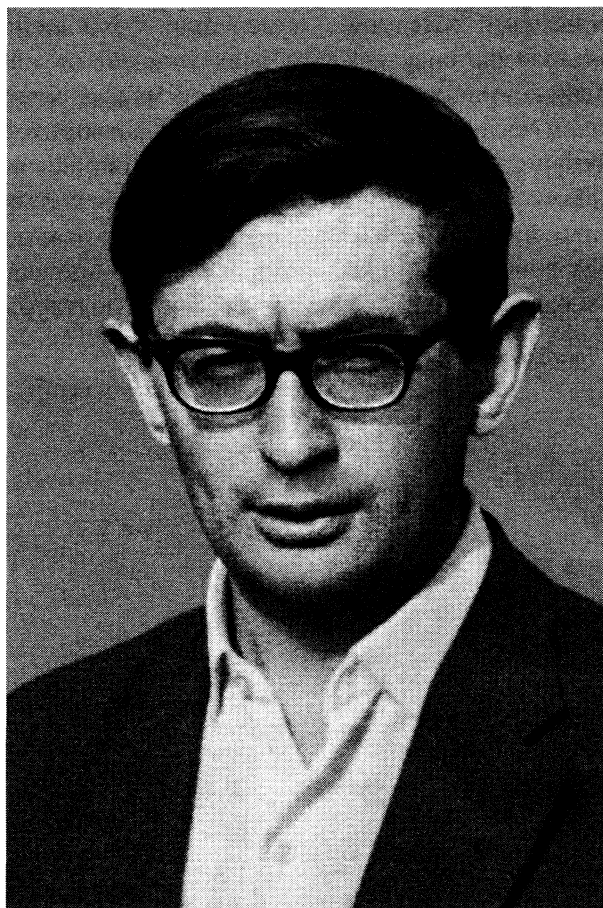
24 марта 2004 г. скончался Алексей Анфимович Лопаткин – известный физикохимик, доктор химических наук, профессор Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, заслуженный научный работник МГУ. Его имя хорошо знакомо в России и за рубежом всем, изучающим теорию адсорбции и межмолекулярные взаимодействия.

Алексей Анфимович родился 8 сентября 1930 г. в Архангельске в семье врача. Его жизненный путь, по-видимому, предопределило то обстоятельство, что по прямой мужской линии он представлял шестое поколение племянников великого русского ученого Михаила Васильевича Ломоносова.

Окончив в 1953 г. Химический факультет МГУ, он стал аспирантом и потом сотрудником кафедры физической химии. Более 40 лет его научной и педагогической деятельности было связано с лабораторией адсорбции и хроматографии, созданной профессором Андреем Владимировичем Киселевым.

В 60-ые годы и позднее Алексеем Анфимовичем совместно с учениками были выполнены молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик инертных газов, органических и неорганических веществ, адсорбированных на цеолитах и силикатах. В 1983 г. вышла монография А.А. Лопаткина “Теоретические основы физической адсорбции”, которой предпослан эпиграф из Леонардо да Винчи “*Hostinato rigare*” (стремись к точности). Этот девиз наилучшим образом характеризует стиль самого Алексея Анфимовича – стремление достигнуть глубины и предельно возможной точности.

Выдающимся достижением А.А. Лопаткина следует считать исследования в области феноменологической термодинамики адсорбции, которые он провел со своим учеником А.В. Верновым. Им был разработан новый вариант классического метода Д. Гиббса, относящийся к системе “флюид – твердый адсорбент”. Из полученного фундаментального уравнения вытекают важные следствия, вскрывающие сложный смысл определяемых в опыте избыточных термодинамических величин. А.А. Лопаткин автор двух монографий, ряда учебных и методических пособий, более 140 статей. Под его руководством защищено 11 кандидатских диссертаций. Научные труды Алексея Анфимовича можно считать эталонными по строгости и точности. Его идеи оказали и продолжают оказы-



вать плодотворное влияние на исследователей адсорбции.

А.А. Лопаткин на протяжении многих лет был членом диссертационных советов при Московском государственном университете и Российском университете дружбы народов, входил в состав редколлегии “Журнала физической химии”, был высококвалифицированным рецензентом и редактором.

Алексей Анфимович был талантлив не только в науке. Он был художником, прекрасно понимал живопись, знал многие языки, был человеком высокой гуманитарной культуры.

Российская наука потеряла одного из лучших своих представителей.

*Сотрудники, друзья, ученики,
редколлегия и редакция
“Журнала физической химии”*