ISSN 0044-4537

Том 78, Номер 12

Декабрь 2004

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.maik.ru

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 78 № 12 2004 Декабрь

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, 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.
© Редколлегия "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 12, 2004

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Зависимость энтальпии парообразования органических соединений от температуры кипения
Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов 2119

Изменение температуры фазового перехода нематик–изотропная жидкость в гомологических рядах соединений с двойными терминальными или латеральными гибкими цепями
Е. М. Аверьянов 2126

Влияние магнитного поля на параметры плавления ионных кристаллов
Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, И. Ю. Бутусов 2132

Энтальпии смешения триэтиленгликоля с третичными амидами алифатических карбоновых кислот
А. М. Зайчиков 2136

Термодинамический расчет фазовых равновесий в системе медь–неодим–кислород
В. А. Лысенко 2140

Использование функции "состав–свойство" для определения термохимических характеристик производных трехкоординированного атома фосфора
Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина 2147

Термодинамические функции этил-*трет*-бутилового и этил-*трет*-амилового эфиров в газовой фазе
О. В. Дорофеева, В. С. Юнгман, А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко 2154

Теплоемкости и термодинамические функции этил-*трет*-бутилового и этил-*трет*-амилового эфиров
А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко, Е. Л. Красных, С. В. Леванова 2161

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Роль синглетного кислорода в превращениях углеводородов на цеолитах
М. В. Вишнецкая, А. Н. Емельянов, Н. В. Щербаков, Ю. Н. Руфов, А. Н. Ильичёв 2167

Определение промежуточных соединений реакции поликонденсации метанола в газовой фазе на заряженных кластерах оксида молибдена методом ионного циклотронного резонанса
В. Б. Гончаров 2174

Моделирование кинетики внутримолекулярных процессов температурной изомеризации
В. И. Баранов, Л. А. Грибов 2180

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Энтальпии растворения и сольватации билирубина и его синтетических аналогов в органических растворителях
Е. В. Румянцев, С. П. Захарова, Г. Б. Гусева, Е. В. Антина, М. Б. Березин, А. С. Семейкин 2188

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Компьютерная модель АВ-сополимера с пространственной структурой по типу мембранного белка
А. А. Лазутин, В. А. Иванов, А. Р. Хохлов 2193

Сополимеры с насыщающимися связями: компьютерное моделирование
А. В. Чертович, В. А. Иванов, А. Р. Хохлов, Я. Бор 2199

Фазовая диаграмма раствора жесткоцепных макромолекул: компьютерное моделирование методом Монте-Карло
М. Р. Стукан, В. А. Иванов, М. Мюллер, В. Пауль, К. Биндер 2204

Эффективный нелокальный потенциал для моделирования воды и водных растворов
Ю. Г. Бушуев, С. В. Давлетбаева 2209

Моделирование влияния температуры на структурные свойства воды методом Монте-Карло
Ю. Г. Бушуев, С. В. Давлетбаева 2216

Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев
Э. Г. Раков, Д. А. Гришин, Ю. В. Гаврилов, Е. В. Ракова, А. Г. Насибулин, Х. Джиан, Е. И. Кауппинен 2222

Модуль сдвига сетки водородных связей воды и водного раствора *трет*-бутанола, рассчитанный по методу молекулярной динамики
М. Г. Киселев, Ю. П. Пуховский, Д. В. Ивлев, М. Н. Родникова 2228

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Поверхностные свойства расплавленных бинарных смесей хлоридов щелочных и редкоземельных металлов
А. В. Ковалевский, В. И. Шишалов 2232

Кинетика сорбции Se (IV) на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья
Э. Л. Зонхоева, С. С. Санжанова 2236

Гидрогенолиз С–С-связей алканов на гидридах переходных металлов, стабилизированных на поверхности кремнезема. Исследование путей повышения стабильности каталитической системы методом функционала плотности
Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин 2241

Сорбционные свойства карбонизатов сверхсшитого полистирола
Н. Н. Алексиенко, А. В. Пастухов, В. А. Даванков, Л. Д. Белякова, А. М. Волощук 2250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Структурные перестройки обратных мицелл оксиэтилированных ПАВ при инъекционной солюбилизации растворов HCl
А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, В. Г. Торгов 2258

Новая разновидность лигандообменного хроматографического режима
А. Я. Пронин 2264

Высокоэффективная жидкостная хроматография фенолов в полярной подвижной фазе на аминопропильном силикагеле
О. Б. Рудаков 2268

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние внутреннего и внешнего тяжелых атомов на фосфоресценцию пирена в мицеллярных растворах ПАВ
И. Ю. Горячева, С. Н. Штыков, Г. В. Мельников, Е. В. Федоренко 2275

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Хемилюминесценция ионов меди при их восстановлении
Ю. Б. Цаплев 2279

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Испарение бинарных растворов при неустойчивости релея в газовой фазе
В. В. Дильман, В. А. Лотхов, В. А. Каминский, Д. А. Липатов 2284

Особенности формирования низкотемпературной фазы стехиометрического состава $YBa_2Cu_3O_6$
А. В. Фетисов 2289

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Концентрационная и температурная зависимости скорости протонного обмена в сольватах щелочных металлов в воде и метиловом спирте по данным ЯМР ^{17}O
А. С. Кожура, А. Г. Лундин, О. В. Фалалеев 2294

Поверхностное натяжение жидкого индия вблизи температуры плавления
Б. Б. Алчагиров, А. Г. Мозговой , Д. И. Куршев 2298

Термодинамические свойства природного цеолита морденитовой группы – феррьерита
Л. В. Мельчакова, Л. П. Огородова, И. А. Киселева, И. А. Белицкий 2300

ХРОНИКА

Юрий Алексеевич Ершов (к 70-летию со дня рождения) 2302

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Давыдова А.А. "Молекулярная спектроскопия поверхностей оксидных катализаторов" 2304

Contents

Vol. 78, No. 12, 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 Dependence of the Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds on the Temperature of Boiling
E. V. Sagadeev and V. P. Barabanov 2119

Variations in the Temperature of the Nematic–Isotropic Liquid Phase Transition in Homologous Series of Compounds with Double Terminal or Lateral Flexible Chains
E. M. Aver'yanov 2126

Pulsed Magnetic Field Effects on Ionic Crystal Melting Parameters
L. A. Bityutskaya, E. S. Mashkina, and I. Yu. Butusov 2132

The Enthalpies of Mixing Triethylene Glycol with Tertiary Amides of Aliphatic Carboxylic Acids
A. M. Zaichikov 2136

Thermodynamic Calculations of Phase Equilibria in the Copper–Neodymium–Oxygen System
V. A. Lysenko 2140

The Use of Composition–Property Correlations for Determining the Thermochemical Characteristics of Three-Coordinate Phosphorus Derivatives
E. V. Sagadeev and Yu. G. Safina 2147

The Thermodynamic Functions of Ethyl *tert*-Butyl and Ethyl *tert*-Amyl Ethers in the Gas Phase
O. V. Dorofeeva, V. S. Yungman, A. I. Druzhinina, and R. M. Varushchenko 2154

The Heat Capacities and Thermodynamic Functions of Ethyl *tert*-Butyl and Ethyl *tert*-Amyl Ethers
A. I. Druzhinina, R. M. Varushchenko, E. L. Krasnykh, and S. V. Levanova 2161

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Role Played by Singlet Oxygen in Transformations of Hydrocarbons on Zeolites
M. V. Vishnetskaya, A. N. Emel'yanov, N. V. Shcherbakov, Yu. N. Rufov, and A. N. Il'ichev 2167

The Determination of Intermediate Compounds Formed in the Polycondensation of Methanol in the Gas Phase on Charged Molybdenum Oxide Clusters by Ion Cyclotron Resonance Spectrometry
V. B. Goncharov 2174

Modeling of the Kinetics of Intramolecular Thermal Isomerization
V. I. Baranov and L. A. Gribov 2180

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Enthalpies of Dissolution and Solvation of Bilirubin and Its Synthetic Analogs in Organic Solvents
E. V. Rumyantsev, S. P. Zakharova, G. B. Guseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, and A. S. Semeikin 2188

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

A Computer Model of an AB Copolymer with a Membrane Protein-Type Spatial Structure
A. A. Lazutin, V. A. Ivanov, and A. R. Khokhlov 2193

Copolymers with Saturating Bonds: Computer Simulation
A. V. Chertovich, V. A. Ivanov, A. R. Khokhlov, and Ya. Bor 2199

The Phase Diagram of a Solution of Rigid-Chain Macromolecules: A Monte Carlo Simulation
M. R. Stukan, V. A. Ivanov, M. Müller, W. Paul, and K. Binder 2204

An Effective Nonlocal Potential for Modeling Water and Aqueous Solutions
Yu. G. Bushuev and S. V. Davletbaeva 2209

A Monte Carlo Simulation of Temperature Effects on the Structural Properties of Water
Yu. G. Bushuev and S. V. Davletbaeva 2216

The Morphology of Pyrolytic Carbon Nanotubes with a Small Number of Layers
E. G. Rakov, D. A. Grishin, Yu. V. Gavrilov, E. V. Rakova, A. G. Nasibulin, Kh. Dzhian, and E. I. Kauppinen 2222

Molecular Dynamics Calculations of the Shear Modulus of the Network of H-Bonds in Water and Aqueous *tert*-Butanol
M. G. Kiselev, Yu. P. Pukhovskii, D. V. Ivlev, and M. N. Rodnikova 2228

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Surface Properties of Molten Binary Mixtures of Chlorides of Alkali and Rare-Earth Metals
A. V. Kovalevskii and V. I. Shishalov 2232

Kinetics of Se(IV) Sorption at Natural Zeolite-Containing Tuffs of the Transbaikal Region
E. L. Zonkhoeva and S. S. Sanzhanova 2236

Hydrogenolysis of C–C Bonds in Alkanes on Hydrides of Transition Metals Stabilized at the Surface of Silica Gel: An Exploration of the Ways of Increasing the Stability of the Catalytic System by Using the Density Functional Method
D. V. Besedin, L. Yu. Ustynyuk, Yu. A. Ustynyuk, and V. V. Lunin 2241

Sorption Properties of Carbonizates of Supercrosslinked Polystyrene
N. N. Aleksienko, A. V. Pastukhov, V. A. Davankov, L. D. Belyakova, and A. M. Voloshchuk 2250

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Structural Transformations of Reverse Micelles of Oxyethylated Surfactants during the Injection Solubilization of HCl Solutions
A. I. Bulavchenko, T. Yu. Podlipskaya, and V. G. Torgov 2258

A New Variant of Ligand-Exchange Chromatography
A. Ya. Pronin 2264

High-Performance Liquid Chromatography of Phenols in a Polar Mobile Phase on an Aminopropyl-Grafted Silica Gel
O. B. Rudakov 2268

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Influence of the Internal and External Heavy Atoms on the Phosphorescence of Pyrene in Surfactant Micellar Solutions
I. Yu. Goryacheva, S. N. Shtykov, G. V. Mel'nikov, and E. V. Fedorenko 2275

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Chemiluminescence of Copper Ions during Their Reduction
Yu. B. Tsaplev 2279

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Evaporation of Binary Solutions with the Rayleigh Instability in the Gas Phase
V. V. Dil'man, V. A. Lotkhov, V. A. Kaminskii, and D. A. Lipatov 2284

Specific Features of the Formation of a $YBa_2Cu_3O_6$ Stoichiometric Low-Temperature Phase
A. V. Fetisov 2289

SHORT COMMUNICATIONS

Concentration and Temperature Dependence of the Rate of Proton Exchange in Solvates of Alkali Metals in Water and Methanol as Measured by ^{17}O NMR
A. S. Kozhura, A. G. Lundin, and O. V. Falaleev 2294

Surface Tension of Liquid Indium in the Vicinity of Its Melting Point
B. B. Alchagirov, A. G. Mozgovoi, and D. I. Kurshev 2298

Thermodynamic Properties of Ferrierite—Mordenite-Group Natural Zeolite
L. V. Mel'chakova, L. P. Ogorodova, I. A. Kiseleva, and I. A. Belitskii 2300

CHRONICLE

Yuri Alekseevich Ershov (On His 70th Birthday) 2302

BOOK REVIEWS

A Review of the Monograph Molecular Spectroscopy
of Oxide Catalyst Surfaces by A.A. Davydov
(Ed. By N.T. Sheppard; Chichester: Wiley, 2003) 2304

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2119–2125

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

© 2004 г. Е. В. Сагадеев, В. П. Барабанов

Казанский государственный технологический университет

E-mail: sagadeev@list.ru

Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

Установлен полиномиальный характер зависимости энтальпии парообразования органических соединений от нормальной температуры кипения. Сделан вывод, что каждый класс органических производных имеет собственные параметры полиномиальной зависимости $\Delta H_{пар} \sim T_{кип}$ и $T_{кип} \sim MR_D$.

Энтальпия парообразования является важнейшей термохимической характеристикой фазового перехода жидкость–пар. Тепловой эффект этого фазового перехода имеет разное численное значение при различных температурах, особое место среди которых занимает энтальпия испарения вещества в точке его кипения. Величина последней, отнесенная к стандартным условиям, приведена в справочниках для органических соединений и широко используется на практике в различных термохимических расчетах.

Существует достаточно много способов приближенного расчета энтальпий парообразования органических соединений [1–3]. Среди полуэмпирических методов расчета особое место занимает зависимость $\Delta H_{пар}$ от нормальной температуры кипения.

Из литературы известно, что зависимость энтальпии парообразования органических соединений от температуры кипения считается линейной [1–7]. Представлено большое число вариантов такой зависимости

$$\Delta H_{пар} = [K(0.00176t_{кип} + 0.253)]4.184, \quad (1)$$

где $\Delta H_{пар}$ – энтальпия парообразования соединения, кДж/моль; K – константа Трутона, которая для большинства неассоциированных органических жидкостей равна 21–22 [3]; $t_{кип}$ – нормальная температура кипения в °С;

$$\Delta H_{пар} = [5.0 + 0.041(T_{кип} - 273)]4.184, \quad (2)$$

$$\Delta H_{пар} = [6.0 + 0.055(T_{кип} - 273)]4.184, \quad (3)$$

где $T_{кип}$ – нормальная температура кипения в К;

$$\Delta H_{пар} = [(0.00875 + 0.004576\lg T_{кип})T_{кип}]4.184, \quad (4)$$

$$\Delta H_{пар} = T_{кип}(0.08368 + 1.046 \times 10^{-6}T_{кип}), \quad (5)$$

$$\Delta H_{пар} = T_{кип}(0.0086316 + 8.85 \times \times 10^{-6}T_{кип} - 0.68738/T_{кип}), \quad (6)$$

$$\Delta H_{пар} = [4.82 + 0.0389t_{кип}]4.184, \quad (7)$$

$$\Delta H_{пар} = [6.8 + 0.045t_{кип}]4.184, \quad (8)$$

причем большинство из них представляет собой именные уравнения: Трутона (1) [4], Вадсо для неассоциированных и слабо ассоциированных (2) и для сильно ассоциированных жидкостей (3) [1], Кистяковского (4) [3, 5], Россини (5) [3], Мортимера (6) [3], Павловой (7) [6], Клягеса (8) [7], Нернста [3], Грюнайзена [3] и др. Всего в литературе описано порядка двадцати линейных уравнений такого рода.

Рассмотренные линейные зависимости энтальпии парообразования от нормальной температуры кипения имеют разный спектр применения. Уравнения Трутона, Кистяковского, Россини и Мортимера используются для расчета $\Delta H_{пар}$ только неполярных и малополярных жидкостей и не применимы в случае полярных соединений [3, 8, 9]. Уравнения Павловой и Клягеса представляют собой зависимости, предназначенные для расчета $\Delta H_{пар}$ индивидуальных классов органических соединений – жидких углеводородов по уравнению (7) [6] и алифатических моно- и полиспиртов по зависимости (8) [7].

В литературе практически нигде не оговаривается температурный диапазон применения уравнений (1)–(8). Таким образом, создается впечатление, что зависимости (1)–(8) могут быть использованы как для расчета энтальпий парообразования низкокипящих веществ, так и для высококипящих органических производных, например элементоорганических соединений.

Для сравнения с опытными данными нами, используя вышеупомянутые уравнения, был произведен расчет энтальпий парообразования пятиде-

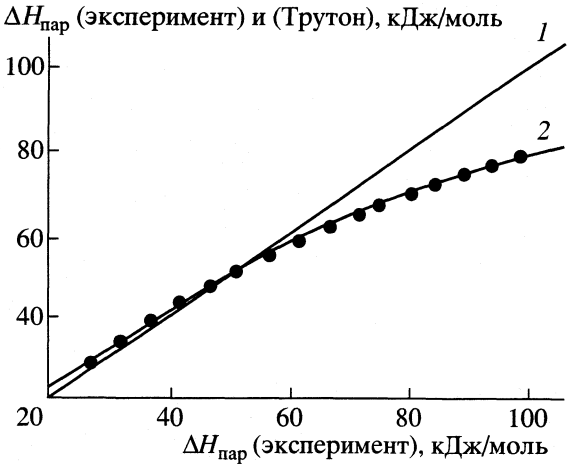


Рис. 1. Зависимости для н-алканов: 1 – $\Delta H_{пар}$ (эксперимент) ~$\Delta H^*_{пар}$ (эксперимент), 2 – $\Delta H_{пар}$ (Трутон) ~$\Delta H_{пар}$ (эксперимент).

сяти двух соединений, принадлежащих к тринадцати классам органических производных. В табл. 1 представлены процентные отклонения расчетных значений $\Delta H_{пар}$, полученных по уравнениям Трутона (1), Вадсо (2) и Кистяковского (4) (как наиболее часто используемых в литературе [1, 3, 34]), от соответствующих экспериментальных величин. Значения процентного отклонения дают ясное представление о соответствии между собой вычисленных и экспериментальных значений энтальпий парообразования соединений. Согласно [2], если расчетное значение $\Delta H_{пар}$ по своей величине больше экспериментального, то процентное отклонение имеет положительное значение, в обратном случае отклонение имеет отрицательную величину.

Анализ отклонений расчетных значений $\Delta H_{пар}$ от экспериментальных данных в табл. 1 показывает, что удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными энтальпиями парообразования наблюдается далеко не всегда, причем непонятны причины такого несоответствия. В ряде случаев весьма ощутимо различаются между собой сами расчетные значения энтальпий парообразования одних и тех же органических соединений, полученных с использованием различных зависимостей (1), (2), (4). Для полярных соединений – алифатических спиртов и карбоновых кислот соответствия между расчетными и экспериментальными значениями $\Delta H_{пар}$ нет вообще (табл. 1).

Причины наблюдающихся несоответствий, по мнению авторов, стоит, по-видимому, искать в самом характере зависимости энтальпий парообразования от температуры кипения. С этой целью нами были проанализированы значения экспериментальных и рассчитанных по уравнению Трутона энтальпий парообразования органических соединений на примере гомологического ряда алканов.

На рис. 1 представлены зависимости между экспериментальными и рассчитанными по уравнению Трутона энтальпиями парообразования алканов. Зависимость $\Delta H_{пар}$ (эксперимент) ~$\Delta H^*_{пар}$ (эксперимент) является отношением соответствующих экспериментальных значений энтальпий парообразования от этих же значений $\Delta H_{пар}$, и представляет собой прямую 1. Зависимость $\Delta H_{пар}$ (Трутон) ~$\Delta H_{пар}$ (эксперимент) *2* представляет собой уравнение между расчетными значениями энтальпий парообразования алканов, полученных по уравнению Трутона и соответствующими экспериментальными значениями $\Delta H_{пар}$ этих же соединений. Как следует из рис. 1, зависимость 2 отклоняется от линейной, что необъяснимо, если исходить из положения о наличии линейной зависимости энтальпии парообразования от температуры кипения и может быть выражена в виде уравнения кривой.

Как следует из рис. 1, только в точке пересечения зависимостей *1* и *2* в области ≈175 °С уравнение Трутона дает расчетную величину энтальпии парообразования, полностью совпадающую с соответствующим экспериментальным значением (табл. 1). До точки пересечения зависимостей *1* и *2* уравнение Трутона дает завышенные значения энтальпий парообразования алканов, после точки пересечения идет занижение $\Delta H_{пар}$ соединений (табл. 1).

Аналогичная ситуация наблюдается на примерах других классов органических соединений. Таким образом, уравнение Трутона может быть использовано для расчета $\Delta H_{пар}$ только отдельных классов органических соединений в исключительно узких интервалах температур. Все это можно, по-видимому, также отнести и к зависимостям (2)–(8), а также ко всем уравнениям подобного рода [2, 3].

На основании всего вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что зависимость $\Delta H_{пар} \sim T_{кип}$ для органических соединений не является линейной. Это утверждение можно обосновать и с точки зрения формальной математики. Линейная зависимость между двумя характеристиками возможна только в том случае, если обе из них подчиняются принципу аддитивности; т.е. в гомологических рядах органических соединений с ростом числа CH_2-групп значение каждой аддитивной характеристики должно возрастать на определенную (в каждом случае свою) постоянную величину. Ранее было установлено, что энтальпия парообразования является аддитивной характеристикой [11]. Согласно литературным данным, температура кипения также подчиняется принципу аддитивности [35]. Проведенный в ра-

Таблица 1. Экспериментальные энтальпии парообразования и температуры кипения органических соединений, отклонение расчетных значений от экспериментальных величин, 298 K

№	Соединение	$\Delta H^\circ_{пар}$, кДж/моль	σ, %				$t_{кип}$, °C [10]	σ, %
			(1)	(2)	(4)	(9)		(10)
	Алканы							
1	*н*-Гексан	31.5 [11]	8.7	3.3	−7.9	0.3	67.7	−3.8
2	*н*-Декан	51.4 [1]	0.2	−1.2	−24.0	−0.8	174.2	0.3
3	*н*-Нонадекан	95.8 [12]	−19.9	−19.1	−43.5	−2.3	329.8	−3.2
4	*изо*-Пентан	25.2 [11]	9.7	1.3	0.1	4.4	26.9	24.2
	Производные циклопентана							
5	Циклопентан	29.3 [13]	3.8	−2.9	−8.6	−1.0	43.9	−0.9
6	Этилциклопентан	36.5 [11]	9.8	6.0	−11.3	0.0	103.6	−0.3
7	Бутилциклопентан	45.9 [14]	6.0	4.1	−18.5	−0.2	156.7	0.1
8	1,2-Диметилциклопентан	34.6 [15]	10.3	6.0	−9.6	0.6	91.9	12.4
	Производные циклогексана							
9	Циклогексан	34.0 [1]	6.6	1.8	−11.3	3.2	79.9	0.4
10	Этилциклогексан	40.6 [14]	9.5	6.7	−14.0	0.5	130.6	0.3
11	Бутилциклогексан	50.0 [1]	5.3	4.0	−20.5	0.2	181.1	−0.1
12	1,2-Диметилциклогексан	38.4 [14]	12.8	9.7	−10.8	3.6	123.6	6.0
	Олефины							
13	1-Амилен	25.5 [1]	8.4	0.1	−1.1	1.2	26.9	−2.6
14	1-Децен	50.5 [1]	0.8	−0.6	−23.3	−0.6	170.6	0.2
15	1-Додецен	60.8 [1]	−5.0	−5.5	−29.6	−1.6	212.9	0.8
16	1-Гексадецен	80.1 [1]	−13.6	−13.2	−38.0	−2.4	283.5	−2.4
	Ацетиленовые углеводороды							
17	1-Пентин	27.2 [10]	8.8	1.4	−3.2	5.5	38.9	−5.7
18	1-Гексин	29.3 [10]	18.7	12.9	0.0	10.6	70.9	−4.1
19	1-Гептин	41.0 [16, 17]	−3.3	−6.7	−21.6	−10.2	101.1	−3.7
20	1-Октин	42.3 [14]	3.7	1.0	−18.2	−2.1	127.1	−1.7
	Ароматические углеводороды							
21	Бензол	33.8 [11]	7.3	2.6	−10.7	0.6	80.2	1.1
22	Децилбензол	79.8 [1]	−11.7	−11.2	−36.9	0.0	291.1	0.5
23	*м*-Ксилол	42.7 [14]	7.3	4.9	−16.3	−0.5	139.1	−2.6
24	1,3,5-Триметилбензол	47.5 [14]	5.2	3.5	−19.6	−0.6	164.7	−2.7
	Алифатические спирты							
25	Метиловый спирт	37.4 [18]	−13.3	−18.2	−25.3	1.9	56.3	−3.7
26	Амиловый спирт	56.9 [19]	−19.8	−21.7	−37.4	−1.8	137.9	0.4
27	Децило вый спирт	82.9 [20]	−27.0	−27.2	−46.4	−1.3	229.8	−0.3
28	Тетрадециловый спирт	102.2 [21]	−31.4	−31.0	−50.9	−0.4	289.1	0.3
	Алифатические альдегиды							
29	Этаналь	26.1 [14]	2.2	−6.1	−5.5	0.4	20.9	0.5
30	Пропаналь	29.6 [22]	5.4	−1.0	−7.9	0.0	48.9	1.0
31	Бутаналь	33.9 [23]	5.0	0.1	−12.2	−0.9	75.9	0.9
32	Гептаналь	47.7 [24]	0.3	−1.7	−22.6	0.2	151.5	−1.1
	Алифатические кетоны							
33	Ацетон	31.3 [14]	3.4	−2.4	−10.8	−0.3	56.1	1.2
34	Ди-*н*-бутилкетон	53.3 [25]	1.4	0.4	−23.9	1.3	189.9	−1.5
35	2-Пентанон	38.4 [26]	3.7	0.1	−16.1	0.0	102.1	−0.6
36	3-Гексанон	42.5 [26]	1.3	−1.5	−19.7	−1.6	122.0	1.1

Таблица 1. (Окончание)

№	Соединение	$\Delta H^\circ_{пар}$, кДж/моль	σ, %				$t_{кип}$, °C [10]	σ, %
			(1)	(2)	(4)	(9)		(10)
	Карбоновые кислоты							
37	Уксусная кислота	51.5 [14]	−17.7	−20.1	−34.5	4.1	118.0	−0.2
38	Бутановая кислота	58.6 [14]	−15.4	−16.8	−35.3	4.3	162.1	0.6
39	Гексановая кислота	71.1 [27]	−20.8	−21.4	−41.0	−0.8	204.0	−0.1
40	Нонановая кислота	82.4 [28]	−21.5	−21.5	−43.1	3.3	255.3	0.2
	Алифатические эфиры							
41	Метил-*н*-пропиловый эфир	27.9 [14]	6.2	−1.0	−5.6	−0.7	39.1	5.4
42	Метил-*н*-амиловый эфир	36.9 [14]	6.5	2.7	−13.5	0.3	98.9	−0.1
43	Метил-*н*-гексиловый эфир	42.3 [14]	3.3	0.6	−18.4	0.9	126.1	−1.4
44	Этил-*н*-пропиловый эфир	31.4 [29]	7.1	1.5	−8.8	−1.3	63.9	11.3
	Первичные алифатические амины							
45	*н*-Пропиламин	31.3 [30]	−0.8	−6.9	−13.2	0.3	47.9	4.2
46	*н*-Пентиламин	40.1 [14]	0.3	−3.1	−19.1	0.2	104.5	−0.2
47	*н*-Гексиламин	45.1 [14]	−1.5	−3.9	−22.6	0.0	130.6	−0.6
48	*н*-Октиламин	54.6 [31]	−5.1	−6.4	−28.1	0.2	176.1	0.7
	Хлоралканы							
49	1-Хлорпропан	28.6 [14]	8.0	1.3	−5.4	0.0	46.9	0.6
50	1-Хлорпентан	38.2 [32]	6.7	3.2	−14.2	0.0	107.9	−0.7
51	1-Хлороктан	52.4 [14]	0.7	−0.5	−24.0	0.0	182.1	0.7
52	1-Хлор-3-метилбутан	37.0 [33]	5.9	2.0	−13.9	−1.4	98.1	9.2

Обозначения: σ – процентное отклонение расчетных значений, полученных по уравнениям (1), (2), (4), (9), (10) от экспериментальных величин.

боте анализ экспериментальных значений нормальных температур кипения органических соединений заставляет в этом усомниться.

Если, исходя из аддитивной схемы по групповым вкладам [11, 36], принять полученное из этана значение вклада метильной группы в $t_{кип}$ равным –44.3 °C, то в этом случае можно рассчитать величину вклада CH_2-группы в температуру кипения для алифатических углеводородов (табл. 2). Как следует из табл. 2, в гомологическом ряду *н*-алканов с ростом числа атомов углерода происходит падение величины вклада CH_2-группы в температуру кипения. Это может свидетельствовать только о том, что температура кипения, равно как и другие температурные характеристики [2], не обладает свойством аддитивности. Следовательно, линейной зависимости между энтальпией парообразования и нормальной температурой кипения органических соединений быть не может.

Таблица 2. Групповой вклад CH_2-группы (Δt) в температуру кипения алифатических углеводородов

Соединение	Формула	$t_{кип}$, °C [10]	Δt
н-Пентан	C_5H_{12}	36.1	41.6
н-Декан	$C_{10}H_{22}$	174.2	32.8
н-Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	270.7	27.6
н-Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	343.1	24.0

С целью установления истинного характера зависимости $\Delta H_{пар} \sim T_{кип}$ было проведено ее изучение на примере большого числа органических соединений самых различных классов. В частности, на рис. 2 представлен ряд зависимостей $\Delta H_{пар} \sim T_{кип}$ для отдельных классов органических и элементоорганических соединений. На основании анализа графических данных было установлено, что зависимость между энтальпией парообразования и нормальной температурой кипения является полиномиальной. Причем, степень полярности соединений не играет роли – все органические производные как полярные, так и неполярные имеют одинаковый характер зависимости (9).

$$\Delta H_{пар} = a + b_1 t_{кип} + b_2 t^2_{кип}, \qquad (9)$$

где a, b_1, b_2 – эмпирические коэффициенты, постоянные для каждого класса органических соединений; $t_{кип}$ – нормальная температура кипения в °C.

Каждый класс органических и элементоорганических соединений имеет индивидуальные значения коэффициентов в уравнении (9). Не существует единой полиномиальной зависимости $\Delta H_{пар} \sim T_{кип}$, охватывающей все классы органических производных. Рассчитанные параметры уравнения (9) и статистические данные для отдельных классов органических и элементоорганических соединений представлены в табл. 3. Очевидно, что такого рода полиномиальные зависимости могут быть получены и для остальных классов соединений.

Можно предположить, что линейные корреляционные уравнения (1)–(8) и им подобные, по-видимому, представляют собой частные варианты общей полиномиальной зависимости (9) для отдельных классов органических соединений в исключительно узких интервалах температур.

Высокие коэффициенты корреляции и малые стандартные отклонения представленных в табл. 3 параметров для различных классов соединений позволяют применить уравнение (9) для расчета энтальпий парообразования органических производных по данным температур их кипения. В табл. 1 приведены процентные отклонения расчетных значений $\Delta H_{пар}$, полученных по уравнению (9) от экспериментальных величин. Как следует из табл. 1, отклонение расчетных значений $\Delta H_{пар}$ от экспериментальных данных для всех тринадцати классов органических и элементоорганических соединений является наименьшим по сравнению с линейными зависимостями (1), (2), (4).

Неполное соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнению (9) энтальпий парообразования двух представителей ряда ацетиленовых углеводородов – 1-гексина (18) и 1-гептина (19) могут быть объяснены погрешностью экспериментального определения $\Delta H_{пар}$ этих производных, так как близкие по строению представители этого ряда соединений (17, 20) имеют небольшие отклонения расчетных значений $\Delta H_{пар}$ от экспериментальных данных. Поэтому для производных (18, 19) именно расчетные значения энталь-

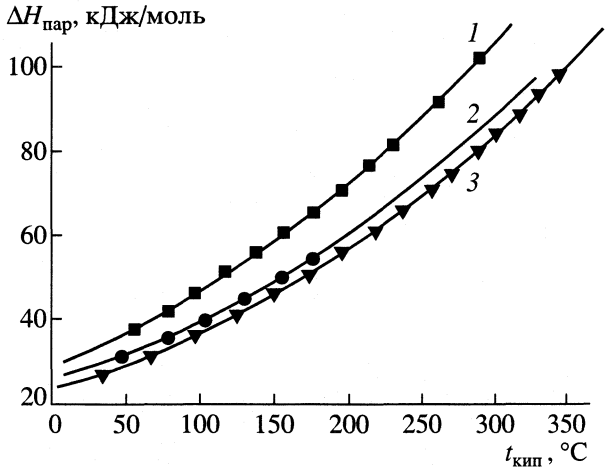


Рис. 2. Полиномиальные зависимости энтальпии парообразования от температуры кипения для органических соединений: *1* – алифатические спирты нормального строения, *2* – первичные алифатические амины нормального строения, *3* – алифатические углеводороды нормального строения.

Таблица 3. Параметры уравнения (9) для органических соединений

Класс соединений	a	b_1	b_2	r	σ	n
I	23.5	0.10	0.0004	0.9998	0.35	16
II	25.3	0.06	0.0004	0.9997	0.38	6
III	33.3	–0.03	0.0007	0.99919	0.24	5
IV	22.6	0.11	0.0003	0.99979	0.28	12
V	25.7	0.06	0.0005	0.99985	0.33	10
VI	27.9	0.04	0.0005	0.9997	0.35	13
VII	28.6	0.15	0.0004	0.99983	0.29	12
VIII	24.0	0.10	0.0004	0.9999	0.16	10
IX	23.3	0.13	0.0001	0.9997	0.15	8
X	46.2	–0.01	0.0007	0.9996	0.27	8
XI	24.0	0.07	0.0006	0.9997	0.18	4
XII	25.7	0.10	0.0004	0.9998	0.16	6
XIII	22.6	0.12	0.0003	0.99996	0.07	6

Обозначения: I – *н*-алканы, II – производные циклопентана, III – производные циклогексана, IV – *н*-олефины, V – производные ацетилена нормального строения, VI – производные бензола, VII – алифатические спирты нормального строения, VIII – алифатические альдегиды, IX – алифатические кетоны, X – карбоновые кислоты, XI – простые алифатические эфиры, XII – первичные амины нормального строения, XIII – хлоралканы нормального строения; r – коэффициент корреляции, σ – стандартное отклонение, n – число реперных точек.

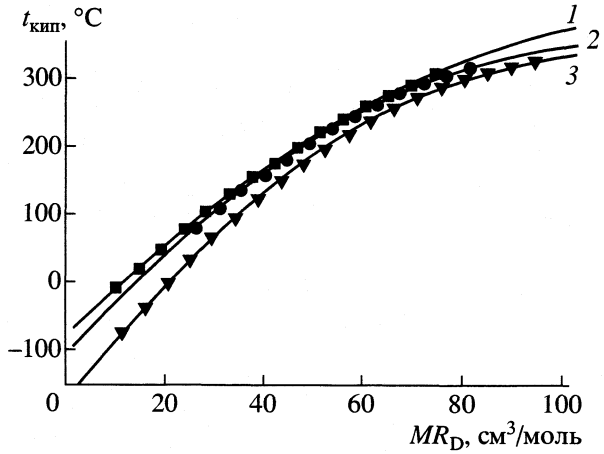


Рис. 3. Полиномиальные зависимости температуры кипения от молекулярной рефракции для органических соединений: *1* – первичные алифатические амины нормального строения, *2* – алифатические производные бензола, *3* – алифатические углеводороды нормального строения.

пии парообразования, полученные по уравнению (9), следует считать наиболее надежными.

Далее, с целью разработки простого и, в то же время, точного метода расчета нормальных температур кипения, была проанализирована зависимость $T_{кип} \sim MR_D$. Проведено изучение этой зависимости на примере большого числа органических соединений самых различных классов. В частности, на рис. 3 представлен ряд зависимостей $T_{кип} \sim MR_D$ для отдельных классов органических и элементоорганических соединений. Проведенный анализ графических данных показал, что нормальная температура кипения органических соединений находится в полиномиальной зависимости от молекулярной рефракции:

$$t_{кип} = a + b_1 MR_D + b_2 MR_D^2, \qquad (10)$$

где a, b_1, b_2 – эмпирические коэффициенты, постоянные для каждого класса органических соединений; MR_D – молекулярная рефракция соединения, см³/моль.

Каждый класс органических и элементоорганических соединений имеет индивидуальные значения коэффициентов в (10). Единой полиномиальной зависимости $T_{кип} \sim MR_D$, охватывающей все классы органических производных, не существует. Коэффициенты в (10) и статистические параметры для отдельных классов органических и элементоорганических соединений представлены в табл. 4. Такого же рода полиномиальные зависимости могут быть получены и для остальных классов органических производных.

Относительно высокие коэффициенты корреляции и малые стандартные отклонения представленных в табл. 4 параметров для различных классов соединений дают все основания использовать уравнение (10) для расчета нормальных температур кипения органических производных.

В табл. 1 представлены процентные отклонения расчетных значений $T_{кип}$, полученных по уравнению (10) от экспериментальных величин. При анализе значений процентного отклонения можно сделать вывод, что в большинстве случаев наблюдается вполне удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных $T_{кип}$ соединений. Неполное совпадение расчетных и экспериментальных температур кипения в случае соединений

Таблица 4. Параметры уравнения (10) для органических соединений

Класс соединений	a	b_1	$-b_2$	r	σ	n
I	−171.5	9.1	0.04	0.99996	0.83	19
II	−133.6	8.5	0.04	0.99998	0.51	6
III	−77.3	5.8	0.005	0.9999	0.55	5
IV	−186.9	9.8	0.05	0.99995	0.91	16
V	−150.0	9.0	0.04	0.99995	0.95	13
VI	−106.8	8.1	0.04	0.9999	0.85	13
VII	12.7	5.1	0.02	0.99994	0.75	14
VIII	−55.8	7.0	0.03	0.99991	0.87	13
IX	−24.4	5.2	0.008	0.99988	0.69	9
X	46.1	5.9	0.03	0.99989	0.71	11
XI	−138.5	9.0	0.05	0.99998	0.39	9
XII	−80.2	7.2	0.03	0.99993	0.90	15
XIII	−114.2	8.6	0.04	0.99994	0.68	10

Обозначения см. табл. 3.

нелинейной структуры связано с необходимостью учета поправок на разветвленность соединений.

На основании всего вышесказанного можно сформулировать выводы.

Зависимость энтальпий парообразования от нормальной температуры кипения для органических соединений является полиномиальной, причем каждый класс органических производных имеет индивидуальные параметры этой зависимости. Величина температуры кипения не является аддитивной характеристикой и находится в полиномиальной зависимости от молекулярной рефракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cox J.D., Pilcher Y.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L., N.Y.: Academic Press, 1970. 643 p.
2. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
3. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 137 с.
4. *Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al.* // Chemical Reviews. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
5. *Kistiakowsky W.S.* // Z. Phys. Chem. 1923. V. 107. P. 65.
6. *Монахов В.Т.* Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1972. 416 с.
7. *Klages F.* // Chem. Ber. 1949. V. 82. № 4–5. P. 358.
8. *Хоуген О.А., Ватсон К.М.* Физико-химические расчеты в технике. Л.: Науч-техн. изд-во хим. лит., 1941. 598 с.
9. *Чертков Я.Б.* Современные и перспективные углеводородные реактивные и дизельные топлива. М.: Химия, 1968. 356 с.
10. *Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. и др.* Справочник химика. В 3 т. Т. 1. Л.: Науч-тех. изд-во хим. лит., 1963. 1071 с.
11. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
12. *Prosen E.J., Rossini F.D.* // J. Res. NBS. 1945. V. 35. P. 263.
13. *Spitzer R., Huffman H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 211.
14. *Majer V., Svoboda V.* Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 300 p.
15. *Johnson W.H., Prosen E.J., Rossini F.D.* // J. Res. NBS. 1949. V. 42. P. 251.
16. *Moureu C., Andre E.* // Ann. Chim. Phys. 1914. V. 1. P. 113.
17. *Rogers D.W., Dagdagan O.A., Allinger N.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 671.
18. *Говертон М.Т.* Термодинамика для инженеров. М.: Металлургия, 1966. 327 с.
19. *Gundry H.A., Harrop D., Head A.J., Lewis G.B.* // J. Chem. Thermodyn. 1969. V. 1. P. 321.
20. *Green J.H.S.* // Chem. Ind. (London). 1960. P. 1215.
21. *Mansson M., Sellers P., Stridh G., Sunner S.* // J. Chem. Thermodyn. 1977. V. 9. P. 91.
22. *Connett J.E.* // Ibid. 1972. V. 4. P. 233.
23. *Buckley E., Cox J.D.* // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 895.
24. *Nicholson G.R.* // J. Chem. Soc. 1960. P. 2377.
25. *Harrop D., Head A.J., Lewis G.B.* // J. Chem. Thermodyn. 1970. V. 2. P. 203.
26. *Uchytilova V., Majer V., Svoboda V., Hynek V.* // Ibid. 1983. V. 15. P. 853.
27. *Adriaanse N., Dekker H., Coops J.* // Rec. Trav. Chim. Pays/Bas. 1965. V. 84. P. 393.
28. *Baccanari D.P., Novinski J.A., Pan Y. et al.* // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. P. 1201.
29. *Fenwick J.O., Harrop D., Head A.J.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 943.
30. *Smith N.K., Good W.D.* // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. P. 572.
31. *Steele W.V., Chirico R.D., Knipmeyer S.E. et al.* // Ibid. 1996. V. 41. P. 1269.
32. *Tekac V., Majer V., Svoboda V., Hynek V.* // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. P. 659.
33. *Smith L., Bjellerup L., Krook S., Westermark H.* // Acta Chem. Scand. 1953. V. 7. P. 65.
34. *Овчинников В.В., Хазиева Л.Р., Лаптева Л.И., Коновалов А.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 32.
35. *Татевский В.М.* Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. М.: Изд-во МГУ, 1953. 320 с.
36. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1565.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2126–2131

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.783 + 548.0

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НЕМАТИК–ИЗОТРОПНАЯ ЖИДКОСТЬ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ СОЕДИНЕНИЙ С ДВОЙНЫМИ ТЕРМИНАЛЬНЫМИ ИЛИ ЛАТЕРАЛЬНЫМИ ГИБКИМИ ЦЕПЯМИ

© 2004 г. Е. М. Аверьянов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики им. Л.В. Киренского, Красноярск

E-mail: aver@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 4.12.2003 г.

Показано, что полученная ранее формула с высокой точностью описывает изменение $t_c(n)$ температуры фазового перехода нематик–изотропная жидкость в гомологических рядах жидких кристаллов, состоящих из молекул с двойными терминальными гибкими цепями (swallow–tailed, bi-swallow–tailed compounds), а также из молекул с латеральными одиночными или двойными цепями. Установлена корреляция предельных значений $t_1 = t_c(n \longrightarrow \infty)$ со структурно-химическими свойствами молекул. Выяснена причина немонотонности зависимостей $t_c(n)$ с максимумом или минимумом.

Мезогенные молекулы, образующие каламитные (дискоидные) нематические жидкие кристаллы (ЖК), имеют достаточно жесткий, анизотропный планкообразный (дискообразный) остов и связанные с ним периферийные гибкие алифатические цепи определенной длины [1]. Изменение числа n метиленовых фрагментов в цепи сопровождается изменением формы и физико-химических свойств молекул, что влияет на анизотропию короткодействующих сил межмолекулярного взаимодействия, локальную структуру и ориентационный порядок молекул в нематической фазе, термодинамические и физические свойства ЖК. Поэтому связь особенностей изменения $t_c(n)$ температуры фазового перехода нематик – изотропная жидкость (N–I) в гомологических рядах ЖК со свойствами молекул важна для понимания молекулярной природы ЖК. Систематический анализ такой связи эффективен при наличии аналитической зависимости $t_c(n)$, аппроксимирующей эксперимент с высокой точностью, и применении этой зависимости к достаточно широкому набору нематиков, различающихся структурно-химическими свойствами молекул.

Для гомологов одной четности p (parity) подобная зависимость

$$t_c(n_p) = t_1^{(p)} + c_p/n_p + d_p/n_p^2 + f_p/n_p^3 + \ldots \qquad (1)$$

получена и подтверждена для большого числа каламитных нематиков и холестериков, относящихся к различным химическим классам и состоящих из молекул с терминальными цепями [2] или молекул N-меров с N гибкими цепями в качестве связок между жесткими линейными ароматическими фрагментами [3], а также для ряда дискоидных нематиков [3]. Цели настоящей работы включают проверку зависимости (1) для нематиков, образованных линейными молекулами с одной и двумя двойными терминальными цепями типа ласточкина хвоста (swallow–tailed, bi-swallow–tailed compounds [1]), а также молекулами с латеральной одиночной или двойной гибкими цепями; установление корреляции между значениями $t_1^{(p)}$ и структурно-химическими свойствами молекул данных соединений; выяснение причины немонотонного изменения $t_c(n)$ с максимумом или минимумом.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТЕЙ $t_c(n)$

Для проверки формулы (1) были выбраны приведенные ниже соединения **1–3** [4], **4** [5], **5** [6], **6** [7], H*mn* [5, 8] с наиболее широкими интервалами изменения n, m и наиболее характерными из известных типов (монотонных и немонотонных) зависимостей $t_c(n)$ [2]

$H_{17}C_8O–Ф_1–CH=CH–C(O)O–Ф_1–Ф_2$ (**1**),

$H_{17}C_8O–Ф_1–C(O)O–Ф_1–C(O)O–Ф_1–Ф_2$ (**2**),

$Ф_2–Ф_1–O(O)C–Ф_1–Ф_1–C(O)O–Ф_1–Ф_2$ (**3**),

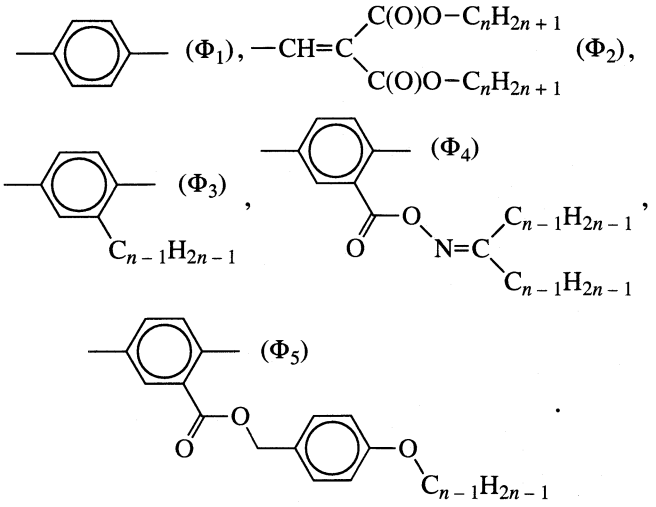
$H_{17}C_8O–Ф_1–C(O)O–Ф_3–O(O)C–Ф_1–OC_8H_{17}$ (**4**),

$H_{17}C_8O–Ф_1–C(O)O–Ф_4–O(O)C–Ф_1–OC_8H_{17}$ (**5**),

$H_{17}C_8O–Ф_1–C(O)O–Ф_5–O(O)C–Ф_1–OC_8H_{17}$ (**6**),

$H_{2m-1}C_{m-1}O–Ф_1–C(O)O–Ф_3–O(O)C–Ф_1–OC_{m-1}H_{2m-1}$ (H*mn*).

Структурные формулы фрагментов $Ф_k$ для указанных соединений представлены ниже



Принятый здесь способ нумерации гомологов в алкильных цепях молекул **4**, **5**, H*mn* и алкоксильных цепях молекул H*mn* соответствует направлениям связей $C_{n-1}–C_n$ под большим (меньшим) углом к продольной оси молекулярного остова для n_e (n_o) и позволяет сравнивать четные ($n_e \geq 2$) или нечетные ($n_o \geq 3$) гомологи (even, odd) в алкильных и алкоксильных цепях.

Выбранные объекты включают молекулы с одной (**1**, **2**) и двумя (**3**) двойными терминальными цепями; молекулы с одинаковыми терминальными цепями и разными остовами (**1**, **2**); одинаковые молекулы с разными одиночными (**4**, **6**) и двойной (**5**) латеральными цепями; молекулы с одинаковым остовом и варьируемой длиной латеральной и терминальных цепей (H*mn*). Для всех гомологов соединений **2**–**4**, **6**, H*m*1–H*m*4 (**1**, **5**, H*m*12) высокотемпературная (низкотемпературная) нематическая фаза является энантиотропной (монотропной).

Для соединений H*mn* возможно изменение $m(n)$ при фиксированном $n(m)$. Поскольку для рядов H*m*6–H*m*11, H*m*13 известны только значения $t_c(m_e)$ с m_e = 2, 8, 10 [5, 8], то в целях корректного сравнения результатов аппроксимации зависимостей $t_c(m_p)$ для этих рядов с данными для рядов H*m*1–H*m*5, H*m*12 использовалась формула

$$t_c(m_p, n) = t_1^{(p)}(n) + c_p(n)/m_p + d_p(n)/m_p^2 \qquad (2)$$

при фиксированных n. Для рядов H2*n*, H7*n*–H10*n* [10] бралась формула

$$t_c(n_p, m) = t_1^{(p)}(m) + c_p(m)/n_p + d_p(m)/n_p^2 \qquad (3)$$

при фиксированных m.

В табл. 1 дано сопоставление результатов аппроксимации зависимостей $t_c(n_p)$ и $t_c(m_p)$ формулами (1) и (2) с использованием опции Statistics (Progression Wizard) пакета Sigma Plot 8.0. Полученные параметры приведены в табл. 2. Для этих соединений наблюдаются монотонно убывающие (**2**–**4**, H*m*1–H*m*5) и немонотонные зависимости $t_c(n_p)$, $t_c(m_p)$ с минимумом (**1**, **5**, **6**, H*m*12). Как видно из табл. 1, обе формулы (1) и (2) дают высокоточную аппроксимацию изменения t_c в интервалах от 10 (H*m*12) до 200°C (**3**), причем различие рассчитанных и экспериментальных значений $t_c(n_p)$ для высших гомологов ряда **3** не превышает ошибки эксперимента [4]. Для каждого гомологического ряда с энантиотропной нематической фазой значения $t_1^{(e)}$ и $t_1^{(o)}$ согласуются между собой, причем в большинстве случаев и для всех гомологов H*mn* с фиксированными m или n выполняется соотношение $t_1^{(e)} > t_1^{(o)}$, наблюдаемое для каламитных ЖК [2, 3].

Из табл. 2 видно, что для каждого гомологического ряда характерно свое значение $t_1^{(p)}$, которое зависит от структуры и физико-химических свойств молекулярного остова, числа и типа (одиночных или двойных) цепей. Переход от **1** к **2** с удлинением остова сопровождается повышением значений $t_c(n_p)$ и изменением зависимости $t_c(n_p)$ от немонотонной с минимумом к монотонно убывающей при неизменных $t_1^{(p)}$. Переход от **2** к более рыхлой молекуле **3** с дополнительным удлинением остова и двух терминальных двойных цепей приводит к дальнейшему росту $t_c(n_p)$ и более сильной зависимости $t_c(n_p)$, отражением чего служит возрастание коэффициентов c_p на порядок. При этом снижение $t_1^{(p)}$ коррелирует с аналогичной закономерностью [3] при переходе от каламитных к дискоидным нематикам, молекулы которых имеют рыхлую структуру с большими пустотами между радиально расходящимися периферийными цепями. Подтверждением данной аналогии служит то, что симметричные молекулы, отличающиеся от гомологов **3** только более длинным остовом, образуют каламитные и колоночные фазы, соседствующие на температурной шкале [1].

Сравнение данных для ЖК **4**–**6** и исследованных ранее соединений [2, 3] позволяет пролить свет на природу немонотонного изменения $t_c(n_p)$. Переход от молекулы **4** с одинарной латеральной цепью к более широкой молекуле **5** (**6**) с более

Таблица 1. Экспериментальные (I) и рассчитанные (II) по формулам (1) и (2) значения $t_c(n)$ и $t_c(m)$, °C, в гомологических рядах указанных ЖК

n	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
	1		**2**		**3**		**4**		**5**		**6**	
1	69.0	69.0	162.0	162.0	297.5	297.5	–	–	–	–	–	–
2	56.5	56.5	144.0	144.0	232.0	232.0	156.5	156.5	69.5	69.5	120.0	120.0
3	50.0	50.1	130.0	130.0	201.0	201.1	119.0	119.0	56.5	56.5	117.0	117.0
4	39.5	39.4	115.0	115.0	165.0	164.9	98.6	98.4	46.5	46.8	111.0	110.9
5	37.5	37.2	107.0	106.8	150.5	149.9	90.6	90.6	44.5	44.8	109.0	109.0
6	35.0	35.4	101.0	100.9	–	–	84.1	84.7	42.0	40.7	105.0	105.5
7	38.0	38.5	97.0	97.7	121.0	122.1	80.5	81.0	40.0	40.1	105.0	104.9
8	39.0	38.8	94.0	94.4	109.5	110.8	78.3	78.3	39.0	40.8	105.0	104.2
9	41.5	41.5	94.0	93.1	105.5	104.9	77.5	76.1	41.0	40.9	104.0	104.1
10	43.5	43.2	91.0	90.9	100.5	98.1	75.8	74.6	42.2	42.0	104.0	104.3
11	44.5	44.3	90.0	90.4	–	–	73.3	73.1	43.0	43.1	104.5	104.4
12	47.0	47.3	89.0	88.7	88.0	89.3	71.3	72.1	44.0	43.6	–	–
13	–	–	–	–	–	–	69.2	71.1	–	–	–	–
16	–	–	86.0	86.2	–	–	–	–	–	–	–	–
17	–	–	–	–	–	–	69.5	68.6	–	–	–	–
m	Hm1		Hm2		Hm3		Hm4		Hm5		Hm12	
2	302.0	302.0	254.0	254.0	189.0	189.0	135.5	135.5	105.5	105.4	58.0	58.0
3	294.0	294.1	248.0	248.1	199.5	199.6	156.0	156.1	131.0	131.1	81.0	81.1
4	256.0	256.3	209.0	209.1	158.0	157.7	121.5	121.4	100.0	100.6	56.0	56.3
5	245.0	244.4	203.0	201.8	158.0	157.0	126.0	125.0	110.0	109.5	71.0	70.5
6	222.0	221.4	178.5	178.3	133.5	134.4	106.5	107.0	94.0	93.4	62.0	62.1
7	213.0	214.0	171.8	173.7	132.0	133.5	107.5	108.5	96.5	97.4	69.0	70.0
8	200.0	200.3	159.6	159.9	121.0	120.3	99.0	98.0	90.0	88.8	67.5	66.2
9	194.9	194.7	156.5	156.0	119.0	119.0	98.6	98.6	90.6	90.0	71.3	70.8
10	186.4	186.4	148.0	147.9	111.0	111.1	91.5	92.0	84.5	85.7	68.0	69.0
11	181.7	181.5	144.3	143.9	110.0	109.4	92.5	91.9	85.0	85.0	–	–

объемной двойной (одиночной) латеральной цепью сопровождается снижением значений $t_c(n_p)$ и сменой монотонно убывающей зависимости $t_c(n_p)$ на немонотонную с глубоким (мелким) минимумом при неизменных (возрастающих) значениях $t_1^{(p)}$. То же самое происходит при уширении молекул в результате латерального замещения атомов H в фенильных кольцах или мостиковых фрагментах молекулярного остова объемными заместителями типа CH_3 [2, 3]. Таким образом, уширение молекулы сопровождается снижением $t_c(n_p)$. Поэтому для относительно низкотемпературных ЖК смена зависимости $t_c(n_p)$ в точке минимума $n_p^{(min)}$ от убывающей к возрастающей отвечает изменению конформации молекулярных цепей по мере их удлинения и состоит в преимущественной ориентации участка цепи, включающего метиленовые фрагменты с $n_p > n_p^{(min)}$, вдоль длинной оси молекулярного остова. При удлинении этого участка цепи молекула не уширяется, а анизотропия ее поляризуемости возрастает, что сопровождается ростом $t_c(n_p)$. Очевидно, изгиб цепей у разных молекул имеет статистический характер и охватывает несколько метиленовых фрагментов. Поэтому значение $n_p^{(min)}$ отвечает участку цепи, для которого снижение t_c за счет уширения молекулы компенсируется ростом t_c за счет анизотропии поляризуемости. Для высокотемпературных ЖК преимущественная ориентация концевого участка цепи вдоль молекулярного остова будет сопровождаться некоторым уширением молекулы из-за сильной тепловой конформационной подвижности метиленовых фрагментов, что может проявиться в замедлении снижения $t_c(n_p)$ с ростом

Таблица 2. Параметры интерполяционных формул (1), (2) для четных (e) и нечетных (o) гомологов указанных соединений

N	$t_1^{(e)}$	$t_1^{(o)}$	c_e	c_o	d_e	d_o	f_e	f_o
1	84.4	67.5	–632.56	–356.15	2467.43	1188.06	–2726.76	–830.43
2	80.8	80.2	58.19	89.20	491.81	274.94	–710.95	–282.33
3	40.8	34.4	626.39	712.74	–551.59	–732.00	127.26	282.37
4	59.8	60.7	150.52	131.18	–52.07	35.00	276.08	288.70
5	60.5	76.5	–306.62	–627.50	1366.40	3287.21	–1434.03	–4757.27
6	112.4	117.9	–156.74	–282.13	861.11	1713.91	–1034.78	–2627.03
H*m*1	122.2	113.7	712.96	822.32	–706.88	–843.61	–	–
H*m*2	92.9	81.8	607.51	751.95	–570.44	–758.70	–	–
H*m*3	68.6	60.9	471.79	576.58	–461.72	–481.32	–	–
H*m*4	63.7	59.1	318.36	381.61	–349.44	–286.82	–	–
H*m*5	70.7	59.9	169.91	300.03	–200.92	–259.71	–	–
H*m*12	83.2	79.3	–164.84	–117.95	228.74	369.75	–	–

n_p. Близкая к этому ситуация имеет место для четных гомологов высокотемпературного ЖК **4** с $d_e < 0$. Исследования методом ЯМР показывают, что для соединений с одной [9] и двумя [10] длинными латеральными цепями (двойной латеральной цепью $-CH_2-N(C_nH_{2n+1})_2$ [11]) в центральном фенильном кольце молекулярного остова, или с длинной латеральной цепью в концевом фенильном кольце остова [12], в нематической фазе продольные оси концевых участков этих цепей ориентируются вдоль молекулярного остова. Это согласуется с выводами, следующими из анализа зависимостей $t_c(n_p)$.

Данные представления можно перенести и на латерально-незамещенные молекулы, имеющие одинарные или двойные терминальные цепи. Из-за конечного угла между продольной осью молекулярного остова и осью углеродного скелета терминальной цепи в *транс*-конформации удлинение цепей, сопровождаемое уширением молекулы, приводит к снижению $t_c(n_p)$, наиболее выраженному для четных гомологов. Это объясняет более частое наличие минимума на зависимостях $t_c(n_e)$, чем на зависимостях $t_c(n_o)$, для известных относительно низкотемпературных ЖК с одинарными терминальными цепями [2, 3]. Для четных и нечетных гомологов исследуемого здесь низкотемпературного ряда **1** с удлиняемой двойной цепью зависимости $t_c(n_p)$ имеют минимум, что указывает на преимущественную ориентацию концевых фрагментов цепей с $n_p > n_p^{(min)}$ вдоль молекулярного остова. С этим согласуется и отсутствие четно-нечетной альтернации в изменении $t_c(n_p)$ для гомологов с $n_p > n_p^{(min)}$ [4].

Интересно отметить, что для мезогенных молекул с одной терминальной цепью вывод о невозможности существования всех метиленовых фрагментов цепи в *транс*-конформации в нематической фазе был сделан ранее [13] на основании количественной интерпретации спектральных данных для ряда соединений с учетом взаимосвязи ориентационной упорядоченности молекул и конформационного состояния их терминальных цепей. Для таких молекул *транс*-конформация цепи приводила бы к банано-подобной форме молекулы и препятствовала вращению молекул вокруг продольной оси в нематической фазе.

Если в силу структурно-химических особенностей молекулярного остова (его большой ширины, продольного изгиба и других) удлинение терминальной цепи (цепей) для первых гомологов ряда не приводит к уширению молекулы, то функция $t_c(n_p)$ возрастает в результате увеличения анизотропии молекулярной поляризуемости. При дальнейшем росте n_p, сопровождаемом все более сильным уширением молекулы, функция $t_c(n_p)$ проходит через максимум и убывает. Поскольку экранирование коротких цепей в большей степени характерно для нечетных гомологов, это объясняет более частое наличие максимума на зависимостях $t_c(n_o)$, чем на зависимостях $t_c(n_e)$, для известных низко- и высокотемпературных ЖК [2, 3]. В рамках этих представлений становится также понятным наличие (отсутствие) среди известных ЖК гомологических рядов с сочетанием минимума (максимума) на зависимости $t_c(n_e)$ и максимума (минимума) на зависимости $t_c(n_o)$ [2, 3].

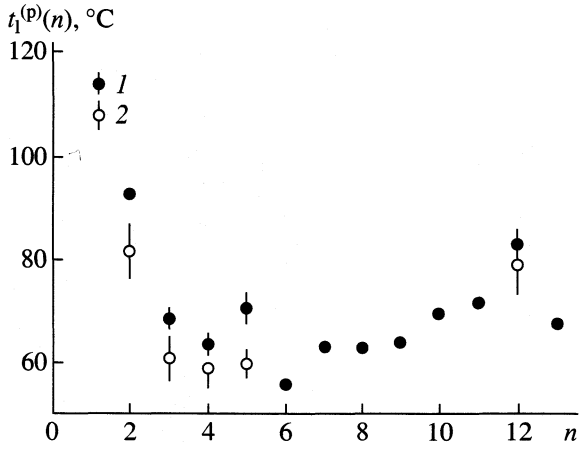


Рис. 1. Зависимости $t_1^{(p)}(n)$ в формуле (2) для гомологов Hm1–Hm13 с четными (*1*) и нечетными (*2*) значениями m_p.

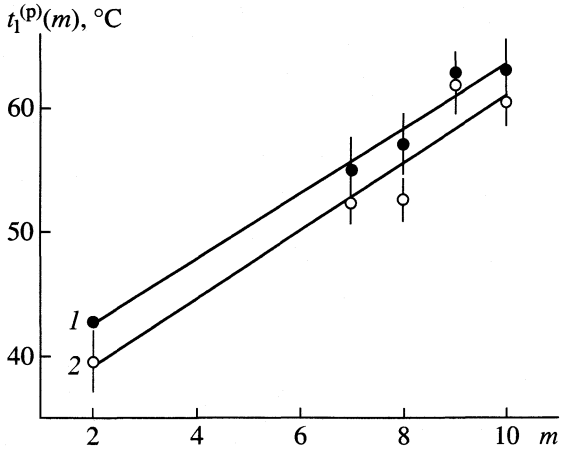


Рис. 2. Зависимости $t_1^{(p)}(m)$ в формуле (3) для гомологов H2n, H7n–H10n с четными (1) и нечетными (2) значениями n_p.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ $t_1^{(p)}(n)$ *И* $t_1^{(p)}(m)$ *ДЛЯ ГОМОЛОГОВ* Hmn

Следующая из табл. 1 высокая точность описания зависимостей $t_c(m_p)$ для гомологов Hm1–Hm5, Hm12 формулой (2) свидетельствует о взаимосогласованном изменении $t_c(m_p)$ при малых и больших значениях m_p. Поэтому представляют интерес зависимости $t_1^{(p)}(n)$, показанные на рис. 1. Латеральное замещение атома H в фенильном кольце Φ_3 группой CH_3 при переходе от Hm1 к Hm2 сопровождается изменением $\Delta t_c(CH_3) = t_c(H) - t_c(CH_3)$, закономерно убывающим с ростом m и молекулярной длины. Величина $\langle\Delta t_c(CH_3)\rangle = 42.9$°C, усредненная по гомологам $m = 2$–11, согласуется с установленным ранее средним значением $\langle\Delta t_c(CH_3)\rangle = 43.5$°C для мезогенных молекул, остов которых включает два – четыре фенильных кольца, связанных мостиковыми фрагментами [14]. Соответствующие изменения $\Delta t_1^{(e)}(CH_3) = 29.3$ и $\Delta t_1^{(o)}(CH_3) = 31.9$°C меньше, но того же порядка, что и $\langle\Delta t_c(CH_3)\rangle$. Таким образом, быстрое снижение $t_1^{(p)}(n)$ с ростом n до $n_{min} = 4$–5 связано с уширением молекулы при удлинении короткой латеральной цепи. Рост $t_1^{(p)}(n)$ при $n > n_{min}$ отвечает отсутствию уширения молекулы при удлинении латеральной цепи и преимущественной ориентации концевого участка этой цепи с $n > n_{min}$ вдоль длинной оси молекулы.

Согласно рентгеноструктурным данным [15], нематическая фаза гомологов ряда **4** состоит из сиботактических молекулярных кластеров смектического типа C, для которых нормаль к плоскости смектического слоя составляет угол α с директором нематической фазы. Интересно отметить точную корреляцию между зависимостью $t_1^{(p)}(n)$ и зависимостью $\alpha(n)$ [15]: быстрый линейный рост $\alpha(n)$ в интервале 46–70 град с ростом n в интервале $n = 1$–5 сменяется более медленным линейным снижением $\alpha(n)$ по мере роста $n > 5$ до $\alpha(17) = 52$ град. Таким образом, изменение конформации латеральной цепи по мере ее удлинения сопровождается изменением зависимости $t_1^{(p)}(n)$, отражающим изменение локальной структуры нематической фазы.

Зависимости $t_1^{(p)}(m)$ в формуле (3) представлены на рис. 2. Сравнение данных этого рисунка и табл. 2 для гомолога H9$n \equiv$ **4** показывает близость значений $t_1^{(p)}$ ($m = 9$), найденных с использованием формул (1) и (3). Линейный рост $t_1^{(p)}(m)$ с ростом m свидетельствует о повышении анизотропии молекулы и возможен только при ориентации длинной латеральной цепи и терминальных цепей параллельно друг другу независимо от длины последних.

Результаты настоящей и предшествующих работ [2, 3] показывают, что все многообразие известных монотонных и немонотонных зависимостей $t_c(n_p)$ для каламитных и дискоидных нематических (холестерических) ЖК при удлинении терминальных, латеральных (одинарных и двойных) или мостиковых цепей описывается функцией (1) с небольшим числом слагаемых. Интересно отметить, что по своей форме разложение (1) соответствует асимптотическому ряду для функции $t_c(n_p)$, определенной при $n_p \geq 1$ и рассматриваемой

при больших значениях n_p [16]. В действительности же разложение (1) с определенным числом слагаемых для каждого конкретного гомологического ряда является одинаково хорошим приближением при больших и предельно малых значениях $n_e = 2$ и $n_o = 1$ для четных и нечетных гомологов [2, 3]. Это свидетельствует о взаимосогласованном изменении экспериментальных значений $t_c(n_p)$ в ЖК при малых и больших значениях n_p независимо от типа функций $t_c(n_p)$ (монотонных или немонотонных). Применение формулы (1) к большому числу соединений позволило установить корреляцию предельных значений $t_1^{(p)}$ со структурно-химическими свойствами молекул и выяснить причины немонотонного изменения $t_c(n_p)$. Это расширяет возможности использования зависимостей $t_c(n_p)$ для исследования конформационных изменений молекул в процессе их самоорганизации в нематической фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Demus D.* // Handbook of Liquid Crystals / Ed. by D.Demus, J.Goodby, G.W.Gray, H.-W.Spiess and V.Vill, Weinheim: Wiley–VCH Publ., 1998. V. 1. Ch. VI. P. 133.
2. *Аверьянов Е.М.* // Журн. физ. химии 2003. Т. 77. № 8. С. 1383.
3. *Аверьянов Е.М.* // ЖК и их практ. использ. 2003. № 1. С. 25.
4. *Weissflog W., Weigeleben A., Diele S., Demus D.* // Cryst. Res. and Technol. 1984. V. 19. N 4. P. 583.
5. *Demus D., Diele S., Hauser A. et al.* // Cryst. Res. and Technol. 1985. V. 20. N 11. P. 1547.
6. *Weissflog W., Demus D.* // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1985. V. 129. P. 235.
7. *Weissflog W., Demus D.* // Liq. Cryst. 1988. V. 3. № 2. P. 275.
8. *Weissflog W., Demus D.* // Cryst. Res. and Technol. 1984. V. 19. № 1. P. 55.
9. *Berdague P., Perez F., Bayle J.-P. et al.* // New J. Chem. 1995. V. 19. N 4. P. 383.
10. *Perez F., Bayle J.-P., Fung B.M.* // New J. Chem. 1996. V. 20. № 5. P. 537.
11. *Canlet C., Judeinstein P., Bayle J.-P., Fung B.M.* // Liq. Cryst. 1999. V. 26. № 2. P. 281.
12. *Perez F., Bergague P., Bayle J.-P. et al.* // New J. Chem. 1997. V. 21. № 12. P. 1283.
13. *Аверьянов Е.М.* Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
14. *Aver'yanov E.M.* // Liq. Cryst. 1987. V. 2. № 4. P. 491.
15. *Diele S., Roth K., Demus D.* // Cryst. Res. and Technol. 1986. V. 21. № 1. P. 97.
16. *Данилов В.А., Иванова А.Н., Исакова Е.К. и др.* Математический анализ. Функции, пределы, ряды, цепные дроби. Серия "Справочная математическая библиотека" / Под ред. Л.А.Люстерника, А.Р.Янпольского. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1961. 440 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2132–2135

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536:543.2

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

© 2004 г. Л. А. Битюцкая, Е. С. Машкина, И. Ю. Бутусов

Воронежский государственный университет

E-mail: phme22-1@main.vsu.ru

Поступила в редакцию 05.08.2003 г.

Изучено влияние магнитополевой обработки на параметры плавления (T_m и относительное изменение энтальпии плавления) и параметры переходных процессов при плавлении диамагнитных кристаллов KCl после обработки импульсным магнитным полем (B = 1–0.08 Тл). Обнаружено, что при уменьшении индукции магнитного поля происходит усиление нелинейного отклика в изменении параметров плавления и переходных процессов при плавлении KCl. Установлено, что при B = 0.12 Тл возникает экстремум в изменении энтальпии плавления KCl, составляющий $0.15\Delta H_{m0}$.

При изучении кинетики плавления изотропных кристаллических веществ с различным типом химической связи (KCl, Ge, Cu) методом дифференциально-термического анализа (ДТА) выше и ниже точки плавления (T_m) нами обнаружены отличные от плавления кооперативные переходные эффекты – пред- и постплавления [1]. Переходные процессы пред- и постплавления имеют признаки неравновесных фазовых переходов: скачкообразность начала и конца эффектов, экзотермический характер, стационарность, низкочастотные тепловые флуктуации, необратимость. Эти состояния характеризуются системой экспериментально обнаруживаемых неравновесных термодинамических параметров J: $T'_{pre\text{-}m}$, $T''_{pre\text{-}m}$ – температуры начала и конца эффекта предплавления; $T'_{post\text{-}m}$, $T''_{post\text{-}m}$ – температуры начала и конца эффекта постплавления; $\Delta\tau_{pre\text{-}m}$, $\Delta\tau_{post\text{-}m}$ – длительности тепловых импульсов пред- и постплавления; $\Delta Q_{pre\text{-}m}$, $\Delta Q_{post\text{-}m}$ – теплота предплавления и постплавления соответственно; f – частота тепловых флуктуаций. Кооперативные переходные процессы при плавлении можно рассматривать как новый класс универсальности кинетических фазовых переходов, характеризующих реальное плавление [2].

Как неравновесные фазовые переходы переходные процессы пред- и постплавления кинетически зависимы и чувствительны к внешним воздействиям. В [3, 4] показано, что неравновесные параметры переходных процессов J зависят от скорости нагревания в интервале v = 1–10 К/мин. При изучении влияния обработки импульсным магнитным полем (B ~ 1 Тл) на переходные процессы при плавлении диамагнитного кристаллического KCl нами неожиданно было обнаружено не только изменение неравновесных параметров J, но и фундаментального параметра – энтальпии плавления (ΔH_{m0}) [5, 6]. Особенностью наблюдаемого явления является его латентность: после воздействия импульсного магнитного поля (ИМП) резкое уменьшение энтальпии плавления KCl ($0.4\Delta H_{m0}$) происходит только через 72 ч с релаксацией к исходному состоянию через 96 ч. Изменение неравновесных параметров J и фундаментального параметра ΔH_{m0} и длинновременная релаксация этих параметров к исходному состоянию свидетельствуют об индуцировании магнитным полем особого фазового состояния – неравновесной мезофазы.

Настоящая работа является развитием [5, 6] и ставит целью изучение магнитополевой зависимости неравновесных параметров J, энтальпии плавления ΔH_{m0} и температуры плавления T_m диамагнитных ионных кристаллов (KCl) после обработки ИМП при изменении индукции магнитного поля B в интервале 1–0.08 Тл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовалась цифровая методика ДТА [1, 2]. Термографирование проводилось в кварцевых эвакуированных сосудах Степанова при скорости нагревания 5 К/мин так же, как и в [5, 6]. В эксперименте использовался кристаллический KCl с навесками 2 г марки "х.ч.", дважды подвергнутый перекристаллизации. Перед воздействием ИМП для всех образцов контролировались исходные параметры пред- и постплавления и плавления [2]. Серия образцов подвергалась магнитной обработке при температуре ~20°C со следующими значениями индукции поля: B = 1, 0.5, 0.12, 0.1, 0.08 Тл. Детектирование индуцирования ИМП мезофазы проводилось по изменению неравновесных термодинамических параметров переходных процессов пред- и постплавления и энтальпии плавления по сравнению с исходным. Термогра-

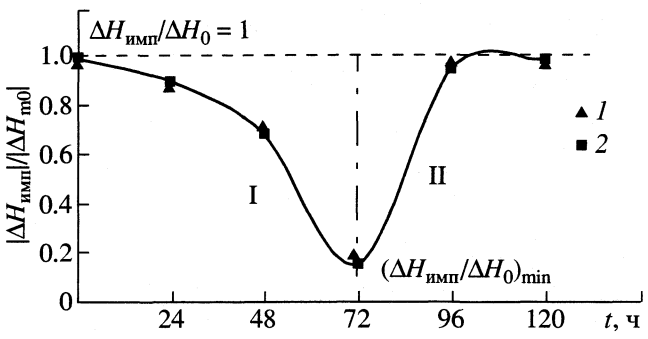


Рис. 1. Зависимость относительного изменения энтальпии плавления–кристаллизации KCl (по модулю) от времени после обработки ИМП (B = 0.12 Тл); *1* – плавление, *2* – кристаллизация; I – область индуцирования мезофазы, II – область релаксации; величина $\Delta H_{ИМП}/\Delta H_{m0}$ = 1 после релаксации к исходному состоянию через 96 ч.

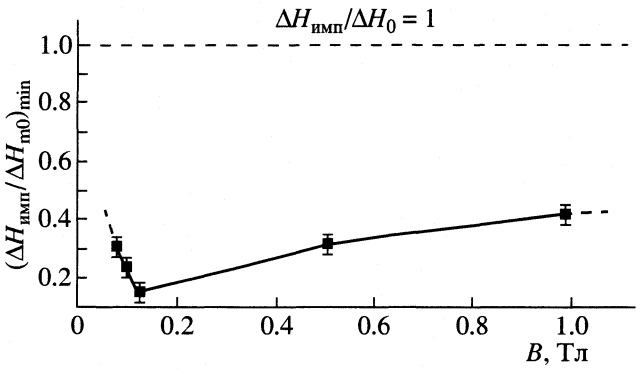


Рис. 2. Зависимость относительного изменения энтальпии плавления KCl $(\Delta H_{ИМП}/\Delta H_{m0})_{min}$ от амплитуды импульса магнитного поля (B = 1, 0.5, 0.12, 0.1, 0.08 Тл) через 72 ч после воздействия.

фирование проводилось через 24, 48, 72, 96 и 120 ч после воздействия ИМП.

Влияние амплитуды импульса магнитного поля изучалось при фиксированных параметрах: форма импульсов – полусинусоидальная, длительность 30 мкс, частота повторения 50 Гц, время воздействия t = 30 с. Изменение площади пика плавления образцов, обработанных ИМП ($A_{ИМП}$), определялось относительно исходного (A_0): $A_{ИМП}/A_0 = \Delta H_{ИМП}/\Delta H_{m0} = \Delta S_{ИМП}/\Delta S_{m0}$, где: ΔH_{m0} – энтальпия плавления, $\Delta H_{ИМП}$ – энтальпия плавления после обработки ИМП, ΔS_{m0} – энтропия плавления, $\Delta S_{ИМП}$ – энтропия плавления после обработки ИМП. Расчет площади пика A проводился методом трапеции. Относительное изменение площадей пиков позволяло нам определять относительные изменения энтальпии и энтропии при плавлении после магнитополевых обработок.

При уменьшении индукции магнитного поля от 1 до 0.08 Тл отличительные признаки магнитотермодинамических эффектов, выявленные в [5, 6] при $B \sim 1$ Тл, сохраняются: латентность образования и релаксации мезофазы; изменение параметров переходных процессов при плавлении; уменьшение энтальпии плавления-кристаллизации; обратимость процесса плавления–кристаллизации при практически неизменной кристаллической структуре. На рис. 1 представлена характерная зависимость относительного изменения энтальпии плавления KCl от времени после воздействия ИМП при B = 0.12 Тл. Латентное воздействие ИМП можно разделить на два этапа: область индуцирования неравновесного состояния с понижением $\Delta H_{ИМП}$ до минимума и область релаксации мезофазы к исходному состоянию с повышением $\Delta H_{ИМП}$ до ΔH_{m0} Аналогично проходит процесс кристаллизации.

При изучении магнитополевой зависимости для всех значений индукции магнитного поля B = 1, 0.5, 0.12, 0.1, 0.08 Тл определялись зависимости относительного изменения энтальпии плавления от времени после воздействия. По точкам $(\Delta H_{ИМП}/\Delta H_{m0})_{min}$ построен график зависимости относительного изменения энтальпии плавления от величины индукции магнитного поля B (рис. 2). Во всем интервале исследуемых индукций магнитного поля отношение $(\Delta H_{ИМП}/\Delta H_{m0})_{min} < 1$ соответствует сильно неравновесным состояниям. С уменьшением B отклик на воздействие ИМП усиливается и при B = = 0.12 Тл отношение $\Delta H_{ИМП}/\Delta H_{m0}$ достигает экстремального значения ~0.15, которое при дальнейшем уменьшении индукции поля начинает слабо возрастать. Ранее такое сильное уменьшение энтальпии плавления достигалось применением высоких давлений и рассматривалось в рамках задачи экспериментального наблюдения критического плавления [7, 8].

Существенно преобразуются и переходные процессы, обнаруживая связь с изменением энтальпии плавления (рис. 3). При уменьшении индукции магнитного поля температурно-временной интервал, характеризуемый температурами начала и конца предплавления $T'_{pre\text{-}m}$ и $T''_{pre\text{-}m}$, становится нестабильным, мелкомасштабные флуктуации теплоты диссипации приобретают колебательный характер. Начиная с B = 0.5 Тл до B = = 0.08 Тл вблизи точки начала плавления T_{bm} наблюдается выброс теплоты, составляющий ~$0.25\Delta H_{ИМП}$. На кривых ДТА этот эффект проявляется в виде резкого треугольного экзотермического импульса, который переходит в эндотермический эффект плавления. При этом наблюдают-

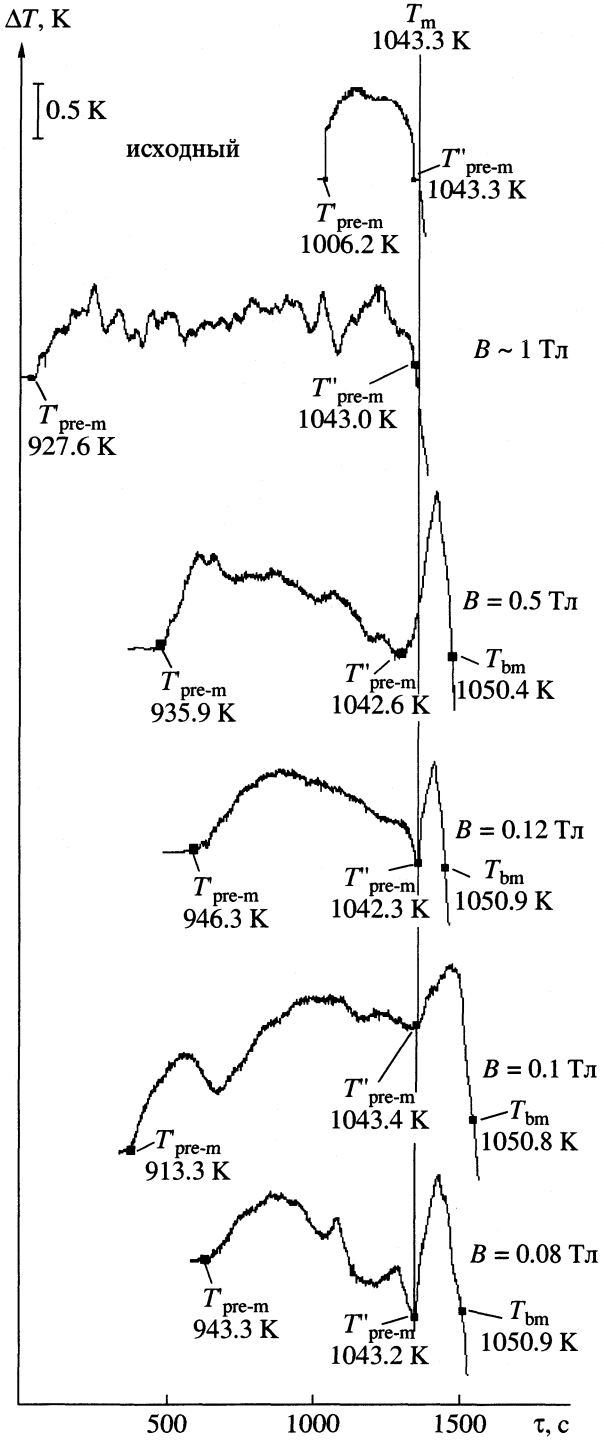


Рис. 3. Кривые ДТА предплавления KCl в динамическом режиме при v = 5 K/мин через 72 часа после магнитополевой обработки при B = 1; 0.5; 0.12; 0.1; 0.08 Тл (T_m – табличное значение температуры плавления; T_{bm} - точка начала плавления).

ся перегревные явления: точка начала плавления (T_{bm}) KCl повышается на 7 K. Постплавление в условиях сильного понижения энтальпии плавления практически не наблюдаются.

Таким образом, при изменении индукции магнитного поля B от 1 до 0.08 Тл обнаружена нелинейная магнитополевая зависимость параметров плавления и параметров предплавления диамагнитных кристаллов KCl, характеризующаяся следующими особенностями:

1) усиление нелинейного отклика в изменении параметров плавления на воздействие ИМП при понижении индукции поля от 1 до 0.08 Тл;

2) существование минимума энтальпии (энтропии) плавления при B = 0.12 Тл, составляющее $\Delta H_{ИМП}/\Delta H_{m0}$ ~ 0.15 через 72 ч после воздействия ИМП;

3) взаимосвязь параметров переходных процессов предплавления с параметрами плавления.

Усиление нелинейного отклика изменения неравновесных и фундаментальных термодинамических параметров плавления-кристаллизации и наличие экстремума в изменении энтальпии (энтропии) плавления-кристаллизации при уменьшении индукции магнитного поля от 1 до 0.08 Тл не может быть объяснено с энергетической точки зрения. Обработка ИМП была кратковременной (t = 30 с) и проводилась при комнатной температуре. Энергия магнитного поля в интервале использованных индукций магнитного поля B = 1–0.08 Тл значительно меньше средней равновесной энергии тепловых колебаний решетки, в том числе и при температуре плавления KCl – $\mu B \ll kT$. Ранее нами было показано, что даже при B = 1 Тл обработка ИМП с временем экспозиции 30 с не приводит к разупорядочению и изменениям кристаллической структуры [9]. Неожиданное заметное изменение энтальпии плавления KCl после воздействия ИМП и усиление этого эффекта при уменьшении энергии воздействия указывают, что существуют иные критерии плавления, кроме известного энергетического критерия плавления – критерия Линдемана [10].

В последнее время обнаружен целый ряд макроскопических эффектов в диамагнитных кристаллах, возникающих при воздействии слабых магнитных полей: магнитопластичность ионных кристаллов и металлов, изменение кинетики кристаллизации оксидных стекол и металлов и др. [11–13]. Все эти эффекты трактуются с позиций спиновой динамики, предложенной и развитой в работах Бучаченко А.Л. [14]. По всей видимости, для объяснения обнаруженных магнитотермодинамических эффектов при плавлении–кристаллизации диамагнитных материалов (KCl) подход спин-спинового взаимодействия является базовым. Изменение кинетики плавления-кристаллизации диамагнитных кристаллов после обработки ИМП можно связать с магниточувствительностью как электронной, так и ядерной подсистем. В случае диамагнитных кристаллов определение типа магниточувствительной подсистемы и воз-

можного взаимодействия подсистем является достаточно сложной, многофакторной задачей как в экспериментальном, так и теоретическом аспектах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32848).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bityutskaya L.A, Mashkina E.S.* // Phase Transition. 2000. V. 71. P. 317.
2. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 7. С. 1189.
3. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 21. С. 1.
4. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. № 12. С. 57.
5. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С., Бутусов И.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 20. С. 14.
6. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С., Бутусов И.Ю.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 697.
7. *Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F.* // Proc. Roy. Soc. 1939. V. A170. P. 464.
8. *Уббелоде А.* Расплавленое состояние вещества: М.: 1982. 376 с.
9. *Битюцкая Л.А., Машкина Е.С., Крячко В.В., Румянцева Н.А.* // Письма ЖТФ. 2002. Т. 28. В.13. С. 88.
10. *Lindemann Von F.A.* // Z. Phys. 1910. B. 11. S. 609.
11. *Моргунов Р.Б.* // УФН. 2004. Т. 174. № 2. С. 131.
12. *Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А.* // Кристаллография. 2003. Т. 148. № 5. С. 826–854.
13. *Алексеенко В.И.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. № 10. С. 50–54.
14. *Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л.* // УФН. 1988. Т. 115. №1. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2136–2139

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.65

ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ТРЕТИЧНЫМИ АМИДАМИ АЛИФАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2004 г. А. М. Зайчиков

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: thermo@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.12.2003 г.

Измерены энтальпии смешения триэтиленгликоля с N,N-дизамещенными амидами муравьиной и уксусной кислот при 308.15 K. Обсуждено влияние оксиэтилирования на термодинамические характеристики смесей гликолей с третичными амидами.

В настоящей работе продолжено изучение влияния оксиэтилирования на термодинамические характеристики смесей гликолей с третичными амидами карбоновых кислот. Здесь представлены экспериментальные данные по энтальпиям смешения (H^E) триэтиленгликоля с N,N-диметилформамидом (ДМФ), N,N-диэтилформамидом (ДЭФ), N,N-диметилацетамидом (ДМА) и N,N-диэтилацетамидом (ДЭА) при 308.15 K. Измерение энтальпий смешения этого гликоля с N,N-диалкиламидами муравьиной и уксусной кислот ранее не проводилось, кроме системы триэтиленгликоль–ДМФ при 281.15 K [1]. Цель работы – изучение влияния оксиэтилирования, а также размеров углеводородных групп и электронодонорных свойств амидов на энтальпийные характеристики изучаемых систем. Поиск взаимосвязей термохимических характеристик растворов со строением и свойствами компонентов проведен путем качественного сопоставления результатов с ранее полученными данными для смесей амидов с этиленгликолем [2] и диэтиленгликолем [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтиленгликоль (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 [4]. Энтальпии смешения измеряли во всей области составов на герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой [5]. Относительная погрешность измерений не превышала 1%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Концентрационные зависимости избыточных энтальпий $H^E_{\text{эксп}}$ аппроксимировались полиномами Редлиха–Кистера методом наименьших квадратов

$$H^E_{\text{расч}} = x_1 x_2 \sum_{n=1}^{p} C_n (x_1 - x_2)^{n-1}, \qquad (1)$$

где x_2 – здесь и далее мольная доля третичных амидов, $x_1 = 1 - x_2$. Стандартные отклонения аппроксимаций рассчитывались так же, как в [5]. Величины $H^E_{\text{эксп}}$, коэффициенты уравнений Редлиха–Кистера C_i, использованные для построения зависимостей $H^E(x_2)$, и стандартные отклонения аппроксимаций приведены в табл. 1. Часть этих данных вместе с результатами, полученными для смесей этиленгликоля и диэтиленгликоля с дизамещенными ацетамидами, изображена рис. 1.

Все гликоли смешиваются с диалкилацетамидами со значительным экзотермическим эффектом во всей области составов. Экзотермический минимум величин H^E в смесях триэтиленгликоля смещен от эквимолярной концентрации к чистым амидам и достигает почти –800 Дж/моль (рис. 1), а в его смесях с диметилсульфоксидом –1200 Дж/моль [6]. Такие экзоэффекты характерны для систем, в которых за счет водородных связей образуются не только гетероассоциаты, но и самоассоциированные структуры, состоящие из молекул одного из компонентов [7]. Апротонные третичные ацетамиды, обладая сильными протоноакцепторными свойствами (DN > 27[8]), могут образовывать гетерокомпонентные водородные связи с гликолями С–О···Н–О. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии смесей моно- и диэтиленгликоля с электронодонорами (включая ацетамиды), согласно которым в таких растворах за счет прочных гетерокомпонентных Н-связей образуются

Таблица 1. Избыточные энтальпии (H^E, Дж/моль) в системах триэтиленгликоль–диалкиламид при 308.15 K

x_2	H^E	x_2	H^E	x_2	H^E	x_2	H^E
ДМФ, (C_1 = –1382.55, C_2 = 669.89, C_3 = –222.59, C_4 = 6.38, σ = 0.5)							
0.0194	–17.61	0.2457	–202.8	0.6402	–365.8	0.9202	–154.5
0.0493	–44.45	0.3522	–275.0	0.7201	–346.0	0.9497	–102.9
0.1042	–92.71	0.4522	–327.4	0.7989	–300.2	0.9770	–49.91
0.1521	–132.1	0.5527	–359.8	0.8685	229.0		
ДЭФ, (C_1 = –155.71, C_2 = 417.46, C_3 = –163.76, C_4 = 49.34, σ = 0.7)							
0.0201	2.751	0.2492	3.400	0.6079	–59.61	0.9214	–47.03
0.0464	5.560	0.3533	–10.73	0.6811	–71.22	0.9531	–30.21
0.1031	9.269	0.4440	–27.70	0.7700	–78.66	0.9748	–17.01
0.1521	9.291	0.5496	–49.24	0.8728	–65.15		
ДМА (C_1 = –3051.15, C_2 = 1206.84, C_3 = –78.24, C_4 = –187.81, σ = 1.7)							
0.0154	–30.15	0.2471	–462.8	0.6341	–785.5	0.9200	–297.4
0.0521	–104.2	0.3456	–607.9	0.7025	–740.1	0.9499	–193.7
0.0998	–201.0	0.4479	–722.7	0.7725	–644.9	0.9749	–100.3
0.1497	–295.9	0.5432	–782.6	0.8686	–443.4		
ДЭА (C_1 = –2060.54, C_2 = 1109.05, C_3 = –186.23, C_4 = –91.11, σ = 0.7)							
0.0130	–15.92	0.2496	–293.3	0.6051	–550.1	0.9197	–226.4
0.0486	–58.19	0.3508	–398.8	0.6829	–538.4	0.9506	–146.6
0.0976	–117.1	0.4500	–482.4	0.7795	–469.1	0.9801	–62.24
0.1454	–174.5	0.5291	–528.8	0.8792	–315.4		

Обозначения: x_2 – мольная доля диалкиламида; C_i – коэффициенты уравнения (1), Дж/моль; σ – стандартная ошибка аппроксимации, Дж/моль.

Таблица 2. Донорно-акцепторные характеристики растворителей

Растворитель	α	β	E_T (30)	*DN*	*AN*
Этиленгликоль	0.90	0.52	56.3	20.0	–
Диэтиленгликоль	–	–	53.8	19.0	–
Триэтиленгликоль	–	–	53.5	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	0.76	42.4	32.2	13.6

комплексы состава 1 : 1 и 1 : 2 при заметном количестве молекул гликолей, не образующих гетероассоциаты [9, 10]. Поэтому основная причина экзотермичности смешения моно- и оксигликолей с диалкилацетамидами обусловлена, вероятнее всего, тем, что эндовклады от разрушения самоассоциатов гликолей и диполь-дипольных димеров амидов с избытком компенсируются экзоэффектом от образования гетерокомпонентных связей.

Данные рис. 1 указывают на то, что оксиэтилирование практически не отражается на величинах энтальпий смешения гликолей с ДМА, молекула которого является наиболее компактной среди третичных ацетамидов. Этому в значительной степени способствуют близкие донорно-акцепторные характеристики (табл. 2) используемых гликолей [4, 8, 10]. ДЭА, несмотря на более сильные электронодонорные свойства, смешивается со всеми гликолями эндотермичнее ДМА. Можно предполагать, что возрастание эндотермических вкладов от разрушения самоассоциатов гликолей вследствие увеличения объема алкиль-

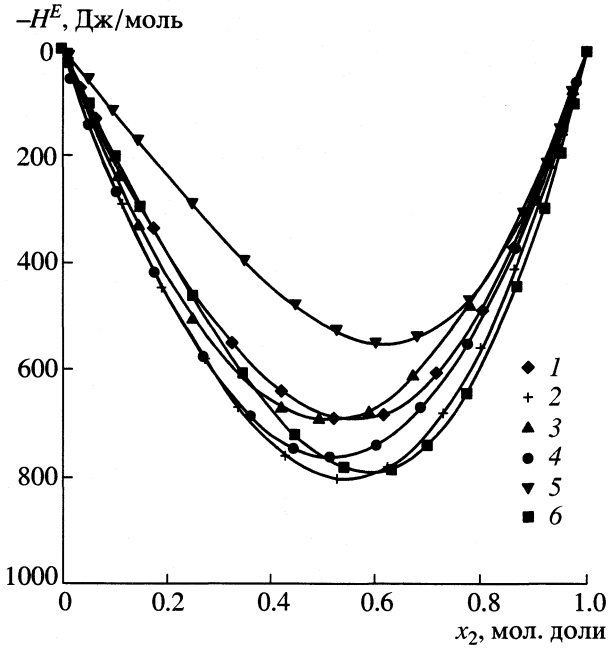


Рис. 1. Энтальпии смешения этиленгликоля (*1*, *2*), диэтиленгликоля (*3*, *4*) и триэтиленгликоля (5, 6) с N,N-диметилацетамидом (*2*, *4*, *6*) и N,N-диэтилацетамидом (*1*, *3*, *5*) при 308.15 K.

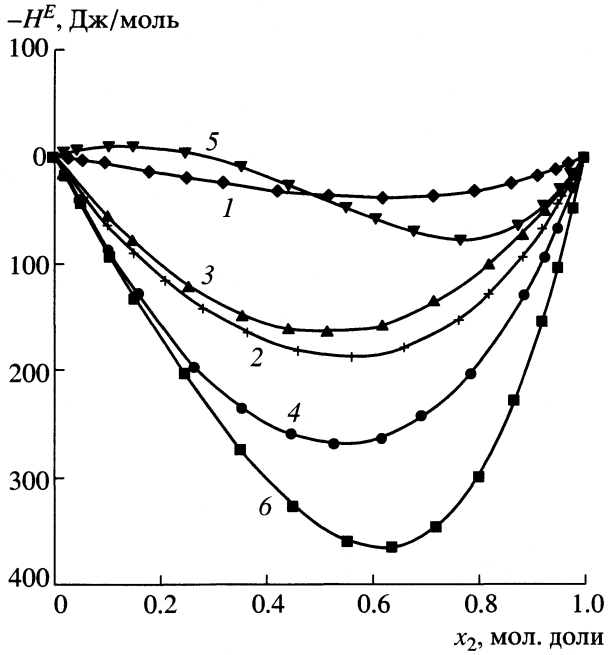


Рис. 2. Энтальпии смешения этиленгликоля (1, 2), диэтиленгликоля (*3*, *4*) и триэтиленгликоля (*5*, *6*) с N,N-диметилформамидом (*2*, *4*, *6*) и N,N-диэтилформамидом (*1*, *3*, *5*) при 308.15 K.

ных радикалов ацетамидов не компенсируется ростом экзотермичности смешения, связанной с увеличением основности ДЭА по сравнению с ДМА. Наименьшая экзотермичность смешения наблюдается в системе триэтиленгликоль – ДЭА, что, кроме указанных выше причин, видимо, обусловлено возрастанием стерических препятствий для образования гетерокомпонентных Н-связей.

Ослабление электронодонорных свойств дизамещенных формамидов ($DN_{ДМФ}$ = 26.6, $DN_{ДЭФ}$ = = 30.9) по сравнению с соответствующими ацетамидами сопровождается уменьшением экзотермичности их смешения с гликолями (рис. 2). Однако здесь увеличение числа оксиэтильных групп в молекулах гликолей приводит к возрастанию экзоэффекта их смешения с ДМФ. Это противоречит ранее установленной закономерности убыли абсолютных величин H^E в смесях третичных амидов с алканолами и 1,2-диолами при удлинении алкильной цепи гидроксилсодержащих соединений [11, 12]. Наши исследования гликолей [3] показали, что в этиленгликоле, в котором существует трехмерная сетка Н-связей, доминируют специфические взаимодействия. Введение в его молекулу одной оксиэтильной группы приводит к убыли специфической составляющей, обусловленной главным образом возрастанием стерических препятствий при образовании межмолекулярной водородной связи в диэтиленгликоле. Это, в частности, подтверждается данными ИК-спектроскопии [13], где показано, что с ростом числа эфирных групп в молекулах гликолей, используемых в настоящей работе, прочность межмолекулярных водородных связей последовательно уменьшается. Постепенное усиление экзотермичности смешения ДМФ (рис. 2), вероятнее всего, объясняется уменьшением связанности сетки Н-связей в оксиэтилированных гликолях, которая разрушается под воздействием компактной молекулы ДМФ менее эндотермично, чем сетка Н-связей этиленгликоля. ДЭФ смешивается со всеми гликолями с меньшим экзоэффектом, чем ДМФ, а в системе ДЭФ – триэтиленгликоль даже наблюдается область составов с положительными значениями H^E.

Таблица 3. Энтальпии растворения гликолей в амидах ($-\Delta H_1^\circ$, кДж/моль) при 308.15K

Растворитель	ДМА	ДЭА	ДМФ	ДЭФ
Этиленгликоль	3.6	3.1	0.9	0.3
Диэтиленгликоль	3.3	2.8	1.4	0.7
Триэтиленгликоль	4.1	3.3	2.3	0.8

В табл. 3 представлены энтальпии растворения при бесконечном разведении триэтиленгликоля в третичных амидах при 308.15 K. Их значения, тождественные предельным парциальным

избыточным энтальпиям первого компонента смесей, рассчитывались из соотношения

$$\Delta H_1^\circ = \lim_{x_1 \to 0} (\partial H^E / \partial x_1) = \sum_{n=1}^{p} C_n (-1)^{n-1}. \qquad (2)$$

Здесь же приведены энтальпии растворения моно- и диэтиленгликоля в третичных амидах, полученные нами [2, 3]. Ранее показано [14], что величина ΔH_1° при растворении воды или формамида в компактных амидах ДМА и ДМФ определяется разностью энергий Н-связей в индивидуальных растворителях и комплексах, образуемых ими с протоноакцепторами. Полученные нами [3] и литературные данные [15] указывают на то, что в моно- и диэтиленгликоле при 308.15 K сетка водородных связей не разрушена. С учетом этого можно предполагать, что в этих гликолях при растворении разрываются две водородные связи (по энергии) с последующим образованием мономерной молекулой двух гетеросвязей с амидами. Для этиленгликоля такая схема растворения подтверждается данными ИК-спектроскопии [16]. Для триэтиленгликоля на настоящий момент надежные сведения о его структурном состоянии отсутствуют, а имеющиеся противоречат друг другу [17, 18]. Однако отрицательные значения ΔH_1° для триэтиленгликоля и других гликолей (табл. 2) указывают на то, что образующиеся гетерокомпонентные связи прочнее, чем Н-связи в их самоассоциированных структурных образованиях. При этом триэтиленгликоль растворяется во всех амидах наиболее экзотермично, что, вероятнее всего, нужно объяснять наименьшей связанностью его сетки Н-связей. Меньшие экзоэффекты растворения гликолей в ДЭА и ДЭФ, являющихся более сильными электронодонорами, чем соответствующие диметиламиды, в первую очередь, как и величин $H^E(x_2)$, обусловлены возрастанием стерических препятствий для образования Н-связей. С ростом числа эфирных групп в молекулах гликолей экзотермичность их растворения в диалкилформамидах постепенно растет (табл. 3). По-видимому, стерический фактор в смесях более компактных третичных формамидов менее значим, чем в растворах ацетамидов.

Таким образом, рост числа эфирных групп в молекулах гликолей сложным образом отражается на интегральных и дифференциальных характеристиках их смесей с третичными амидами. Последовательное усиление экзотермичности их растворения и смешения с ДМФ, вероятнее всего, обусловлено не только уменьшением связанности системы водородных связей гликолей, но и тем, что в этих смесях стерический фактор играет меньшую роль, чем в других рассмотренных системах. Более полная картина может быть получена при дополнительном исследовании термохимических свойств смесей тетраэтиленгликоля с третичными амидами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Щербина Е.И., Тененбаум А.Э., Гурарий Л.Л.* // Тез. докл. 6 Всесоюзн. конф. по калориметрии. Тбилиси. 1973. С. 272.
2. *Зайчиков А.М.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 10. С. 1603.
3. *Зайчиков А.М., Левочкина Г.Н.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1747.
4. *Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.* Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 234 с.
5. *Зайчиков А.М., Ноговицын Е.А., Железняк Н.И. и др.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3118.
6. *Щербина А.Э.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Л., 1987. 40 с.
7. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г.* Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. С. 36.
8. *Marcus Y.* // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. № 6. P. 409.
9. *Боховкин И.М., Семенов Б.К., Арбатов А.Н.* // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 2. С. 2471.
10. *Кийко С.М., Гужва А.А., Ларин В.И.* // Вестн. ХГУ. 2000. Т. 477. № 5. С. 148.
11. *Pikkarainen L.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. № 4. P. 481.
12. *Зайчиков А.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 617.
13. *Краснoперова А.П., Суров Ю.Н., Пивненко Н.С.* // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 12. С. 2053.
14. *Зайчиков А.М.* // Там же. 2000. Т. 70. № 2. С. 231.
15. *Левин В.В., Подловченко Г.Л.* // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 4. С. 749.
16. *Стрелкова Л.Ф., Гинзбург И.М.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1898.
17. *Marcus Y.* // J. Solut. Chem. 1992. V. 21. № 12. P. 1217.
18. *Щербина А.Э., Щербина Е.И., Башун Т.В.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 4. С. 728.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2140–2146

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ МЕДЬ–НЕОДИМ–КИСЛОРОД

© 2004 г. В. А. Лысенко

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

E-mail: vl@td.chem.msn.su

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.

На базе имеющейся экспериментальной информации проведен термодинамический анализ системы Cu–Nd–O. Построены термодинамические модели соединений Nd_2CuO_{4-x}, $NdCuO_2$ и жидкости. Определены координаты нонвариантных точек этой системы, области термодинамической устойчивости фаз Nd_2CuO_{4-x} и $NdCuO_2$, а также рассчитана фазовая диаграмма системы $CuO–NdO_{1.5}$ при давлении кислорода 0.21 бар.

Система Cu–Nd–O является составной частью систем Nd–Ba–Cu–O и Nd–Ce–Cu–O, в которых имеются фазы с высокотемпературной сверхпроводимостью. Для нахождения оптимальных условий синтеза сверхпроводящих фаз и определения их областей устойчивости требуется знание в аналитическом виде термодинамических функций всех существующих в этих системах фаз, включая фазы их подсистемы Cu–Nd–O. Имеющиеся экспериментальные данные о термодинамических свойствах фаз этой системы характеризуются большим разбросом. Так, определенные методом ЭДС выражения для энергии Гиббса образования соединения Nd_2CuO_4 из Nd_2O_3 и CuO [1–4] изменяются от $-7238–6.862T$, Дж/моль [1] до $-28620 + 10.85T$, Дж/моль [3]. Энергия Гиббса образования $NdCuO_2$ из Nd_2O_3 и Cu_2O по данным [5] определяется выражением $-500–3.2T$, Дж/моль, а по данным [3] выражением $-9500 + 7.61T$, Дж/моль. Недостаточно изучены и фазовые равновесия в этой тройной системе.

Имеющиеся в литературе сведения о термодинамическом моделировании равновесий в системе Cu–Nd–O ограничиваются работой [6], в которой рассчитана фазовая диаграмма системы Nd_2O_3–CuO при давлении кислорода 0.21 бар. Модель жидкости [6], однако, пригодна лишь для составов, расположенных на разрезе Nd_2O_3–CuO, и ее нельзя использовать для расчета равновесий при различных давлениях кислорода. В [6] не определены термодинамические функции $NdCuO_2$, а полученное авторами выражение для энергии Гиббса образования Nd_2CuO_4 не согласуется с данными, полученными методом ЭДС [1–4]. Стоит также отметить, что рассчитанная в [6] температура плавления Nd_2O_3 (2230 K) более чем на 350 K отличается от величины, рекомендованной ИЮПАК [7] (2593 ± 20 K).

Ниже приводятся результаты термодинамического описания фаз системы Cu–Nd–O и расчета равновесий в этой системе.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ФАЗ

Системы Cu–Nd и Cu–O. Аналитические выражения для энергий Гиббса образования соединений Cu_6Nd, Cu_5Nd, Cu_4Nd, Cu_7Nd_2, Cu_2Nd, CuNd, Cu_2O, CuO определены в [8, 9].

Система Nd–O. Аналитические выражения для энергий Гиббса образования кристаллических модификаций Nd_2O_3, а также твердых растворов на основе гексагональной (α-Nd) и кубической (β-Nd) модификаций неодима приведены в [10].

Соединение Nd_2CuO_{4-x}. По данным нейтронографических и рентгенографических исследований [11–15] это соединение (далее его будем обозначать символом 2:1, показывающим отношение Nd:Cu в этой фазе) характеризуется тетрагональной (T') структурой, состоящей из плоскостей CuO_2, в которых ионы Cu имеют квадратное окружение из ионов кислорода (узлы O1), и флюоритовых блоков Nd_2O_2, в которых ионы кислорода находятся в позициях O2. В работах [12, 16, 17] сообщается также о небольшой заселенности атомами кислорода позиций O3, апикальных по отношению к атомам меди. Однако по другим данным [11, 18–20] позиции O3 вакантны.

При восстановлении фазы 2:1 кислородные вакансии образуются как в позициях O1, так и в позициях O2 [11, 12, 15, 21, 22]. При этом по данным [20] доля вакансий в подрешетках O1, O2 примерно одинакова, вследствие чего позиции O1, O2 можно считать частями единой кислородной подрешетки, в которой вакансии распределяются статистически. Полагая, что образование

вакансий сопровождается появлением ионов Cu^{1+}, формулу соединения Nd_2CuO_{4-x} можно представить в виде $(Nd^{3+})_2(Cu^{2+},Cu^{+})_1(O^{2-},Va^0)_4$.

Мольную долю Cu^{1+} в подрешетке меди обозначим символом y_1, а мольную долю вакансий в кислородной подрешетке – символом y_2. Величины y_1, y_2 связаны с индексом x в Nd_2CuO_{4-x} соотношениями $y_2 = 0.25x$ и $y_1 = 8y_2 = 2x$, вытекающими из уравнения материального баланса по кислороду и условия электронейтральности.

Аналитическое выражение для энергии Гиббса соединения Nd_2CuO_{4-x} найдем с помощью модели, предложенной Хиллертом с сотр. [23, 24] для описания термодинамических свойств фаз переменного состава, содержащих несколько подрешеток. Согласно этой модели энергию Гиббса образования фазы $(Nd^{3+})_2(Cu^{2+},Cu^{+})_1(O^{2-},Va^0)_4$ можно записать в виде

$$G_m(2{:}1) = G^{ref} + G^{conf} \quad (1)$$

$$G^{ref} = y_1y_2AV + y_1(1-y_2)AO + (1-y_1)y_2BV +$$
$$+ (1-y_1)(1-y_2)BO = BO + y_1(AO - BO) +$$
$$+ y_2(BV - BO) + y_1y_2(AV - AO - BV + BO) =$$
$$= BO + x[2(AO - BO) + 0.25(BV - BO)] + \quad (2)$$
$$+ 0.5x^2(AV - AO - BV + BO) = \Delta_f G(Nd_2CuO_4) +$$
$$+ g_1x + g_2x^2 = \Delta_f G^{ox}(2{:}1) + \Delta_f G(CuO) +$$
$$+ \Delta_f G(Nd_2O_3) + g_1x + g_2x^2$$

$$G^{conf}/RT = y_1\ln y_1 + (1-y_1)\ln(1-y_1) + 4[y_2\ln y_2 +$$
$$+ (1-y_2)\ln(1-y_2)] = 2x\ln 2x + (1-2x)\ln(1-2x) +$$
$$+ x\ln(0.25x) + (4-x)\ln(1-0.25x), \quad (3)$$

где символами G^{ref} и G^{conf} обозначены поверхность отсчета и конфигурационная составляющая энергии Гиббса фазы 2:1; AV, AO, BV, BO – энергии Гиббса образования соединений $(Nd^{3+})_2(Cu^{+})_1(Va^0)_4$, $(Nd^{3+})_2(Cu^{+})_1(O^{2-})_4$, $(Nd^{3+})_2(Cu^{2+})_1(Va^0)_4$, $(Nd^{3+})_2(Cu^{2+})_1(O^{2-})_4$, соответственно; g_1, g_2, $\Delta_f G^{ox}(2{:}1)$ – зависящие от температуры функции, определяемые с помощью экспериментальных данных по термодинамическим свойствам фазы 2:1 и равновесиям с ее участием.

Для нахождения выражения для химического потенциала кислорода в фазе 2:1 используем стандартное определение химического потенциала компонента

$$\mu_0 = \lim_{\delta n_0 \to 0}\left(\frac{\delta G}{\delta n_0}\right)_{T,\,p,\,n_{Nd},\,n_{Cu}}, \quad (4)$$

где G – энергия Гиббса фазы 2:1, содержащей n_0 молей кислорода. Величины G и n_0 связаны с величинами G_m и n_{0m}, относящимися к 1 молю фазы Nd_2CuO_{4-x} следующими выражениями:

$$G = NG_m(y_1, y_2) = NG_m(x),$$
$$n_0 = Nn_{0m} = N(4-x),$$

где N – число молей фазы $(Nd^{3+})_2(Cu^{2+},Cu^{+})_1(O^{2-},Va^0)_4$, определяемое с помощью соотношений

$$N = \frac{n_{Nd^{3+}}}{2} = n_{Cu^{2+}} + n_{Cu^{1+}} = \frac{n_{O^{2-}} + n_{Va^0}}{4}.$$

При растворении кислорода в фазе 2:1 происходит реакция

$$0.5O_2(\text{газ}) + Va + 2Cu^{+} = 2Cu^{+2} + O^{2-},$$

в результате которой изменяются n_0 и n_{Va}, но остаются без изменения n_{Nd}, n_{Cu}, $n_0 + n_{Va}$, N. Из этого следует, что $\delta G = N\delta G_m(x)$ и $\delta n_0 = -N\delta x$. Подставляя эти соотношения в уравнение (4) и учитывая (1)–(3) получаем, что

$$\mu_0 = -G_m'(x) = -g_1 - 2g_2x - RT\{2\ln[2x/(1-2x)] +$$
$$+ \ln[0.25x/(1-0.25x)]\}.$$

Другие тройные соединения. Фаза $NdCuO_2$ (обозначаемая далее символом 1:1) является одним из продуктов разложения Nd_2CuO_{4-x}, которое происходит при низких давлениях кислорода и описывается реакцией $Nd_2CuO_{4-x} = NdCuO_2 + 0.5Nd_2O_3 + (0.25 - 0.5x)O_2$ [3, 5, 25, 26]. Сведения о наличии нестехиометрии у фазы 1:1 в литературе отсутствуют, поэтому в нашей работе ее считали точечной фазой. Выражение для энергии Гиббса образования этой фазы из Nd_2O_3 и Cu_2O ($\Delta_f G^{ox}(1{:}1)$) находили по данным о твердофазном распаде Nd_2CuO_{4-x} [3, 5, 26] в ходе минимизации целевой функции, описание которой будет дано ниже.

В литературе также упоминаются соединения $Nd_2Cu_2O_5$ [27] и $Nd_4Cu_2O_7$ [28], однако вопрос о роли примесей в их образовании и о термодинамической устойчивости этих фаз пока остается открытым.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКОСТИ

Для описания свойств жидкости во всем интервале составов использовали модель [9], согласно которой в расплаве выделяются две подрешетки – катионная и анионная. Одна из них заполнена ионами Cu^{1+}, Cu^{2+}, Nd^{3+}, а другая – ионами O^{2-} и нейтральными атомами Cu, Nd, O. Базисом для построения поверхности отсчета энергии Гиббса служат жидкости следующего состава (подстрочные индексы обозначают ёмкости подрешеток): $(Cu)_{1.0}$, $(Nd)_{1.0}$, $(O)_{1.0}$, $(Cu^{1+})_{2/3}(O^{2-})_{1/3}$, $(Cu^{2+})_{0.5}(O^{2-})_{0.5}$,

$(Nd^{3+})_{0.4}(O^{2-})_{0.6}$. Мольная энергия Гиббса жидкости описывается выражением:

$$G_m(L) = \sum_{i=1}^{6} y_i G_i^\circ(L) + RT\sum_{s=1}^{2}\sum_{j=1}^{7} n_j^s \ln(n_j^s/C_s) + \sum_{i<j} y_i y_j \sum_{n=0} L_{ij(i-j)^n}(y_i - y_j)^n,$$

где y_i, $G_i^\circ(L)$ – количество и энергия Гиббса i-й базисной жидкости, n_j^s – количество j-й составляющей (атом или ион) в s-й подрешетке емкостью C_s; $L_{ij(i-j)^n}$ – параметры избыточной энергии Гиббса, определяемые с помощью экспериментальных данных.

Величины $G_1^\circ(L)$, $G_3^\circ(L)$, $G_4^\circ(L)$, $G_5^\circ(L)$, L_{14}, $L_{14(4-1)}$, $L_{14(4-1)^2}$, L_{45}, $L_{45(5-4)}$ определены ранее в [9], величины $G_2^\circ(L)$, L_{12}, $L_{12(1-2)}$, $L_{12(2-1)^2}$, $L_{12(1-2)^3}$ – в [8], а параметры $G_6^\circ(L)$, L_{26}, L_{36} – в [10]. Параметры $L_{46(4-6)^n}$, $L_{56(5-6)^n}$ определяли в настоящей работе по данным о ликвидусе системы Cu–Nd–O.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕИЗВЕСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ И РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Cu–Nd–O

Величины параметров $L_{46(4-6)^n}$, $L_{56(5-6)^n}$, а также функций g_1, g_2, $\Delta_f G^{ox}(2{:}1)$, $\Delta_f G^{ox}(1{:}1)$ определяли путем минимизации целевой функции

$$F(\mathbf{P}) = \sum_i \omega_i^2 (T_i(\mathbf{P}) - T_i^*)^2 + \sum_j \omega_j^2 (x_j(\mathbf{P}) - x_j^*)^2 + \sum_k \omega_k^2 (Z_k(\mathbf{P}) - Z_k^*)^2, \quad (5)$$

где символом $\mathbf{P}$ обозначен определяемый набор параметров; T_i^*, x_j^*, Z_k^* – экспериментальные величины температур фазовых равновесий, составов фаз в равновесии, термодинамических функций фаз; $T_i(\mathbf{P})$, $x_j(\mathbf{P})$, $Z_k(\mathbf{P})$ – соответствующие T_i^*, x_j^*, Z_k^* расчетные величины; ω_i, ω_j, ω_k – весовые множители, которые принимали равными обратной величине погрешности определения T_i^*, x_j^*, Z_k^*.

Величины $T_i(\mathbf{P})$, $x_j(\mathbf{P})$ находили, решая методом Ньютона систему уравнений, следующую из условия равновесия фаз (см. [29]). Для нахождения $Z_k(\mathbf{P})$ использовали аналитические выражения для энергий Гиббса фаз, а также хорошо известные соотношения термодинамики.

При определении параметров использовали следующую экспериментальную информацию:

1. Температуры инконгруэнтного плавления Nd_2CuO_{4-x} при давлении кислорода 0.01–1 бар [25, 26, 30–33], а также температуры эвтектики $L = Nd_2CuO_{4-x} + Cu_2O(CuO)$ при 0.21 и 1 бар O_2 [25, 30–31, 33]. Погрешность этих величин оценена нами в 20 K.

2. Температуры ликвидуса системы Nd_2O_3–CuO при 0.21 бар O_2 [25, 30, 33], а также температуры равновесия $Nd_2CuO_{4-x} + NdCuO_2 + Nd_2O_3$ при давлениях кислорода от 1.5×10^{-5} до 6×10^{-3} бар [26]. Погрешность этих данных считали равной 30 K.

3. Температуры плавления продуктов реакции распада Nd_2CuO_{4-x} при 10^{-5}–10^{-3} бар O_2 [26]. Авторы отнесли эти данные к плавлению $Nd_2O_3 + Cu_2O$, что первоначально использовалось нами при нахождении параметров. Однако последовавший за этим расчет показал, что равновесие $L + Nd_2O_3 + Cu_2O$ является метастабильным и что рассматриваемые данные описываются лучше, если их отнести к термодинамически стабильному равновесию $L + NdCuO_2 + Cu_2O$. Погрешность этих данных оценена равной 30 K.

4. Данные о кислородной нестехиометрии Nd_2CuO_{4-x} [26, 34–36] при $T = 623$–1273 K и $P(O_2) = 10^{-5}$–1 бар. Погрешность определения индекса x в [26, 34–36] принята равной 0.01.

5. Энергии Гиббса реакций $CuO + Nd_2O_3 = Nd_2CuO_{4-x} + 0.5xO_2$ [1–4] и $NdCuO_2 + 0.5Nd_2O_3 + (0.25 - 0.5x)O_2 = Nd_2CuO_{4-x}$ [3, 5] с погрешностью определения 3 кДж/моль.

6. Энтальпии образования Nd_2CuO_{4-x} из Nd_2O_3 и CuO при 298 K [37] и 977 K [38, 39] с погрешностью определения 7 кДж/моль.

Минимизацию (5) проводили методом Марквардта [40]. В результате оптимизации получен следующий набор параметров, который в пределах оцененных погрешностей описывает все исходные экспериментальные данные (в Дж/моль)

$$L_{46} = -14496, \quad L_{46(4-6)} = 11500, \quad L_{56} = -29150,$$

$$g_1 = 207412 - 77.234T, \quad g_2 = 112715,$$

$$\Delta_f G^{ox}(Nd_2CuO_4) = -14382 - 1.509T, \quad (6)$$

$$\Delta_f G^{ox}(NdCuO_2) = 4618 - 5.579T. \quad (7)$$

Уравнения (6), (7) приводят к следующим выражениям для $\Delta_f G(Nd_2CuO_4)$ и $\Delta_f G(NdCuO_2)$ (в Дж/моль):

$$\Delta_f G(Nd_2CuO_4) = -1977763 + 465.713T - 13.50T\ln T$$

$$\Delta_f G(NdCuO_2) = -985377 + 221.769T - 6.75T\ln T.$$

Согласно расчету $NdCuO_2$ стабильно относительно Nd_2O_3 и Cu_2O при $T \geq 828$ K. Соединение Nd_2CuO_4 стабильно относительно Nd_2O_3 и CuO во

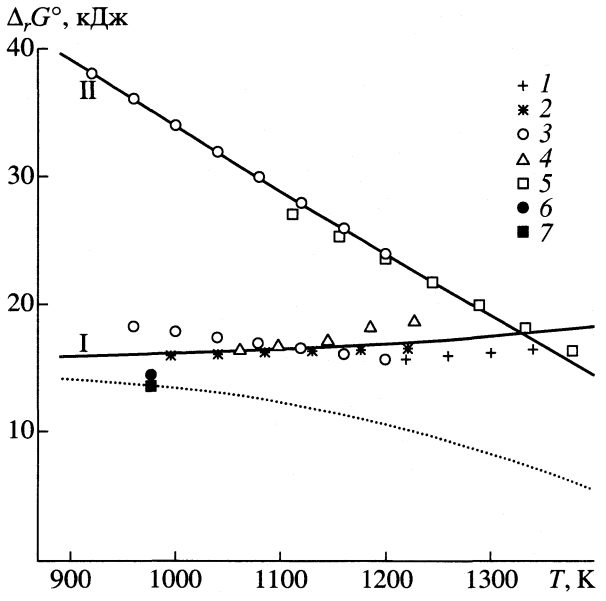


Рис. 1. Изменение стандартной энергии Гиббса в реакциях (I) и (II); линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [1–5, 38, 39] (*1–7*); пунктиром показано изменение стандартной энтальпии реакции (I).

всем температурном интервале. Рассчитанные энергии Гиббса реакций

$$Nd_2CuO_{4-x} + 0.5xO_2 = CuO + Nd_2O_3 \text{ (I)}$$

и

$$Nd_2CuO_{4-x} = NdCuO_2 + 0.5Nd_2O_3 + (0.25–0.5x)O_2 \text{ (II)}$$

показаны на рис. 1. Энергия Гиббса реакции (I) с ростом температуры меняется незначительно в отличие от энтальпии этой реакции, которая на рис. 1 показана пунктиром. Такое поведение $\Delta_r H°$(I), связанное с увеличением нестехиометрии Nd_2CuO_{4-x} при повышении температуры, по-видимому, объясняет расхождение в величинах энтальпий и энтропий этой реакции, полученных в [1–4].

Зависимость состава соединения Nd_2CuO_{4-x} от T и $p(O_2)$ представлена на рис. 2. Область нестехиометрии этой фазы увеличивается с ростом температуры и уменьшением парциального давления кислорода. Тем не менее в широкой области T, $p(O_2)$ состав Nd_2CuO_{4-x} близок к стехиометричному. Так, условие $x \leq 0.01$ выполняется для $T \leq$ ≤ 1093 K (при $p(O_2) = 1$ бар) и $T \leq 994$ K (при $p(O_2) =$ $= 0.01$ бар).

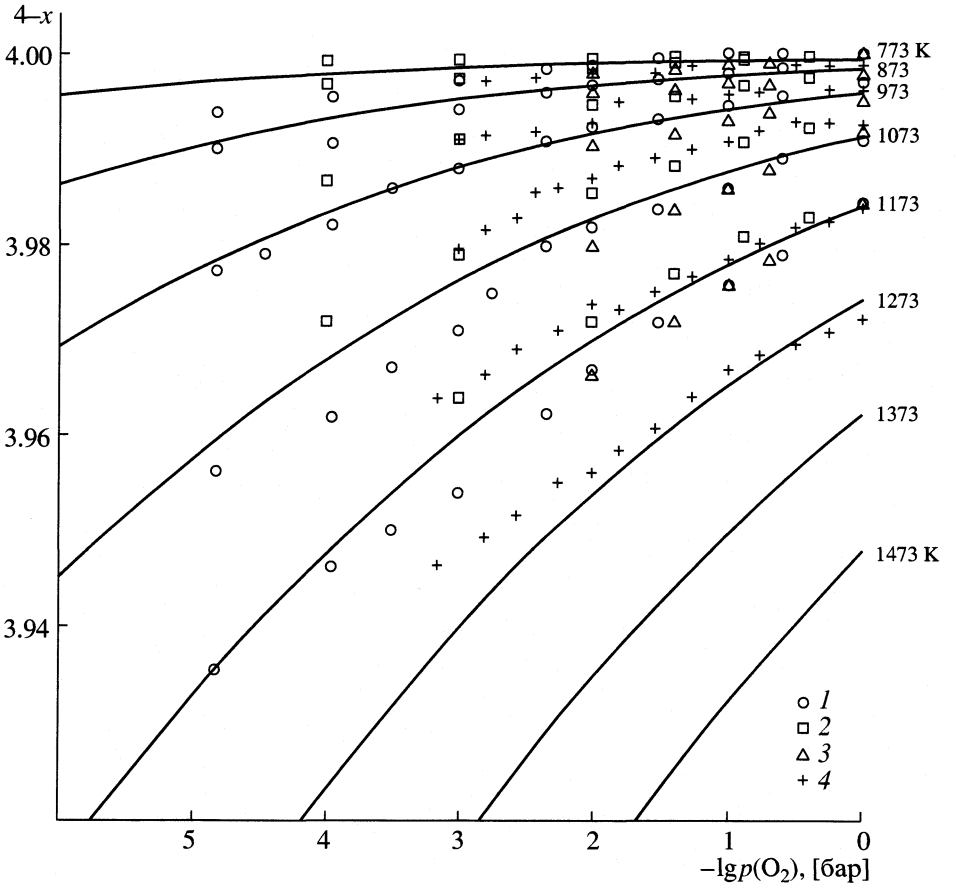


Рис. 2. Зависимости состава фазы Nd_2CuO_{4-x} от температуры и парциального давления кислорода; линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [26, 34–36] (*1–4*).

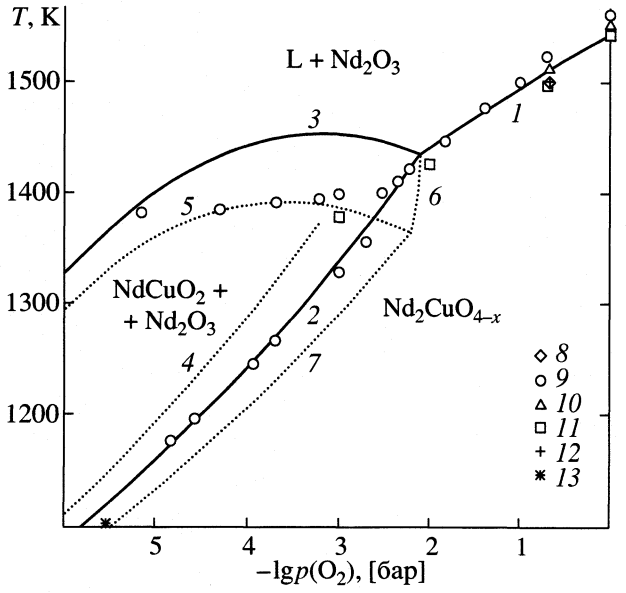


Рис. 3. Рассчитанная диаграмма состояний соединения Nd_2CuO_{4-x}; цифрами обозначены линии, относящиеся к равновесиям 2:1 = L + Nd_2O_3 (*1*), 2:1 = 1:1 + + Nd_2O_3 (*2*), 1:1 = L + Nd_2O_3 (*3*), 2:1 = Cu_2O + Nd_2O_3 (*4*), 1:1 + Cu_2O = L (*5*), 1:1 = L + 2:1 (*6*), 1:1 = 2:1 + Cu_2O (*7*), а также экспериментальные данные работ [25, 26] (*8*, *9*), [30, 31] (*10*), [32, 33, 42] (*11–13*).

Расчет фазовых равновесий в системе Cu–Nd–O проводили путем минимизации энергии Гиббса по методике, описанной в [41]. Рассчитанная диаграмма состояний Nd_2CuO_{4-x} показана на рис. 3. Область стабильности фазы 2:1 ограничена равновесиями 2:1 = L + Nd_2O_3 и 2:1 = 1:1 + Nd_2O_3 (рис. 3, линии *1*, *2*). Если реакция 2:1 = 1:1 + Nd_2O_3 проходит не до конца, то при более низком $p(O_2)$ реализуется метастабильное равновесие 2:1 = Nd_2O_3 + + Cu_2O (рис. 3, линия *4*), следствием чего является появление фазы Cu_2O и образование смеси 1:1 + + Cu_2O, которая плавится при более низкой температуре (линия *5*) по сравнению с плавлением смеси 1:1 + Nd_2O_3 (линия *3*).

Согласно расчету соединение $NdCuO_2$ термодинамически стабильно при высоких температурах и низких парциальных давлениях кислорода. Высокотемпературная граница области устойчивости фазы 1:1 определяется равновесиями 1:1 = = L + Nd_2O_3 и 1:1 = L + 2:1 (рис. 3, линии *3*, *6*), а низкотемпературная граница – равновесием 1:1 = 2:1 + + Cu_2O (линия *7*). Таким образом, область термодинамической устойчивости 1:1 на рис. 3 ограничена линиями *3*, *6*, *7*. Фазы 2:1 и 1:1 одновременно стабильны лишь в относительно небольшой области *T*, $p(O_2)$, ограниченной линиями *2*, *6*, *7*.

Рассчитанные координаты нонвариантных равновесий в системе Cu–Nd–O представлены в таблице. Из этих равновесий пять относятся к эвтектическому типу, семь – к перитектическому и одно – к переходному.

Рассчитанная фазовая диаграмма системы $CuO–NdO_{1.5}$ при давлении кислорода 0.21 бар представлена на рис. 4. Согласно расчету, Nd_2CuO_{4-x} плавится инконгруэнтно при 1513 K по реакции 2:1 = L + Nd_2O_3, при этом состав жидкости равен

Рассчитанные нонвариантные равновесия в системе Cu–Nd–O

Равновесие	Тип	*T*, K	Состав жидкости, ат. %		–lg*p*(O_2), бар
			Nd	O	
L + Nd_2O_3 = CuNd(β) + α-Nd	P_1	815	71.4	6.8×10^{-3}	67.3
L + Cu_2Nd = CuNd(β) + Nd_2O_3	P_2	939	53.5	0.02	56.7
L = Cu_7Nd_2 + Cu_2Nd + Nd_2O_3	E_1	1077	27.8	0.06	46.7
L + Cu_4Nd = Cu_7Nd_2 + Nd_2O_3	P_3	1094	25.7	0.08	45.6
L + Cu_5Nd = Cu_4Nd + Nd_2O_3	P_4	1100	24.8	0.09	45.2
β-Nd = α-Nd + Nd_2O_3 (+L)*	T_1	1127	90.6	0.34	45.9
L + Cu_6Nd = Cu_5Nd + Nd_2O_3	P_5	1129	21.7	0.13	43.4
L = Cu + Cu_6Nd + Nd_2O_3	E_2	1136	8.7	0.48	40.8
L = Cu + 1:1 + Nd_2O_3	E_3	1276	4.4	8.0	6.63
L = Cu + Cu_2O + 1:1	E_4	1277	4.2	8.3	6.20
L = CuO + Cu_2O + 2:1	E_5	1308	7.1	43.3	0.60
L + 1:1 = Cu_2O + 2:1	P_6	1364	10.2	42.9	2.21
L + Nd_2O_3 = 1:1 + 2:1	P_7	1436	13.7	44.8	2.10

Примечание. Приведены только те равновесия, парциальное давление кислорода в которых не превышает 10 бар. Во всех равновесиях подразумевается присутствие газовой фазы. Расположение равновесий соответствует возрастанию температуры. Символы E_i, P_i и T_i обозначают равновесия эвтектического, перитектического и переходного типа соответственно. Фаза нонвариантного равновесия, указанная в скобках, в реакции не участвует.

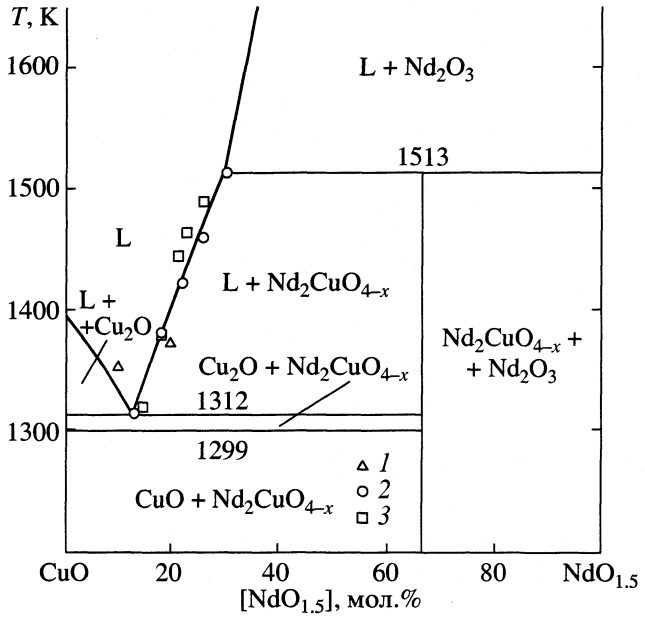


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $CuO–NdO_{1.5}$ при давлении кислорода 0.21 бар; линии – расчет, точки – экспериментальные данные работ [25, 30, 33] (*1–3*).

30.0 мол. % $NdO_{1.5}$ (30.5 мол. % $NdO_{1.5}$ по данным [30]). Эвтектика L = 2:1 + Cu_2O существует при 1312 K и составе жидкости 12.7 мол. % $NdO_{1.5}$ (13.1 мол. % $NdO_{1.5}$ по данным [30]).

При увеличении давления кислорода до 1 бар, линии ликвидуса и солидуса на фазовой диаграмме системы $CuO–NdO_{1.5}$ смещаются в сторону более высоких температур. Инконгруэнтное плавление Nd_2CuO_{4-x} при 1 бар O_2 характеризуется температурой 1546 K и составом жидкости 32.3 мол. % $NdO_{1.5}$. Эвтектика L = 2:1 + CuO существует при 1340 K и составе жидкости 15.4 мол. % $NdO_{1.5}$.

Таким образом, на основе анализа литературных данных определены аналитические выражения для энергий Гиббса образования тройных фаз в системе Cu–Nd–O, что позволило рассчитать фазовые равновесия в этой системе. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33076).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tretyakov Yu.D., Kaul A.R., Makukhin N.V.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. P. 183.
2. *Idemoto Y., Oyagi I., Fueki K.* // Physica C. 1992. V. 195. № 3–4. P. 269.
3. *Kopyto M., Kowalik E., Fitzner K.* // J. Chem. Thermodyn. 2003. V. 35. № 5. P. 733.
4. *Ковба М.Л., Саушев А.В., Огородова Л.П., Успенская И.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. В печати.
5. *Петров А.Н., Зуев А.Ю., Черепанов В.А., Кончук О.Ф.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 6. С. 1044.
6. *Chen X., Liang J., Xie S., Qiao Z.* // J. Less-Common Met. 1990. V. 159. P. 147.
7. *Coutures J.P., Rand M.H.* // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 8. P. 1461.
8. *Лысенко В.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1556.
9. *Лысенко В.А.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 9. С. 1108.
10. *Лысенко В.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 223.
11. *Marin C., Henry J.Y., Boucherle J.X.* // Solid State Commun. 1993. V. 86. № 7. P. 425.
12. *Radaelli P.G., Jorgensen J.D., Schultz A.J. et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 21. P. 15322.
13. *Воронин В.И., Карькин А.Е., Гощицкий Б.Н. и др.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 2. С. 177.
14. *Макарова И.П., Гамаюнов К.В.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 2. С. 197.
15. *Дубровина И.Н., Балакирев В.Ф., Захаров Р.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 5. С. 709.
16. *Magelschots I., Andersen N.H., Lebech B. et al.* // Physica C. 1992. V. 203. № 3–4. P. 369.
17. *Petrov A.N., Zuev A.Yu., Rodionova T.P., Voronin V.I.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 4. P. 1037.
18. *Vigoureux P., Paulus W., Braden M. et al.* // Physica C. 1994. V. 235–240. Pt. 2. P. 1263.
19. *Jandl S., Richard P., Trottier J. et al.* // Ibid. 1998. V. 297. № 1–2. P. 64.
20. *Дубровина И.Н., Балакирев В.Ф., Бергер И.Ф. и др.* // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 10. С. 1613.
21. *Зубков С.В., Захаров Р.Г., Филинкова Т.И. и др.* // Там же. 1998. Т. 43. № 7. С. 1141.
22. *Pankov V., Kalanda N., Truchan V. et al.* // Physica C. 2002. V. 377. P. 521.
23. *Hillert M.* // J. Alloys Comp. 2001. V. 320. № 2. P. 161.
24. *Frisk K., Selleby M.* // J. Alloys Comp. 2001. V. 320. № 2. P. 177.
25. *Jorda J.L., Saugier Cohen-Adad M.Th.* // J. Less-Common Met. 1991. V. 171. № 1. P. 127.
26. *Kim J.S., Gaskell D.R.* // Physica C. 1993. V. 209. № 4. P. 381.
27. *Skakle J.M.S., West A.R.*// J. Mater. Chem. 1995. V. 5. № 5. P. 765.
28. *Pederzolli D.R., Attfield J.P.* // J. Solid State Chem. 1998. V. 136. № 1. P.137.
29. *Лысенко В.А.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 10. С. 1189.
30. *Oka K., Unoki H.* // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2. 1989. V. 28. № 6. P. L937.
31. *Oka K., Unoki H.* // Ibid. Pt. 2. 1990. V. 29. № 6. P. L909.
32. *Idemoto Y., Fueki K.* // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1990. V. 29. № 12. P. 2729.

33. *Maljuk A.N., Emel'chenko G.A., Kosenko A.V.* // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. № 1. P. 52.
34. *Suzuki K., Kishio K., Hasegawa T., Kitazawa K.* // Physica C. 1990. V. 166. № 3–4. P. 357.
35. *Idemoto Y., Fueki K.* // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1. 1991. V. 30. № 10. P. 2471.
36. *Yamaguchi S., Yasui K., Matsumoto F. et al.* // Solid State Ionics. 1991. V. 49. P. 63.
37. *Idemoto Y., Shizuka K., Fueki K.* // Physica C. 1992. V. 199. № 1–2. P. 184.
38. *Mocala K., Navrotsky A., Bringley J.F. et al.* // J. Solid State Chem. 1993. V. 104. № 2. P. 181.
39. *Takayama-Muromachi E., Navrotsky A.* // Ibid. 1993. V. 106. № 2. P. 349.
40. *Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К.* Оптимизация в технике. Т. 1. М.: Мир. 1986. С. 126.
41. *Лысенко В.А.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1378.
42. *Балакирев В.Ф., Дубровина И.Н., Янкин А.М., Зубков С.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 381. № 6. С. 792.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2147–2153

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11+547.26'118

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИИ "СОСТАВ–СВОЙСТВО" ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХКООРДИНИРОВАННОГО АТОМА ФОСФОРА

© 2004 г. Е. В. Сагадеев, Ю. Г. Сафина

Казанский государственный технологический университет

E-mail: sagadeev@list.ru

Поступила в редакцию 16.12.2003 г.

Проанализированы экспериментальные данные по энтальпиям парообразования и образования 70 производных трехкоординированного атома фосфора самого различного строения. Вычислены групповые вклады для расчета по аддитивной схеме энтальпий парообразования и образования широкого ряда производных P(III).

Энтальпии образования и парообразования, наряду с другими физико-химическими константами, являются фундаментальными термохимическими характеристиками органических и элементоорганических соединений. Знание $\Delta_f H°$ и $\Delta_v H°$ органических производных необходимо для описания и предсказания реакционной способности соединений [1, 2]. Определение термохимических параметров образования и парообразования органических и особенно элементоорганических соединений зачастую является сложной экспериментальной задачей. Вследствие этого термохимия образования и парообразования большинства фосфорорганических соединений и, в частности, производных трехкоординированного атома фосфора систематически не изучена. В то же время многие органические производные P (III), особенно содержащие в своем составе связи P–C и P–O, проявляют целый комплекс практически полезных свойств и находят широкое применение на практике [3–6].

Практически все известные к настоящему времени экспериментальные значения энтальпий парообразования производных P (III) получены двумя основными способами. Первый способ основан на экспериментальном определении давления паров вещества с последующим расчетом $\Delta_v H°$ соединения по следствию из закона Клапейрона–Клаузиуса [7]. Второй способ – применение уравнения Соломонова с использованием энтальпий растворения соединений в инертных органических растворителях [8].

Оба способа определения энтальпий парообразования производных трехкоординированного фосфора не лишены недостатков. Так, использование следствия из закона Клапейрона–Клаузиуса, в случае определения $\Delta_v H°$ производных P(III), имеет существенное ограничение, связанное с высокими температурами кипения производных (большинство соединений этого класса не кипит при стандартных условиях и переходит в пар при пониженном давлении ~10^{-2}–10^{-3} мм рт. ст.) при их склонности к разложению в процессе нагревания. В свою очередь, определение энтальпий растворения производных P(III) в инертных органических растворителях для расчета $\Delta_v H°$ по уравнению Соломонова также не всегда возможно вследствие их недостаточной устойчивости к окислению на воздухе, а также к гидролизу в присутствии следов влаги. Следовательно, для определения энтальпий парообразования производных P(III) целесообразно использование иных подходов и, в частности, основанных на методологии QSPR (Quantitative Structure Property Relation), т.е. количественной связи "структура – свойство". Как уже отмечалось ранее [9], для определения энтальпий образования и парообразования фосфорорганических соединений можно с успехом использовать аддитивную схему расчета по групповым вкладам.

В настоящем исследовании в продолжение работы [9], посвященной расчету термохимических параметров фосфорорганических соединений, сделана попытка собрать и проанализировать на основе аддитивной схемы имеющиеся к настоящему моменту экспериментальные данные по энтальпиям парообразования и образования различных производных трехкоординированного атома фосфора: алкилфосфинов, алкилдихлорфосфинов, алкилфосфитов, силилфосфитов, хлор- и дихлоралкилфосфитов, амидофосфитов. В табл. 1 представлены все исследованные производные P(III): CH_3PH_2 (1), *цикло*-$C_6H_{11}PH_2$ (2), $H_2P(CH_2)_2PH_2$ (3), $H_2P(CH_2)_3PH_2$ (4), $(CH_3)_2PH$ (5), $CH_3(C_2H_5)PH$ (6), CH_3(*н*-C_3H_7)PH (7), CH_3(*н*-C_4H_9)PH (8), (*цикло*-C_2H_4)PH (9), (*цикло*-C_4H_8)PH (10), $(CH_3)_3P$ (11), $(CH_3)_2C_2H_5P$ (12), $(C_2H_5)_3P$ (13), (*н*-$C_3H_7)_3P$ (14),

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные энтальпии парообразования и образования (кДж/моль) производных трехкоординированного атома фосфора в газовой фазе (I) и в конденсированном состоянии (II)

№	$\Delta H°$		$-\Delta_f H°$ (I)		$-\Delta_f H°$ (II)	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
			Первичные алкилфосфины			
1	22.2[а]*	22.3	–	–	–	–
2	52.5[б]	45.2	–	–	–	–
3	38.1[в]*	38.1	–	–	–	–
4	40.3[в]	42.8	–	–	–	–
			Вторичные алкилфосфины			
5	26.2[г]*	26.5	–	–	–	–
6	31.0[в]	29.6	–	–	–	–
7	35.2[в]*	34.4	–	–	–	–
8	34.3[в]	39.2	–	–	–	–
9	29.2[д]*	29.7	–	–	–	–
10	37.8[в]	36.0	–	–	–	–
			Третичные алкилфосфины			
11	29.0[е]*	29.6	97.1[е]*	96.7 97.1[ж]	126.1[е]	126.3
12	32.7[з]*	32.7	–	107.0	–	139.7
13	39.5[з]*	38.9	137.2[ж]	127.7 128.0[ж]	176.7[и]	166.6
14	46.7[з]	53.2	–	189.8	–	243.0
15	53.6[з]	67.5	–	251.9	–	319.4
16	49.5[з]	61.5	–	278.0	–	339.5
17	–	96.2	–	376.2	492.9 ± 45.2[к]	472.4
18	37.2[з]*	37.2	–	–	–	–
19	113.2[д]*	113.2	–318.0[ж]*	–323.2 –302.9[ж]	–221.8 ± 12.6[м]	–210.0
20	24.6[з]*	24.7	–	–	–	–
21	26.4[з]*	26.4	–	–	–	–
22	29.1[з]	28.0	–	–	–	–
			Алкилдихлорфосфины			
23	34.9[з]*	34.7	261.9[ж]*	261.9 262.3[ж]	296.8[и]	296.6
24	39.2[з]*	39.5	–	282.6	–	322.1
25	42.1[з]	44.2	–	303.3	–	347.5
26	42.2[з]	49.0	–	324.1	–	373.1
27	45.3[з]	53.8	–	344.8	–	398.6
28	47.9[з]	58.5	–	365.5	–	424.0
29	51.3[з]	63.3	–	386.2	–	449.5
			Алкилфосфиты			
30	40.6 37.7[е]	40.8	704.2 ± 6.3[м]	703.0 700.8[ж]	741.0 ± 4.6[м]	743.8
31	53.0	50.1	809.6[е]*	809.7 807.5[ж]	851.4[е]	859.8
32	46.0[е]	64.4	937.2[е]	871.9	983.2[е]	936.3
33	61.4	56.7	928.0[ж]	917.4 915.5[ж]	980.3 ± 8.4[м]	974.1
34	80.5	78.7	1015.3[и]	934.0	1095.8 ± 16.3[к]	1012.7

Таблица 1. Окончание

№	$\Delta H°$		$-\Delta_f H°$ (I)		$-\Delta_f H°$ (II)	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
35	41.6	40.8	–	664.7	–	705.5
36	50.1	48.2	–	772.1	–	820.3
37	51.4	53.9	–	853.1	–	907.0
38	48.6[н]*	48.6	742.0 ± 10.6[н]*	741.9	790.6[н]	790.5
39	58.1*	58.2	–	783.3	–	841.5
40	47.8*	47.7	–	742.2	–	789.9
41	51.6	50.8	774.0 ± 12.5[н]	777.8	825.6[н]	828.6
42	48.2	51.1	–	767.9	–	819.0
43	52.8	54.2	–	803.5	–	857.7
44	57.7*	57.3	610.6°*	610.6	668.3°	667.9
45	61.9*	62.3	–	687.0	–	749.3
			Силилфосфиты			
46	92.6*	92.6	–	–	–	–
47	61.6*	60.0	–	–	–	–
48	64.5*	66.1	–	–	–	–
49	70.9*	70.9	–	–	–	–
			Фосфониты			
50	71.3*	72.7	–	–	–	–
51	78.2*	76.8	–	–	–	–
			Алкилхлорфосфиты			
52	48.5	46.7	635.0 ± 8.4[п]	664.8	683.5[п]	711.5
53	40.5*	40.4	557.8 ± 4.2[п]*	555.4	598.3[п]	595.8
54	41.4	42.6	588.8 ± 5.4[п]*	591.3	630.2[п]	633.9
55	44.9*	44.8	640.0 ± 6.7°	627.2	684.9°	672.0
56	48.0	50.5	695.0 ± 8.4°	708.2	743.0°	758.7
57	44.5	45.2	611.0 ± 7.5[н]	597.0	655.5[н]	642.2
58	47.1*	47.4	647.0 ± 8.4[н]	632.9	694.1[н]	680.3
59	47.0	50.8	666.0 ± 10.0°	658.6	713.0°	709.4
60	52.8*	52.8	431.0 ± 5.0[п]*	431.0	483.8[п]	483.8
61	57.6[р]*	57.6	–	–	–	–
			Алкилдихлорфосфиты			
62	37.3[н]*	37.3	418.0 ± 7.1[н]	429.4	455.3[н]	466.7
63	40.4[р]*	40.4	461.1 ± 2.1°*	465.0	501.5°	505.4
	42.7[е]					
64	45.2[н]*	45.2	488.0 ± 7.0[н]*	485.7	533.2[н]	530.9
65	48.9[р]	50.0	508.0 ± 10.6°*	506.4	556.9°	556.4
66	57.4[р]*	57.4	310.0 ± 8.3°*	310.0	367.4°	367.4
			Амидофосфиты			
67	54.4[е]*	54.4	133.9[е]*	133.9	188.3[е]	188.3
				128.4[ж]		
68	60.7 ± 4.2[м]	73.2	228.9 ± 10.9[м]	299.6	289.6 ± 10.0[м]	372.8
69	71.7[р]*	70.7	263.4[и]*	263.4	335.1 ± 7.5[м]	334.1
70	82.4*	83.5	–	236.8	–	320.3

[а] Данные [10], [б] Вычислено по уравнению $\Delta_v H_{пар} = \Delta_{sol}H\ (CCl_4) + 9.1 + 1.08MR_D$, $\Delta_{sol}H\ (CCl_4) = 1.7$ кДж/моль [11], [в] данные [12], [г] [3], [д] [5], [е] [13], [ж] [14], [з] [15], [и] расчет по разности энтальпий образования (в газовой или конденсированной фазе) и энтальпий парообразования [7], [к] данные [16], [л] [17], [м] [7], [н] [18], [о] [19], [п] [20], [р] [21].

Таблица 2. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии парообразования соединений (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

Групповой вклад	X_i	n	σ
Si–$(C)_3(O)$	–4.6[а]	–	–
P–$(C)(H)_2$	15.9	2	0.02
P–$(C)_2(H)$	13.8	3	0.17
P–$(C)_3$	10.5	3	0.15
P–$(C_d)_3$	11.0	1	–
P–$(C_B)_3$	23.3	2	–
P–$(C)(Cl)_2$	25.2	2	0.08
C–$(P)(H)_3$	6.4[б]	–	–
C–$(C)(P)(H)_2$	3.1[в]	–	–
C_d–$(C_d)(P)(H)$	3.1[в]	–	–
C_B–$(C_B)_2(P)$	3.4[в]	–	–
C–$(P)(F_3)$	4.7	2	0.01
$2(O–(C)(P)) + P–(O)_2(C)$	23.8	2	0.47
$3(O–(C)(P)) + P–(O)_3$	21.8	3	0.02
$3(O–(Si)(P)) + P–(O)_3$	49.2	1	–
$2(O–(C)(P)) + O–(Si)(P) + P–(O)_3$	28.6	2	0.52
$2(O–(C_B)(P)) + O–(C)(P) + P–(O)_3$	13.3	2	0.14
$2(O–(C_B)(P)) + O–(Si)(P) + P–(O)_3$	22.0	1	–
$2(O–(C)(P)) + P–(O)_2(Cl)$	27.8	3	0.05
$2(O–(C_B)(P)) + P–(O)_2(Cl)$	18.3	1	–
$2(O–(C_B)(P)) + P–(O)_2(Br)$	23.1	1	–
$O–(C)(P) + P–(O)(Cl)_2$	31.0	3	0.01
$O–(C_B)(P) + P–(O)(Cl)_2$	27.4	1	–
$3(N–(C)_2(P)) + P–(N)_3$	16.2	1	–
$2(N–(C)_2(P)) + P–(N)_2(Cl)$	32.7	2	0.36
Δ_5	6.4[г]	–	0.16
Δ_6	6.4[г]	–	0.16

[а] Расчет по данным [22]: углерод заменен на кремний, [б] согласно [22] значения для C–$(C)(H)_3$ и C–$(P)(H)_3$ приняты равными, [в] расчет по данным [22]: кислород заменен на фосфор, Δ_5 и Δ_6 – поправки на цикличность, [г] данные [22].

($н$-$C_4H_9)_3P$ (15), ($изо$-$C_4H_9)_3P$ (16), ($н$-$C_6H_{13})_3P$ (17), $(CH_2{=}CH)_3P$ (18), $(C_6H_5)_3P$ (19), $(CF_3)_3P$ (20), $(CF_3)_2CH_3P$ (21), $(CH_3)_2CF_3P$ (22), $C_2H_5PCl_2$ (23), $н$-$C_3H_7PCl_2$ (24), $н$-$C_4H_9PCl_2$ (25), $н$-$C_5H_{11}PCl_2$ (26), $н$-$C_6H_{13}PCl_2$ (27), $н$-$C_7H_{15}PCl_2$ (28), $н$-$C_8H_{17}PCl_2$ (29), $(CH_3O)_3P$ (30), $(C_2H_5O)_3P$ (31), ($н$-$C_3H_7O)_3P$ (32), ($изо$-$C_3H_7O)_3P$ (33), ($н$-$C_4H_9O)_3P$ (34), $[O(CH_2)_2O]POCH_3$ (35), $[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]POC_2H_5$ (36), $[OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O]POC_2H_5$ (37), $[O(CH_2)_3O]POC_2H_5$ (38), $[O(CH_2)_3O]PO(н$-$C_4H_9)$ (39), $[OCH(CH_3)(CH_2)_2O]POCH_3$ (40), $[OCH(CH_3)(CH_2)_2O]POC_2H_5$ (41), $[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]POCH_3$ (42), $[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]POC_2H_5$ (43), $[O(o$-$C_6H_4)O]POC_2H_5$ (44), $[O(o$-$C_6H_4)O]PO(трет$-$C_4H_9)$ (45), $[(CH_3)_3SiO]_3P$ (46), $[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]POSi(CH_3)_3$ (47), $[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]POSi(CH_3)_3$ (48), $[O(o$-$C_6H_4)O]POSi(CH_3)_3$ (49), $(C_2H_5O)_2PC_6H_5$ (50), $[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]PC_6H_5$ (51), $(C_2H_5O)_2PCl$ (52), $[O(CH_2)_2O]PCl$ (53), $[OCH(CH_3)CH_2O]PCl$ (54), $[OCH(CH_3)CH(CH_3)O]PCl$ (55), $[OC(CH_3)_2C(CH_3)_2O]PCl$ (56), $[O(CH_2)_3O]PCl$ (57), $[OCH(CH_3)(CH_2)_2O]PCl$ (58), $[OCH_2C(CH_3)_2CH_2O]PCl$ (59), $[O(o$-$C_6H_4)O]PCl$ (60), $[O(o$-$C_6H_4)O]PBr$ (61), CH_3OPCl_2 (62), $C_2H_5OPCl_2$ (63), $н$-$C_3H_7OPCl_2$ (64), $н$-$C_4H_9OPCl_2$ (65), $C_6H_5OPCl_2$ (66), $[(CH_3)_2N]_3P$ (67), $[(C_2H_5)_2N]_3P$ (68), $[(C_2H_5)_2N]_2PCl$ (69), $[н$-$C_4H_9N(CH_2)_2(н$-$C_4H_9N)]PCl$ (70).

Экспериментальные данные, использовавшиеся для расчета по аддитивной схеме соответствующих фосфорсодержащих групповых вкладов в энтальпию парообразования и образования, помечены в табл. 1 знаком "*". Рассчитанные групповые вклады в энтальпию парообразования производных трехкоординированного атома фосфора и связанных с ним гетероатомов представлены в табл. 2. Для каждого инкремента в табл. 2 приведены статистические параметры (число точек n, стандартное отклонение σ) их определения. Обозначения групповым вкладам даны согласно символике Бенсона–Басса [23], в соответствии с которой, для группы атомов вначале записывают ее центральный атом (углерод, кремний, фосфор), затем через черточку в скобках – ближайшее окружение центрального атома. Так, запись P–$(C)(H)_2$ означает, что атом фосфора связан с одним атомом углерода и двумя атомами водорода, т.е. PH_2-группу в первичных алкилфосфинах; P–$(C)_3$ означает атом фосфора, связанный с тремя атомами углерода в третичных алкилфосфинах; C–$(C)(P)(H)_2$ означает атом углерода, связанный с атомом углерода, атомом фосфора и двумя атомами водорода, т.е. CH_2-группу в алкилфосфинах; P–$(O)_3$ означает атом фосфора, связанный с тремя атомами кислорода в полных (третичных) фосфитах; O–(C)(P) означает атом кислорода в алкилфосфитах и т.д. [23].

В процессе расчета групповых вкладов в энтальпию парообразования, при анализе экспериментальных значений $\Delta_v H°$ производных P(III),

имеющих близкое химическое строение, во внимание принимались только те значения инкрементов, которые обеспечивали достаточно высокую сходимость в каждом ряду при наименьшей величине стандартного отклонения σ. Например, инкремент P–$(C)_3$ в $\Delta_v H°$, равный 10.5 кДж/моль (табл. 2) был рассчитан исходя из энтальпий парообразования трех третичных алкилфосфинов (11–13). Групповой вклад 3(O–(C)(P)) + P–$(O)_3$, равный 21.8 кДж/моль (табл. 2) был получен на основе $\Delta_v H°$ трех алкилфосфитов (38–40) и т.д.

С использованием полученных (табл. 2) и известных [22] групповых вкладов в $\Delta_v H°$ по программе Enthalpy [9] были рассчитаны энтальпии парообразования производных трехкоординированного атома фосфора, не принимавшиеся во внимание при расчете инкрементов. Нами установлено хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений $\Delta_v H°$ для соединений 4, 6, 10, 22, 25, 30, 31, 34–37, 41–43, 52, 54, 56, 57, 65: абсолютная ошибка определения –2.9–2.9 кДж/моль, относительная ошибка 0.6–6.3% (табл. 1). Неполное соответствие между рассматриваемыми параметрами соединений 2, 8, 14–16, 26–29, 32, 68, по-видимому, связано с определенной неточностью результатов экспериментальных измерений, поскольку близкие структурные аналоги этих соединений (соответственно 10, 7, 11–13, 23–25, 31, 67) демонстрируют вполне удовлетворительную сходимость экспериментальных и расчетных значений энтальпий парообразования.

При анализе экспериментальных значений энтальпий парообразования производных P(III), имеющих неполное соответствие с расчетными значениями $\Delta_v H°$ можно наблюдать определенную закономерность. Так, все соединения, являющиеся представителями рядов вторичных, третичных алкилфосфинов и алкилдихлорфосфинов (8, 14–16, 26–29), имеют заниженные экспериментальные значения энтальпий парообразования по сравнению с соответствующими расчетными данными в табл. 1. Причем значения $\Delta_v H°$ всех указанных производных P(III) были получены по методу давления пара. В то же время начальные члены гомологических рядов этих же классов соединений (5–7, 11–13, 23–25) проявляют вполне удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных $\Delta_v H°$ (табл. 1) в отличие от их высококипящих аналогов (8, 14–16, 26–29).

Близкая ситуация с энтальпиями парообразования соединений, полученными по следствию из закона Клапейрона–Клаузиуса наблюдается также и для некоторых фосфитов (табл. 1). Так, например, для алкилфосфита 30 существуют два экспериментальных значения энтальпии парообразования (40.6 и 37.7 кДж/моль), причем первое значение получено по уравнению Соломонова, а второе – по методу давления пара, соответствующее расчетное значение составляет 40.8 кДж/моль (табл. 1). Энтальпии парообразования фосфитов 32, 68, имеющих также заниженные значения $\Delta_v H°$ по сравнению с расчетными (табл. 1), были аналогичным образом получены по следствию из закона Клапейрона–Клаузиуса. В то же время энтальпии парообразования алкилфосфитов 34–37, 41–43, полученные по уравнению Соломонова (их значения не использовались для расчета инкрементов в $\Delta_v H°$) находятся в хорошем соответствии с соответствующими расчетными данными (табл. 1).

Таким образом, причина занижения экспериментальных значений $\Delta_v H°$ относительно высококипящих производных P(III) (8, 14–16, 26–29, 32, 68), по-видимому, связана со способом определения их энтальпии парообразования (по давлению пара). Поэтому для соединений 8, 14–16, 26–29, 32, 68 именно расчетные значения энтальпии парообразования, приведенные в табл. 1, следует считать наиболее надежными.

В табл. 1 собраны практически все имевшиеся в литературе экспериментальные данные по энтальпиям образования производных P(III) как в конденсированном состоянии, так и в газовой фазе. Большинство значений $\Delta_f H°$ производных трехкоординированного атома фосфора получены путем сжигания в стационарной или вращающейся калориметрической бомбе, а также с использованием различных методов реакционной калориметрии [7, 9, 24]. Как следует из табл. 1, количество экспериментальных данных по $\Delta_f H°$ производных P(III) невелико. Возникает необходимость в расширении имеющегося банка данных по энтальпиям образования производных трехкоординированного атома фосфора.

Энтальпии образования алкилфосфитов, хлор- и дихлоралкилфосфитов 38, 41, 57, 58, 62, 64 (табл. 1) были определены на основе известных [5] реакций полного гидролиза соответствующих хлор- и дихлорангидридов фосфористой кислоты, а также этерификации циклических хлорангидридов фосфористой кислоты этиловым спиртом [18].

На этой основе с использованием литературных и полученных в работе экспериментальных данных по энтальпиям образования соединений (табл. 1), по аддитивной схеме были вычислены вклады в энтальпию образования трехкоординированного атома фосфора (табл. 3). Значения некоторых полученных инкрементов в $\Delta_f H°$, представленных в табл. 3, с высокой точностью совпадают с рассчитанными ранее вкладами [25]. Полное отсутствие экспериментальных данных по энтальпиям образования первичных и вторичных алкилфосфинов, силилфосфитов и фосфонитов (табл. 1) сделало на настоящем этапе невозможным расчет соответствующих групповых вкладов в энтальпию образования.

Таблица 3. Групповые вклады X_i для расчета энтальпии образования соединений в газовой фазе (кДж/моль), число экспериментальных точек (n) и стандартное отклонение (σ)

Групповой вклад	X_i	n	σ
$P–(C)_3$	29.9	2	0.14
$P–(C_B)_3$	138.7	2	1.77
$P–(C)(Cl)_2$	–209.4	1	–
$C–(P)(H)_3$	–42.2[a]	–	–
$C–(C)(P)(H)_2$	–10.3[a]	–	–
$C_B–(C_B)_2(P)$	–7.5[a]	–	–
$3(O–(C)(P)) + P–(O)_3$	–576.5	2	0.04
$2(O–(C_B)(P)) + O–(C)(P) + P–(O)_3$	–598.1	1	–
$2(O–(C)(P)) + P–(O)_2(Cl)$	–509.4	2	0.83
$2(O–(C_B)(P)) + P–(O)_2(Cl)$	–496.3	1	–
$O–(C)(P) + P–(O)(Cl)_2$	–387.2	3	0.80
$O–(C_B)(P) + P–(O)(Cl)_2$	–371.5	1	–
$3(N–(C)_2(P)) + P–(N)_3$	119.2	1	–
$2(N–(C)_2(P)) + P–(N)_2(Cl)$	15.8	1	–
Δ_5	25.1[a]	–	–
Δ_6	4.2[б]	–	–

[a] Данные [25], Δ_5 и Δ_6 – поправки на цикличность, [б] данные [26].

Как следует из табл. 1, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и рассчитанными по программе Enthalpy [9] значениями энтальпии образования производных P(III), в том числе и для соединений 13, 30, 33, 41, 52, 55–59, 62, энтальпии образования которых не были использованы для расчета групповых вкладов. Так, абсолютная ошибка определения в ряду этих соединений составила –14.1–29.8 кДж/моль, а относительная ошибка 0.2–7.0% (табл. 1). Отсутствие полного соответствия между экспериментальными и расчетными энтальпиями образования соединений 32, 34, 68 может быть объяснено, по-видимому, определенной неточностью экспериментального определения их $\Delta_f H°$, поскольку близкие по структуре соединения (31, 33, 67) показывают хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями.

Подход, продемонстрированный в настоящей работе, позволяет по аддитивной схеме проводить расчет энтальпий парообразования и образования широкого ряда производных трехкоординированного атома фосфора, минуя сложный, а в некоторых случаях технически неосуществимый термохимический эксперимент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энтальпии парообразования алкилфосфитов 30, 31, 33–45, силилфосфитов 46–49, фосфонитов 50–51, алкилхлорфосфитов 52–60, алкилдихлорфосфитов 62, 64, амидофосфита 70 были получены по уравнению Соломонова [8, 27] с использованием данных по энтальпиям растворения соединений в гексане, тетрахлорметане и их молекулярной рефракции. Калориметрический эксперимент описан в работе [9]. Жидкие соединения перегоняли непосредственно перед экспериментом. Очистку и растворение соединений проводили в атмосфере осушенного аргона. Растворители подготовили к эксперименту по стандартным методикам [28]. Чистоту соединений дополнительно проверяли методом ГЖХ на приборе Chrom-4, фаза Chromaton N-AW-DMCS 0.200–0.250 мм, 5% DS 550, длина колонки 1 м, скорость газа-носителя гелия (1.0–1.7) $\times 10^{-6}$ м^3/с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мортимер К.* Теплоты реакций и прочность связей. М.: Мир. 1964. 287 с.
2. *Хадсон Р.* Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М.: Мир, 1967. 361 с.
3. *Ван Везер Дж. Р.* Фосфор и его соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 687 с.
4. *Кирби А., Уоррен С.* Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971. 403 с.
5. *Пурдела Д., Вылчану Р.* Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. 752 с.
6. *Корбридж Д.* Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии. М.: Мир, 1982. 680 с.
7. *Cox J.D., Pilcher Y.* Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
8. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 1. С. 45.
9. *Сагадеев Е.В., Сафина Ю.Г.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1565.
10. *Evers E.C., Street E.H., Jung S.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 11. P. 5088.
11. *Arnett E.M., Wolf J.F.* // Ibid. 1973. V. 95. № 3. P. 978.
12. *Овчинников В.В., Хазиева Л.Р., Лаптева Л.И., Коновалов А.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 1. С. 32.
13. *Hartley S.B., Holmes W.S., Jaques J.K. et al.* // Quart. Rev. Chem. Soc. 1963. V. 17. № 2. P. 204.
14. *Benson S.W., Cruickshank F.R., Golden D.M. et al.* // Chem. Rev. 1969. V. 69. № 3. P. 279.
15. *Arshad M., Beg A.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. № 1. P. 15.
16. *Николаев А.В., Афанасьев Ю.В., Старостин А.Д.* // Изв. СО. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 14. Вып. 6. С. 3.
17. *Kirklin D.R., Domalski E.S.* // J. Chem. Thermodyn. 1988. V. 20. P. 743.
18. *Сагадеев Е.В., Брусько В.В., Лаптева Л.И., Овчинников В.В.* // Тез. докл. Всеросс. конф. по термиче-

скому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 91.

19. *Фикре Маммо Демиссие.* Термохимия и реакционная способность хлорангидридов кислот трехкоординированного атома фосфора: Дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1993. 104 с.
20. *Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Makeeva T.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur and Silicon. 1996. V. 109–110. P. 97.
21. *Ovchinnikov V.V., Makeeva T.B., Lapteva L.I., Konovalov A.I.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 277. P. 145.
22. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 215 с.
23. *Benson S.W., Buss J.H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 546.
24. *Тельной В.И., Рабинович И.Б.* // Успехи химии. 1980. Т. 59. № 7. С. 1137.
25. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971. 308 с.
26. *Овчинников В.В., Сафина Ю.Г., Черкасов Р.А.* // Журн. общ. химии. 1990. Т. 60. № 5. С. 997.
27. *Fuchs R., Chambers E., Stephenson W.K.* // Can. J. Chem. 1987. V. 65. P. 2624.
28. *Кейл Б.* Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1976. 751 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2154–2160

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31.031:544.332.2.031:544.122.4:530.145:547.27

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭТИЛ-*трет*-БУТИЛОВОГО И ЭТИЛ-*трет*-АМИЛОВОГО ЭФИРОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2004 г. О. В. Дорофеева*, В. С. Юнгман*, А. И. Дружинина, Р. М. Варущенко****

**Российская академия наук, Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур, Москва*

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

E-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru; olgad@ru.net

Поступила в редакцию 26.12.2003 г.

Термодинамические функции, $S°(T)$, $C_p^\circ(T)$, $H°(T) - H°(0)$, $-[G°(T) - H°(0)]$, $\Delta_f H°(T)$ и $\Delta_f G°(T)$, этил-*трет*-бутилового и этил-*трет*-амилового эфиров в состоянии идеального газа рассчитаны методом статистической термодинамики. Структурные параметры, частоты колебаний и потенциальные функции внутреннего вращения вычислены методом функционала плотности B3LYP/6-31G(*d*, *p*). Для определения поправки на взаимодействие вращающихся групп использованы значения энтропии, полученные из калориметрических исследований. С использованием метода изодесмических реакций рассчитаны энтальпии образования; электронные энергии молекул, участвующих в этих реакциях вычислены для функционала B3LYP/6-311 + G(3*df*, 2*p*).

До недавнего времени для сложных органических молекул, к которым относятся рассматриваемые в настоящей работе этил-*трет*-бутиловый (I) и этил-*трет*-амиловый (II) эфиры, были невозможны статистические расчеты термодинамических свойств из-за отсутствия необходимых молекулярных постоянных, так как полное определение их представляет трудности для экспериментальных методов. В настоящее время благодаря разработке новых квантово-механических методов и бурному развитию компьютерной техники стали возможны неэмпирические квантово-механические расчеты сложных органических молекул даже на персональных компьютерах. Для расчетов молекулярных постоянных различных классов органических соединений широкое применение нашел метод функционала плотности B3LYP, который показал хорошие результаты при оценке структурных параметров, колебательных спектров и барьеров внутреннего вращения большого количества соединений. Этот метод использован и в настоящей работе.

Молекулы рассматриваемых эфиров имеют шесть или семь волчков. Строгое рассмотрение внутреннего вращения требует учета взаимодействия между ними, однако теоретическая модель для этого учета пока не разработана. Метод функционала плотности позволяет определить одномерные потенциальные функции внутреннего вращения и тем самым рассчитать вклады внутреннего вращения каждого волчка. Для того, чтобы учесть взаимодействие волчков, в настоящей работе предлагается вводить эмпирическую поправку, определяемую из сравнения рассчитанных энтропий с полученными из калориметрических данных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные значения энтропии двух эфиров в состоянии идеального газа (табл. 1) рассчитаны на основе величин энтропии жидкой фазы, полученных из калориметрических исследо-

Таблица 1. Стандартные значения абсолютных энтропий $S°(T)$, Дж/(К моль), эфиров I и II в состоянии идеального газа

T, K	$S°(T)_{эксп}$	$S°(T)_{расч}$	T, K	$S°(T)_{эксп}$	$S°(T)_{расч}$
Эфир I			Эфир II		
298.15	391.5*	391.4	317	445.1	444.7
	391.8	391.4	323	448.4	448.3
313	399.2	399.3	333	454.1	454.3
323	404.3	404.5	343	459.9	460.2
333	409.6	409.7	353	466.0	466.0
343	415.1	414.9			

* Получено с использованием калориметрической величины $\Delta_v H°$ [2].

ваний теплоемкости [1]. К значениям $S°$(ж) вводились поправки на изменения энтропий при испарении ($\Delta_v S° = \Delta_v H°/T$) и сжатии идеального газа от $p(T)$ до 101 325 Па ($\Delta_{comp}S = R\ln[p(T)/101325]$). Величины $\Delta_v H°$ и $\Delta_v S°$ рассчитаны на основе данных по давлениям паров эфиров I [3] и II [4] в исследованных интервалах температур. Значения $S°$ (298.15 K) эфира I, рассчитанные с использованием калориметрической [2] и расчетной величин $\Delta_v H°$, различаются на 0.1%, что находится в пределах погрешностей определения $S°$(г), составляющих ~0.5%.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчет термодинамических функций ($S°(T)$, $C_p°(T)$, $H°(T) - H°(0)$, $-[G°(T) - H°(0)]/T$) выполнен по известным формулам статистической термодинамики с использованием структурных параметров, частот колебаний и потенциалов внутреннего вращения, вычисленных методом функционала плотности B3LYP/6-31G(d, p). Все расчеты проводились по программе Gaussian 98 [5]. Теоретические значения частот колебаний были масштабированы с коэффициентами 0.958 (валентные колебания C–H) и 0.975 (остальные колебания). Эти коэффициенты выбраны из сравнения экспериментальных и рассчитанных частот колебаний диметилового, диэтилового и метилэтилового эфиров. Вклад внутреннего вращения учитывался непосредственным суммированием по уровням энергии для потенциала вида

$$V(\varphi) = V_0 + \frac{1}{2}\sum_n V_n(1 - \cos n\varphi) + \frac{1}{2}\sum_n V'_n(1 - \sin n\varphi), \quad \text{(I)}$$

где φ – торсионный угол. Для определения функций внутреннего вращения проводилось сканирование потенциальной поверхности для всех связей, вокруг которых имеет место внутреннее вращение.

Энтальпии образования $\Delta_f H°_{298}$ вычислялись по методу изодесмических реакций. Электронные энергии всех соединений, участвующих в этих реакциях, рассчитывались на уровне B3LYP/6-311 + + G(3df, 2p) для геометрии, оптимизированной с базисом 6-31G(d, p). Нулевые энергии и термические поправки $[H°_{298} - H°_0]$ определялись из расчетов на уровне B3LYP/6-31G(d, p).

Таблица 2. Расчет энтальпий образования эфиров I и II по изодесмическим реакциям, кДж/моль

Реакция	$\Delta_r H°_{298}$	$-\Delta_f H°_{298}$	Δ	Реакция	$\Delta_r H°_{298}$	$-\Delta_f H°_{298}$
Эфир I				Эфир II		
(1)	0.2	319.5	5.6	(6)	0.1	344.54
(2)	–1.0	316.6	2.7	(7)	0.1	336.76
(3)	–1.1	318.3	4.4	(8)	–1.0	341.17
(4)	–1.6	314.4	0.5	(9)	–1.0	339.43
(5)	2.4	316.1	2.2	(10)	–1.5	337.29
среднее		317.0		среднее значение		339.84 (339.09)

Примечания. Расчеты электронных энергий выполнены в приближении B3LYP/6-311 + G(3df, 2p)//B3LYP/6-31G(d, p); $\Delta = \Delta_f H°_{298}$ (эксп) – $\Delta_f H°_{298}$ (расч). В скобках – среднее значение с поправкой на смесь конформеров (см. табл. 3).

Энтальпии образования. Для эфира I энтальпия образования оценена на основе пяти гомодесмотических реакций:

трет-Bu–O–Et + Me–O–*н*-Bu = = *трет*-Bu–O–*н*-Bu + Me–O–Et, (1)

трет-Bu–O–Et + Me–O–*н*-Pr = = *трет*-Bu–O–Me + Et–O–*н*-Pr, (2)

трет-Bu–O–Et + Me–O–Et = = *трет*-Bu–O–Me + Et–O–Et, (3)

трет-Bu–O–Et + Me–O–Me = = *трет*-Bu–O–Me + Me–O–Et, (4)

трет-Bu–O–Et + *изо*-Pr–O–Me = = *изо*-Pr–O–*трет*-Bu + Me–O–Et. (5)

В этих изодесмических реакциях сохраняется не только количество связей каждого типа, но и их ближайшее окружение. Результатом является хорошая сбалансированность реакций, что видно из небольших величин энтальпий реакций $\Delta_r H°_{298}$ (табл. 2). Для всех пяти реакций вычисленные значения $\Delta_f H°_{298}$ несколько более отрицательны, чем рекомендованная экспериментальная величина (–313.9 ± 2.0 кДж/моль [6]). Более отрицательные значения оценены и по методу групповой аддитивности (–317.3 [7], –318.7 [8] и –321.7 кДж/моль [9]). В настоящей работе для энтальпии образования эфира I принято значение, вычисленное по ме-

Таблица 3. Расчет поправки на смесь конформеров для эфира II

Конформер	ΔE, кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	α	$-\delta H$, кДж/моль
ТТГ	0.	339.84	0.4399	149.50
ТГГ	0.25	339.59	0.3977	135.06
ТТТ	3.02	336.82	0.0651	21.91
ТГТ	3.98	335.86	0.0883	29.67
ТГГ'	11.14	328.70	0.0049	1.62
ТГГ''	11.60	328.24	0.0041	1.34

Примечания. Конформер *ТТТ* имеет симметрию C_s и статистический вес $n = 0.5$, остальные – C_1 и $n = 1$; ΔE – относительная энергия. Мольная доля конформера (α) вычислялась из соотношения $\alpha_1/\alpha_2 = n_1/n_2[\exp(-\Delta E/RT)$, где α_1 и α_2 – мольные доли двух конформеров, n_1 и n_2 – их статистические веса; δH – вклад конформера в энтальпию образования. С поправкой на смесь конформеров $\Delta_f H^\circ_{298}$ = –339.09 кДж/моль.

тоду изодесмических реакций: $\Delta_f H^\circ_{298}$ (I, г) = –317 ± ± 3 кДж/моль.

Энтальпия образования эфира II определена на основе следующих пяти изодесмических реакций:

трет-Am–O–Et + *изо*-Pr–O–Me = = *трет*-Bu–O–*втор*-Bu + Me–O–Et, (6)

трет-Am–O–Et + *трет*-Bu–O–Me = = *трет*-Am–O–Me + *трет*-Bu–O–Et, (7)

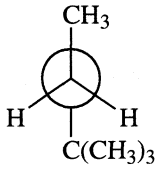
трет-Am–O–Et + Me–O–Et = = *трет*-Am–O–Me + Et–O–Et, (8)

трет-Am–O–Et + Me–O–*н*-Pr = = *трет*-Am–O–Me + Et–O–*н*-Pr, (9)

трет-Am–O–Et + Me–O–Me = = *трет*-Am–O–Me + Me–O–Et. (10)

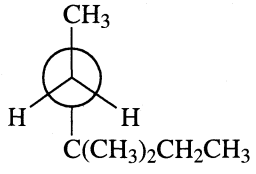
Эти реакции хорошо сбалансированы – их значения $\Delta_r H^\circ_{298}$ не превышают 1.5 кДж/моль (табл. 2), а реакции (7)–(10) к тому же являются гомодесмическими, что увеличивает надежность расчетных значений энтальпий образования. В настоящей работе для энтальпии образования эфира II принято среднее значение, вычисленное по методу изодесмических реакций: $\Delta_f H^\circ_{298}$ (II, г) = –339 ± ± 5 кДж/моль. Вычисленное в настоящей работе значение $\Delta_f H^\circ_{298}$ = –339.09 кДж/моль включает поправку, обусловленную наличием нескольких стабильных конформеров эфира II. Расчет этой поправки приведен в табл. 3. Отметим, что близкие оценки энтальпии образования дает метод групповой аддитивности: –334.2 [7], –340.1 [8] и –342.6 кДж/моль [9].

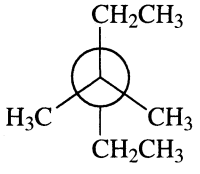
Геометрия, частоты колебаний и потенциалы внутреннего вращения. Согласно B3LYP/6-31G(*d*, *p*)-расчету, единственной стабильной конформацией эфира I является *транс* (*Т*) форма симметрии C_s, которая определяется *транс*-расположением CH_3- и $C(CH_3)_3$-групп вокруг связи C–O [CH_3CH_2–$OC(CH_3)_3$]:

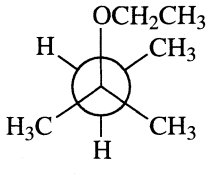


Гош (Г) конформер отвечает небольшому перегибу при $\varphi \approx 120°$ на потенциальной кривой, описывающей вращение вокруг указанной связи C–O (рис. 1). По структурным параметрам, полученным в результате полной оптимизации геометрии, вычислены произведение моментов инерции молекулы и приведенные моменты инерции волчков (табл. 4), которые использовались при расчете термодинамических функций. Барьеры внутреннего вращения волчков CH_3 и $C(CH_3)_3$ определялись как переходное состояние между двумя эквивалентными конформациями, обусловленными поворотом CX_3-групп на 120°. Потенциальная функция внутреннего вращения вокруг связи C–O получена из расчета изменения энергии в зависимости от торсионного угла φ и показана на рис. 1. Значения коэффициентов аппроксимирующего потенциала приведены в табл. 4.

Внутреннее вращение в молекуле II обусловливает существование нескольких стабильных конформеров для этого эфира. Согласно B3LYP/6-31G(*d*, *p*)-расчету, глобальному минимуму отвечает *транс-транс-гош* (*ТТГ*)-конформация симметрии C_1, которая определяется *транс*-, *транс*- и *гош*-расположением групп вокруг двух связей C–O [CH_3CH_2–$OC(CH_3)_2CH_2CH_3$ и CH_3CH_2O–$C(CH_3)_2CH_2CH_3$] и связи C–C [$CH_3CH_2OC(CH_3)_2$–CH_2CH_3]:







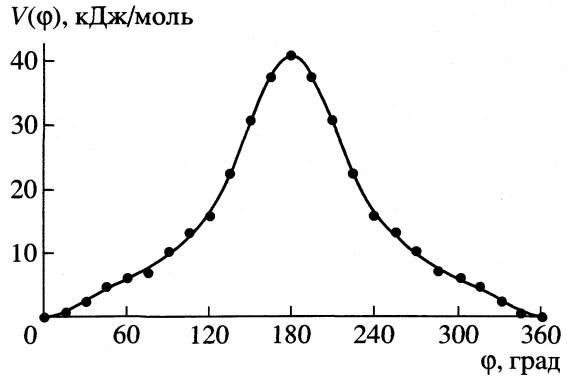


Рис. 1. Потенциальная функция, описывающая внутреннее вращение вокруг связи C–O для эфира I. Точки – значения энергий, вычисленные на уровне B3LYP/6-31G(*d*, *p*); сплошная линия – аппроксимация этих точек потенциалом уравнения (I).

Лишь немного бóльшую энергию (ΔE = = 0.25 кДж/моль) имеет конформация *ТГГ* симметрии C_1, тогда как конформации *ТТТ* (C_s) и *ТГТ* (C_1) заметно менее стабильны (ΔE = 3.02 и 3.98 кДж/моль, соответственно). Другие стабильные конформеры имеют относительные энергии более 11 кДж/моль; их учет практически не влияет на величины термодинамических функций. В табл. 4 приведены молекулярные постоянные конформеров *ТГГ* и *ТГТ*. Конформеры *ТГГ* и *ТТТ* образуются в процессе внутреннего вращения конформера *ТГГ* (рис. 2), и их вклад в термодинамические функции учитывался при рассмотрении соответствующих торсионных потенциалов.

Термодинамические функции вычислялись в приближении "жесткий ротатор – гармонический осциллятор" для всех вращений и колебаний, за исключением торсионных колебаний, для которых внутреннее вращение учитывалось с помощью соответствующих одномерных потенциалов. Корректный учет внутреннего вращения требует рассмотрения многомерных потенциальных функций, учитывающих взаимодействие всех волчков. Однако в настоящее время подобное рассмотрение невозможно, так как, во-первых, еще не разработана соответствующая теоретическая модель, а, во-вторых, расчет многомерных потенциальных поверхностей требует очень больших компьютерных ресурсов. Выполненные нами расчеты для различных эфиров показали, что модель независимых волчков приводит к завышению значений $S°(T)$ и $C_p^\circ(T)$ по сравнению с экспериментом, причем расхождение зависит от количества и типа волчков. Так, для диметилового, диэтилового, метилпропилового и метилбутилового эфиров рассчитанные значения $S°(T)$ и $C_p^\circ(T)$ отличаются от экспериментальных не более, чем на 2 Дж/(К моль), что находится в пределах погрешностей расчета.

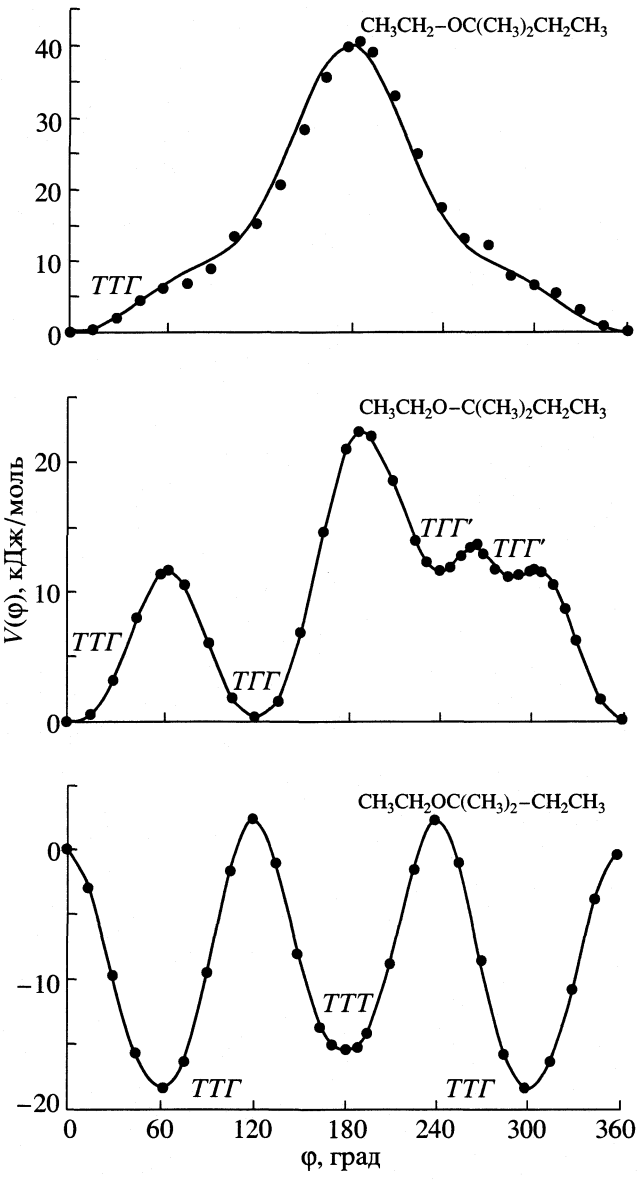


Рис. 2. Потенциальные функции, описывающие внутреннее вращение для конформера *ТТГ* эфира II. Обозначения аналогичны рис. 1.

Однако для метил-*трет*-бутилового и диизопропилового эфиров рассчитанные значения $S°(298)$ больше экспериментальных на 6 и 7 Дж/(К моль) соответственно, а для *н*-пропил-*трет*-бутилового и изопропил-*трет*-бутилового эфиров – на 14 и 20 Дж/(К моль).

В настоящей работе учет взаимодействия волчков проводился с помощью эмпирического коэффициента $K_{вз}$, на величину которого умножались вклады внутреннего вращения в термодинамические функции. Значения $K_{вз}$ для эфиров I и II (0.8867 и 0.8854) были определены путем минимизации расхождений между рассчитанными и экспериментальными значениями энтропии. Срав-

Таблица 4. Молекулярные постоянные эфиров I и II, принятые при расчете термодинамических функций

Эфир $C_6H_{14}O$ (I) *T* конформер: симметрия C_s, $\sigma = 1$, $I_A I_B I_C = 61803 \times 10^{-117}$ г^3 см^6
Частоты колебаний, ν_i (см$^{-1}$): 3002, 3000, 3000, 2996, 2994, 2993, 2990, 2985, 2927, 2924, 2920, 2919, 2895, 2866, 1510, 1494, 1480, 1476, 1475, 1464, 1462, 1461, 1449, 1404, 1399, 1377, 1374, 1369, 1276, 1252, 1228, 1204, 1162, 1124, 1077, 1023, 1019, 950, 938, 901, 891, 834, 809, 727, 503, 446, 438, 345, 333, 322, 262[а], 251[б], 246[б], 196[в], 191, 100[г], 35[д]
Параметры внутреннего вращения для соответствующих торсионных колебаний: волчок и его симметрия, приведенный момент инерции $I_{пр} \times 10^{39}$ (г см^2) и значения коэффициентов V_i (кДж/моль) в уравнении (I): [а] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5201$, $V_3 = 13.88$; [б] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5194$, $V_3 = 13.34$; [в] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5161$, $V_3 = 13.95$; [г] *трет*-C_4H_9, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 2.7201$, $V_3 = 11.68$; [д] C_2H_5, $\sigma_m = 1$, $I_{пр} = 3.2331$, $V_1 = 33.14$, $V_2 = -10.56$, $V_3 = 6.48$, $V_4 = -1.80$, $V_5 = 1.12$, $V_6 = 0.15$
Эфир $C_7H_{16}O$ (II) *TTГ* конформер: $\Delta E = 0$, симметрия C_1, $\sigma = 1$, $I_A I_B I_C = 151265 \times 10^{-117}$ г^3 см^6
ν_i (см$^{-1}$): 3008, 3003, 3001, 2996, 2995, 2990, 2984, 2981, 2948, 2927, 2924, 2922, 2920, 2910, 2896, 2866, 1509, 1491, 1486, 1481, 1478, 1474, 1469, 1461, 1459, 1450, 1403, 1389, 1384, 1372, 1372, 1348, 1300, 1274, 1240, 1193, 1184, 1161, 1124, 1076, 1054, 1047, 988, 975, 951, 900, 897, 828, 810, 761, 712, 516, 476, 436, 362, 340, 326, 274, 263[а], 248[б], 238[в], 226[г], 162, 102[д], 93[е], 47[ж]
[а] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5209$, $V_3 = 14.01$; [б] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5205$, $V_3 = 12.90$; [в] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5200$, $V_3 = 12.95$; [г] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5193$, $V_3 = 11.79$; [д] C_2H_5, $\sigma_m = 1$, $I_{пр} = 3.4557$, $V_1 = 33.49$, $V_2 = -9.98$, $V_3 = 6.72$, $V_4 = -1.38$; [е] C_2H_5, $\sigma_m = 1$, $I_{пр} = 3.7906$, $V_1 = 2.70$, $V_2 = -0.05$, $V_3 = -18.91$, $V_4 = -0.27$, $V_5 = 0.72$, $V_6 = -1.43$; [ж] *трет*-C_5H_{11}, $\sigma_m = 1$, $I_{пр} = 2.9637$, $V_0 = -2.61$, $V_1 = 9.78$, $V_2 = -0.71$, $V_3 = 10.62$, $V_4 = -1.43$, $V_5 = 0.98$, $V_6 = -0.36$, $V_7 = -0.43$, $V_8 = -0.34$, $V_9 = 0.20$, $V'_1 = 8.05$, $V'_2 = -5.91$, $V'_3 = 2.63$, $V'_4 = 0.92$, $V'_5 = 0.84$, $V'_6 = -1.17$, $V'_7 = -0.60$, $V'_8 = 0.31$, $V'_9 = 0.09$
TГT конформер: $\Delta E = 3.98$ кДж/моль, симметрия C_1, $\sigma = 1$, $I_A I_B I_C = 152419 \times 10^{-117}$ г^3 см^6
ν_i (см$^{-1}$): 3007, 3002, 2999, 2996, 2995, 2990, 2989, 2981, 2947, 2929, 2924, 2921, 2918, 2912, 2896, 2867, 1507, 1488, 1486, 1481, 1480, 1477, 1464, 1461, 1460, 1457, 1400, 1395, 1388, 1375, 1369, 1339, 1303, 1274, 1234, 1212, 1166, 1159, 1123, 1074, 1055, 1041, 1004, 969, 948, 909, 896, 824, 810, 776, 701, 543, 451, 431, 358, 341, 325, 272, 260[а], 250[б], 236[в], 208[г], 183, 113[д], 65[е], 33[ж]
[а] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5182$, $V_3 = 13.98$; [б] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5204$, $V_3 = 12.41$; [в] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5220$, $V_3 = 13.01$; [г] CH_3, $\sigma_m = 3$, $I_{пр} = 0.5109$, $V_3 = 11.16$; [д] C_2H_5, $\sigma_m = 1$, $I_{пр} = 3.7186$, $V_1 = 34.11$, $V_2 = -10.16$, $V_3 = 6.78$, $V_4 = -2.00$; [е] C_2H_5, $\sigma_m = 1$, $I_{пр} = 3.5308$, $V_0 = 1.25$, $V_1 = 2.59$, $V_2 = 5.44$, $V_3 = 16.01$, $V_4 = 1.68$, $V_5 = 0.05$, $V_6 = -1.45$, $V_7 = 0.74$, $V_8 = -0.44$, $V_9 = 0.14$, $V'_1 = -4.98$, $V'_2 = 2.60$, $V'_3 = 0.42$, $V'_4 = -0.95$, $V'_5 = 1.08$, $V'_6 = -0.68$, $V'_7 = 0.31$, $V'_8 = 0.11$, $V'_9 = -0.36$; [ж] *трет*-C_5H_{11}, $\sigma_m = 1$, $I_{пр} = 2.9823$, $V_1 = -2.94$, $V_2 = -1.76$, $V_3 = -11.58$, $V_4 = 0.35$, $V_5 = 0.03$, $V_6 = -1.38$

нение $S°(T)_{эксп}$ с окончательными рассчитанными значениями энтропии показано в табл. 1.

В табл. 5 даны термодинамические свойства двух эфиров, вычисленные с использованием определенных в настоящей работе молекулярных постоянных (табл. 4), значения $K_{вз}$ и энтальпии образования (табл. 2). Для расчета термодинамических функций с меньшим шагом в области температур 150 K ≤ *T* ≤ 500 K предложено следующее аппроксимирующее уравнение для теплоемкости:

$$C_p^\circ(T) = a_1 + a_2 T^{-2} + a_3 T + a_4 T^2 + a_5 T^3 \qquad (II)$$

с коэффициентами $a_1 = 66.787$, $a_2 = -1.597 \times 10^5$, $a_3 = 0.1486$, $a_4 = 8.14 \times 10^{-4}$, $a_5 = -8.719 \times 10^{-7}$ (эфир I) и $a_1 = 72.322$, $a_2 = -1.149 \times 10^5$, $a_3 = 0.1552$, $a_4 = 1.041 \times 10^{-3}$, $a_5 = -1.115 \times 10^{-6}$ (эфир II). Максимальное отклонение значений $C_p^\circ(T)$, вычисленных по уравнению (II), от приведенных в табл. 5, не превышает 0.3 Дж/(К моль); для $S°(T)$ и $H°(T) - H°(0)$ максимальное расхождение составляет не более 0.04 Дж/(К моль) и 0.02 кДж/моль соответственно.

Таблица 5. Термодинамические свойства эфиров I и II в состоянии идеального газа при стандартном давлении $p^\circ = 0.1$ МПа

T, K	C_p°	S°	$-[G^\circ - H^\circ(0)]/T$	$H^\circ - H^\circ(0)$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
	Дж/(К моль)			кДж/моль		
			Эфир I			
0	0	0	∞	0	275.21	−275.21
50	47.10	231.06	192.84	1.91	283.63	−264.11
100	73.24	271.50	222.47	4.90	293.12	−240.54
150	97.27	305.90	244.66	9.19	299.72	−212.76
200	118.13	336.77	263.89	14.58	305.72	−182.86
250	138.58	365.33	281.35	20.99	311.58	−151.47
298.15	158.57	391.44	297.03	28.15	317.00	−120.13
300	159.34	392.42	297.62	28.44	317.20	−118.91
350	179.91	418.54	313.04	36.92	322.43	−85.44
400	199.61	443.86	327.82	46.42	327.20	−51.26
450	218.04	468.45	342.08	56.87	331.50	−16.50
500	235.06	492.32	355.92	68.20	335.37	18.71
600	265.10	537.90	382.49	93.25	341.86	90.15
700	290.66	580.74	407.78	121.07	346.87	162.57
800	312.67	621.02	431.95	151.26	350.54	235.61
900	331.76	658.98	455.08	183.51	353.02	309.04
1000	348.35	694.81	477.28	217.53	354.50	382.69
1100	362.77	728.71	498.61	253.10	355.12	456.45
1200	375.30	760.82	519.14	290.02	355.03	530.23
1300	386.19	791.30	538.91	328.11	354.37	603.98
1400	395.65	820.28	557.98	367.21	353.26	677.66
1500	403.90	847.86	576.39	407.20	351.79	751.25
			Эфир II			
0	0	0	∞	0	291.48	−291.48
50	54.66	250.70	207.64	2.15	301.03	−278.59
100	84.08	297.50	241.35	5.62	311.74	−251.59
150	110.02	336.67	266.75	10.49	319.22	−219.84
200	133.24	371.51	288.65	16.57	326.08	−185.67
250	156.85	403.76	308.48	23.82	332.80	−149.78
298.15	180.31	433.39	326.28	31.94	339.00	−113.97
300	181.22	434.51	326.94	32.27	339.23	−112.57
350	205.50	464.27	344.44	41.94	345.19	−74.32
400	228.77	493.25	361.24	52.80	350.60	−35.24
450	250.48	521.46	377.48	64.79	355.45	4.47
500	270.46	548.90	393.26	77.82	359.78	44.70
600	305.50	601.41	423.62	106.67	366.98	126.29
700	335.08	650.78	452.58	138.74	372.45	208.96
800	360.39	697.22	480.29	173.55	376.38	292.30
900	382.23	740.96	506.85	210.70	378.96	376.06
1000	401.15	782.23	532.34	249.89	380.41	460.03
1100	417.55	821.26	556.85	290.85	380.88	544.11
1200	431.78	858.21	580.44	333.33	380.55	628.19
1300	444.12	893.27	603.16	377.14	379.58	712.22
1400	454.85	926.59	625.09	422.10	378.12	796.15
1500	464.19	958.29	646.25	468.07	376.25	879.97

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-17009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дружинина А.И., Варущенко Р.М., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2161.
2. *Majer V., Svoboda V.* Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. P. 300.
3. *Пащенко Л.Л., Варущенко Р.М., Красных Е.Л., Леванова С.В.* // Журн. физ. химии. В печати.
4. *Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Чуркина А.Ю., Шабанова А.В.* // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1027.
5. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Jr., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian 98, Revision A.11, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 1998.
6. *Pedley J.B.* Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds, Thermodynamic Research Center: College Station, TX. 1994. V. I.
7. *Verevkin S.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 1071.
8. *Verevkin S.P., Beckhaus H.-D., Belen'kaja R.S. et al.* // Thermochim. Acta. 1996. V. 279. P. 47.
9. *Cohen N.J.* // Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. P. 1411.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2161–2166

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЭТИЛ-*трет*-БУТИЛОВОГО И ЭТИЛ-*трет*-АМИЛОВОГО ЭФИРОВ

© 2004 г. А. И. Дружинина*, Р. М. Варущенко*, Е. Л. Красных, С. В. Леванова****

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

E-mail: varusch@thermo.chem.msu.ru; olgad@ru.net

***Самарский государственный технический университет*

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии измерены теплоемкости этил-*трет*-бутилового (I) и этил-*трет*-амилового (II) эфиров в области температур 8–344 K. Определены чистота веществ по депрессии точки плавления (99.91 и 99.87 мол. %), температуры тройных точек (179.33 ± 0.01 и 157.7 ± 0.1 K) и энтальпии плавления (10.23 ± 0.02 и 9.02 ± 0.14 кДж/моль). Получены температурные зависимости термодинамических функций: абсолютных энтропий, изменения энтальпий и энергий Гиббса в конденсированном состоянии эфиров.

Простые третичные эфиры имеют ряд физико-химических свойств, благоприятных для применения их в качестве антидетонационных присадок к моторным топливам. В частности, метил-*трет*-бутиловый эфир широко используется в мире для повышения октанового числа бензина. Однако в последние годы появились сведения о загрязнении окружающей среды этим эфиром [1]. Потенциальными его заменителями являются более тяжелые гомологи с числом атомов углерода в молекуле 6–8. Ранее нами исследован ряд ключевых термодинамических свойств некоторых алкил-*трет*-алкиловых эфиров [2–4]. Определены температурные зависимости давления насыщенного пара и энтальпий испарения *н*-пропил-*трет*-бутилового (III) и изопропил-*трет*-бутилового (IV) эфиров [2], *н*-бутил-*трет*-бутилового эфира [3] и этил-*трет*-амилового эфира [4], а также низкотемпературные теплоемкости эфиров III и IV [5]. Полученные данные использованы для термодинамического анализа реакций синтеза изученных третичных эфиров [4]. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена определению теплоемкостей и основных термодинамических функций этил-*трет*-бутилового (I) и этил-*трет*-амилового (II) эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этил-*трет*-бутиловый эфир (2-метил-2-этоксипропан, I) синтезировали по реакции взаимо-

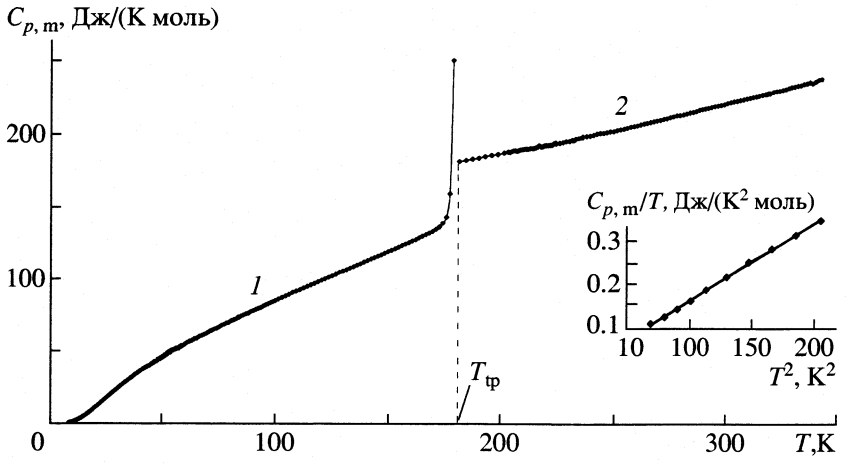


Рис. 1. Теплоемкость эфира I в зависимости от температуры; *1* – кристаллическая фаза, *2* – жидкость; T_{tp} – тройная точка. На вставке приведена зависимость $C_{p,m}/T = f(T^2)$ в гелиевой области температур.

Таблица 1. Равновесные температуры T_i в зависимости от обратной величины мольной доли расплава $1/F_i$ для эфиров I и II

T_i, K	q_i, Дж	$1/F_i$	$T_i^{выч}$, K
	Эфир I		
179.080	5.532	12.97	
179.188	5.513	6.50	179.184
179.233	5.532	4.33	179.233
179.258	5.532	3.25	179.258
179.273	5.532	2.60	179.273
179.282	5.532	2.16	179.283
179.291	5.513	1.86	179.290
179.297	5.489	1.62	179.296
179.301	5.532	1.44	179.300
179.304	5.513	1.30	179.303
179.307	5.513	1.18	179.306
179.310	5.530	1.08	179.308
179.321	5.508	1.0	179.310
		0.00	179.333
	Эфир II		
157.353	5.522	11.03	
157.546	5.532	5.51	157.541
157.591	5.535	3.67	157.595
157.617	5.539	2.75	157.622
157.633	5.542	2.20	157.639
157.649	5.543	1.83	157.649
157.660	5.544	1.57	157.657
157.666	5.544	1.38	157.663
157.672	5.544	1.22	157.668
157.684	5.544	1.10	157.671
158.013	5.544	1.00	157.674
		0.00	157.704

Примечание. Величина q_i – количество энергии, введенной в калориметр для расплава доли вещества F_i. Согласно рекомендации [9], для расчета величин N_2, $T_{тр}$, A_{cr} и B_{cr} использованы значения $1/F_i$ при температурах T_i = 179.188–179.307 K для эфира I и T_i = 157.546–157.672 K для эфира II.

действия изобутилена с абсолютированным этанолом при 313 K в присутствии катализатора – катионита Levatit S-100 [6]. Синтез и очистка этил-*трет*-амилового эфира (2-этилэтоксипропана, II) описаны в [4]. Чистота веществ по данным ГЖХ-анализа составляла 99.9 мол. % [6, 4]. Количество примесей, найденное нами по депрессии точки плавления при измерении теплоемкостей, составляет 0.09 и 0.13 мол. % для I и II соответственно. Примесями в I являются этанол и диэтиловый эфир. Повторным ГЖХ-анализом (после [4]) в образце II установлены примеси – этанол, изоамилен и вода.

Теплоемкости измеряли в вакуумном адиабатическом калориметре, автоматически управляемом компьютерно-измерительной системой АК-6.25 [7, 8]. Контейнер из нержавеющей стали для образца исследуемого вещества имел объем 1 см^3. Температуру калориметра измеряли с точностью $\pm 5 \times 10^{-3}$ K железо-родиевым термометром сопротивления ($R_0 \sim 100\ \Omega$), калиброванным в МТШ-90. Адиабату калориметра поддерживали цифровым регулированием с помощью АК-6.25 с точностью $\pm(1–3) \times 10^{-3}$ K. Измерения теплоемкостей проводили при давлениях насыщенных паров в области температур 8.2–341.7 K (рис. 1) и 8.5–344 K (рис. 2). Погрешности теплоемкостей составляют 1.5–2, 0.5–1 и 0.1–0.3% в интервале температур 5–20, 20–80 и выше 80 K соответственно.

Твердые фазы I и II получали при охлаждении веществ от комнатной температуры со скоростью $(1–2) \times 10^{-3}$ K/с. Для формирования стабильного кристалла I исследуемый образец выдерживали в течение 8 ч при температурах 179.1–179.2 K, при которых доля расплава вещества составляла 10–20%. Затем образец медленно охлаждали до 77.4 K и закаливали в течение 8 ч при этой же

Таблица 2. Молярная энтальпия плавления ($\Delta_{fus}H_m$, Дж/моль) эфиров I и II

$T_н$, K	$T_к$, K	ΔH_1	ΔH_2	ΔH_3	ΔH_4	$\Delta_{fus}H_m$
			эфир I			
159.047	191.789	22156	2696	2274	6959	10227
159.949	192.452	22123	2582	2396	6922	10223
167.453	198.919	22271	1614	3596	6813	10248
			эфир II			
144.522	172.428	18497	1725	2973	4830	8969
144.775	160.576	13904	1696	572	2687	8949
144.509	159.186	13647	1730	293	2489	9135

Примечание. Молекулярная масса эфира I – 102.177, эфира II – 116.202 г/моль навески в вакууме 0.70431 и 0.76751 г соответственно; среднее значение $\Delta_{fus}H_m$ = 10233 ± 16 и 9018 ± 139 Дж/моль; $T_н$ и $T_к$ – начальная и конечная температуры нагревания вещества.

Таблица 3. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций эфира I

T, K	$C_{p,\,m}$, Дж/(К моль)	$H^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)$, кДж/моль	$S^\circ_m(T) - S^\circ_m(0)$, Дж/(К моль)	$-\{G^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)\}$, кДж/моль
		кристалл (*1*)		
5	0.1348	0.00006	0.0000	0.00006
10	1.600	0.00358	0.4331	0.00075
15	5.681	0.02065	1.761	0.00577
20	11.66	0.06348	4.184	0.02020
25	18.30	0.1382	7.492	0.04908
30	24.94	0.2464	11.42	0.09615
35	31.06	0.3867	15.73	0.1639
40	36.50	0.5559	20.24	0.2538
45	41.39	0.7508	24.83	0.3664
50	45.96	0.9693	29.43	0.5021
55	50.42	1.210	34.02	0.6601
60	54.82	1.473	38.59	0.8422
65	59.07	1.758	43.15	1.046
70	63.08	2.064	47.68	1.274
75	66.87	2.389	52.16	1.523
80	70.61	2.732	56.59	1.795
85	74.48	3.095	60.99	2.089
90	78.12	3.477	65.35	2.405
95	81.80	3.876	69.67	2.743
100	85.48	4.295	73.96	3.102
110	92.64	5.186	82.45	3.884
120	99.47	6.146	90.80	4.750
130	106.1	7.174	99.03	5.700
140	112.7	8.269	107.1	6.730
150	119.4	9.429	115.1	7.842
160	126.2	10.66	123.1	9.033
170	133.6	11.96	130.9	10.30
179.33	141.8	13.24	138.3	11.56
		жидкость (*2*)		
179.33	181.0	23.47	195.3	11.56
180	181.2	23.59	196.0	11.69
190	183.8	25.42	205.9	13.70
200	186.6	27.27	215.4	15.81
210	189.6	29.15	224.6	18.01
220	192.6	31.06	233.4	20.30
230	195.9	33.00	242.1	22.68
240	199.2	34.98	250.5	25.14
250	202.6	36.99	258.7	27.68
260	206.1	39.03	266.7	30.31
270	209.7	41.11	274.5	33.02
280	213.3	43.22	282.2	35.80
290	217.0	45.38	289.8	38.66
298.15	220.1	47.16	295.8	41.05
300	220.8	47.57	297.2	41.60
310	224.6	49.79	304.5	44.61
320	228.4	52.06	311.7	47.69
330	232.3	54.36	318.8	50.84
340	236.1	56.70	325.8	54.06

Таблица 4. Сглаженные значения теплоемкостей и термодинамических функций эфира II

T, K	$C_{p,m}$, Дж/(К моль)	$H^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)$, кДж/моль	$S^\circ_m(T)$, Дж/(К моль)	$-\{G^\circ_m(T) - H^\circ_m(0)\}$, кДж/моль
		кристалл (*1*)		
5	0.2800	0.00035	0.09330	0.00012
10	2.240	0.00560	0.7466	0.00187
15	7.670	0.02933	2.596	0.00961
20	14.35	0.08418	5.706	0.02994
25	21.37	0.1734	9.658	0.06807
30	28.40	0.2979	14.18	0.1275
35	34.76	0.4562	19.05	0.2104
40	40.43	0.6447	24.07	0.3182
45	45.71	0.8601	29.14	0.4512
50	50.80	1.101	34.22	0.6097
55	55.70	1.367	39.30	0.7934
60	60.46	1.658	44.35	1.003
65	65.08	1.972	49.37	1.237
70	69.59	2.309	54.36	1.496
75	74.01	2.668	59.31	1.780
80	78.37	3.049	64.23	2.089
90	86.98	3.876	73.95	2.780
100	95.28	4.188	83.56	4.168
110	103.1	5.181	93.02	5.051
120	110.6	6.249	102.3	6.028
130	118.0	7.392	111.5	7.097
140	123.9	8.603	120.4	8.256
150	132.0	9.875	129.2	9.504
157.7	153.9	11.56	136.2	9.919
		жидкость (*2*)		
157.7	200.0	20.58	193.4	9.919
160	200.6	21.04	196.3	10.37
170	203.1	23.06	208.6	12.40
180	205.7	25.10	220.2	14.54
190	208.4	27.17	231.4	16.80
200	211.3	29.27	242.2	19.17
210	214.3	31.40	252.6	21.65
220	217.4	33.56	262.6	24.21
230	220.6	35.75	272.3	26.88
240	223.9	37.97	281.8	29.66
250	227.4	40.23	291.0	32.52
260	231.3	42.52	300.0	35.48
270	235.3	44.85	308.8	38.53
280	239.5	47.22	317.4	41.65
290	243.7	49.64	325.9	44.87
298.15	247.2	51.64	332.7	47.55
300	248.0	52.10	334.3	48.19
310	252.4	54.60	342.5	51.58
320	256.8	57.15	350.5	55.01
330	261.2	59.74	358.5	58.57
340	265.6	62.37	366.4	62.21

температуре. Теплоемкость эфира I измеряли для кристаллической (*1*) и жидкой (*2*) фаз (рис. 1). Кристаллизация эфира II происходила спонтанно в области перехода стекла в переохлажденную жидкость при температурах на 16–20 K выше температуры стеклования. Для исключения возможных дефектов кристалла образец вещества выдерживали при температурах на 15–20 K ниже тройной точки (T_{tp}), в течение 24 ч, а затем закаливали при 77.4 K. Теплоемкость эфира II измеряли для кристаллического (*1*), жидкого (*2*), стеклообразного (*1'*) состояний и переохлажденной жидкости (*2'*) (рис. 2).

Мольные доли примесей N_2 и тройные точки эфиров определяли исследованием зависимости равновесных температур плавления (T_i) от обратной величины доли расплава вещества ($1/Fi$). Депрессии тройных точек, вызванные примесями, составляли $(2–3) \times 10^{-2}$ K. Примеры опытов по определению N_2 и T_{tp} приведены в табл. 1. Энтальпии плавления, $\Delta_{fus}H_m$ определяли калориметрическим методом непрерывного ввода энергии, необходимой для нагревания образца от температуры $T_н$ на 12–20 K ниже T_{tp} до $T_к > T_{tp}$. Величины $\Delta_{fus}H_m$ рассчитывали с поправками на нормальные теплоемкости кристаллической и жидкой фаз по формуле:

$$\Delta_{fus}H_m = \Delta H_1 - [\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4], \quad (1)$$

где ΔH_1 – изменение энтальпии при нагреве образца в интервале температур $T_н - T_к$, ΔH_2 – энтальпия нагрева кристалла от $T_н$ до T_{tp}, ΔH_3 – энтальпия нагрева жидкости от T_{tp} до $T_к$, ΔH_4 – энтальпия нагрева пустого калориметра от $T_н$ до $T_к$ (табл. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экстраполяцию теплоемкостей эфира I от T = = 8.25 K к $T \longrightarrow 0$ проводили по уравнению:

$$C_{p,m} = \alpha T^3 + \gamma T. \quad (2)$$

Постоянные $\alpha = (1.79 \pm 0.03) \times 10^{-3}$ и $\gamma = (-1.78 \pm \pm 0.44) \times 10^{-2}$ рассчитывали по данным о теплоемкостях в интервале температур 8.25–14.29 K. Среднеквадратичное отклонение (СКО) вычисленных значений теплоемкостей от экспериментальных составляет 0.9%.

Теплоемкости эфира II экстраполировали от T = = 8.55 K к $T \longrightarrow 0$ по закону кубов Дебая:

$$C_{p,m}/T = AT^2. \quad (3)$$

Коэффициент $A = (2.24 \pm 0.05) \times 10^{-3}$ Дж/(К$^{-4}$ моль) рассчитывали на основе значений $C_{p,m}$ в интервале температур 8.55–10.62 K; СКО = 1.5%. Значения $C_{p,m} = 0$ и $S^\circ_m = 0$ при $T \longrightarrow 0$ доказывают образование совершенного кристалла II при $T < T_{tp}$.

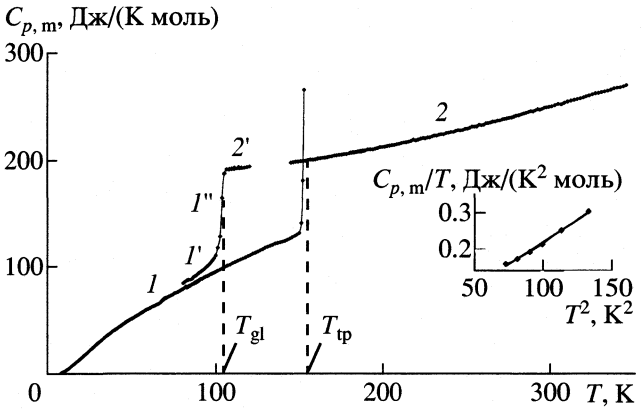


Рис. 2. Теплоемкость эфира II в зависимости от температуры; *1'* – стекло, *1"* – область стеклования, *2'* – переохлажденная жидкость, *2* – жидкость; T_{gl} – температура стеклования, остальные обозначения и вставка см. рис. 1.

Величины $C_{p,m}$ эфиров аппроксимировали степенными полиномами аналогично [8]. Расчетные значения $C_{p,m}$ согласуются с экспериментальными в пределах погрешностей; СКО составляют ±0.27 и ±0.22% для эфиров I и II соответственно. Сглаженные значения теплоемкостей и основных термодинамических функций эфиров I и II приве-

Таблица 5. Экспериментальные теплоемкости эфира II в области стекла (*1'*), стеклования (*1"*) и переохлажденной жидкости (*2'*)

T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$	T, K	$C_{p,m}$
стекло (*1'*)					
84.06	86.618	88.09	91.530	92.11	96.539
85.07	87.469	89.10	92.716	93.11	97.783
86.08	88.779	90.10	94.296	94.11	99.301
87.08	90.379	91.11	95.313	95.11	100.76
				96.10	102.10
область стеклования (*1"*)					
97.09	104.05	100.07	110.69	104.01	164.94
98.09	106.01	101.29	117.93	105.25	187.45
99.08	108.11	102.71	128.60	106.65	191.40
				108.13	191.21
переохлажденная жидкость (*2'*)					
109.62	191.73	120.06	193.85	153.68	199.06
111.11	191.68	144.90	197.23	155.15	199.68
112.60	192.33	146.31	197.65	156.62	200.03
114.09	192.49	147.78	198.20	157.99	199.96
115.58	192.45	149.26	198.30	158.00	200.02
117.07	192.67	150.73	198.69	161.10	200.83
118.56	193.23	152.20	198.87	162.15	201.10

Таблица 6. Термодинамические характеристики фазовых переходов эфиров I и II

Эфир	T_{tp}, K	$\Delta_{fus}H_m$	$\Delta_{fus}S_m$	T_{gl}, K	$\Delta C_{p,m}(T_{gl})$	$N_2 \times 10^3$	$A_{cr} \times 10^2$	$B_{cr} \times 10^3$
I	179.33 ± 0.01	10.23 ± 0.02	57.06 ± 0.09	–	–	0.9 ± 0.1	3.83 ± 0.01	3.60 ± 0.01
II	157.7 ± 0.1	9.02 ± 0.14	57.18 ± 0.9	104.1	78.00	1.3 ± 0.1	4.33 ± 0.02	2.71 ± 0.02

Обозначения: T_{tp} и T_{gl} – температуры тройной точки и стеклования; $\Delta_{fus}H_m$, кДж/моль и $\Delta_{fus}S_m$, Дж/(К моль) – энтальпия и энтропия плавления; $\Delta C_{p,m}(T_{gl})$, Дж/(К моль) – увеличение теплоемкости в процессе стеклования; N_2 – мольная доля примесей в образце; A_{cr} и B_{cr}, K^{-1} – криоскопические константы.

дены в табл. 3 и 4. Значения термодинамических функций получали численным интегрированием зависимостей $C_{p,m} = f(T)$ для твердых и жидких фаз и суммированием энтальпий и энтропий фазовых переходов. Экспериментальные значения теплоемкостей II в области стекла (*1'*), стеклования (*1''*) и переохлажденной жидкости (*2'*) приведены в табл. 5 (см. также рис. 2).

В табл. 6 приведены термодинамические характеристики, полученные при исследовании фазовых переходов эфиров. Величины мольных долей примесей, полученные калориметрическим методом, больше найденных при ГЖХ-анализе, что можно объяснить наложением на хроматограмме пика основного вещества на пики примесей. За температуру стеклования эфира II принимали ее значение в точке перегиба зависимости $\Delta S = f(T)$ для области стеклования (*1''*, рис. 2). Энтальпии (и энтропии) плавления эфиров близки между собой. Вследствие меньшей молярной массы эфира I абсолютная энтропия его меньше, чем у эфира II (табл. 3 и 4). Область существования жидкой фазы эфира I от T_{tp} до нормальной температуры кипения ($\Delta T = T_{н.кип} - T_{tp} = 166.6$ K) меньше, чем у эфира II ($\Delta T = 217.1$ K), что можно объяснить более глобульной формой молекулы I.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-17009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The European Fuel Oxygenates Association, http://www.efoa.orgl
2. *Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Дружинина А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 632.
3. *Варущенко Р.М., Айткеева Ч.А., Дружинина А.И. и др.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 824.
4. *Варущенко Р.М., Пащенко Л.Л., Чуркина А.Ю., Шабанова А.В.* // Там же. 2002. Т. 76. № 6. С. 1027.
5. *Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Чуркина А.Ю., Зи-Ченг-Тан* // Там же. 2001. Т. 75. № 8. С. 1351.
6. *Красных Е.Л., Леванова С.В., Карасева С.Я. и др.* // Нефтехимия. В печати.
7. *Pavese F., Malishev V.M.* // Adv. Gryogenic Eng. 1994. V. 40. P. 119.
8. *Дружинина А.И., Варущенко Р.М.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1531.
9. *Александров Ю.И.* Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. С. 73–74.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2167–2173

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.422

РОЛЬ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПРЕВРАЩЕНИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТАХ

© 2004 г. М. В. Вишнецкая*, А. Н. Емельянов*, Н. В. Щербаков*, Ю. Н. Руфов**, А. Н. Ильичёв**

*Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва

**Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова, Москва

E-mail:andremel@gubkin.ru

Поступила в редакцию 08.12.2003 г.

Методами ЭПР и термопрограммируемой десорбции изучено образование катион-радикалов бензола ($C_6H_6^{+\bullet}$) и термическая генерация синглетной формы дикислорода ($^1\Delta_gO_2$) на цеолитах Y, L, морденит, ZSM-5 и γ-Al_2O_3. Показано, что молекулы $^1\Delta_gO_2$ удерживаются льюисовскими кислотными центрами катализаторов при температуре ниже 300°C. Обнаружена корреляция между концентрацией $^1\Delta_gO_2$ и $C_6H_6^{+\bullet}$. Установлено, что в случае полной десорбции кислорода с поверхности образцов, последние теряли активность в образовании $C_6H_6^{+\bullet}$. Сделан вывод, что полученные данные свидетельствуют в пользу прямого участия синглетного кислорода в одноэлектронном окислении молекул бензола.

Образование катион-радикалов (КР) при адсорбции углеводородов на поверхности аморфных и кристаллических алюмосиликатов описано неоднократно [1–12]. Однако до сих пор не существует единого взгляда на природу центров одноэлектронного окисления (SET), ответственных за образование КР частиц. В частности, в [1–10] образование КР углеводородов связывается с наличием на поверхности катализаторов различных активных форм кислорода, таких как $O_2^{-\bullet}$, O_2^{2-}, O_3 [13]. Так, в [5] показано, что адсорбция кислорода на цеолит НМ, содержащий катион-радикалы диметилгексадиена, сопровождалась резким увеличением интенсивности сигнала ЭПР катион-радикалов.

В [1, 2] в качестве центров одноэлектронного окисления предполагаются радикальные пары Al–O$^\bullet$, Si–O$^\bullet$ или Si–O$^\bullet$–Al, образующиеся при термоокислительной обработке катализатора. Один из вариантов механизма образования окислительных центров на поверхности алюмосиликатов и его участия в образовании предложен в [9]. А именно, предполагается появление дефектов на атомах структурного кислорода в окислительной атмосфере при температурах выше 550°C, которые можно рассматривать как положительные дырки. Эти дефекты поверхности легко проводят одноэлектронное окисление органических молекул, приводящее к образованию КР.

В работе [4] предложения о радикальной природе центров SET были подвергнуты сомнению на том основании, что активность этих центров значительно ниже той, которая вообще характерна для частиц радикальной природы. Кроме того, по данным [14, 15] адсорбция ароматических углеводородов на подобные центры сопровождается не одноэлектронным окислением, а гомолитическим разрывом С–С- и С–Н-связей с образованием на поверхности привитых органических радикалов.

Как альтернатива центрам радикального типа в [7] было высказано предположение, что КР ароматических углеводородов образуются именно на льюисовских кислотных центрах (ЛКЦ) алюмосиликатных катализаторов, содержащих хемосорбированный дикислород. В [8] установлено, что адсорбция одной молекулы кислорода на декатионированном цеолите типа Y вызывает образование одного катион-радикала перилена. В работах [11, 12] также предполагалось, что ЛКЦ ответственны за образование КР частиц. Эти предположения косвенно подтверждались отсутствием образования катион-радикалов бензола на цеолитах, ЛКЦ которых были предварительно блокированы такими основаниями, как NO или пиридин [2, 4].

В [10] на основе квантово-химических расчетов была предложена модель адсорбции молекулярного кислорода на трехкоординированном атоме алюминия и сделано предположение, что такой адсорбционный комплекс способен выступать в

качестве акцептора электрона в процессе образования катион-радикалов бензола.

Наконец, большинство исследователей, рассматривая возможность участия молекулярного кислорода в образовании КР, не уточняли его природу. Хотя известно, что взаимодействие молекулярного кислорода в возбужденной синглетной форме ($^1\Delta_gO_2$) с другими молекулами, в частности, с синглетными молекулами органических веществ, более вероятно, чем участие в подобных взаимодействиях дикислорода в основном триплетном состоянии. Переход дикислорода из основного состояния в возбужденное требует энергии 1 эВ, и, как предполагается авторами работ [16, 17], молекула $^1\Delta_gO_2$ наибольшую реакционную способность проявляет при взаимодействии с непредельными углеводородами. Этими же авторами была обнаружена способность цеолитов типа ZSM-5 стабилизировать на поверхности синглетный кислород, который при термовакуумировании удаляется с поверхности.

Все эти факты дают основания полагать, что роль акцепторного центра при одноэлектронном окислении органических молекул играет именно синглетный кислород, стабилизированный на поверхности кислотных катализаторов. Тем более, что стабилизация синглетной формы O_2 энергетически наиболее выгодна, поскольку молекула $^1\Delta_gO_2$, имеющая неподеленную пару электронов на антисвязывающей молекулярной орбитали (МО) придает синглетному дикислороду свойства льюисовского основания. Проверке этого предположения посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы две серии катализаторов: первая включала цеолиты Y, L и морденит в натриевой и декатионированной формах (образцы NaY, HY, NaL, HL, NaM и HM); во второй серии изучены цеолиты одного структурного типа (ZSM-5), но различающиеся различной степенью декатионирования и силикатным модулем (образцы HZSM-5(40), NaHZSM-5(40) H-ZSM-5(100); NaHZSM-5(100); H-ZSM-5(400); HZSM-5(1000), где в скобках указано отношение SiO_2/Al_2O_3), а также γ-Al_2O_3.

Определение количества синглетного кислорода $^1\Delta_gO_2$ (в данной работе рассматривалась только $^1\Delta_g$-форма синглетного кислорода, так как $^1\Sigma_g$-форма при таких условиях генерируется в пренебрежительно малых количествах [16]), генерируемого на поверхности образцов обеих серий, проводили струевым методом при остаточном давлении воздуха 7×10^2 Па и линейной скорости потока 260 см/с. Было определено, что такое давление и скорость потока являются оптимальными для минимизации коэффициентов гетерогенного и гомогенного тушения синглетного кислорода. Навеску катализатора помещали в специальный кварцевый реактор, обладающий малой тепловой инерцией. Предварительную обработку образца проводили прокаливанием в течение 1 ч при 700°C в токе воздуха. Затем, не прерывая воздушного потока, образец охлаждали до температуры ~20°C и снова нагревали до 700°C со скоростью 20K/мин, при этом на выходе из реактора воздух охлаждался до температуры ~20°C. Наличие охлаждения необходимо для снижения коэффициентов гомогенного и гетерогенного тушения синглетного кислорода. Затем поток поступал в хемилюминесцентную ячейку, с помещенным в нее красителем – 10-метоксиметил-10'-метил-9,9'-биакрилиденом, который нанесен на целлюлозный носитель (медицинскую вату). Этот краситель селективно реагирует с синглетным кислородом, испуская квант света (с длиной волны 440 нм). Такая реакция характеризуется высоким (~10%) квантовым выходом. Интенсивность хемилюминесценции регистрируется фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79, сигнал с которого после обработки на АЦП, регистрируется ЭВМ. Калибровку хемилюминесцентного детектора осуществляли методом, приведенным в [17].

Количества стабилизированного синглетного кислорода оценивали по десорбции его в поток, проходящий над образцом. При этом образец также предварительно прокаливали при 700°C в течение 1 ч в токе воздуха при остаточном давлении $7 \times \times 10^2$ Па. Затем быстро охлаждали до –50…–70°C, и вновь нагревали до 200–300°C, регистрируя количество синглетного кислорода, который десорбировался с образца в поток воздуха, выходящий из реактора.

Образование КР бензола при его адсорбции на образцах второй серии исследовали методом ЭПР. Навеску образца помещали в кварцевую ампулу, которую присоединяли к вакуумной установке. Далее образец подвергался предварительной термоокислительной обработке, которая проводилась двумя разными методами. Первый метод представлял собой нагрев образца на воздухе до 550°C при атмосферном давлении в течение 2 ч с последующим вакуумированием образца до $1 \times \times 10^{-4}$ Па в течение 10 мин. Причем вакуумирование проводилось либо при температуре прокаливания (550°C), либо при комнатной температуре, для этого образец предварительно охлаждали на воздухе. Второй метод включал в себя нагрев образца до 700°C в течение 2 ч в чистом кислороде при 1×10^2 Па. За этим следовало вакуумирование образцов до 1×10^{-4} Па при температурах от 20 до 700°C. В случае, если температура вакуумирования была ниже температуры прокаливания, вакуумированию предшествовало охлаждение образца в среде кислорода. По окончании предварительной обработки на образец при температуре ~20°C напускали бензол, предварительно очи-

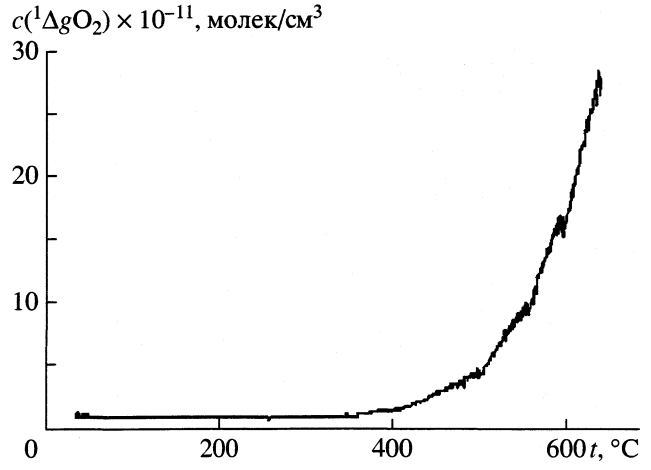


Рис. 1. Зависимость концентрации синглетного кислорода на выходе из реактора от температуры для образца HZSM-5 (40).

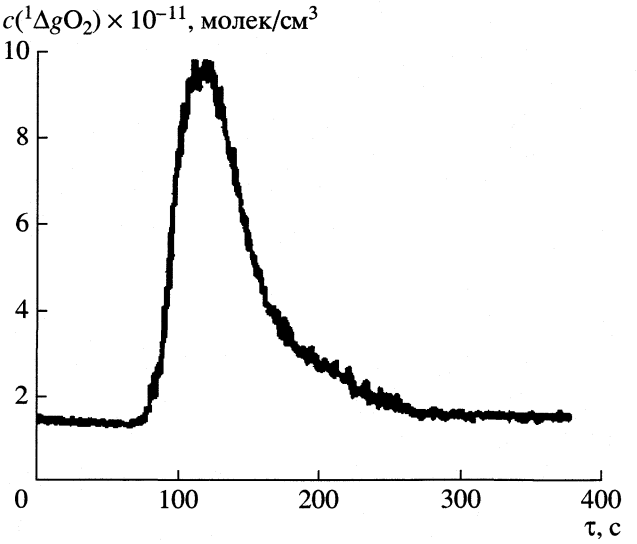


Рис. 2. Кривая термодесорбции синглетного кислорода с образца HY.

щенный многократным перемораживанием в вакууме. Далее образец вакуумировали до 1×10^{-4} Па и напускали кислород при 1×10^2 Па. За этим следовал нагрев до 200°C. Спектры ЭПР регистрировали после проведения предварительной обработки образца, а также после проведения каждого последующего этапа эксперимента. Регистрацию ЭПР спектров проводили при температуре ~20°C на спектрометре ЭПР-В в X-диапазоне. В качестве эталона использовали $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и хлорид Mn^{2+}–MgO.

При изучении совместной адсорбции кислорода и бензола исследуемый образец прокаливали в кислороде при 10^2 Па и 700°C в течение 2 ч, затем при этой же температуре образец откачивали до 10^{-4} Па и охлаждали до 20°C, не прерывая откачки. Затем на образец напускали кислород до давления 1×10^2 Па, вновь ваккумировали и далее напускали пары бензола. Спектры ЭПР регистрировали как непосредственно после адсорбции бензола, так и спустя сутки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Генерация и стабилизация синглетного кислорода

Способность генерировать синглетный кислород была обнаружена у всех исследованных цеолитов и γ-Al_2O_3. На рис. 1 приведена типичная зависимость концентрации синглетного кислорода на выходе из реактора от температуры, полученная для образца H-ZSM-5. Начальный участок кривой соответствует концентрации синглетного кислорода в атмосферном воздухе (уровень фона); выше 450°C наблюдается ее быстрый экспоненциальный рост, обусловленный термогенерацией $^1\Delta_gO_2$ при контакте воздуха с поверхностью.

Важно отметить, что после образования синглетных молекул дикислорода лишь часть из них переходит в газовую фазу, а другая часть, если температура не слишком высока, достаточно прочно удерживается на поверхности катализатора. Об этом свидетельствуют результаты термодесорбционных опытов; типичная кривая термодесорбции $^1\Delta_gO_2$, полученная для образца HY, и представленная на рис. 2, характерна как для исходных натриевых форм, так и для декатионированных образцов цеолитов всех изученных структурных типов (первая серия образцов). Отсюда можно заключить, что количество удерживаемого на поверхности катализатора синглетного кислорода не зависит от наличия (H-формы) или отсутствия (Na-формы) на ней протонных кислотных центров.

Из рис. 2 видно, что максимум пика, когда скорость десорбции синглетного кислорода с поверхности достигает наибольшего значения, наблюдается при 200°C, но уже при 300–320°C концентрация молекул $^1\Delta_gO_2$ на выходе из реактора снижается до фонового уровня. Следовательно, эти температуры – пороговые, при которых молекулы $^1\Delta_gO_2$ достаточно прочно удерживаются на поверхности катализаторов.

Для второй серии образцов, отличающихся силикатным модулем, установлено, что с уменьшением содержания алюминия в катализаторе понижается количество удерживаемого на поверхности синглетного кислорода. Это следует из кривых термодесорбции, полученных для декатионированных образцов цеолита HZSM-5 и приведенных на рис. 3.

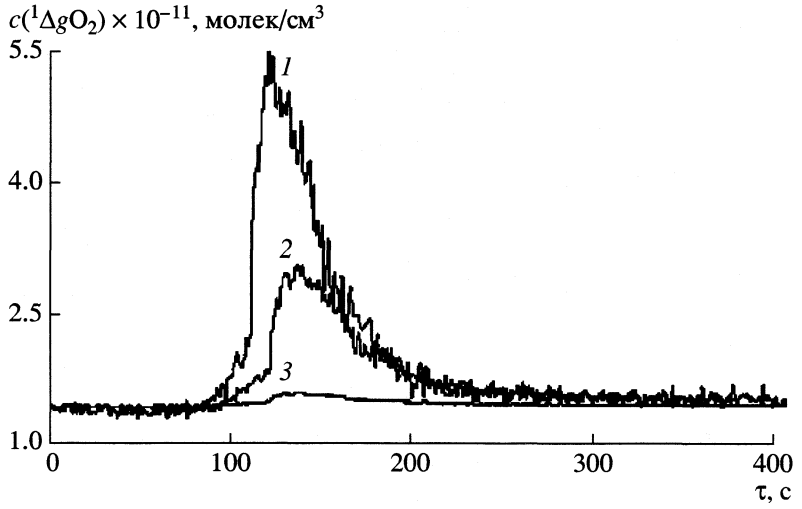


Рис. 3. Кривые термодесорбции синглетного кислорода для образцов цеолита HZSM-5 с различным соотношением SiO_2/Al_2O_3: *1* – 40; *2* – 100 и *3* – 400.

Термодесорбционная кривая для образца HZSM-5(400) практически не поднимается выше фонового уровня, при этом количество десорбированного синглетного кислорода, которое оценивали по площади под этими кривыми, оказывается чрезвычайно чувствительным к содержанию атомов Al. Наибольшее количество хемосорбированного синглетного кислорода найдено для образца γ-Al_2O_3: оно примерно в три раза выше, чем для образца HZSM-5(40).

Таким образом, полученные результаты вполне однозначно указывают на связь между способностью катализатора к стабилизации синглетного кислорода и концентрацией льюисовских кислотных центров на его поверхности, которая определяется содержанием атомов алюминия в структуре. В то же время, прочность удерживания молекул $^1\Delta_gO_2$ на этих центрах зависит от их кислотной силы. Так, для оксида алюминия десорбция синглетного кислорода начинается при 150°C, а для цеолитов – выше 200°C.

В то же время, механизм собственно генерации синглетного кислорода на поверхности цеолитных катализаторов и оксида алюминия и его стабилизации на ЛКЦ не вполне ясен. Возможно, что и генерация, и стабилизация молекул $^1\Delta_gO_2$ происходит на одних и тех же центрах поверхности в результате экзотермической реакции "нейтрализации" льюисовской кислоты (трехкоординированного атома Al) льюисовским основанием (молекула $^1\Delta_gO_2$). Действительно, данные по теплотам адсорбции оснований Льюиса на цеолитах и оксиде алюминия указывают на возможность перехода адсорбированной триплетной формы в синглетную на ЛКЦ. Ряд экспериментальных фактов подтверждают эту гипотезу. Так пропускание над образцом воздуха с концентрацией синглетного кислорода в 8 раз превышающей фоновые значения (фотогенерация $^1\Delta_gO_2$), не приводило к кумулятивному накоплению его на поверхности катализатора. Также не представляется возможным диффузия $^1\Delta_gO_2$ к центрам предполагаемой стабилизации из-за высокой вероятности его дезактивации в каналах цеолита.

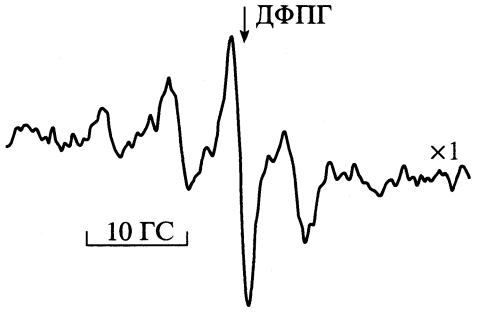


Рис. 4. Спектр ЭПР образца HZSM-5(40) после его окисления на воздухе при 550°C, вакуумирования при 20°C и напуска паров C_6H_6.

Одноэлектронное окисление бензола

На рис. 4 представлен спектр ЭПР, полученный после адсорбции бензола на образец HZSM-5 (40), прокаленный при 550°C и охлажденный на воздухе, а затем вакуумированный при 20°C. Спектр состоит из семи линий со сверхтонкой структурой с $A_{ср} = 5.5$ Гс и $g = 2.004$, который, по данным [1–4], может быть приписан образовавшимся на поверхности катион-радикалам $C_6H_6^{+\cdot}$; концентрация их составляет 1.21×10^{15} спин/г. В то же время напуск бензола на образцы, окисленные при более низких температурах не приводит к появлению в спектре

ЭПР сигнала катион-радикалов $C_6H_6^{+\cdot}$; напротив, повышение температуры окислительной обработки образца HZSM-5 (40) до 700°C заметно увеличивает концентрацию катион-радикалов. Следовательно, формирование центров SET происходит при достаточно высоких температурах – не ниже 550°C. Как видно из рис. 1, именно область температур от 450 до 550°C соответствует резкому возрастанию скорости термогенерации синглетного кислорода на поверхности образца, и поэтому появление в спектре ЭПР сигнала катион-радикалов $C_6H_6^{+\cdot}$ после адсорбции бензола на подвергнутом термоокислительной обработке образце позволяет говорить о присутствии на поверхности катализаторов центров SET. Такая корреляция, на наш взгляд, свидетельствует о несомненном участии молекул $^1\Delta_g O_2$, генерируемых в результате термоокислительной обработки катализатора, в формировании центров одноэлектронного окисления.

Дополнительным подтверждением этого вывода является результат, полученный после окислительной термообработки образца при 550°C с вакуумированием его при этой же температуре, охлаждением в вакууме до 20°C и последующей адсорбцией бензола: такая последовательность операций не приводит к появлению сигнала ЭПР. Действительно, это наблюдение показывает, что в данном случае потеря образцом активности совпадает с полной десорбцией с его поверхности кислорода, т.е. говорит о включении последнего в центры SET. Это опровергает предположения, высказанные в [11–12], о возможном протекании одноэлектронного окисления органических молекул только с участием трехкоординированных атомов Al.

С целью установления количественной корреляции концентрации синглетного кислорода на поверхности катализаторов и их способности к одноэлектронному окислению бензола была проведена следующая серия экспериментов. Предварительную обработку образца проводили при 700°C в чистом O_2, затем его охлаждали в атмосфере кислорода до заданной температуры (20–500°C) и вакуумировали; далее на откачанный и охлажденный до 20°C образец напускали пары бензола и регистрировали сигнал ЭПР. Величины концентраций катион-радикалов $C_6H_6^{+\cdot}$, соответствующие различным температурам десорбции O_2, приведены ниже.

t, °C	20	200	300
$[C_6H_6^{+\cdot}]$	1.23×10^{16}	1.85×10^{16}	0.32×10^{16}
t, °C	400	500	700
$[C_6H_6^{+\cdot}]$	0.31×10^{16}	0.08×10^{16}	0

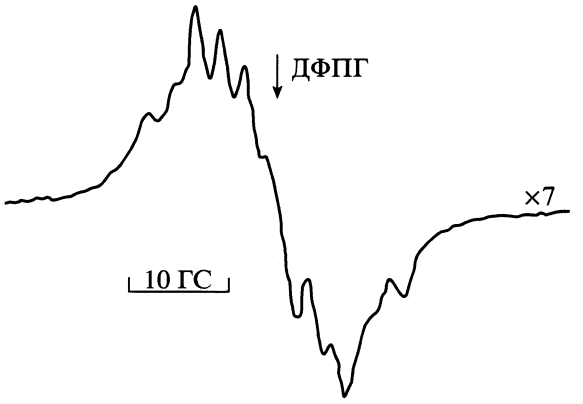


Рис. 5. Спектр ЭПР образца H-ZSM-5 (40) после окисления в чистом O_2 при 700°C, охлаждения до 20°C в O_2, вакуумирования, адсорбции паров C_6H_6 и напуска кислорода при 200°C.

Хотя с повышением температуры откачки кислорода при температуре с 20 до 200°C наблюдается некоторый рост концентрации $C_6H_6^{+\cdot}$, затем она быстро снижается, а вакуумирование при 700°C приводит к полному подавлению способности образца к образованию катион-радикалов: какие-либо сигналы ЭПР на нем не обнаруживаются.

Адсорбция же O_2 при температуре ~20°C на образец HZSM-5(40), уже содержащий катион-радикалы $C_6H_6^{+\cdot}$ (см. выше – температуры десорбции O_2 от 20 до 500°C) и вакуумированный при 20°C не вызывала изменений формы сигнала ЭПР. Нагрев образца с адсорбированным бензолом и кислородом до 200°C приводит к трансформации сигнала катион-радикала $C_6H_6^{+\cdot}$ в сигнал поликонденсированных ароматических молекул с делокализованным спином с $g = 2.004$ и 11 линиями сверхтонкой структуры (СТС) (см. рис. 5). Этот результат показывает, что при повышении температуры поверхностные катион-радикалы $C_6H_6^{+\cdot}$ претерпевают химические превращения и переходят в соединения с более низким потенциалом ионизации, что неоднократно отмечалось в литературе ароматических структур [1, 2].

Экспериментальные данные, полученные нами методом ЭПР, (см. выше), также подтверждают предположения об участии кислорода в процессах одноэлектронного окисления. В то же время они указывают вполне определенно на существование различных механизмов стабилизации дикислорода на поверхности. Об этом свидетельствует некоторый рост активности катализатора в образовании катион-радикалов бензола вследствие десорбции с его поверхности кислорода при температурах 20–200°C. Действительно, если образец, неактивный в образовании катион-радикалов после окисления и откачки при 700°C, подвергался контакту

Зависимости концентрации $C_6H_6^{+\bullet}$ и количества десорбируемого $^1\Delta_gO_2$ от отношения SiO_2/Al_2O_3 в цеолите HZSM-5

SiO_2/Al_2O_3	$^1\Delta_gO_2$, молекул/г	$C_6H_6^{+\bullet}$, спин/г
40	1.91×10^{12}	1.23×10^{16}
100	1.11×10^{12}	1.00×10^{15}
400	1.05×10^{11}	0

с O_2 при температуре ~ 20°C с последующим вакуумированием при этой же температуре, то последующая адсорбция бензола не приводила к немедленному появлению какого-либо сигнала в спектре ЭПР. Однако спустя сутки регистрировался сигнал органических структур с делокализованным спином (2.9×10^{16} спин/г) с $g = 2.004$ и со слаборазличимой СТС, а дальнейший нагрев до 200°C приводил к увеличению интенсивности сигнала и появлению линий СТС. Конечный вид спектра ЭПР был аналогичен изображенному на рис. 5.

Таким образом, адсорбция кислорода при 20°C активирует катализатор и приводит к появлению у образца способности превращать адсорбированные на поверхности молекулы бензола в поликонденсированные соединения, что говорит о преобладании в подобных условиях радикальных маршрутов превращения углеводородов. Однако способностью генерировать катион-радикалы $C_6H_6^{+\bullet}$ обладают лишь образцы с дикислородом, предварительно адсорбированным при 500–700°C.

Данные ЭПР-спектроскопии для бензола, адсорбированного на образцах с различным силикатным модулем, подтверждают предположения о возможности участия синглетного кислорода, стабилизированного на координационно-ненасыщенных атомах Al, в одноэлектронном окислении молекул бензола. В таблице соотнесены величины концентраций катион-радикалов $C_6H_6^{+\bullet}$, образующиеся на поверхности H-ZSM-5 с различным отношением SiO_2/Al_2O_3 и количества $^1\Delta_gO_2$, стабилизированного на поверхности. Из этих данных следует, что способность стабилизировать $^1\Delta_gO_2$ и концентрация центров одноэлектронного окисления симбатно изменяется при варьировании соотношения SiO_2/Al_2O_3.

Более того, увеличение силикатного модуля цеолитов отражалось не только на активности образцов в образовании КР бензола, но и в превращении последнего в поликонденсированные ароматические структуры. Так последующий после адсорбции бензола напуск O_2 при 20–300°C на образцы HZSM-5(400) и HZSM-5(1000), не активные в стабилизации синглетного кислорода и образовании КР, не приводил к появлению в спектре ЭПР данного образца какого-либо сигнала.

В то же время, декатионированные на 50% образцы NaHZSM-5 с различным силикатным модулем, равным 40 и 100, способные к стабилизации синглетного кислорода, также оказались неактивными в превращениях бензола. Это выражалось в отсутствии каких-либо сигналов ЭПР в спектрах образцов после адсорбции на них бензола, причем последующий напуск O_2 при 20–300°C также не приводил к изменению спектров ЭПР исследуемых образцов.

В литературе высказывается предположение о возможной блокировке ионами Na^+, обладающими значительно большими размерами, чем H^+, активных центров катализатора [1]. Мы предполагаем, что замена протонов на катионы Na^+ снижает окислительную способность синглетного кислорода. Действительно, γ-облучение цеолита NaZSM-5 с адсорбированным на нем при 77 K бензола приводило к появлению в спектре ЭПР сигнала органических структур с делокализованным спином [1, 2, 9]. В [18] также показано, что с помощью γ-облучения на силикагеле и цеолите NaZSM-5 можно генерировать катион-радикал тетраметилэтилена, который при температуре ниже 50 K образует димерный КР. Поэтому отсутствие сигналов катион-радикалов бензола на NaZSM-5 в нашем случае связано скорее не с блокировкой ионами натрия каналов цеолита, а с недостаточным сродством к электрону окислительных центров пары $^1\Delta_gO_2$–Na^+.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные свидетельствуют в пользу участия синглетной формы кислорода $^1\Delta_gO_2$ в процессах образования КР как интермедиатов дальнейших превращений углеводородных субстратов. Адсорбция дикислорода на ЛКЦ различной силы приводит к образованию центров одноэлектронного переноса также различной окислительной способности: чем большей кислотной силой обладает льюисовский центр, на котором стабилизирована молекула синглетного кислорода, тем сильней смещение электронной плотности молекулы $^1\Delta_gO_2$ в направлении кислотного центра, а, следовательно, тем выше окислительная способность этого центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Локтев М.И., Слинкин А.А.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1594.
2. *Слинкин А.А., Кучеров А.В., Кондратьев Д.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 2. С. 364.
3. *Жолобенко В.А., Кустов Л.М., Казанский В.Б.* // Там же. 1989. Т. 30. № 4. С. 901.
4. *Ильичев А.Н., Матышак В.А., Корчак В.Н.* // Там же. 2000. Т 41. № 3. С. 443.

5. *Leu T.M., Roduner E.* // International Zeolite Conference. Montpellier. April 12. 2001. 13-P-08.
6. *Вишнецкая М.В., Романовский Б.В., Липович В.Г.* // Нефтехимия. 1997. Т. 37. № 3. С. 202.
7. *Rooney J.J., Pink R.C.* // Trans. Far. Soc. 1962. V. 58. № 7. P. 1632.
8. *Dollish F.R., Hall W.K.* // J. Phys. Chem. 1976. V.71. № 4. P. 1005.
9. *Shih S.* // J. Catal. 1983. V.79. № 2. P. 390.
10. *Yadanov I.V., Zakharov I.I., Zhidomirov G.M.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1992. V. 48. № 2. P. 411.
11. *Flockhart B.D., Pink R.C.* // J. Catal. 1965. V. 4. № 1. P. 90.
12. *Stamires D.N., Turkevich J.*// J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 5. P. 749.
13. *Che M., Tench A.J.* // Adv. Catal. 1983. V. 32. P. 1.
14. *Липович В.Г., Полубенцева М.Ф.* Алкилирование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1985.
15. *Low M.J.D., McNelis E., Mark H.* // J. Catal. 1986. V. 100. № 2. P. 328.
16. *Красновский А.А.,* // Итоги науки и техники. Сер. "Современные проблемы лазерной физики". М.: 1990. Т. 3. С. 74.
17. *Romanov A., Rufov Y., Korchak V.* // Mendeleev Commun. 2000. P. 116.
18. *Barnabas M.V., Trifunac A.D.* // Chem. Phys.Lett. 1992. V. 193. № 4. 298.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2174–2179

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.51:546.77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТАНОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА ЗАРЯЖЕННЫХ КЛАСТЕРАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ИОННОГО ЦИКЛОТРОННОГО РЕЗОНАНСА

© 2004 г. В. Б. Гончаров

Российская академия наук,

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: GVB@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 08.12.2003 г.

С использованием комбинации ячейки Кнудсена с ячейкой удержания ионов получен набор кислородсодержащих кластеров оксида молибдена Mo_xO_y (x = 1–3, y = 1–9). Исследованы методом ионного циклотронного резонанса реакции положительно заряженных кластеров с метанолом, обнаружено образование ряда металлоорганических ионов, продуктов первоначального внедрения ионов оксидов молибдена в С–О- и С–Н-связи метанола, а также продуктов поликонденсации метанола. Показано, что ключевым интермедиатом, инициирующим поликонденсацию метанола является ион $Mo_3O_9CH_3^+$. Оценены нижние пределы энергии связи в комплексах $Mo_xO_y^+$ с метильным радикалом: $D^0(MoO_y^+–CH_3) > 91.6$ ($y = 2.3$), $D^0(Mo_2O_y^+–CH_3) > 91.6$ ($y = 4–6$), $D^0(Mo_3O_9^+–CH_3) > 91.6$ ккал/моль.

Реакция поликонденсации метанола часто рассматривается как один из наиболее приемлемых способов функционализации метана (т.е. окисление метана до метанола с последующим синтезом углеводородов). Механизм данной реакции должен включать образование С–С-связи из C_1-фрагментов. Природа C_1-интермедиатов и механизм реакции поликонденсации детально не известны до настоящего времени и являются предметом широкой дискуссии [1].

Известно, что цеолиты HY, SAPO-34, HZSM-5 и твердые гетерополикислоты, являющиеся сильными кислотами, очень активны в различных кислотно-каталитических реакциях, в частности, в реакции поликонденсации метанола. Авторы [2] показали, что гетерополикислоты вольфрамового ряда – очень эффективные катализаторы превращения метанола в углеводороды.

Однако исследование механизмов реакций, протекающих на твердых катализаторах, столь важных для катализа, как правило, осложнено нерегулярной структурой активных центров, процессами адсорбции, диффузии и поверхностной сольватации реагентов. Газофазные исследования реакционной способности небольших кластерных ионов оксидов переходных металлов в настоящее время доступны для масс-спектрометрических методик, таких как тандемная масс-спектрометрия (или метод ионных пучков), спектрометрии ионного циклотронного резонанса (ИЦР) и ряда других. Реакции в газовой фазе могут рассматриваться как простейшие модели взаимодействия активных центров оксидных катализаторов с молекулами субстратов. Особый интерес представляют реакции ионных кластеров оксидов молибдена, поскольку они в значительной степени могут моделировать взаимодействие молекул с фрагментами поверхности оксидных катализаторов.

Уникальные каталитические свойства оксида молибдена стимулировали исследования реакционной способности ионов VI группы в газовой фазе [3, 4]. В [5–10] мы исследовали процессы получения кластерных ионов оксида молибдена $Mo_xO_y^+$ (x = 1–5, y = 1–15) в газовой фазе и их реакции с малыми молекулами. Показано, что ионы $Mo_xO_y^+$ с $x > 3$ содержат в своей структуре циклический фрагмент Mo_3O_9. Обнаружено, что большие оксиды (x = 4.5) нестабильны в реакционных условиях [7]. Оценены энергии связи кислорода в составе ионных кластеров $Mo_xO_y^+$ [7].

Ионы оксидов молибдена реагируют с *цикло*-C_3H_6, внедряясь в С–С- и С–Н-связи углеводорода и образуя карбеновые частицы и продукты дегидрирования, причем реакционная способность ионов не зависела от числа атомов металла в кластере [9]. В реакциях с аммиаком наоборот четко прослеживалась связь между составом продуктов

реакции и числом атомов металла в кластерном ионе [10].

В данной работе нами предпринята попытка исследовать влияние строения ионных оксокластеров молибдена $Mo_xO_y^+$ (x = 1–3, y = 1–9) в реакциях с метанолом, в частности в реакции поликонденсации метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были 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. Откачка вакуумной системы спектрометра осуществлялась ионным насосом производительностью 160 л/с до базового давления 1–2 × 10^{-9} мбар, температура пластин ячейки удержания ионов комнатная. Для измерения давления использовался ионный манометр типа Байярда–Альперта. 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 K без существенного газовыделения и дестабилизации магнитного поля. Контроль температуры осуществлялся по калибровочной зависимости (температура–ток нагревателя) хромель-алюмелевой термопарой с использованием порошка α-Al_2O_3 в качестве стандарта. Соотношение площадей S/s > 1500, где S – внутренняя площадь ячейки Кнудсена, s – площадь отверстия. Триоксид молибдена марки (В/О "Изотоп") был обогащен на 97% изотопом ^{98}Mo. Применение моноизотопного образца (природное содержание изотопов молибдена ^{92}Mo (15.86%), ^{94}Mo (9.12%), ^{95}Mo (15.70%), ^{96}Mo(16.50%), ^{97}Mo (9.45%), ^{98}Mo (23.75%), ^{100}Mo (9.62%)) позволило упростить масс-спектры и повысило на порядок чувствительность метода по тяжелым ионам.

Ионы оксидов молибдена генерировались электронным ударом (70 эВ) паров $^{98}MoO_3$ при температуре источника ~600 K. В результате образовывались ионы кластеров оксидов молибдена $Mo_xO_y^+$, содержащих различное число атомов металла и кислорода. Давление метанола в вакуумной системе обычно составляло ~(1–2) × 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%.

Используя методику двойного резонанса, в начале каждого эксперимента удаляли все посторонние ионы, оставшиеся ионы с выбранным отношением m/z реагировали с нейтральными молекулами, далее регистрировали продукты реакции.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие ионов Cr^+, Mo^+ и W^+ с алканами и алкенами было исследовано методами ионно-пучковой спектроскопии и ИЦР. Было найдено, что ионы Mo^+ и W^+ способны активировать C–H-связи углеводородов с образованием металлоорганических продуктов дегидрогенизации [3, 4].

Газофазные реакции ионов Mo^+, MoO^+ и MoO_2^+ с малыми алканами и алкенами были исследованы методом ИЦР в работе [11]. Доминирующим каналом реакции также являются продукты дегидрогенизации углеводородов. Поскольку ионы MoO^+ и MoO_2^+ обладают достаточно прочными связями (D^0(Mo^+–O) > 118, D^0(MoO^+–O) > 118 ккал/моль [7]), то наличие кислородного лиганда не влияет на реакционную способность иона MoO^+. Реакционная способность иона MoO_2^+ несколько увеличивается, помимо реакций дегидрирования для него обнаружены продукты расщепления C–C-связей углеводородов.

Газофазные реакции ионов Fe^+, Cr^+ и Mo^+, генерированных многофотонной ионизацией, с рядом алифатических спиртов были изучены методом ИЦР [12]. Эти ионы реагируют со спиртами по трем основным каналам: внедрение в C–O-связь (дегидратация), внедрение в C–H- и O–H-связи (дегидрирование) и C–C-внедрение. Ион Mo^+ реагирует преимущественно вызывая одно- и многократное дегидрирование. Дегидратация и внедрение в C–C-связи наблюдалась только для разветвленных спиртов.

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

$$Mo_xO_y^+ + CH_3OH \longrightarrow Mo_xO_yH_2^+ + CH_2O, \quad (1)$$

Распределение продуктов реакции ионов $Mo_xO_y^+$ с CH_3OH и CD_3OH (%)

Реакция	MoO^+	MoO_2^+	MoO_3^+	$Mo_2O_4^+$	$Mo_2O_5^+$	$Mo_2O_6^+$	$Mo_3O_8^+$	$Mo_3O_9^+$
$Mo_xO_yH_2^+ + CH_2O$	100	16	14	28	25	6	15	21
$Mo_xO_yCH_2^+ + H_2O$	–	15	–	38	17	33	18	–
$Mo_xO_yCH_3^+ + OH$	–	32	54	34	17	61	19	50
$Mo_xO_yCH_4^+ + O$	–	37	32	–	41	–	48	–
$Mo_xO_yHD^+ + CD_2O$	100	10	14	29	16	35	20	27
$Mo_xO_yCD_2^+ + HDO$	–	17	–	29	28	27	15	–
$Mo_xO_yCD_3^+ + OH$	–	38	43	42	28	38	15	44
$Mo_xO_yCD_3H^+ + O$	–	35	43	–	28	–	50	–

Примечание. В продуктах поликонденсации в обоих случаях присутствовал ион $Mo_3O_9^+$ (29%).

$$Mo_xO_y^+ + CH_3OH \longrightarrow Mo_xO_yCH_2^+ + H_2O. \quad (2)$$

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

$$Mo_xO_y^+ + CH_3OH \longrightarrow Mo_xO_yCH_3^+ + OH, \quad (3)$$

$$Mo_xO_y^+ + CH_3OH \longrightarrow Mo_xO_yCH_4^+ + O. \quad (4)$$

Кроме того, ионы $Mo_3O_9^+$ способны реагировать с несколькими молекулами метанола с образованием более длинной углеродной цепи. Распределение продуктов реакций представлено в таблице.

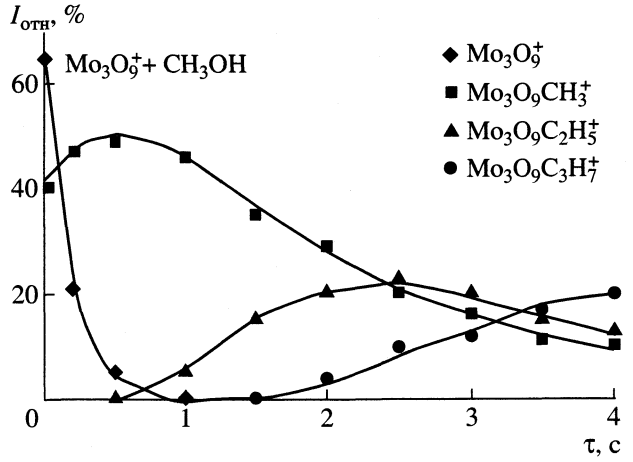


Рис. 1. Кинетические кривые поликонденсации метанола на кластере $Mo_3O_9^+$; $I_{отн} = I_i/I_{Mo_3O_9^+}$, где I_i – интенсивность сигнала i-го иона.

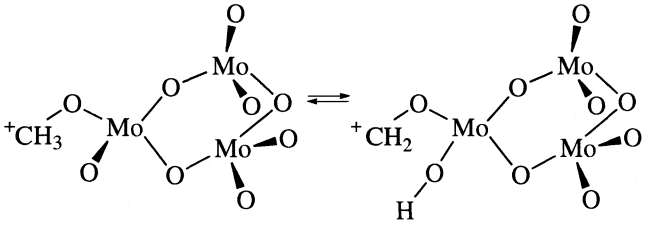
Реакции поликонденсации

Нами было обнаружено, что ионы $Mo_3O_9^+$ обладают уникальной реакционной способностью в реакции с метанолом. Как видно из рис. 1, они способны последовательно взаимодействовать с несколькими молекулами метанола, что приводит к образованию продуктов поликонденсации:

$$Mo_3O_9^+ + 2CH_3OH \longrightarrow Mo_3O_9C_2H_5^+ + H_2O + OH, \quad (5)$$

$$Mo_3O_9^+ + 3CH_3OH \longrightarrow Mo_3O_9C_3H_7^+ + 2H_2O + OH. \quad (6)$$

Ключевым интермедиатом в данной реакции является ион $Mo_3O_9CH_3^+$ (реакция (3)). Данный ион может существовать, по крайней мере, в виде двух изомеров:

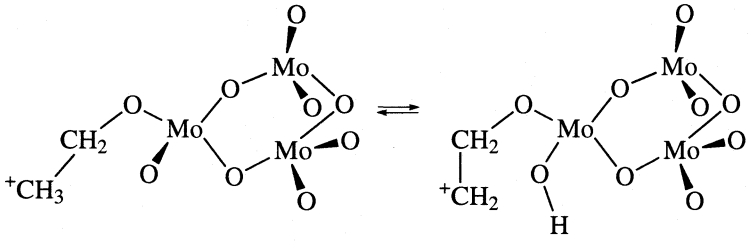


(I) **(II)**

Термодинамически более предпочтительна структура **I** вследствие более низкого потенциала ионизации CH_3-фрагмента (9.84 эВ) по сравнению с CH_2-фрагментом (10.4 эВ) [13]. Термодинамическая устойчивость интермедиатов $Mo_3O_9CH_3^+$, $Mo_3O_9C_2H_5^+$, $Mo_3O_9C_3H_7^+$ возрастает по мере увеличения длины органического фрагмента, поскольку потенциалы ионизации радикалов соответствен-

но уменьшаются CH_3 (9.84 эВ), C_2H_5 (8.38 эВ), C_3H_7 (8.1 эВ) [13].

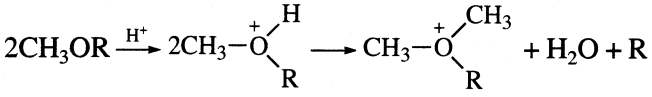
Структура продукта $Mo_3O_9C_2H_5^+$ была изучена с помощью метода столкновительной активации ионов, которая приводит к фрагментации ионов. Основными фрагментами явились $Mo_3O_8C_2H_5^+$ (22%), $Mo_3O_8^+$ (22%), $Mo_3O_8H^+$ (18%), $Mo_3O_9C_2H_4^+$ (15%), $Mo_3O_9^+$ (9%) и $Mo_3O_9H^+$ (6%), а также продукты разрушения кластера. Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод о том, что в структуре иона $Mo_3O_9C_2H_5^+$ содержится один углеводородный лиганд (C_2H_5 или C_2H_4), а не CH_3 фрагменты. По тем же термодинамическим соображениям, для иона состава $Mo_3O_9C_2H_5^+$, структура интермедиата **III** также более предпочтительна:



(III) **(IV)**

Реакции (5), (6) представляют собой поликонденсацию молекул метанола, протекающую на ионе оксида молибдена. При взаимодействии $Mo_3O_9^+$ с CD_3OH также наблюдались продукты поликонденсации дейтерометанола. В основном образовывались ионы, содержащие только дейтерий: $Mo_3O_9C_2D_5^+$ и $Mo_3O_9C_3D_7^+$. Вероятно, в данных ионных продуктах один атом дейтерия может легко обмениваться на водород при столкновении с молекулами метанола, поскольку через небольшое время (~0.2 с) в спектрах появлялись продукты такого обмена: $Mo_3O_9C_2D_4H^+$ и $Mo_3O_9C_3D_6H^+$.

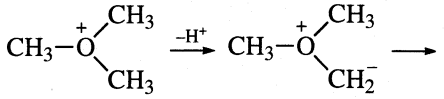
Вопрос о механизме образования первой C–C-связи при взаимодействии двух молекул метанола в присутствии катализатора до сих пор не решен. Предложенные механизмы весьма разнообразны: от карбенового до свободно-радикального [1]. Так, для цеолитов установлено, что первой стадией реакции является образование диметилового эфира – $(CH_3)_2O$. Дальнейшие превращения ряд авторов связывают с гипотезой о промежуточном образовании оксониевого иона (**V**):



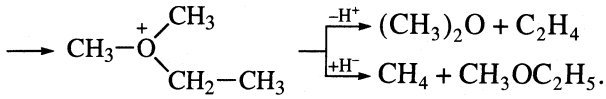
(V)

(R = H, CH_3). Данный оксониевый ион (**V**), согласно работам [14, 15], образуется при взаимодействии метанола или диметилового эфира с поверхностной группой CH_3O^+RH.

По предположению авторов [14], триметилоксониевый ион (**V**) превращается при наличии основных центров в метилендиметилоксонойилид (**VI**), который подвергается внутримолекулярному метилированию с образованием диметилэтилоксония (**VII**):



(V) **(VI)**

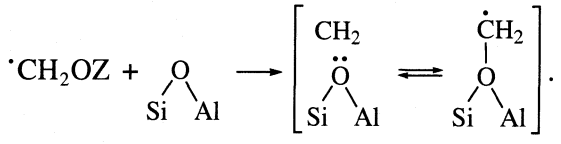


(VII)

Основываясь на факте обнаружения парамагнитных центров на цеолите HZSM-5 был предложен и другой механизм образования C–C-связи – радикальный. По мнению авторов [16], реакция может протекать по механизму:

$$CH_3OZ + R^{\cdot} \longrightarrow {}^{\cdot}CH_2OZ + RH,$$

$$RH + {}^{\cdot}OZ \longrightarrow R^{\cdot} + HOZ,$$



Радикал $R^{\cdot}$ может представлять собою алкил, алкоксид, алкоксиалкил и другие связи, возможно, через оксониевый ион. Считается [17], что ответственными за превращения являются бренстедовские кислотные центры. Согласно механизму, предложенному в работе [2], первая углеродная

связь образуется через пентакоординированный интермедиат (**VIII**):

$$CH_3OH + H^+ \longrightarrow CH_3^+ + H_2O,$$

$$CH_3^+ + CH_3OR \longrightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ \vdots \\ CH_3 \end{array}\cdots CH_3OR\right]^+ \xrightarrow{-H^+}$$

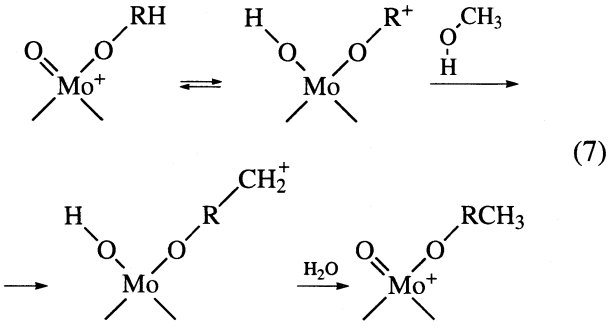
(**VIII**)

$$\longrightarrow CH_3CH_2OR \xrightarrow[-ROH]{} CH_2CH_2.$$

В нашем случае не исключено, что для больших ионов оксидов молибдена возможен перенос заряда на атом углерода с образованием Mo–O–H интермедиата.

В интермедиате **VIII** перенос заряда на атом водорода делает его более реакционно-способным. Возможность такого переноса подтверждает высокое сродство к протону оксидов молибдена со стехиометрией MoO_3 [8]. Кроме того, потенциалы ионизации спиртов и оксидов молибдена существенно различаются, перенос заряда от оксометаллического центра на молекулу спирта экзотермичен на 23–50 ккал/моль. Предположение о возможном переносе протона подтверждается также протеканием реакции обмена только одного атома дейтерия на водород. В конденсированной фазе образование карбокатиона также может проходить за счет переноса протона. Как известно, протон может способствовать образованию алканов и алкенов из молекул спиртов [18].

На основании полученных данных нами предложен механизм образования C–C-связи в газовой фазе. Первой стадией предложенного механизма, представленного ниже:



(7)

(R = CH_2, C_2H_4) является образование карбокатиона (интермедиат **I**). Далее взаимодействие карбокатиона с молекулой метанола приводит к росту цепи, который обеспечивается переходами **I** ⟷ **II** и **III** ⟷ **IV**.

Альтернативным предложенному механизму является механизм, включающий дегидратацию метанола с образованием карбена (CH_2:). Данный механизм привлекался ранее для объяснения превращения метанола на цеолитах [1]. Соответствующий интермедиат $Mo_3O_9(CH_2)^+$ также обнаружен в газовой фазе, но данный канал реакции не был основным. Удаление указанного первичного продукта с помощью методики двойного резонанса не приводило к изменению содержания вторичных продуктов.

Одним из наиболее интересных вопросов является вопрос, почему только ионы $Mo_3O_9^+$ способны вступать в реакцию с несколькими молекулами метанола. Как уже отмечалось ранее, реакционную способность гетерогенных катализаторов, содержащих триоксид молибдена, обусловливают два основных фактора: энергетический и геометрический. Ионы $Mo_3O_9^+$ имеют небольшую энергию связи с кислородом, что позволяет кислороду участвовать в реакциях, как и в ионах других больших оксидов. Однако ион $Mo_3O_9^+$ имеет уникальную структуру: все атомы расположены очень компактно, что напоминает часть поверхности. Это позволяет при взаимодействии с двумя молекулами метанола расположить их наиболее выгодным образом, что невозможно в случае более легких ионов оксидов.

При взаимодействии ионов оксидов молибдена с этанолом в спектрах отсутствуют продукты поликонденсации этанола. Было обнаружено, что ионы $Mo_3O_9^+$ вступают в реакции дегидрирования и дегидратирования этанола, при этом, не происходит образования продукта внедрения в C–O-связь $Mo_3O_9C_2H_5^+$. Ранее было показано, что в реакциях с метанолом именно подобный продукт $Mo_3O_9CH_3^+$ является ключевым для протекания реакции поликонденсации. Таким образом, поскольку не образуется ион $Mo_3O_9C_2H_5^+$, реакция поликонденсации не идет. Дополнительно были проведены эксперименты со смесью этанола и изотопно-замещенного метанола (C_2H_5OH – CD_3OH). На рис. 2 представлены кинетические зависимости образования продуктов поликонденсации метанола и со-поликонденсации метанола и этанола.

Как было показано ранее, в реакциях с CD_3OH происходит образование ионов $Mo_3O_9CD_3^+$. Затем образовавшийся продукт способен взаимодействовать как с молекулами метанола: $Mo_3O_9CD_3^+$ + + $CD_3OH \longrightarrow Mo_3O_9C_2D_5^+ + HDO$, так и с молекулами этанола:

$$Mo_3O_9CD_3^+ + C_2H_5OH \longrightarrow Mo_3O_9C_3H_5D_2^+ + HDO$$

с образованием различных продуктов поликонденсации. Реакция взаимодействия ионов $Mo_3O_9CD_3^+$ с этанолом может также протекать по механизму (7).

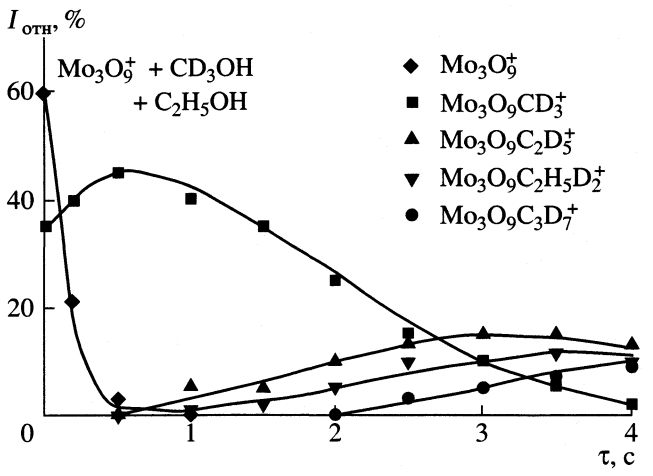


Рис. 2. Кинетические кривые со-поликонденсации CD_3OH и C_2H_5OH на кластере $Mo_3O_9^+$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (гранты RBG 000 и RBG 300). Автор выражает благодарность А.В. Кихтенко и Е.Ф. Фиалко за помощь в проведении экспериментов и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chang C.D.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1983. V. 25. № 1. P.1.
2. *Ono Y., Mori T.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. № 9. P. 2209.
3. *Shilling J.B., Beauchamp J.L.* // Organometallics. 1988. V. 7. P. 194.
4. *Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Momot K.I., Zamaraev K.I.* // Ibid. 1994. V. 13. P. 2536.
5. *Fialko E.F., Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zamaraev K.I.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 30. P. 5772.
6. *Fialko E.F., Kikhtenko A.V., Goncharov V.B., Zamaraev K.I.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 45. P. 8607.
7. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 839.
8. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 5. С. 896.
9. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 854.
10. *Гончаров В.Б., Фиалко Е.Ф.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 854.
11. *Cassdy C.J., McElvany S.W.* // Organometallics. 1992. V. 11. P. 2367.
12. *Huang S., Holman R.W., Gross M.L.* // Ibid. 1986. V. 5. P. 1857.
13. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
14. *Olah G.A., Doggweiler H., Felberg J.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 7. P. 2143.
15. *Hunter R., Hutchings G.L.* // Chem. Commun. 1985. № 13. P. 886.
16. *Chang C.D., Hellring S.D., Pearson J.A.* // J. Catalysis. 1989. V. 115. № 1. P. 282.
17. *Chang C.D.* // Ibid. 1981. V. 69. № 2. P. 244.
18. *Ono Y.* // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1992. V. 34. № 3. P. 179.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2180–2187

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 543.539.1:541

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

© 2004 г. В. И. Баранов, Л. А. Грибов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

E-mail: baranov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 24.12.2003 г.

Предложена молекулярная модель для описания кинетики внутримолекулярных процессов температурной изомеризации молекул, учитывающая в явном виде эффект квантовых биений резонирующих (связанных) состояний изомеров и интерпретирующая его как безызлучательный переход и процесс установления теплового равновесия в системе в его динамике с соответствующими временными характеристиками. Показано, что модель адекватно отражает (и предсказывает) наблюдаемые на опыте зависимости, а именно равновесное распределение молекул по уровням после протекания реакции и соответственно количества молекул в разных изомерных формах, а также температурную зависимость констант скорости реакции термической изомеризации в очень широком диапазоне температур в соответствии с законом Аррениуса. Выявлены качественные различия кинетики процесса термической изомеризации в случае медленных и быстрых (по соотношению величин периода квантовых биений и времени тепловой релаксации) реакций; в отличие от типичных в химии быстрых реакций медленные могут служит экспериментальной основой для изучения внутримолекулярных "межизомерных" взаимодействий.

Реакции структурной изомеризации сложных молекул под действием света или при нагревании являются широко распространенными типами преобразований молекул без изменения их элементного состава. Весьма важно, что рассматриваемые процессы играют, по-видимому, ключевую роль при внутримолекулярном переносе энергии и транспорте сигналов, при записи и преобразовании информации молекулярными системами (главным образом, супрамолекулярными) [1–3]. Интерес к таким молекулярным превращениям особенно возрос в последнее время. Это обусловлено, с одной стороны, появлением эффективных спектральных методов изучения данных процессов – экспериментальной пико- и фемтосекундной оптической спектроскопии с временным разрешением [4–10] и теоретических методов моделирования динамических вибронных спектров сложных молекул [11–14]. С другой стороны, предложена теория таких молекулярных преобразований, возникающих как следствие внутриизомерных оптических и межизомерных безызлучательных переходов [1, 15–17]. Было показано [1], что наиболее вероятными являются переходы между резонирующими уровнями энергии изомеров 1 и 2 (энергии $E_1 = E_2 \equiv E$, волновые функции Ψ_1, Ψ_2), возникающие при наличии возмущения весьма общего типа и проявляющиеся в виде квантовых биений их связанного состояния с частотой $\omega = ES_{12}/\hbar$ (S_{12} – интеграл перекрывания функций Ψ_1, Ψ_2):

$$|\Psi(t)|^2 = |\Psi_1|^2\cos^2\omega t + |\Psi_2|^2\sin^2\omega t \qquad (1)$$

(здесь и далее полагается, что в начальный момент времени ($t = 0$) молекулярная система находится в форме изомера 1).

Все необходимые матричные элементы и вероятности переходов легко могут быть вычислены [16], а кинетика внутримолекулярных процессов (и спектров с временным разрешением) с учетом квантовых биений связанных состояний изомеров может быть описана с использованием молекулярной модели, интерпретирующей эффект биений как безызлучательный переход [17]. Эта модель полностью адекватна модели более общего характера, в которой резонирующие уровни изомеров выступают как единый уровень смешанного состояния с зависящей от времени волновой функцией в форме квантовых биений (1) [1]. Вероятность безызлучательного перехода в такой модели, будучи прямо пропорциональной частоте биений: $w_{nr} \sim \omega$ (что отражает физический смысл этой частоты как характеристики времени перехода системы между связанными состояниями), зависит от времени осцилляторно ($w_{nr} \sim \sim \sin 2\omega t$), моделируя таким образом эффект бие-

ний, и включает в себя вероятности оптических внутримолекулярных переходов, обеспечивая согласованность заселенностей связанных состояний в процессе квантовых биений.

Эти качественно новые особенности вероятности безызлучательного перехода по сравнению с обычными подходами (w_{nr} = const) обусловлены учетом в данной модели взаимосвязи резонирующих уровней, внутренне им присущей. Характер изменения заселенностей уровней и соответственно интенсивностей полос в спектрах в этой модели очень хорошо согласуется с наблюдаемым экспериментально, включая и тонкую структуру временных зависимостей – осцилляции интенсивностей линий [17].

Заметим, что даже при описании эксперимента с малым разрешением (биения явно не проявляются), традиционно используемая модель безызлучательных переходов с постоянной по величине вероятностью имеет существенно ограниченную область применения – очень высокие по сравнению с вероятностями оптических переходов частоты биений. Эти результаты касаются фотоиндуцированных межизомерных преобразований молекул без учета процессов температурной релаксации вследствие межмолекулярных взаимодействий и теплового возбуждения при нагревании.

Температурные зависимости констант скорости термических реакций были рассмотрены ранее для более простой модели, не учитывающей в явном виде эффектов квантовых биений (вероятность межизомерного перехода $w_{nr} = \omega$; область применимости такой модели отмечена выше) и предполагающей бесконечно быстрое установление теплового равновесия (по сравнению со временем безызлучательного перехода; $t_{impr} \ll t_{nr} = 1/w_{nr}$) [15]. Существенно важно, что данная теоретическая модель описывает наблюдаемые на опыте закономерности (закон Аррениуса), позволяет установить физические причины, приводящие к ним, и рассчитывать прямыми квантовыми методами характеризующие их параметры (абсолютная скорость реакции, энергия активации).

Тем не менее, представляет интерес построение более общей теоретической модели с явным учетом квантовых биений, позволяющей описывать (и предсказывать методами молекулярного моделирования) тепловые химические изомер-изомерные превращения молекул. Это особенно актуально при изучении медленно протекающих реакций.

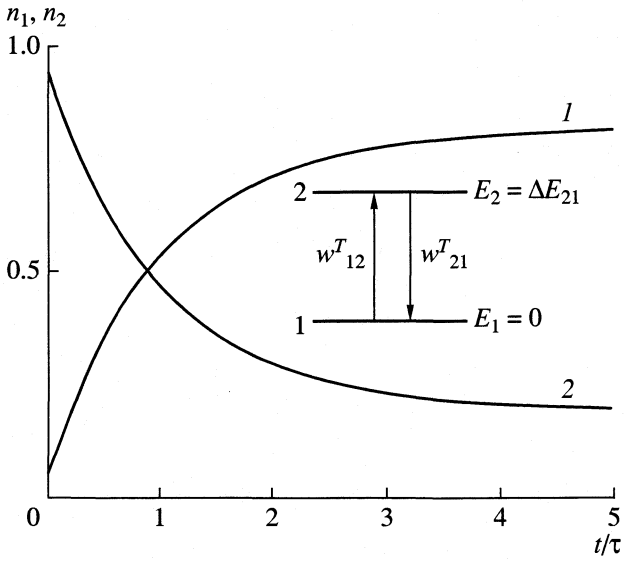


Рис. 1. Двухуровневая модель для описания процесса установления температурного распределения и кинетические кривые для заселенностей n_1 (*1*) и n_2 (*2*).

МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ МЕЖИЗОМЕРНЫХ ПЕРЕХОДОВ С УЧЕТОМ КВАНТОВЫХ БИЕНИЙ

Простое объединение моделей, описывающих квантовые биения [17] и температурное распределение (больцмановский фактор) [15], некорректно, так как не отражает факт постепенного перехода первого изомера во второй. Получается физически неверное решение: например, осцилляции (до нуля!) количеств изомеров 1 и 2 и заселенностей их основных состояний, неправильное соотношение конечных усредненных (по периоду биений) заселенностей изомеров 1 и 2.

Для описания температурно-индуцированных межизомерных переходов с учетом эффекта квантовых биений резонирующих уровней изомеров необходимо построение модели, включающей в себя в явном виде как процессы биений, так и тепловой релаксации. Основная проблема состоит именно в выборе модели, описывающей процессы установления температурного распределения в их динамике с соответствующими временными характеристиками. Эта модель может быть построена, если учесть, что температурная релаксация заключается в безызлучательных переходах молекул между уровнями энергии вследствие межмолекулярных взаимодействий (столкновений) и что этим переходам (по аналогии с оптическими) можно приписать некоторые вероятности, приводящие к правильному, больцмановскому распределению и отвечающему эксперименту времени его установления.

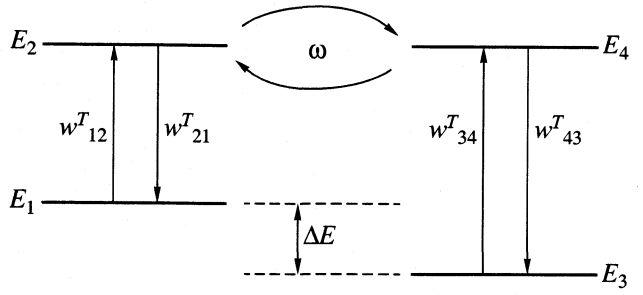


Рис. 2. Четырехуровневая система с учетом квантовых биений и процесса установления теплового равновесия. Состояния E_1 и E_2 отвечают изомеру 1, E_3 и E_4 – изомеру 2.

Рассмотрим простую двухуровневую систему (рис. 1). Соотношение заселенностей уровней 1 и 2 в установившемся состоянии ($t = \infty$) будет равно $n_2^\infty = n_1^\infty \exp(-\Delta E_{21}/k_B T)$. Для описания динамики этого процесса введем вероятности "температурных" переходов w_{12}^T, w_{21}^T и решим соответствующую систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dn_1/dt &= w_{21}^T n_2 - w_{12}^T n_1, \\ dn_2/dt &= -w_{21}^T n_2 + w_{12}^T n_1, \end{aligned} \qquad (2)$$

учитывая, что общее число молекул $N = n_1 + n_2 = \text{const}$ и что в начальный момент времени ($t = 0$) заселенности равны n_1^0, $n_2^0 = N - n_1^0$. Аналитическое решение системы (2) имеет вид

$$\begin{aligned} n_1 &= n_1^\infty + (n_1^0 - n_1^\infty)\exp(-t/\tau), \\ n_2 &= n_2^\infty + (n_2^0 - n_2^\infty)\exp(-t/\tau) \end{aligned} \qquad (3)$$

и описывает физически корректное экспоненциальное с постоянной времени $\tau = (w_{12}^T + w_{21}^T)^{-1}$ установление равновесного распределения по уровням $n_2^\infty / n_1^\infty = \exp(-\Delta E_{21}/k_B T) = w_{12}^T / w_{21}^T$ (см. рис. 1).

Параметры модели w^T полностью определены температурой T, системой уровней молекулы ΔE_{21} и временной характеристикой релаксационного процесса τ:

$$\begin{aligned} w_{21}^T &= \tau^{-1}[1 + \exp(-\Delta E_{21}/k_B T)]^{-1}, \\ w_{12}^T &= \tau^{-1}[1 + \exp(+\Delta E_{21}/k_B T)]^{-1}. \end{aligned} \qquad (4)$$

Параметр τ может быть измерен, например, спектральными методами. Грубая оценка этой величины может быть сделана с помощью модели кинетической теории газов и жидкостей, поскольку она обратно пропорциональна числу соударений в единицу времени. В свою очередь, число соударений, как известно, прямо пропорционально числу молекул в единице объема, сечению столкновения и средней скорости теплового движения.

Эта динамическая модель описания временной зависимости процесса температурной релаксации легко обобщается на случай произвольного числа M уровней молекулярной системы. Действительно, введя отличные от нуля вероятности "температурных" переходов w_{1j}^T, w_{j1}^T ($1 < j \le M$) и полагая по аналогии с двухуровневой схемой $w_{j1}^T = w_{1j}^T (n_1^\infty / n_j^\infty)$, получим

$$n_i = n_i^\infty + (n_i^0 - n_i^\infty)\exp(-t/\tau), \quad i = 1, 2, \ldots, M, \qquad (5)$$

$$w_{1j}^T = \tau^{-1}\left(\frac{n_1^\infty}{n_j^\infty} - \frac{n_1^0 - n_1^\infty}{n_j^0 - n_j^\infty}\right)^{-1}, \qquad (6)$$

где $n_j^\infty = n_1^\infty \exp(-\Delta E_{j1}/k_B T)$.

Опираясь на данную динамическую модель процессов установления теплового равновесия в молекулярной системе, рассмотрим кинетику температурных изомер-изомерных превращений молекул с учетом эффектов квантовых биений связанных состояний. Ограничимся для наглядности четырехуровневой системой (рис. 2), поскольку уже в ней проявляются все качественные и количественные особенности процесса. Уровни E_1, E_2 отвечают молекуле в изомерной форме 1, а E_3, E_4 – в форме 2, причем E_1 и E_3 – основные состояния изомеров, а E_2, E_4 – резонирующие уровни изомеров с вероятностью безызлучательного перехода между ними (вследствие эффекта квантовых биений), равной в принятой модели

$$w_{nr} = \omega \sin 2\omega t \left[1 + 0.25\left(\frac{w_{43}^T - w_{21}^T}{\omega} + \frac{w_{12}^T n_1}{\omega(n_2 + n_4)} - \frac{w_{34}^T n_3}{\omega(n_2 + n_4)}\right)\sin 2\omega t\right]$$

(подробнее см. в работе [17]). Вероятности "температурных" переходов w_{12}^T, w_{21}^T, w_{34}^T и w_{43}^T определяются выражениями (4), (6), где временные параметры тепловых релаксационных процессов в изомерах 1 и 2 в общем случае могут быть различными ($\tau' \ne \tau''$). Соответствующая модели система кинетических уравнений для заселенностей уровней принимает вид

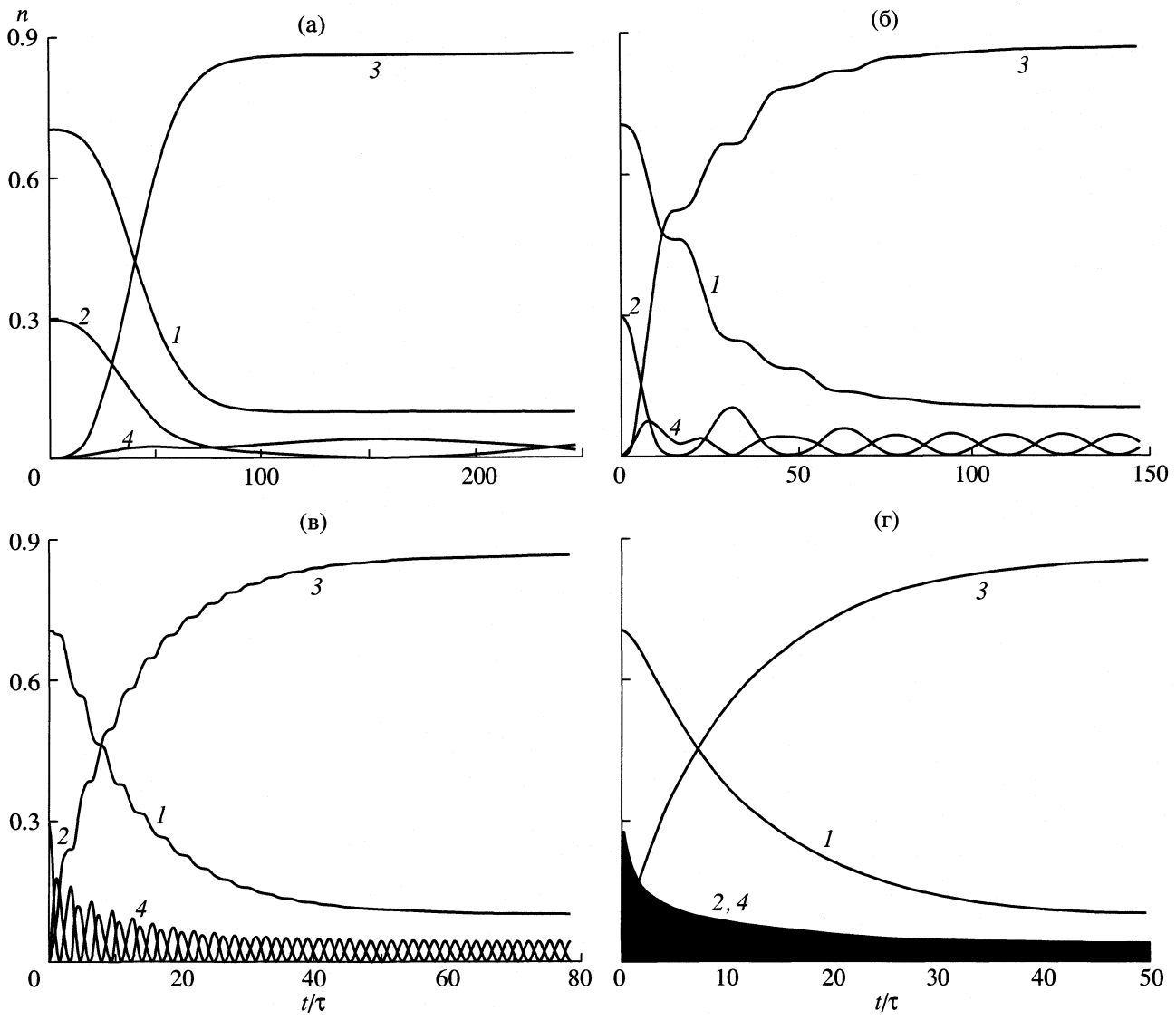


Рис. 3. Кинетические кривые для заселенностей состояний E_1 (*1*), E_2 (*2*), E_3 (*3*) и E_4 (*4*) четырехуровневой модели (см. рис. 2) температурной реакции изомеризации для разных соотношений частоты биений и времени тепловой релаксации: $\omega\tau = 0.01$ (а), 0.1 (б), 1 (в) и 10 (г).

$$\begin{aligned} dn_1/dt &= -w_{12}^T \cos^2 \omega t n_1 + w_{21}^T n_2, \\ dn_2/dt &= +w_{12}^T \cos^2 \omega t n_1 - w_{21}^T n_2 - w_{nr}(n_2 + n_4), \\ dn_3/dt &= -w_{34}^T \sin^2 \omega t n_3 + w_{43}^T n_4, \\ dn_4/dt &= +w_{34}^T \sin^2 \omega t n_3 - w_{43}^T n_4 + w_{nr}(n_2 + n_4), \end{aligned} \quad (7)$$

где полагается, что в начальный момент ($t = 0$) молекулы находились в форме изомера 1 с начальными заселенностями состояний n_1^0, n_2^0 ($n_3^0 = n_4^0 = 0$). Заметим, что вероятности переходов 1 ⟶ 2 и 3 ⟶ 4 (в отличие от модели без учета межизомерных переходов (2)) содержат осциллирующий фактор ($\cos^2\omega t$ и $\sin^2\omega t$), отражающий процесс биений состояний 2 и 4 ($n_2 = (n_2 + n_4)\cos^2\omega t$, $n_4 = (n_2 + n_4)\sin^2\omega t$) [17].

Характерной особенностью предлагаемой модели для описания кинетики температурных реакций изомеризации сложных молекул является то, что она при любых значениях ее параметров, т.е. параметров молекулярной системы, дает отвечающее эксперименту распределение молекул по уровням после протекания реакции ($t \longrightarrow \infty$) и соответственно правильные конечные количества молекул в разных изомерных формах.

Примеры модельных расчетов, иллюстрирующие характерные закономерности температурной изомеризации, приведены на рис. 3. Начальные заселенности состояний изомера 1 задавались в соот-

ветствии с больцмановским распределением, значения уровней энергии принимались равными $\Delta E_{13} = 1.5T$ см$^{-1}$, $\Delta E_{21} = 0.6T$ см$^{-1}$, где T – абсолютная температура Кельвина; а параметры скорости температурной релаксации изомеров считались одинаковыми $\tau' = \tau'' = \tau$.

Кинетика температурной изомеризации существенно зависит от соотношения частоты биений и времени тепловой релаксации так, что можно выделить две качественно различные области ($\omega < 1/\tau$ и $\omega > 1/\tau$). Хорошо видно, что при малой частоте биений по сравнению с обратным временем температурной релаксации ($\omega < 1/\tau$) кинетические кривые для заселенностей носят ярко выраженный неэкспоненциальный характер с существенным проявлением осциллирующего фактора (рис. 3а, 3б). В этом случае константа скорости реакции меняется во времени, причем в очень широком диапазоне значений, принимая в определенные временные моменты даже нулевые значения. Заметим, что непостоянство константы скорости в процессе реакции отмечается и на опыте. В частности, временная зависимость заселенности второго изомера, приведенная на рис. 3а (кривая *3*), очень хорошо коррелирует с известным эффектом проявления периода индукции реакции.

Такие особенности можно наблюдать в эксперименте с высоким по сравнению с периодом биений временным разрешением, т.е. для медленных реакций или с применением современных методов оптической динамической спектроскопии высокого разрешения. Кроме того, при постановке такого эксперимента необходимо использование специальных методов инициации межизомерных внутримолекулярных преобразований, синхронизующих по времени процессы изомеризации в ансамбле молекул, так чтобы этот процесс в целом в объеме вещества был когерентным. Понижение разрешающей способности (широкая по времени аппаратная функция или некогерентный процесс) приводит к "сглаживанию" кинетических кривых, и они приобретают близкий к экспоненциальному вид с усредненным значением константы скорости, определяемым частотой биений. Для такого характерного в химии "усредненного" эксперимента применима предложенная ранее [15] модель описания температурных реакций без явного учета процессов квантовых биений, причем температурная зависимость константы скорости, а именно ее усредненного во времени значения, подчиняется закону Аррениуса.

Для наиболее типичного случая высоких частот квантовых биений ($\omega \geq 1/\tau$) изменения заселенностей основных состояний изомеров близки к экспоненциальным с пренебрежимо малыми по величине осцилляторными вкладами (рис. 3в, 3г). При этом заселенности резонирующих уровней (n_2, n_4) быстро (за время, соизмеримое с периодом биений) выходят на равновесные значения ($n_2 + n_4 =$ = const), в то время как процесс изомеризации продолжается и заселенности основных состояний n_1 и n_3 изменяются весьма существенно. С высокой степенью точности можно считать, что квантовые биения резонирующих состояний изомеров при высоких частотах играют роль лишь инициатора и внутренней причины процесса межизомерных переходов, а его кинетика определяется температурной релаксацией и носит характер перехода молекул из основного состояния изомера 1 в основное состояние изомера 2. Константа скорости реакции постоянна во времени и определяется характеристиками температурной релаксации и уровней энергии изомеров. Остановимся на этом подробнее.

Учитывая результаты модельных расчетов (см., например, рис. 3в, 3г), можно считать, что при $t \gg T_{osc} = 2\pi/\omega$ суммарная заселенность резонирующих уровней мало меняется и $d(n_2 + n_4)/dt \approx 0$. Поскольку частота биений очень высока, и осциллирующий фактор практически не проявляется в кинетических кривых для заселенностей основных состояний n_1, n_3, то, имея ввиду эксперимент с относительно невысоким по сравнению с частотой биений разрешением, можно перейти к усредненным по периоду биений T_{ocs} заселенностям $\bar{n}_1$, $\bar{n}_3$, заменив в (7) осцилляторные множители в вероятностях переходов на их средние значения 0.5. Тогда получим решение в виде

$$\begin{aligned} \bar{n}_3 &= n_3^{\infty} + (n_3^0 - n_3^{\infty})\exp(-k_R t), \\ \bar{n}_4 &= n_4^{\infty} + (n_4^0 - n_4^{\infty})\exp(-k_R t), \end{aligned} \tag{8}$$

где параметр временной зависимости, выступающий как константа скорости реакции, определяется выражением

$$k_R = 0.5S(R_{12} + R_{34})/(R_{12} + R_{34} + 2) \tag{9}$$

с использованием следующих обозначений:

$$\begin{aligned} S \equiv S_{12} = S_{34} &= w_{12}^T + w_{21}^T = w_{34}^T + w_{43}^T = 1/\tau, \\ R_{ij} \equiv w_{ij}^T/w_{ji}^T &= \exp(-\Delta E_{ji}/k_B T). \end{aligned} \tag{10}$$

Таким образом, усредненные заселенности изменяются во времени экспоненциально, а константа скорости реакции зависит от температуры:

$$k_R = \frac{1}{2\tau}\frac{1 + \exp(-\Delta E_{13}/k_B T)}{1 + \exp(-\Delta E_{13}/k_B T) + 2\exp(\Delta E_{21}/k_B T)}, \tag{11}$$

причем в широком диапазоне значений температур можно считать $\tau \approx$ const, поскольку этот пара-

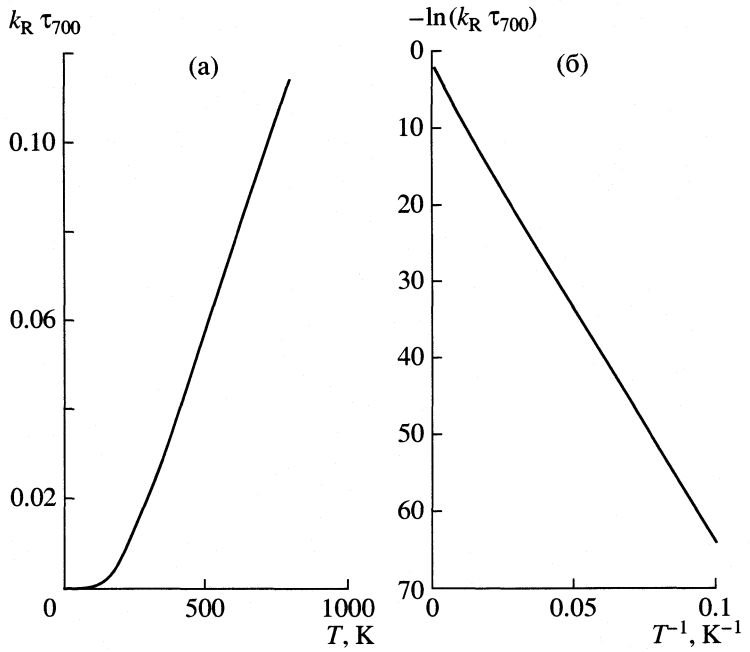


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции (см. пояснения в тексте).

метр существенно слабее зависит от температуры ($\sim T^{1/2}$), чем второй сомножитель, содержащий экспоненциальные члены. Хотя выражение (11) имеет сложный вид, тем не менее, модельные расчеты показывают, что температурная зависимость константы скорости реакции (11) в очень широком диапазоне температур описывается законом Аррениуса

$$k_R = A\exp(-\Delta E_a/k_BT),$$
$$\ln k_R = \ln A - \Delta E_a/k_BT. \qquad (12)$$

Характерный пример приведен на рис. 4, где хорошо видна экспоненциальная зависимость k_R (11) от T (рис. 4а), особенно наглядна линейная зависимость логарифма константы скорости реакции ($\ln k_R$) от обратной температуры ($1/T$) (рис. 4б) в очень широком диапазоне значений температур. Графики построены с учетом зависимости скорости тепловой релаксации изомеров (τ) от температуры. Для исключения коэффициента пропорциональности в выражении $\tau \sim T^{1/2}$ на рис. 4 приведены температурные зависимости для $k_R\tau_{700}$, где τ_{700} соответствует T = 700 K. Энергетические параметры модели ΔE_{13} и ΔE_{21} отвечают рассмотренным выше (T = 700 K) и равны соответственно 1050 и 420 см$^{-1}$.

Из проведенного анализа становится ясной физическая основа выполнения закона Аррениуса (эмпирического по своей природе) для термических реакций изомеризации – она обусловлена характерным видом теплового распределения молекул по уровням энергии ($n \sim \exp(-\Delta E/k_BT)$). Понятна и причина его нестрогости, наблюдаемой экспериментально – различие систем уровней изомеров, и прежде всего, положений их основных состояний. Например, для достаточно типичных величин $T \sim 10^2$ K и $\Delta E_{21} \geq 10^3$ см$^{-1}$ из выражения (11) получаем

$$k_R = 0.25\tau^{-1}[1 + \exp(-\Delta E_{13}/k_BT)]\exp(-\Delta E_{21}/k_BT),$$

где сомножитель в квадратных скобках в крайних случаях ($\Delta E_{13} = 0$ и $\Delta E_{13} \gg 10^3$ см$^{-1}$) принимает постоянные значения (соответственно 2 и 1), и справедливо соотношение Аррениуса (12), но во всех других случаях он дает искажения температурной зависимости этого закона тем большие, чем больше диапазон рассматриваемых значений температур ΔT.

Заметим, что так называемая энергия активации E_a в законе Аррениуса (12) с учетом выражения (11) определяется положением резонирующего уровня в системе состояний изомеров (например, при $\Delta E_{13} = 0$ имеем $E_a = \Delta E_{21}$) и не связана непосредственно с высотой барьера поверхности потенциальной энергии изомеров. Резонирующий уровень может быть существенно ниже положения максимума барьера, и межизомерный температурный переход для сложных молекул носит, как правило, подбарьерный (туннельный) характер [15].

В моделях безызлучательных переходов традиционного типа для описания "макроэксперимента", т.е. с очень малым временным разрешением или без такового, вводится как параметр постоян-

ная по величине вероятность безызлучательного перехода W_{nr} между взаимодействующими уровнями изомеров, и решается соответствующая система кинетических уравнений. Возможность такого модельного описания термических реакций изомеризации при высоких частотах квантовых биений ($\omega > 1/\tau_T$) достаточно очевидна. Всегда можно подобрать величины параметров W_{nr} такими, чтобы данная простая модель имела решение, очень близкое по общему виду и количественным характеристикам к модели с учетом квантовых биений (7). Это ясно уже потому, что кинетика реакции определяется характеристиками тепловой релаксации, а квантовые биения выполняют роль очень быстрого обмена заселенностями между резонирующими состояниями, и от конкретного вида этого обмена результат не зависит. Главное, что параметры W_{nr} должны существенно превышать вероятности термических переходов ($W_{nr} \gg w^T$ или $W_{nr} \gg 1/\tau$).

Полученное из экспериментальных данных с использованием такой модели эмпирическое значение W_{nr} не коррелирует со значениями параметров внутримолекулярных взаимодействий (ω или h_{12} – матричный элемент межизомерных взаимодействий), обусловливающих эффект безызлучательного перехода, и является неинформативным, т.е. эта модель не позволяет получать на основе эксперимента количественную информацию о внутримолекулярных взаимодействиях и исследовать их. Применение модели без учета квантовых биений в случае "медленных" термических реакций ($\omega < 1/\tau$) обсуждалось выше и в работе [15].

Выше мы ограничились рассмотрением четырехуровневой модели явления. Следует, однако, отметить, что переход к многоуровневой системе не меняет общих результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кинетика внутримолекулярных процессов температурной изомеризации молекул может быть описана с использованием предложенной молекулярной модели, учитывающей в явном виде как эффект квантовых биений резонирующих (связанных) состояний изомеров и интерпретирующей его как безызлучательный переход, так и процесс установления теплового равновесия в системе в его динамике с соответствующими временными характеристиками. Модельные вероятности тепловых переходов могут быть легко определены, так как полностью детерминированы системой энергетических уровней молекулы и постоянной времени установления равновесного распределения, определяемой экспериментально.

Модель адекватно отражает наблюдаемые на опыте зависимости.

При любых значениях параметров молекулярной системы (параметров модели молекулы) получаются в точности отвечающее эксперименту распределение молекул по уровням после протекания реакции ($t \longrightarrow \infty$) и соответственно правильные конечные количества молекул в разных изомерных формах.

Температурная зависимость предсказываемых в рамках данного подхода констант скорости реакции термической изомеризации в очень широком диапазоне температур описывается законом Аррениуса (эмпирическим по своей природе). Причины проявления такой закономерности для "медленных" и "быстрых" реакций различны. В случае "медленных" реакций (частота квантовых биений меньше обратного времени тепловой релаксации) динамика процесса определяется эффектом биений, поэтому выполнение закона Аррениуса обусловлено действием двух факторов – близкого к экспоненциальному увеличения вероятности безызлучательного перехода (частоты биений) и линейного нарастания энергии соответствующего уровня за счет перехода к более высоким по энергии состояниям при увеличении температуры [15]. При "быстрых" реакциях (частота квантовых биений больше обратного времени тепловой релаксации) физическая основа выполнения этого закона обусловлена характерным видом теплового (больцмановского) распределения молекул по уровням энергии. Наблюдаемая на опыте нестрогость закона Аррениуса обусловлена различием систем уровней изомеров, прежде всего, положений их основных состояний.

Для термических реакций квантовые биения резонирующих состояний изомеров при высоких частотах лишь играют роль инициатора и внутренней причины процесса межизомерных переходов, а его динамика в полной мере определяется временной характеристикой температурной релаксации и системой уровней энергии изомеров и проявляется в форме перехода молекул из основного состояния изомера 1 в основное состояние изомера 2. Константа скорости реакции постоянна во времени, не зависит от частоты биений.

Наиболее интересными с точки зрения изучения внутримолекулярных взаимодействий, ответственных за межизомерные переходы, являются "медленные" реакции. В их кинетике явно проявляются осциллирующие факторы, поэтому при соответствующей постановке эксперимента величины частот биений и матричных элементов внутримолекулярных "межизомерных" взаимодействий могут быть определены опытным путем. Основные качественные выводы этой статьи могут быть распространены и на реакции присоединения и разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих

научных школ (проект НШ № 1186.2003.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов №№ 04-03-32086, 04-03-32087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грибов Л.А.* От теории спектров к теории химических превращений. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 365 с.
2. *Грибов Л.А.* // Изв. АН, Сер. хим. 2002. № 2. С. 213.
3. *Грибов Л.А.* // Вестн. РАН. 2002. Т. 72. № 7. С. 611.
4. *Khundkar L.R., Markus R.A., Zewail A.H.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2473.
5. *Potter E.D., Herek J.L., Pedersen S. et al.* // Nature. 1992. V. 355. P. 66.
6. *Baskin J.S., Bañares L., Pedersen S., Zewail A.H.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 11920.
7. Femtochemistry: Ultrafast Chemical and Physical Processes in Molecular Systems / Ed. by Chergui. Singapore: World Scientific, 1996.
8. *Zewail A.H.* // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 101. P. 892.
9. *Zhong D., Diau E.W.-G., Bernhargt T.M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 298. P. 129.
10. *Петрухин А.Н., Антипин С.А., Гостев Ф.Е. и др.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. С. 90.
11. *Астахов С.А., Баранов В.И.* // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. С. 237.
12. *Астахов С.А., Баранов В.И., Грибов Л.А.* // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 56. С. 703.
13. *Астахов С.А., Баранов В.И.* // Оптика и спектроскопия. 2002. Т. 92. С. 25.
14. *Astakhov S.A., Baranov V.I., Gribov L.A.* // J. Mol. Struct. 2003. V. 655. № 1. P. 97.
15. *Баранов В.И., Грибов Л.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 763.
16. *Баранов В.И., Грибов Л.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2003. Т. 70. № 6. С. 735.
17. *Баранов В.И., Грибов Л.А.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. № 4. С. 421.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2188–2192

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.979.733:541.1

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ И СОЛЬВАТАЦИИ БИЛИРУБИНА И ЕГО СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2004 г. Е. В. Румянцев**, С. П. Захарова**, Г. Б. Гусева*, Е. В. Антина*, М. Б. Березин*, А. С. Семейкин**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: eva@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.12.2003 г.

Калориметрическим и спектрофотометрическим методами изучены особенности процессов растворения и сольватации природного и синтетических биладиенов-*a,c* (билирубин, дигидробромиды 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиена-*a,c* и 1,3,7,8,12,13,17,19-октаметил-2,18-диэтилбиладиена-*a,c*) в органических растворителях различной природы. Проанализировано влияние природы сольватирующей среды на хромофорные свойства биладиенов-*a,c* и выявлены общие закономерности универсальной и специфической сольватации соединений данного класса. Показано, что энтальпийные характеристики растворения биладиенов-*a,c* удовлетворительно коррелируют с электронодонорными свойствами растворителей. Установлено, что при растворении дигидробромидов синтетических биладиенов-*a,c* в электронодонорных растворителях тетрапиррольный лиганд подвергается депротонированию.

Распространенность линейных тетрапиррольных соединений в организмах животных и растений обусловлена их важными биохимическими функциями как промежуточных субстратов и продуктов метаболизма, жизненно необходимых металлопорфиринов (гем крови, цитохромы, ферменты класса оксидоредуктаз, хлорофилл и др.) [1–3]. Поэтому весьма важным представляется изучение энергетических характеристик и особенностей сольватации билирубина и его синтетических аналогов в различных по природе органических растворителях, моделирующих отдельные типы специфических и универсальных взаимодействий, имеющих место при формировании псевдосольватного окружения желчных пигментов в биоструктурах. Следует отметить, что измерение энтальпийных характеристик растворения желчных природных пигментов путем прямых калориметрических измерений зачастую затруднено низкой растворимостью этих соединений в органических, особенно неполярных, растворителях.

Предложенный ранее авторами [4] модельный подход к изучению свойств биологически активных олигопирролов основан на использовании их синтетических аналогов, в молекулах которых хромофорный остов остается неизменным, однако за счет модификации функционального замещения повышается растворимость соединений в органических растворителях. В результате появляется возможность калориметрического исследования процессов растворения и оценки роли отдельных структурных фрагментов в сольватации молекул линейных олигопирролов.

В качестве модельных соединений билирубина (I) выбраны алкилзамещенные биладиена-*a,c*: 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиен-*a,c* (II) и 1,3,7,8,12,13,17,19-октаметил-2,18-диэтилбиладиен-*a,c* (III) в виде солей с бромистоводородной кислотой, выступающей в качестве стабилизирующего

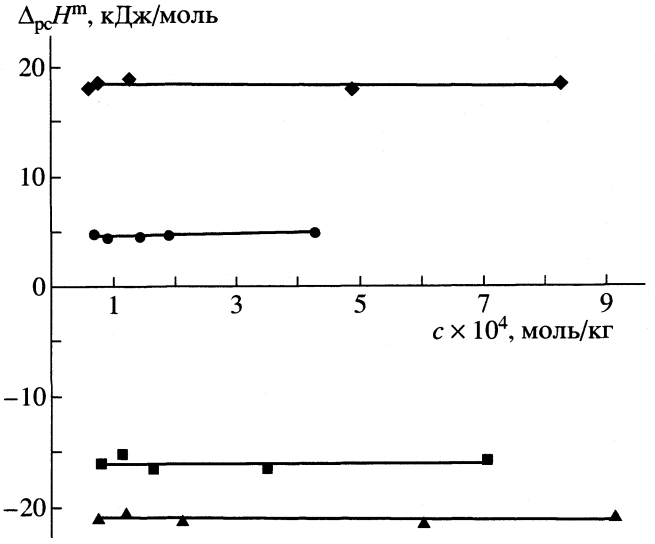
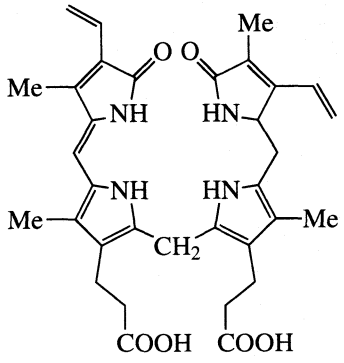
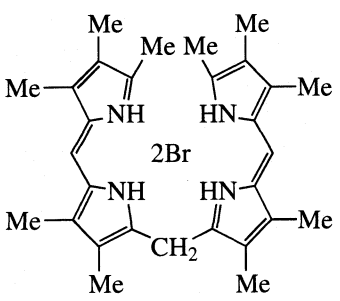


Рис. 1. Зависимости $\Delta_{pc}H^m$ от концентрации соединения: I в $CHCl_3$ (*1*); I в CH_3CN (*2*); II в C_5H_5N (*3*); III в ДМФА (*4*).

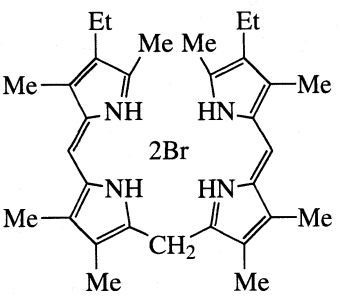
агента, предохраняющего соединения от окислительных процессов. Соединения II и III выбраны также с целью анализа влияния условий среды на устойчивость протонированных форм биладиенов



I



II



III

Выбор органических растворителей различной природы (бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин) позволил создать модельные системы с различными типами универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий растворенное вещество–растворитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Препарат билирубина ("Реахим" или "Aldrich") очищали экстракционным методом с последующим хроматографическим и спектрофотометрическим контролем [1, 3, 5]. Дигидробромиды 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметил-биладиена-*a*,*c* и 1,3,7,8,12,13,17,19-октаметил-2,18-диэтилбиладиена-*a*,*c* синтезировали, выделяли, очищали и идентифицировали спектрально в соответствие с методиками и данными, приведенными в [4, 6, 7]. Твердые образцы соединений I–III измельчали и высушивали до постоянной массы в вакууме.

Органические растворители "ос.ч." дополнительно очищали и обезвоживали согласно стандартным методикам; содержание остаточной воды (менее 0.02%) контролировали амперометрическим титрованием по Фишеру.

Данные по энтальпиям растворения соединений I–III в органических растворителях получены при 298.15 K на прецизионном микрокалориметре с изотермической оболочкой переменной температуры. Электронные спектры поглощения в диапазоне длин волн 350–750 нм регистрировали на спектрофотометре Specord M-40.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение зависимости энтальпий растворения соединений I–III от концентрации растворов (рис. 1) показало, что в исследованных растворителях в рабочем диапазоне концентраций (1×10^{-5}–$1 \times \times 10^{-3}$ моль/кг) в пределах погрешности экспери-

Энтальпийные характеристики растворения ($\Delta_{рс}H°$) и переноса ($\Delta_{пер}H°$) соединений I–III в органических растворителях при 298.15 K (кДж/моль)

Растворитель	$\Delta_{рс}H°$ (I)	$\Delta_{пер}H°$ (I)	$\Delta_{рс}H°$ (II)	$\Delta_{пер}H°$ (II)	$\Delta_{рс}H°$ (III)	$\Delta_{пер}H°$ (III)
C_6H_6	64.2 ± 1.1	0	49.4 ± 0.8	0	48.5 ± 0.8	0
CCl_4	–	–	79.1 ± 0.9	29.7	–	–
$CHCl_3$	18.4 ± 0.6	–45.8	4.3 ± 0.2	–45.1	7.7 ± 0.5	–40.8
ДМФА	–6.4 ± 0.3	–70.6	–13.5 ± 0.4	–62.9	–16.2 ± 0.7	–64.7
ДМСО	–	–	–17.2 ± 0.5	–66.6	–17.9 ± 0.4	–66.4
C_5H_5N	–12.4 ± 0.4	–76.6	–21.8 ± 0.4	–71.2	–29.0 ± 0.6	–77.5
CH_3CN	4.4 ± 0.2	–59.8	–	–	–	–

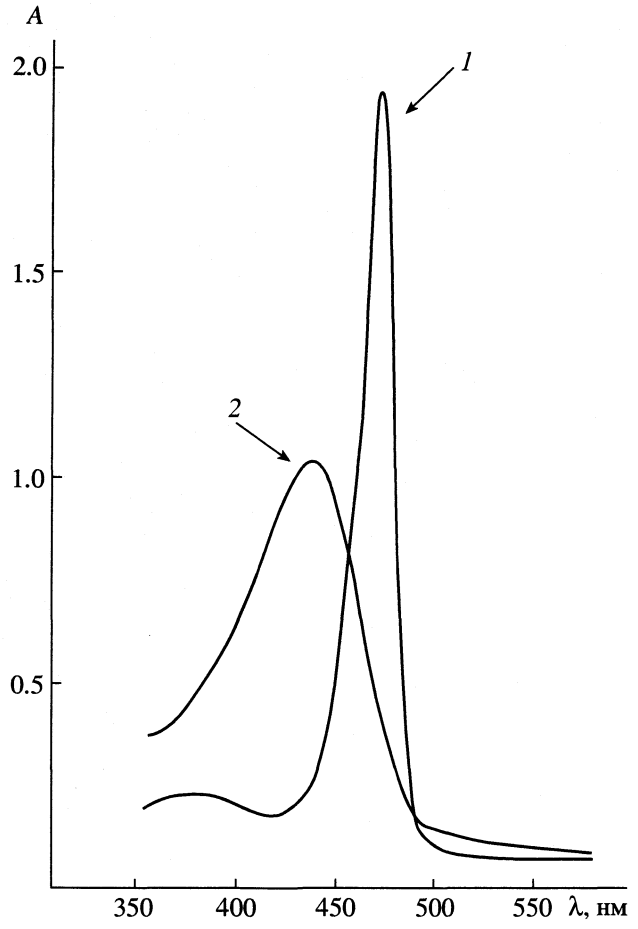


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения II в C_6H_6 (*1*); ДМФА (*2*).

мента энтальпия растворения ($\Delta_{рс}H^m$) не зависит от концентрации растворенного вещества. Это позволило принять за стандартную энтальпию растворения ($\Delta_{рс}H°$) среднее из ряда (не менее пяти) экспериментальных значений $\Delta_{рс}H^m$.

Анализ данных по $\Delta_{рс}H°$ (таблица) показывает, что C_6H_6 и CCl_4 проявляют наиболее низкую сольватирующую способность по отношению к билирубину и дигидробромидам алкилзамещенных биладиена-*a*,*c*. Причем, из-за крайне низкой растворимости соединений I и III в CCl_4, не представлялось возможным получить достоверные данные по $\Delta_{рс}H°$ в этом растворителе. Высокая эндотермичность растворения в неполярных растворителях, очевидно, обусловлена полярной природой молекул растворяемых соединений, проявляющих свойства слабых электролитов [7], и значительными энергетическими затратами на реорганизацию структуры растворителя при создании полостей для внедрения объемных молекул растворяемых веществ.

Электронные спектры поглощения соединений II, III в C_6H_6 и CCl_4 (рис. 2, *1*) имеют две характерные полосы с максимумами поглощения соответственно в области 366–375 нм (полоса переноса заряда) и 484–486 нм. Такой вид спектров согласно данным [1, 3, 6, 8] свидетельствует о существовании в растворах устойчивых протонированных форм линейных тетрапирролов. Регистрируемый после проведения эксперимента в бензоле однополосный ЭСП соединения I с максимумом при 456 нм в соответствии с литературными данными [1, 9] свидетельствует о присутствии в растворе молекулярных форм билирубина.

Полученные результаты позволяют сделать вывод об универсальном характере сольватационных взаимодействий в растворах билирубина и дигидробромидов алкилзамещенных биладиена-*a*,*c* в неполярных растворителях, что для солей линейных олигопирролов согласуется с данными [8].

В соответствии с термодинамическим циклом тепловой эффект растворения сложных органических молекул ($\Delta_{рс}H°$) определяется суммой следующих вкладов:

$$\Delta_{рс}H° = \Delta_{сол}H° + \Delta_{кр}H° + \Delta_{конф}H°,$$

где $\Delta_{сол}H°$ – изменение энтальпии сольватации, $\Delta_{кр}H°$ – энергия кристаллической решетки, $\Delta_{конф}H°$ – энергия конформационных изменений, связанная с различиями в конформации молекул в твердой фазе и в растворе. Для исследуемых соединений данные по двум последним вкладам в литературе отсутствуют. Поэтому для анализа влияния природы растворителя на энтальпийные характеристики сольватации использован подход, предложенный в [10] и основанный на анализе величин энтальпий переноса ($\Delta_{пер}H°$) соединений из стандартного растворителя в исследуемый. Представленные в таблице значения $\Delta_{пер}H°$ рассчитаны согласно уравнению

$$\Delta_{пер}H° = \Delta_{рс}H°_{и} - \Delta_{рс}H°_{ст},$$

где $\Delta_{рс}H°_{и}$ и $\Delta_{рс}H°_{ст}$ – энтальпии растворения в исследуемом и стандартном растворителях соответственно, что позволяет исключить неизвестные составляющие процесса $\Delta_{кр}H°$ и $\Delta_{конф}H°$. За стандартный растворитель принят бензол, который, как было отмечено выше, является универсальной сольватирующей средой для исследуемых соединений.

В сравнении с неполярными растворителями эндотермичность растворения соединений I–III в хлороформе значительно понижается. Перенос соединений I–III в $CHCl_3$ сопровождается отрицательными значениями $\Delta_{пер}H°$, которые главным образом обусловлены вкладами от образования водородных связей между протонодонорными молекулами $CHCl_3$ и атомами кислорода соединения I или бромид-анионами соединений II и III. В электронном спектре поглощения (ЭСП) со-

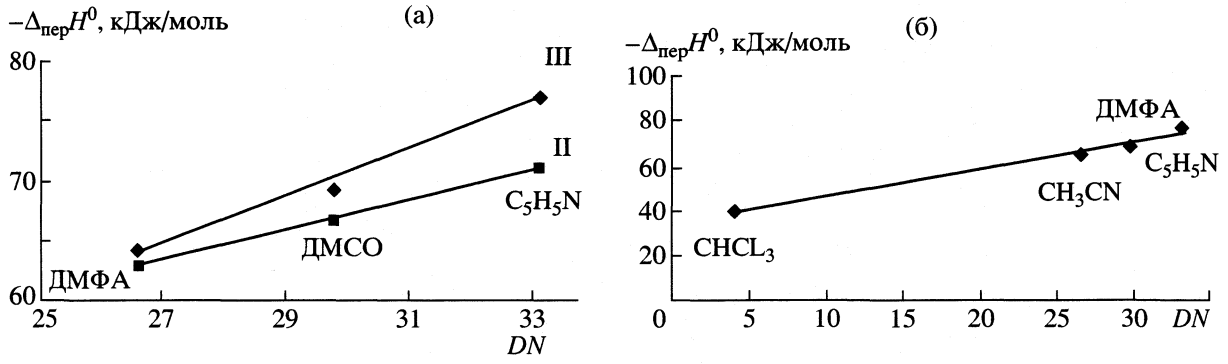


Рис. 3. Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{пер}H°$) от донорного числа (*DN*) растворителя: а – соединения II и III; б – соединение I.

единений II–III в $CHCl_3$ появляется дополнительная длинноволновая полоса с низкой интенсивностью при 521–522 нм, а в спектре билирубина максимум полосы поглощения смещается гипсохромно (приблизительно на 10 нм в сравнении с C_6H_6), что может быть вызвано изменениями в поляризации π-системы хромофора.

Наиболее высокими отрицательными значениями $\Delta_{пер}H°$ характеризуются соединения I–III в электронодонорные растворители (CH_3CN, ДМФА, ДМСО и C_5H_5N). При этом в ЭСП соединения I наблюдается значительное (на 20–30 нм) гипсохромное смещение максимума полосы поглощения, величина которого существенно зависит от электронодонорных свойств растворителя, что в соответствие с [9] свидетельствует о диссоциации карбоксильных групп молекулы билирубина. ЭСП соединений II и III (рис. 2, *2*) также претерпевают существенные изменения: длинноволновая полоса смещается гипсохромно и исчезает полоса переноса заряда в коротковолновой области. Т.е. вид спектра преобразуется в характерный для непротонированных тетрапиррольных лигандов [1, 7, 8].

Таким образом, результаты спектрофотометрического контроля свидетельствуют о том, что при растворении солей (II, III) в электронодонорных растворителях протекают процессы депротонирования лигандов алкилзамещенных биладиена-*a,c* вследствие специфической сольватации протона гидробромида электронодонорными молекулами растворителя.

Спектрофотометрический контроль растворов соединений II и III проводили сразу после калориметрического эксперимента, при этом во всех случаях в ЭСП растворов регистрировали только полосы поглощения, характерные для непротонированных форм молекул. Таким образом, энтальпии переноса исследуемых соединений в электронодонорные растворители учитывают энергетический вклад от специфической сольватации протона гидробромида электронодонорными молекулами растворителей и депротонирования биладиена.

Для солей синтетических биладиенов-*a,c*, величины $\Delta_{пер}H°$ удовлетворительно коррелируют со значениями донорных чисел по Гутману [11]. Согласно корреляционным уравнениям $-\Delta_{пер}H^\circ_{II} = 1.2777(DN) + 28.849$, $R^2 = 0.9955$; $-\Delta_{пер}H^\circ_{III} = 2.0181(DN) + 10.125$, $R^2 = 0.9768$, приведенным на рис. 3а, хорошая корреляция $\Delta_{пер}H°$ с донорными числами растворителей наблюдается в случае соединения II. Для соединения III корреляция хуже, что, по-видимому, обусловлено большей устойчивостью закрытой конформации молекулы этого тетрапиррола в ДМСО [12], в которой доступ растворителя к протону затруднен.

Кроме различий в энергии специфических взаимодействий, более отрицательные значения $\Delta_{пер}H°$ соединений II и III в пиридин по сравнению с ДМФА и ДМСО могут быть вызваны дополнительным вкладом от π–π-взаимодействий между ароматическими системами растворенного вещества и растворителя.

Энтальпии переноса билирубина в электронодонорные CH_3CN, ДМФА, C_5H_5N и протонодонорный хлороформ также удовлетворительно коррелируют со значениями донорных чисел растворителей (рис. 3б) $-\Delta_{пер}H^\circ_I = 1.1787(DN) + 35.223$, $R^2 = 0.9747$. Наблюдаемый экспериментальный факт позволяет предположить, что специфические кислотно-основные взаимодействия протонов и атомов кислорода пропионатных заместителей с молекулами электроно- и протонодонорных растворителей вносят основной вклад в процесс растворения и сольватации билирубина.

Линейные зависимости $\Delta_{пер}H° = a(DN) + b$, приведенные на рис. 3, могут быть использованы для теоретической оценки энтальпийных характеристик процессов растворения и переноса исследованных соединений в случае других органических растворителей.

Работа поддержана грантом Минобразования Т02-09.1-1992.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R.* The Porphyrin Handbook. N. Y. etc.: Acad. Press, 2003. V. 13. P. 211.
2. *Маршалл В.Дж.* Клиническая биохимия. М.: БИНОМ, 2000. С. 92.
3. *Бриттон Г.* Биохимия природных пигментов. М.: Мир, 1986. С. 209.
4. *Вьюгин А.И., Антина Е.В., Крестов Г.А.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 385.
5. *McDonagh A., Assisi F.* // Biochim. J. 1972. V. 129. № 3. P. 1797.
6. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др.* Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. С. 282.
7. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. Вып. 1. С. 135.
8. *Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1595.
9. *Lightner D.A., Jing-Yi An.* // Tetrahedron. 1987. V. 43. № 19. P. 4287.
10. Растворы неэлектролитов в жидкостях / Под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. С. 137.
11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 447 с.
12. *Румянцев Е.В., Шейнин В.Б., Антина Е.В.* // М., 2003. – Деп. в ВИНИТИ 07.07.03. № 1302–В2003.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2193–2198

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:541.64

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ АВ-СОПОЛИМЕРА С ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРОЙ ПО ТИПУ МЕМБРАННОГО БЕЛКА

© 2004 г. А. А. Лазутин, В. А. Иванов, А. Р. Хохлов

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

E-mail:lazutin@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 18.09.2003 г.

С помощью метода компьютерного моделирования изучены конформационные свойства АВ-сополимера с первичной последовательностью звеньев А и В, приготовленной на основе анализа наиболее общих принципов формирования пространственной структуры мембранных белков. Последовательность звеньев этого сополимера построена с использованием идеи так называемого конформационно-зависимого синтеза: мономерным звеньям, находящимся в узком центральном слое внутри гомополимерной глобулы, приписывался тип А (гидрофобные), остальным звеньям – тип В (гидрофильные). При исследовании перехода клубок–глобула в такой сополимерной цепи обнаружена микросегрегация (расслоение) гидрофильных звеньев, принадлежавших к разным полусферам по обе стороны от узкого центрального слоя в "родительской" конформации. Показано, что пространственная структура "родительской" глобулы до некоторой степени наследуется первичной последовательностью АВ-сополимера. Проведен статистический анализ АВ-последовательности и предложено объяснение данному эффекту.

Понимание механизмов функционирования биополимеров (белков, ДНК, РНК) важно не только для описания процесса жизнедеятельности клетки, но и в связи с возможностью частичного воспроизведения этих механизмов в искусственных полимерных системах. Данный так называемый биомиметический подход в последнее время широко обсуждается в литературе [1, 2]. Функциональные полимеры (в том числе суперабсорбенты, мембраны) решают все более и более сложные задачи, так что в литературе выделяют класс "интеллектуальных" полимерных систем (полимерные системы для контролируемого выделения лекарств; полимеры, чувствительные к различным полям).

Исследование механизмов работы реальных биологических полимеров – очень сложная задача. Но на ранних стадиях биомолекулярной эволюции строение и функции биологических полимеров были, скорее всего, менее сложными. Таким образом, изучая модели предполагаемых предшественников современных биологических полимеров, можно научиться создавать синтетические полимеры, обладающие более ярко выраженными полезными свойствами. Так, например, в [3, 4] была предложена модель получения АВ-сополимеров со специальным образом сконструированной первичной АВ-последовательностью, которые имеют более высокую температуру перехода клубок–глобула, а сам переход происходит более резко и приводит к формированию более компактной глобулы с более низкой энергией по сравнению с сополимером со случайной АВ-последовательностью.

Такие модельные сополимеры были названы белковоподобными, так как они обладают важным свойством не выпадать в осадок при образовании глобулы за счет того, что на поверхности глобулы находится "опушка" из гидрофильных звеньев. Такая же "опушка" из гидрофильных аминокислот препятствует агрегации глобулярных белков. Метод, аналогичный предложенному, по мнению авторов, мог быть "случайно" применен природой и сыграть свою роль на этапе предбиологической эволюции.

В жизнедеятельности клетки особую роль играет клеточная мембрана. Основу ее составляет липидный бислой, в который включаются дополнительные молекулы. Белки, входящие в состав клеточной мембраны, могут находиться в глобулярном состоянии и быть связанными с мембраной, как, например, белки-рецепторы, служащие для распознавания внешних объектов, и белки-метки, которые играют роль меток для узнавания другими клетками. Однако липидный бислой не проницаем для больших молекул, а обмен веществ между клеткой и окружающей средой жизненно необходим для клетки. Поэтому существу-

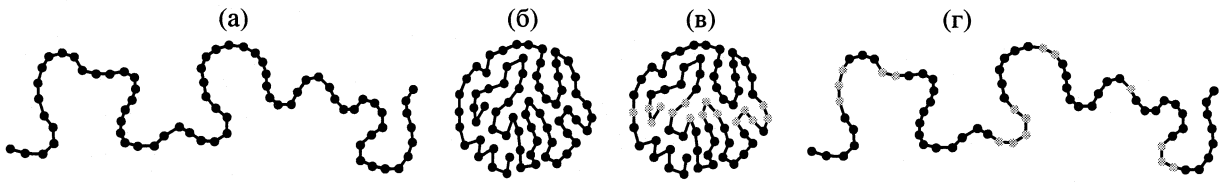


Рис. 1. Приготовление последовательностей АВ-сополимера мембранного типа.

ют транспортные белки, осуществляющие транспорт веществ внутрь и вовне клетки. Такие белки входят в липидный бислой так, что часть аминокислот (преимущественно гидрофобные) находится внутри бислоя, а другая часть (преимущественно гидрофильные и полярные) выступает в растворитель внутри и вне клетки. Эти белки выполняют весьма нетривиальные задачи – распознают молекулы веществ и пропускают одни вещества внутрь, а другие – наружу [5]. Исследование их свойств было бы весьма полезным.

В данной работе в компьютерном эксперименте исследуется модельный АВ-сополимер с глобулярной пространственной структурой, напоминающей структуру мембранного белка.

МОДЕЛЬ И АЛГОРИТМ

Использовали метод Монте-Карло и модель цепи с флуктуирующей длиной связи [6–8]. На простой кубической решетке каждое мономерное звено N-звенной цепи занимает восемь узлов, расположенных в вершинах элементарного куба. Положение звена в пространстве характеризуется координатами одной из этих точек, которая имеет минимальные (среди всех восьми) координаты (x, y, z). Условие исключенного объема заключается в невозможности для двух любых мономерных звеньев иметь хотя бы одну общую точку на решетке. Поэтому минимальное расстояние в пространстве между любыми двумя звеньями равно 2. Для увеличения скорости вычисления в модели цепи с флуктуирующими связями ограничивают набор разрешенных векторов связей таким образом, чтобы условие нефантомности цепи при локальном движении звеньев автоматически выполнялось, если новый вектор связи входит в набор всех возможных векторов. Мы использовали набор, получаемый из базовых векторов (2, 0, 0), (2, 1, 0), (2, 1, 1), (2, 2, 1), (3, 0, 0), (3, 1, 0) путем симметричной перестановки координат и инвертированием знака. Набор состоит из 108 векторов, длины которых равны 2, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, 3, $\sqrt{10}$.

При моделировании вводили потенциал объемного притяжения между звеньями. Паре звеньев, для которых модуль разности координат по всем трем осям меньше или равен 2, приписывали энергию $\varepsilon_{\alpha\beta}$, где α, β = A, B (тип мономерного звена). Полная энергия данной конформации равна $E = \sum_{ij} \varepsilon_{\alpha_i\alpha_j}$, где суммирование производится по всем парам взаимодействующих звеньев. В данной работе использовали модель с притяжением между всеми типами звеньев: $\varepsilon_{BB} = -1$, $\varepsilon_{AB} = -1$, $\varepsilon_{AA} = -2$ (в условных энергетических единицах). Температура далее по тексту статьи приводится в тех же самых энергетических единицах.

Движение полимерной цепи осуществляется посредством пробных локальных смещений случайно выбранного мономерного звена на один период решетки в одном случайно выбранном направлении из шести возможных (параллельно одной из трех координатных осей). Полученная пробная конформация проверяется на исключенный объем и на принадлежность новых векторов связи множеству разрешенных векторов и в случае успеха принимается или отвергается в соответствии с критерием Метрополиса. Один шаг Монте-Карло (MCS) состоит из N попыток смещения мономерных звеньев.

Первичные последовательности АВ-сополимеров были приготовлены в соответствии с концепцией конформационно-зависимого синтеза [3, 4]. Процедура "окраски" была выбрана с учетом того, что центральный слой глобулы мембранного белка находится в липидном бислое и соответственно там находятся преимущественно гидрофобные аминокислоты, а в боковых полусферах, выступающих в растворитель внутри и вне клетки, находятся в основном гидрофильные аминокислоты. Исходная гомополимерная цепь в клубковом состоянии, состоящая из $N = 250$ мономерных звеньев, получается как цепь без самопересечений (рис. 1а).

При температуре ниже температуры перехода клубок–глобула для гомополимерной цепи она коллапсирует в глобулу (рис. 1б). Затем звеньям, расположенным в узком слое, приписывается тип А – гидрофобные, остальным звеньям приписы-

вается тип В – гидрофильные (в). Толщина слоя выбирается такой, чтобы соблюсти заданный состав: 30% звеньев типа А (N_A = 75) и 70% звеньев типа В (N_B = 175). После этого притяжение мономерных звеньев выключается, и получается АВ-сополимер с последовательностью типа мембранного белка, который готов для исследования (г). Ожидается, что АВ-сополимер с приготовленной таким образом первичной последовательностью звеньев А и В будет обладать некоторой "памятью" о своей пространственной конформации в момент "раскрашивания" и будет воспроизводить ее (хотя бы частично) при последующем сворачивании в глобулу.

Дальнейшая процедура исследования свойств таких сополимеров состояла в изменении температуры до значения T = 6.6 (в условных энергетических единицах), большего, чем температура перехода клубок–глобула для сополимерной цепи $T_{tr} \approx 3$. При этом цепь переходила в клубковое состояние. Затем температуру понижали до значений T = 5, 4.5, 4, 3.5, 3, 2.5, 2. Последовательное охлаждение цепи проводилось для уменьшения времени релаксации: при резком охлаждении наблюдается попадание цепи в локальный минимум, соответствующий конформации с несколькими соединенными друг с другом глобулами. Релаксация такого "застеклованного" состояния занимает значительное время.

В силу статистического характера полученных последовательностей неправомерно использовать данные, полученные только для одной такой цепи. Некоторые результаты нами усреднены по 1000 реализаций первичных последовательностей. Для построения кривых, описывающих переход клубок–глобула, использована меньшая статистика – 20 последовательностей.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕХОДА КЛУБОК–ГЛОБУЛА

Для последовательностей АВ-сополимера типа мембранного белка были получены зависимости средней энергии цепи $\langle E \rangle$ от обратной температуры (рис. 2), в сравнении со случайным (статистика Бернулли) и белковоподобным (полученным по схеме, предложенной в [3, 4]) АВ-сополимерами. Из рис. 2 видно, что переход клубок–глобула для цепи, моделирующей мембранный белок, происходит при меньшей температуре, чем для случайного сополимера (примерно при такой же температуре, что и для белковоподобной цепи). Также можно заметить, что уровень энергии глобулярного состояния для цепи, моделирующей

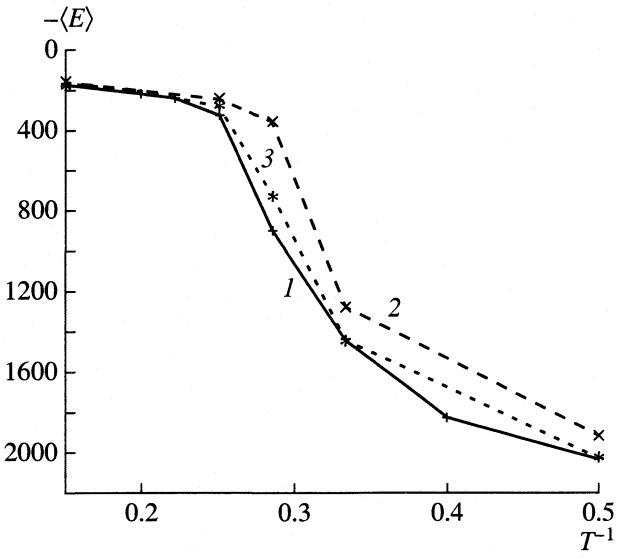


Рис. 2. Зависимости средней энергии от обратной температуры: *1* – для цепи, моделирующей мембранный белок, *2* – для случайного АВ-сополимера, *3* – для белковоподобной цепи.

мембранный белок, находится ниже, чем для случайного сополимера, и примерно на том же уровне, что и для белковоподобного сополимера. Такое малое отличие в уровне энергии глобулярного состояния объясняется, по-видимому, малой длиной цепи.

После коллапса развернутой цепи мы наблюдали явление микросегрегации в глобуле, т.е. пространственное разделение мономерных звеньев различного типа в пределах одной молекулы, которое обсуждалось также в работах [9–12]. Однако в описанных в литературе случаях микросегрегация была основана на разности потенциалов взаимодействия между разными типами мономерных звеньев. Нами наблюдалось разделение звеньев, не отличающихся по энергии взаимодействия, т.е. с энергетической точки зрения, одинаковых. Таким образом, разделение звеньев было обусловлено только свойствами самой последовательности.

При "окраске" (рис. 1) мы отслеживали, в каком полушарии (верхнем или нижнем) находилось данное мономерное звено типа В, и приписывали им тип B_1 или B_2 соответственно, при этом потенциал взаимодействия звеньев B_1 и B_2 с окружением был совершенно одинаковым. После разворачивания глобулы в клубок и коллапса цепи снова в глобулу мы смотрели на расположение этих звеньев. На рис. 3 представлена типичная конформация цепи. Можно увидеть, что звенья,

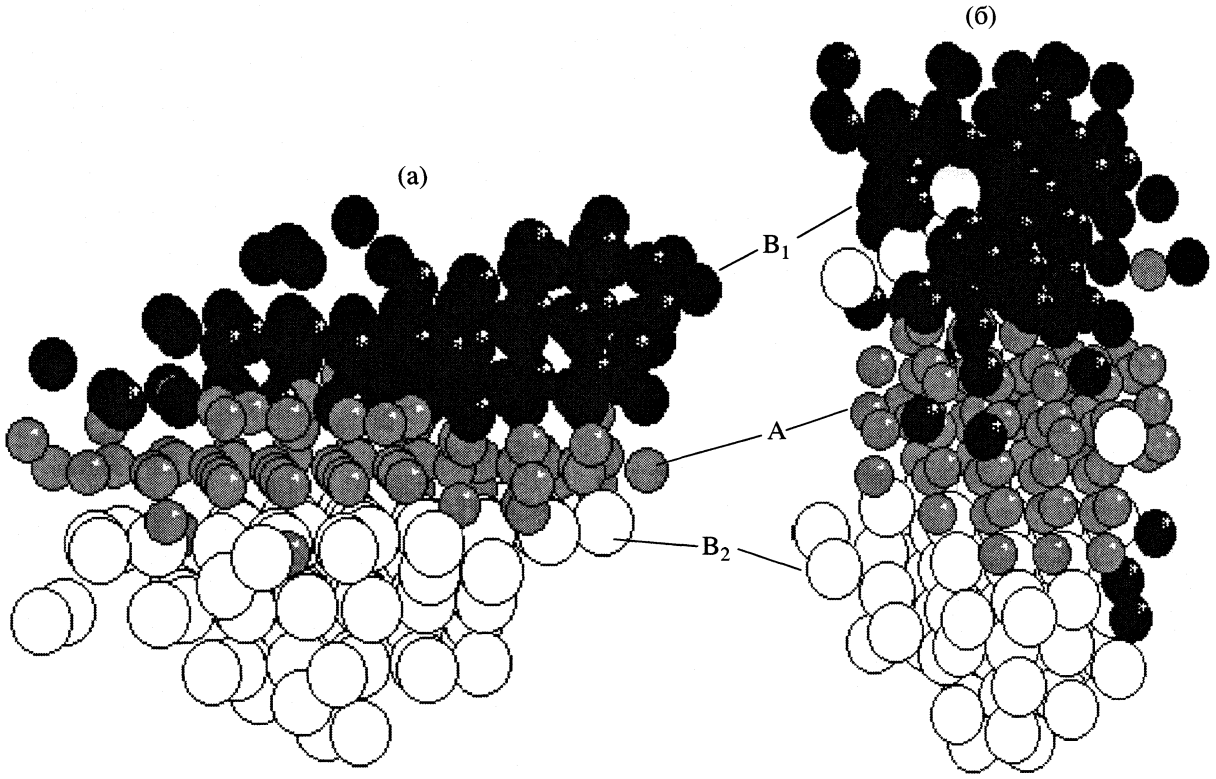


Рис. 3. Типичная конформация цепи с последовательностью мембранного типа: а – непосредственно после окраски; б – после перехода в клубковое и обратно в глобулярное состояние.

находившиеся в одном полушарии в момент окраски, преимущественно остались вместе, и, наоборот, звенья, находившиеся в разных полушариях, остались разделены.

Для получения численного результата была исследована зависимость от температуры числа контактов n_{BB} между мономерными звеньями типа B, находившимися в момент окраски в одном полушарии и разных полушариях. На рис. 4 приведены значения числа контактов в расчете на одну цепь. Видно, что с уменьшением температуры число контактов обоих типов увеличивается вследствие перехода в плотное глобулярное состояние, но число контактов между звеньями, находившимися в момент окраски в одном полушарии, растет быстрее и больше по величине.

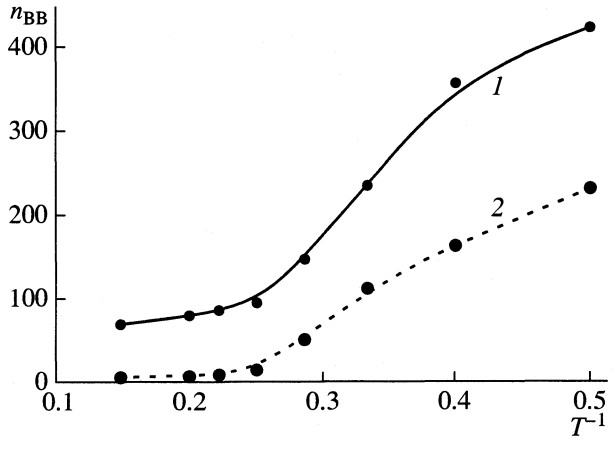


Рис. 4. Зависимости от обратной температуры числа контактов между мономерными звеньями типа B, находившимися в момент окраски в одном полушарии (1) и в разных полушариях (2).

АНАЛИЗ ГИСТОГРАММ ДЛИН ПОДПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ

Так как в нашей модели энергетическое взаимодействие не объясняет пространственную микросегрегацию, то за нее, видимо, отвечает структура последовательности. Для исследования структуры мы построили гистограммы длин однородных блоков, содержащих только звенья типа A. При этом блоки, ограниченные звеньями типа B, принадлежавшими одной полусфере, мы назвали "петлями" или "заходящими" субцепями, так как они заходят в ядро и выходят обратно в ту же самую полусферу, а A-блоки, ограниченные звеньями типа B, принадлежавшими исходно разным полусферам,

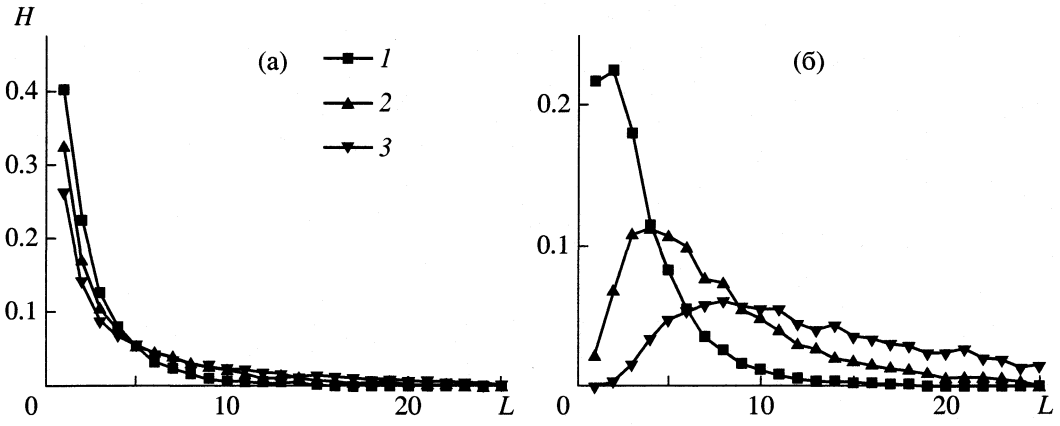


Рис. 5. Гистограммы длин подпоследовательностей мономерных звеньев типа А; а – "петли", б – "мостики"; *1* – 30, *2* – 50, *3* – 70% А.

мы назвали "мостиками" или "проходящими" субцепями, так как они проходят внутренний слой насквозь, соединяя разные полусферы.

Гистограммы числа "заходящих" и "проходящих" подпоследовательностей для различных соотношений звеньев А и В показаны на рис. 5. Видно, что в среднем длина "петель" мала, и вероятность того, что такой блок имеет единичную длину, максимальна. У "мостиков", напротив, наиболее вероятная длина больше единицы и, конечно, зависит от соотношения А- и В-звеньев, т.е. от толщины слоя А-звеньев.

Таким образом, простейшее объяснение эффекту микросегрегации выглядит следующим образом: после перехода из глобулярного состояния в клубковое и обратно сначала формируется ядро из А-звеньев, так как взаимодействие между ними в 2 раза сильнее, и лишь затем на это ядро осаждается слой В-звеньев, образуя единую глобулу. При формировании А-ядра "заходящие" субцепи, имеющие малую длину, не могут пройти ядро насквозь, выходят с той же стороны, с которой вошли, и, таким образом, остаются последовательностями типа "петли", а мономеры типа В, ограничивающие такую подпоследовательность, оказываются расположенными близко друг от друга в пространстве (при этом они и в исходной конформации находились в одной полусфере). "Проходящие" субцепи имеют длину, достаточную для того, чтобы пройти ядро насквозь и, следовательно, остаться последовательностями типа "мостиков", т.е. они допускают удаленное расположение В-звеньев, которые находятся по обе стороны от этой последовательности и которые принадлежали разным полусферам в исходной конформации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена компьютерная модель дизайна первичной последовательности сополимера, состоящего из мономерных звеньев двух типов (А и В). Такая последовательность получается в результате специальной процедуры "раскрашивания" (или присвоения типа звену) глобулярной конформации гомополимерной цепи: звенья, лежащие внутри цилиндрического тонкого слоя, содержащего центр глобулы, считаются впоследствии "гидрофобными" (сильнее притягиваются друг к другу по сравнению с другими звеньями), а поверхностные звенья, принадлежащие двум полусферам по обе стороны от цилиндрического слоя, обладают впоследствии меньшим потенциалом притяжения друг к другу и к гидрофобным звеньям.

Такая сополимерная макромолекула в процессе деколлапса и последующего коллапса способна воспроизводить основные особенности своей пространственной конформации, которую она имела в момент приготовления. В частности, в компьютерном эксперименте наблюдался эффект микросегрегации, состоящий в пространственном разделении в конечной глобулярной конформации мономерных звеньев, исходно принадлежавших разным полусферам, причем этот эффект обусловлен только свойствами первичной последовательности, а не потенциалом взаимодействия, который был совершенно одинаков для всех поверхностных звеньев.

Данная модель наглядно демонстрирует возможность вносить "память" о пространственной конформации в первичную последовательность синтетических сополимеров.

Авторы выражают глубокую благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32773), ИНТАС (грант 2001-0607), Фонду им. Гумбольдта (программа Инвестиций в будущее) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biomimetics: Design and Processing of Materials / Ed. by I.A. Aksay, M. Sarikaya. N.Y.: Springer Verlag, 1995.
2. Biomimetic Materials Chemistry / Ed. by St. Mann. Berlin: VCH Publ., 1995.
3. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A. 1998. V. 249. P. 253.
4. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 3456.
5. *Альбертс Б., Брей Д., Льюис Дж. и др.* Молекулярная биология клетки. М.: Мир, 1986.
6. *Carmesin I., Kremer K.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2819.
7. *Paul W., Binder K., Heermann D.W., Kremer K.* // J. Phys II(Paris). 1991. V. 1. P. 37.
8. *Paul W., Binder K., Heermann D.W., Kremer K.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 7726.
9. *Timoshenko E.G., Kuznetsov Yu.A., Dawson K.A.* // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 3886.
10. *Timoshenko E.G., Kuznetsov Yu.A., Dawson K.A.* // Ibid. 1996. V. 54. P. 4071.
11. *Timoshenko E.G., Kuznetsov Yu.A., Dawson K.A.* // Ibid. 1997. V. 55. P. 5750.
12. *Timoshenko E.G., Kuznetsov Yu.A., Dawson K.A.* // Ibid. 1998. V. 57. P. 6801.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2199–2203

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:541.64

СОПОЛИМЕРЫ С НАСЫЩАЮЩИМИСЯ СВЯЗЯМИ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2004 г. А. В. Чертович*, В. А. Иванов*, А. Р. Хохлов*, **, Я. Бор***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет
E-mail: chertov@polly.phys.msu.ru

**Университет г.Ульма, отделение полимеров, Ульм, Германия

***Датский технический университет, физический факультет, Лингби, Дания

Поступила в редакцию 18.09.2003 г.

С использованием метода компьютерного моделирования исследуются конформационные свойства одиночных макромолекул АВ-сополимеров, в которых между звеньями А и В возможно образование насыщающихся связей. Были рассмотрены молекулы сополимера с различными первичными последовательностями звеньев А и В: случайной, диблочной, случайно-комплементарной. Установлено, что при уменьшении температуры возрастает число образовавшихся насыщенных АВ-связей, при этом для случайной АВ-последовательности при понижении температуры наблюдается обычный переход из клубковой в глобулярную конформацию, а для диблока и случайно-комплементарной последовательности конечная конформация представляет собой "шпильку", состоящую из параллельных пар АВ-связей.

Взаимодействия частей полимерной цепи друг с другом и с частицами растворителя делятся на два качественно различных класса: насыщающихся связей (ковалентных, водородных) и ненасыщающихся (ван-дер-ваальсовых, мультипольных и т.д.). Известно, что взаимодействие ненасыщающихся связей приводит в общем случае к образованию глобул того или иного вида при понижении температуры. В случае же насыщающихся связей возникающая структура будет существенно зависеть от характера и расположения функциональных (способных образовывать связи) мономерных звеньев вдоль по цепи. Насыщающиеся связи чрезвычайно важны во всех биологических макромолекулах: сульфидные мостики и водородные связи играют ключевую роль в формировании уникальной пространственной структуры белков. Образование двойной спирали ДНК и комплементарное связывание участков РНК также происходит за счет насыщающихся водородных связей.

В работах [1, 2] рассматривался вопрос о структуре низкотемпературных конформаций гомополимера с редкими функциональными звеньями, которые могут соединяться попарно с образованием насыщенных связей (функциональность равна единице). Было показано, что при понижении температуры такая цепь формирует глобулярную структуру с нерегулярным сцеплением функциональных звеньев, причем такая глобула имеет более низкую плотность, чем в случае ненасыщающихся связей, например, ван-дер-ваальсового взаимодействия. Такая система может служить грубой моделью, например, для глобулярных белков с большим содержанием сульфидных мостиков или полинуклеотидной цепи, которая может образовывать внутримолекулярные спирали.

Однако большинство биологических макромолекул далеки от этой модели. Дело в том, что биологические макромолекулы – гетерополимеры, и образование насыщающихся связей, как правило, происходит между мономерными звеньями разных типов. Именно за счет этого достигается такое разнообразие нативных структур в белках и РНК. Причем, если в случае белков образование вторичной и третичной структур происходит за счет многих типов взаимодействий (водородные связи, гидрофобные, кулоновские взаимодействия и т.д.), то при формировании вторичной структуры РНК основную роль играет именно образование насыщающихся водородных связей [3]. Остальные взаимодействия малы, и ими можно пренебречь при рассмотрении формирования вторичной структуры РНК.

Открытие в последние десятилетия все возрастающего количества функций РНК при относительной простоте их первичной структуры, т.е. последовательности нуклеотидов, усилили внимание к этим объектам. Согласно имеющимся данным, сополимер, состоящий из четырех типов мономерных звеньев с достаточно простым потенциалом взаимодействия, приводящим к образованию попарно насыщающихся связей между определенными звеньями, способен реализовывать почти всю гамму функций биологических

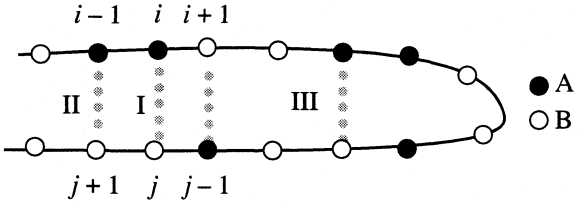


Рис. 1. Разрешенный способ образования "шпильки"; I – кооперативная связь, II – граница "шпильки", III – одиночная связь.

макромолекул. В настоящее время в литературе распространено представление о так называемом "мире РНК" [4]: первые автокаталитические молекулярные системы и наиболее ранние формы жизни были основаны именно на РНК, а не на белках и ДНК. РНК выполняла все необходимые функции, начиная от хранения генетической информации и заканчивая синтезом биокатализаторов. Только в результате длительного процесса эволюции произошло разделение этих функций на, по всей видимости, более приспособленные для этого ДНК и белки.

В этой работе мы исследуем простую модель сополимеров, состоящих из звеньев только двух типов A и B, между которыми возможно образование насыщающихся связей. Модель учитывает, тем не менее, такие немаловажные факторы как "кооперативность" и "направленность" формирования спаренных участков цепи. Мы называем здесь такие сополимеры РНК-подобными в том смысле, что данные модельные AB-сополимеры способны формировать вторичные структуры, аналогичные встречающимся в реальных РНК. Помимо случайных AB-последовательностей рассматривались диблоки, а также специально приготовленные случайно-комплементарные AB-последовательности.

МОДЕЛЬ AB-СОПОЛИМЕРА С НАСЫЩАЮЩИМИСЯ A–B-СВЯЗЯМИ И КООПЕРАТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Объект исследования – одиночные N-звенные макромолекулы, состоящие из N_A мономерных звеньев типа A и N_B мономерных звеньев типа B ($N = N_A + N_B$). При моделировании использовалась решеточная модель цепи с флуктуирующей длиной связи [5]. Данная модель принадлежит классу так называемых "огрубленных" моделей, в которых все детали химического строения полимера опущены и учитываются только в неявном виде в параметрах эффективного перенормированного потенциала взаимодействия мономерных звеньев. При этом одно мономерное звено "огрубленной" модели заменяет собой группу из нескольких атомов реальной полимерной цепи. В нашем конкретном случае одно мономерное звено в модели представляет собой один нуклеотид (с той поправкой, что в нашей модели имеются только два типа "нуклеотидов" вместо четырех в реальности).

Два мономерных звена A и B, находящиеся в контакте, т.е. на расстоянии, меньшем r_{max}, и не являющиеся соседями вдоль по цепи, могут образовывать термообратимую насыщающуюся связь, но только если ни одно из них не входит уже в состав такой связи с другими звеньями. Образование каждой такой связи добавляет отрицательную энергию $\varepsilon_{SB} < 0$ к полной энергии E системы.

Если два комплементарных участка цепи подходят близко друг к другу в пространстве, они образуют "шпильку" (рис. 1). Каждая граница "шпильки" добавляет положительный вклад ($-\varepsilon_{SB}\alpha_{coop} > 0$, α_{coop} – фактор кооперативности) к полной энергии системы, т.е. границы между участками шпильки и клубка энергетически невыгодны. Это условие возникло из аналогии с молекулами РНК, у которых, как известно, шпилька из комплементарных пар стабильна не только за счет водородных связей, существенную роль играет также кооперативное взаимодействие комплементарных пар, которое делает выгодным формирование только относительно длинных участков. Кроме того, накладывается дополнительное условие: комплементарные участки могут образовывать "шпильки", только если они антипараллельны (см. рис. 1). Эта особенность модели аналогична свойству реальных молекул РНК, которые являются направленными полимерами.

С учетом условия кооперативности образования насыщенных связей полная энергия цепи может быть представлена в виде:

$$E = \varepsilon_{SB}N_{SB} - 2\varepsilon_{SB}\alpha_{coop}n,$$

где N_{SB} – число образовавшихся насыщенных связей, n – число "шпилек" (одиночная связь считается шпилькой единичной длины). Значения радиуса действия потенциала взаимодействия и глубина потенциальной ямы были фиксированы в процессе моделирования: $r_{max} = 2\sqrt{3}$ (в единицах элементарного шага решетки), $\varepsilon_{SB} = -10$ (в условных единицах энергии). Отметим, что условие антипарралельности комплементарных участков пропадает при $\alpha_{coop} = 0$.

Алгоритм Монте-Карло состоит из следующих шагов:

1) выбираем случайным образом мономерное звено;

2) делаем пробное смещение этого звена на одну ячейку в одном из шести случайных направлений;

3) если это мономерное звено участвовало в формировании насыщающейся связи, удаляем эту связь;

4) составляем список всех соседей в пространстве для данного звена в новом пробном положе-

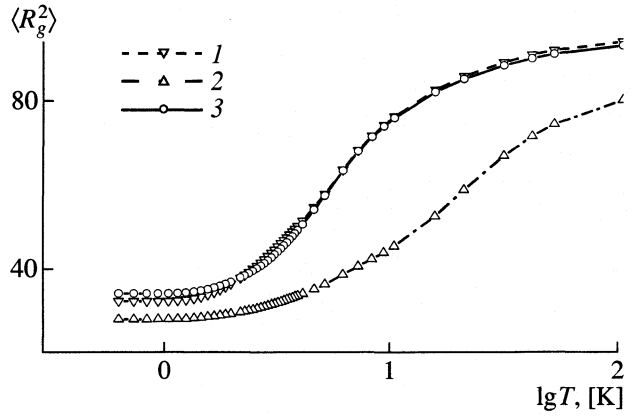


Рис. 2. Зависимости радиуса инерции от температуры для различных первичных последовательностей, $\alpha_{coop} = 0.0$; *1* – случайно-комплементарная последовательность, *2* – диблок, *3* – случайная последовательность. Длина цепочки $N = 50$ звеньев, $N_A = N_B = 25$.

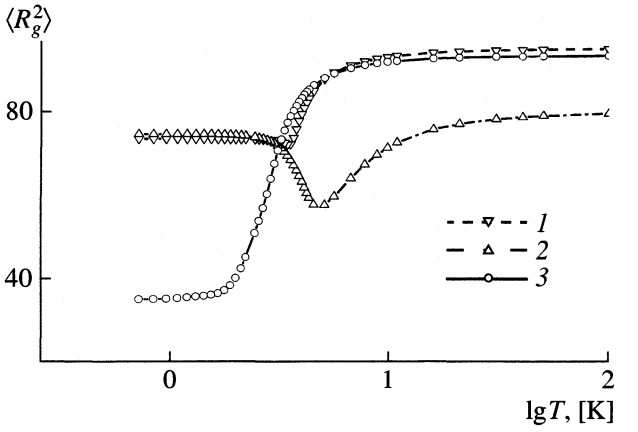


Рис. 3. Зависимости радиуса инерции от температуры для различных первичных последовательностей, параметр кооперативности, $\alpha_{coop} = 0.5$; *1–3* – см. рис. 2.

нии, при этом максимально возможное количество соседей принимаем равным 19;

5) выбираем случайное число из интервала [0; 19] и пытаемся образовать насыщающуюся связь с соответствующим соседом в пространстве, при этом: а) если выбранное число равно нулю, то связь не образуется; б) если выбранное число больше, чем номер последнего соседа в списке всех соседей, шаг не принимается; в) если выбранный сосед уже формирует связь с другим соседом или не подходит по типу (могут образовываться только A–B-связи), отвергаем такой шаг. Если все эти условия выполнены, то шаг пробного смещения принимается в соответствии с критерием Метрополиса [6]: вероятность принять шаг пропорциональна $\exp\{-dE/T\}$, где dE – разность энергий нового и старого состояний.

Описанный алгоритм удовлетворяет условию детального баланса (микроскопической обратимости). Для получения равновесных свойств системы в широком температурном диапазоне мы использовали технику мультиканонического моделирования [7]. Основная идея заключается в обеспечении случайных блужданий по состояниям с различной энергией. Это достигается путем подбора дополнительных весовых функций для вероятностей принятия пробных шагов смещения, так чтобы вероятность состояния с любой энергией была примерно одинаковой. В конце моделирования производится усреднение наблюдаемых величин с учетом использованных весов.

СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ С НАСЫЩАЮЩИМИСЯ СВЯЗЯМИ

В процессе моделирования рассчитывались следующие параметры: полная энергия системы E, флуктуации энергии, радиус инерции R_g, количество сформированных насыщающихся связей N_{SB}.

Вначале был изучен случай статистической случайной последовательности AB-сополимера (с бернуллиевской статистикой). На рис. 2, 3 приведены соответствующие температурные зависимости среднеквадратичного радиуса инерции для двух значений фактора кооперативности $\alpha_{coop} = 0.0$ (рис. 2) и 0.5 (рис. 3). Изображены результаты только для одной конкретной статистической первичной последовательности, однако, мы исследовали также четыре другие реализации и обнаружили, что кривые переходов для разных реализаций очень близки. Имеются только небольшие отличия в области низких температур, которые вызваны индивидуальностью каждой реализации и, следовательно, индивидуальными основными состояниями.

Система без кооперативности (рис. 2) демонстрирует плавный переход клубок-глобула при понижении температуры. Следует отметить, что получаемые глобулы – несферические, и их плотность далека от 1 (насыщающиеся взаимодействия не образуют конденсированной фазы). Общее количество связей плавно увеличивается от ~7 (равновесное количество водородных связей при большой температуре) до 25 (максимально возможное количество связей в 50-звенной цепи). Для $\alpha_{coop} = 0.5$ температура перехода существенно ниже, переход – более резкий (рис. 3).

После анализа сополимеров со случайными последовательностями мы рассмотрели диблоки (одна половина цепи состоит из звеньев типа A, другая – из звеньев типа B) и сополимеры со специально приготовленными случайно-комплементарными последовательностями (первая половина последовательности – статистическая случайная, а вторая – комплементарна первой половине).

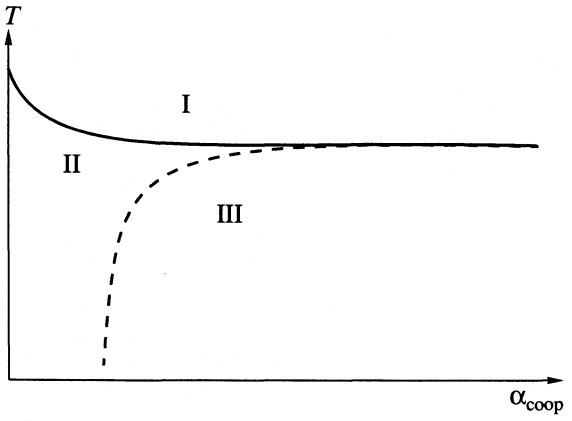


Рис. 4. Общий вид диаграммы состояний в переменных температура – кооперативность; I – клубок, II – глобула, III – шпилька. Штриховая линия присутствует на диаграмме только для диблока и для случайно-комплементарной последовательности и отделяет область существования шпильки (III) для этих последовательностей.

Как следует из структуры первичной последовательности, такие сополимеры "настроены" на формирование шпильки – основного структурного элемента вторичной структуры РНК.

На рис. 2, 3 представлены температурные зависимости среднего квадрата радиуса инерции диблока и случайно–комплементарной последовательности в сравнении с полученными ранее для статистической последовательности. Кроме того, были проанализированы температурные зависимости средней энергии, флуктуаций энергии, количества насыщенных связей N_{SB} и количества шпилек n (графики не приведены). Такой анализ позволил сделать следующие выводы. В отсутствие кооперативности ($\alpha_{coop} = 0.0$) свойства систем со случайной и случайно–комплементарной последовательностями практически идентичны: наблюдается плавный переход клубок–глобула. Немного отличаются данные для диблоков (в основном количественно), что вызвано возможностью образовывать связи только между далекими вдоль по цепи звеньями.

При увеличении параметра кооперативности диблоки и сополимеры со случайно–комплементарными последовательностями демонстрируют очень интересное поведение. При $\alpha_{coop} = 0.5$ наиболее выгодной при низкой температуре для диблока и случайно–комплементарной последовательности оказывается конформация шпильки. Для диблока при понижении температуры сначала происходит значительное уменьшение радиуса инерции, практически переход клубок–глобула, но затем радиус инерции вновь вырастает до значений, свойственных одиночной шпильке. Таким образом, наблюдаются два близко лежащих перехода клубок–глобула и глобула–шпилька. Такого не наблюдается для случайно–комплементарной последовательности, которая из клубкового состояния сразу переходит в шпильку.

На рис.4 результаты моделирования представлены в виде предварительной диаграммы состояний одиночной сополимерной цепи в переменных температура–кооперативность. Диаграмма состояний статистического сополимера состоит из двух областей – клубковой и глобулярной (сплошная линия на рис. 4). Для диблока и случайно–комплементарной последовательности добавляется область стабильности конформации "шпильки". Угол, под которым сходятся сплошная и штриховая линии на рис. 4, может быть разным (с учетом изложенного выше о переходах клубок–"шпилька" через промежуточное состояние глобулы или без него (см. также рис. 5)).

Мы проанализировали гистограммы энергий для случайной, диблочной и случайно-комплементарной последовательностей при $\alpha_{coop} = 0.5$. Для случайно-комплементарной последовательности наблюдается бимодальность, и происходит "перекачка" вероятности между конформациями с высокой и низкой энергией (клубок и шпилька

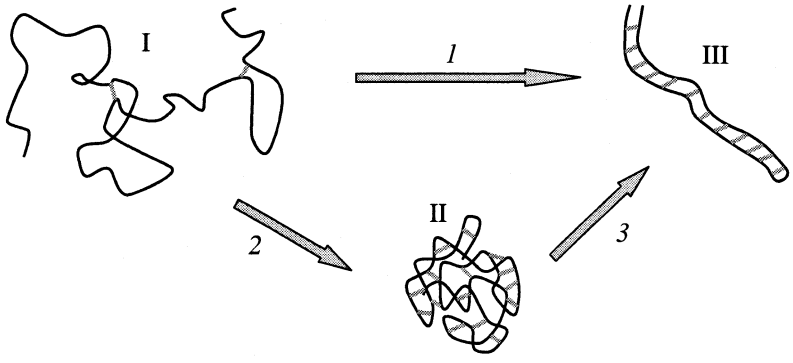


Рис. 5. Переход (*1*) клубок(I) – шпилька(III) наблюдался только для случайно-комплементарных последовательностей; для диблока такой переход (*2*, *3*) происходит через промежуточное глобулярное состояние II; для случайной последовательности происходит обычный переход (*2*) клубок(I) – глобула(II).

соответственно), промежуточные значения энергии практически отсутствуют. Для случайного сополимера бимодальность не наблюдается. Гистограмма для диблоксополимера имеет широкий максимум при $T = 3.6$, однако, при $T = 3.2$ начинает появляться бимодальность. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что для диблок-сополимерной цепи малой длины переход клубок–глобула происходит по типу перехода второго рода, а близкорасположенный к нему переход глобула–шпилька – по типу перехода первого рода. Отметим, что конечномерное масштабирование нами не проводилось, и в термодинамическом пределе результаты могут существенно отличаться.

Особенность насыщающихся взаимодействий в том, что в системе без линейной памяти (газе разорванных звеньев) они вообще не могут вызвать фазового расслоения, так как отсутствует конденсированная фаза. Однако связанность функциональных звеньев в полимерную цепочку существенным образом меняет положение вещей: наличие насыщающихся связей приводит к фазовому переходу, аналогу перехода клубок–глобула. Более того, в случае сополимеров первичная последовательность оказывает решающее влияние на вид фазовой диаграммы: возникают новые структуры, не свойственные сополимерам со статистическими последовательностями.

Таким образом, изменяя первичную последовательность сополимера, мы можем модифицировать всю фазовую диаграмму системы. Более того, возможно направленное создание последовательностей сополимеров с требуемыми свойствами основного состояния. Этот подход является развитием предложенного несколько лет назад метода конформационно-зависимого дизайна сополимеров [8]. Как показало наше моделирование, системы с насыщающимися связями более восприимчивы к расположению звеньев вдоль цепи, а поэтому такие системы могут оказаться более пригодными для синтеза новых функциональных полимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Гумбольдта, Программы инвестиций в будущее (ZIP), ИНТАС (грант № 2001–607) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03–03–32773).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р.* // ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 1635.
2. *Tanaka F., Ushiki H.* // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5925.
3. *Wyatt J.R., Tinoco I.* The RNA world, NY: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1993. P. 465.
4. The RNA World: the nature of modern RNA suggest a prebiotic RNA/Ed. by R.F. Gesteland, T.R. Cech, J.F. Atkins, N.Y.: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1999.
5. *Carmesin I., Kremer K.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2819.
6. *Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N. et al.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 6. P. 1087.
7. *Berg B.A., Neuhaus T.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 9.
8. *Khokhlov A.R., Khalatur P.G.* // Physica A. 1998. V. 249. P. 253.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2204–2208

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192:541.64

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РАСТВОРА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ: КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2004 г. М. Р. Стукан*, В. А. Иванов*, М. Мюллер, В. Пауль**, К. Биндер****

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

***Институт физики, Университет г. Майнца, Германия*

E-mail:stukan@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 18.09.2003 г.

С использованием метода компьютерного моделирования построена фазовая диаграмма раствора жесткоцепных макромолекул с объемным взаимодействием по типу ван-дер-ваальсового для цепей длиной 20 мономерных звеньев. Изучен процесс перехода раствора из изотропного состояния в нематически упорядоченное и рассмотрен эффект мультидоменности в упорядоченной фазе. Показано, что фазовая диаграмма в переменных температура – концентрация включает области стабильности разбавленной изотропной, концентрированной изотропной и концентрированной нематической фаз. Проведено сравнение результатов компьютерного моделирования с теоретической фазовой диаграммой для раствора цепей средней жесткости и с экспериментальными данными.

В последнее время большое внимание уделяется изучению жесткоцепных полимеров, способных к образованию различных жидкокристаллических (ЖК) структур. Научный и практический интерес к ЖК-полимерам, возникший в последние десятилетия, обусловлен возможностью создания новых типов конструкционных и функциональных полимерных материалов, сочетающих свойства низкомолекулярных жидких кристаллов и высокомолекулярных соединений, а также существенной ролью, которую ЖК-полимеры играют в биологических системах. Как и низкомолекулярные жидкие кристаллы, ЖК-полимеры можно разделить на два типа: термотропные (переходят в ЖК-состояние при изменении температуры в расплаве) и лиотропные (если переход в упорядоченную фазу происходит при изменении концентрации полимера в растворе или изменении жесткости полимерных цепей).

Согласно теоретическим оценкам [1–4], вид фазовой диаграммы раствора лиотропного ЖК-полимера сильно зависит от жесткости макромолекул и механизма гибкости. В случае больших жесткостей при определенных значениях температуры в системе может наблюдаться сосуществование неупорядоченной низкоконцентрированной и двух упорядоченных фаз с разной концентрацией и степенью упорядоченности, при низких значениях жесткости может наблюдаться сосуществование разбавленной неупорядоченной, концентрированной неупорядоченной и концентрированной нематической фаз. При промежуточных жесткостях на фазовой диаграмме тройной точки не наблюдается, и расслоение происходит на две фазы – изотропную и нематическую – с разными концентрациями.

Данная работа посвящена изучению раствора лиотропного ЖК-полимера методом компьютерного моделирования. Исследован процесс ЖК-упорядочения в полуразбавленных растворах жесткоцепных макромолекул с ван-дер-ваальсовым объемным взаимодействием между мономерными звеньями. Построена фазовая диаграмма в переменных температура – концентрация для цепей длиной $N = 20$ звеньев, включающая области стабильности разбавленной изотропной, концентрированной изотропной и концентрированной нематической фаз.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Моделирование проводилось в большом каноническом ансамбле с использованием решеточной модели цепей с флуктуирующей длиной связей [5–7]. Данная модель является достаточно огрубленной, так что одно эффективное мономерное звено заменяет некоторую группу атомов реальной полимерной цепи. Модель строится на простой кубической решетке; базовая ячейка моделирования имеет размер $50 \times 50 \times 50$ или $90 \times 90 \times 90$ единиц длины. Мономерное звено представляет собой элементарный куб на такой решетке, т.е. занимает восемь узлов решетки. Мономерные звенья связаны в полимерные цепи с помощью некоторого набора векторов связи, длина которых может принимать значения 2, $\sqrt{5}$, $\sqrt{6}$, 3, $\sqrt{10}$ (в единицах длины элементарного куба решетки).

Рассматривался раствор полимерных цепей с объемными взаимодействиями по типу ван-дерваальсовых, длина макромолекул была выбрана равной $N = 20$ мономерных звеньев.

Для моделирования движения цепей с целью приведения системы к равновесию использовались шаги локального смещения мономерных звеньев [5–7], рептации [8], а также шаги встраивания/удаления цепей, которые осуществлялись с использованием метода выборки со смещением по конформациям (Configurational Bias Monte Carlo, далее CBMC) [9, 10]. Использование шагов CBMC позволяло изменять концентрацию полимера в системе. Жесткость полимерной цепи моделировалась путем задания потенциала (U_{stiff}) [11], зависящего от угла между векторами связей соседних по цепи мономерных звеньев θ и от длины векторов связи l_b:

$$\frac{U_{\text{stiff}}}{T} = \frac{U_\theta}{T} + \frac{U_l}{T} = \\ = \frac{f}{T}\cos\theta(1 - 0.03\cos\theta) + \frac{\varepsilon_0}{T}(l_b - l_0)^2, \quad (1)$$

где T – температура в энергетических единицах; f и ε_0 – параметры жесткости, которые были взяты равными $f = 0.67$, $\varepsilon_0 = 1.0$ (в условных энергетических единицах модели), $l_0 = 0.86$ (в единицах длины ребра элементарного куба простой кубической решетки). Взаимодействие с растворителем, который не учитывается в данной модели явным образом, описывается введением эффективного потенциала притяжения (U) между мономерными звеньями:

$$U(r)/T = \begin{cases} -\varepsilon\beta \text{ для } r = 2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \\ 0 \text{ для других } r, \end{cases} \quad (2)$$

где r – расстояние на решетке между рассматриваемыми мономерными звеньями, ε – энергия взаимодействия, а $\beta = 1/T$. В ходе нашего моделирования один шаг Монте-Карло (MCS) соответствовал одному локальному смещению в расчете на мономерное звено, одной рептации в расчете на цепь и 200 попыткам встраивания/удаления цепи при помощи CBMC-алгоритма.

Для определения свойств системы в ходе моделирования нами вычислялся целый ряд различных параметров. Поскольку основное внимание уделялось ориентационному упорядочению в системе, вычислялся тензор:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N_p(N-1)} \sum_{i=1}^{N_p(N-1)} \frac{1}{2}(3e_i^\alpha e_i^\beta - \delta_{\alpha\beta}), \quad (3)$$

где e_i^α – α-й компонент единичного вектора вдоль направления вектора связи i-го мономерного звена (вектор, соединяющий i-е и $(i + 1)$-е мономерные звенья), N_p – число цепей в системе. Максимальное собственное значение этого тензора было выбрано в качестве параметра глобального ориентационного упорядочения S_{gl}.

Тензор (3) вычислялся также для каждой цепи в отдельности:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2}(3e_i^\alpha e_i^\beta - \delta_{\alpha\beta}), \quad (4)$$

определялось максимальное собственное значение S_i для каждого такого тензора, после чего вычислялся параметр ориентационного упорядочения отдельных цепей S_{ch}:

$$S_{\text{ch}} = \langle S_i \rangle_{N_p}. \quad (5)$$

На основе сравнения S_{gl} и S_{ch} можно сделать вывод о степени мультидоменности в системе. Также определялись средний квадрат расстояния между концами цепи $\langle R_e^2 \rangle$, средний квадрат радиуса инерции цепи $\langle R_g^2 \rangle$, средний квадрат длины векторов связи $\langle l_b^2 \rangle$, строились гистограммы и временные зависимости концентрации полимера в системе, вычислялись энергия изгиба E_θ, энергия растяжения связей E_l, энергия объемного взаимодействия E и полная энергия $E_{\text{tot}} = E_\theta + E_l + E$.

Процессы перехода из изотропной фазы в нематически упорядоченную и обратно изучали следующим образом. Создавались две стартовые конформации: "идеально упорядоченная" и "нулевая". В качестве первой бралась полностью упорядоченная монодоменная структура с параметрами ориентационного упорядочения $S_{\text{gl}} = S_{\text{ch}} = 1$ и объемной долей полимера в системе $\phi = 0.8889$. Случаю "нулевой" конформации отвечает абсолютно пустая система. Затем при фиксированном значении параметра объемного взаимодействия ε проводилось моделирование при последовательно уменьшающемся (увеличивающемся) значении химического потенциала до тех пор, пока не происходил переход системы из нематически упорядоченного состояния в изотропное и наоборот.

В ходе предварительных исследований для системы без объемного притяжения между звеньями было обнаружено, что при температуре $T_{\text{tr}} = 0.25$ и достижении объемной доли полимера в системе $\phi \sim 0.5$ наблюдается переход из изотропной в нематическую фазу, который происходит как переход первого рода (на зависимости глобального параметра упорядочения от объемной доли $S_{\text{gl}}(\phi)$ наблюдается гистерезис). После этого мы фиксировали это значение температуры, что обеспечило поддержание постоянной жесткости цепей в растворе, и изучали влияние объемного межмоно-

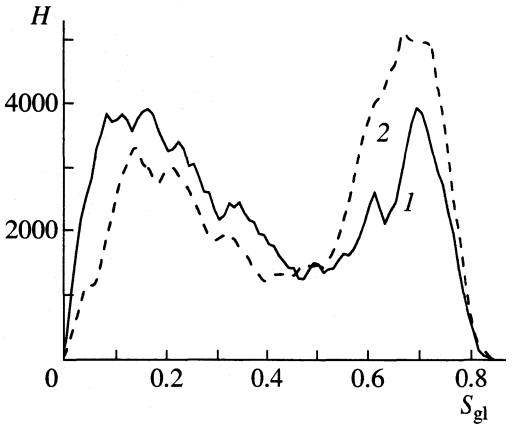


Рис. 1. Ненормированные гистограммы глобального параметра упорядочения S_{gl} при значениях химического потенциала $\mu = 53.80$ (*1*) и 53.82 (*2*) в области перехода.

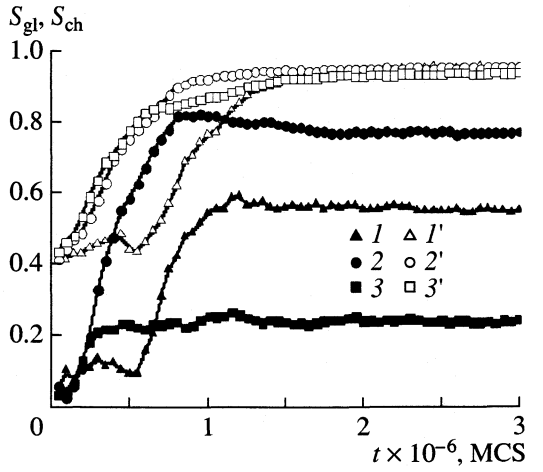


Рис. 2. Зависимости глобального параметра ориентационного упорядочения S_{gl} (*1–3*) и одноцепного параметра ориентационного упорядочения S_{ch}(*1′–3′*) от времени для различных значений химического потенциала μ (*1*, *1′* – 43.6; *2*, *2′* – 43.8; *3*, *3′* – 44.0) в области перехода; $\varepsilon = 0.12$.

мерного притяжения на свойства ЖК-перехода. При этом величина объемного взаимодействия задавалась при помощи параметра ε: большие значения параметра ε отвечают случаю низких температур и наоборот. Рассматривались значения $\varepsilon = 0.0, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.45$. Объемная доля макромолекул в базовой ячейке моделирования определялась величиной химического потенциала, значение которого в расчете на одну цепь менялось в пределах $10 \le \mu \le 65$.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Наблюдать сосуществование изотропной и нематической фаз нам удалось для системы размером $50 \times 50 \times 50$ элементарных ячеек в атермическом случае ($\varepsilon = 0$), что позволило сделать заключение о том, что переход в упорядоченную фазу протекает по типу фазового перехода первого рода (см. рис. 1).

Однако в системе, размер которой сравним с размерами цепи (характерная длина цепи 40 единиц решетки), отдельную проблему представляют различные эффекты конечного масштаба. В частности, малый размер системы или пропорциональность размеров системы размерам доменов оказывает существенное влияние на величину мультидоменности и концентрацию упорядоченной фазы. Основные измерения проводились нами в системе размером $90 \times 90 \times 90$ элементарных ячеек. Однако для такой системы наблюдение сосуществования фаз оказывается невозможным за конечное время моделирования даже в атермическом случае.

С ростом величины потенциала объемного притяжения между звеньями различие величин параметра ориентационного упорядочения и концентрации полимера в неупорядоченной и нематической фазах становится все больше. Кроме того, в нематической фазе все более заметно проявляется мультидоменность. Оценить величину мультидоменности в системе можно при помощи сравнения параметров ориентационного упорядочения S_{gl} и S_{ch}. На рис. 2 приведены зависимости S_{gl} и S_{ch} от времени в системе при $\varepsilon = 0.12$ в области перехода в нематически упорядоченное состояние для трех попыток перехода (во всех трех случаях объемная доля полимера в нематической фазе $\phi \sim 0.8$). Видно, что при одной и той же объемной доле и одинаковых значениях параметра S_{ch} значение глобального параметра упорядочения S_{gl} может быть различным и не меняется во времени, т.е. мультидоменная структура, спонтанно образовавшаяся при переходе в упорядоченную фазу, остается стабильной во времени. Один из примеров такой мультидоменной системы представлен на рис. 3.

Такие проявления мультидоменности делают достаточно сложным применение методов пересчета гистограмм и мультиканонического моделирования. В структурах с разным числом доменов при одной и той же объемной доле количество контактов между мономерными звеньями может быть различным, однако это различие уменьшается с ростом плотности концентрированной фазы. Сравнение точных значений энергии Гельмгольца монодоменной и различных мультидоменных структур, необходимое для выявления наиболее термодинамически выгодной из них, в настоящей работе не проводилось.

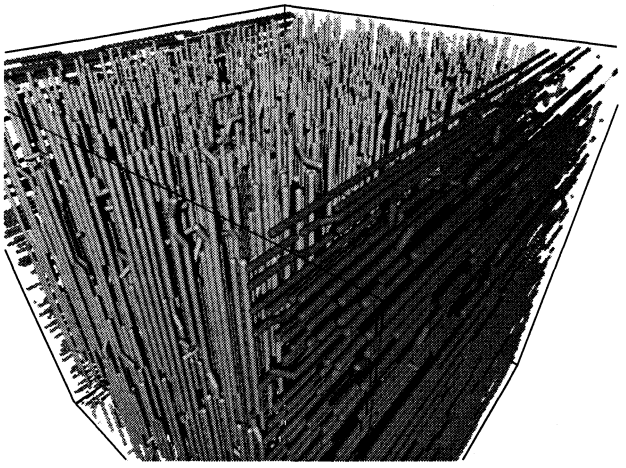


Рис. 3. Конформация системы в нематическом состоянии; $\phi = 0.7863$, $S_{gl} = 0.5541$, $S_{ch} = 0.9535$, $\varepsilon = 0.12$.

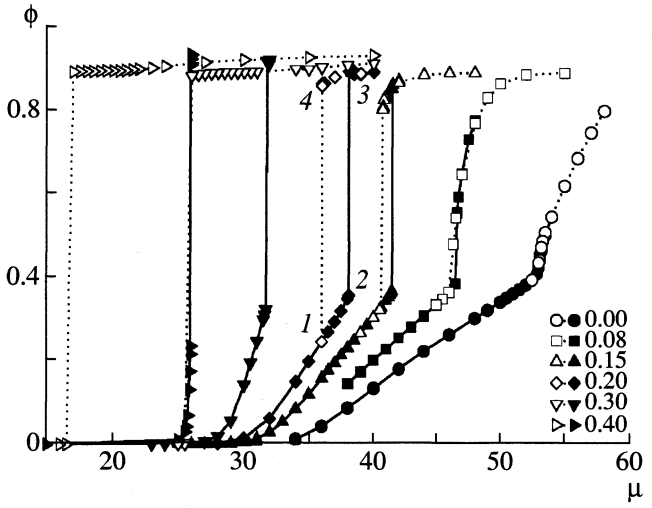


Рис. 4. Зависимости объемной доли полимера ϕ от химического потенциала μ при различных значениях параметра объемного взаимодействия ε. Пояснения в тексте.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РАСТВОРА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Качественную оценку вида фазовой диаграммы можно сделать на основе зависимости объемной доли ϕ от химического потенциала μ при разных значениях параметра объемного взаимодействия ε, поскольку зависимости $\phi(\mu)$ позволяют получить достаточно хорошее представление об объемной доле полимера в изотропной и нематической фазах в области перехода.

Рассмотрим процедуру определения точек перехода более подробно. Как видно из рис. 4, в области перехода, где наблюдается гистерезис, точке перехода из упорядоченной фазы в неупорядоченную соответствует более низкое значение объемной доли (*1*),чем точке перед переходом из неупорядоченной фазы в упорядоченную (*2*),и наоборот, после перехода в упорядоченную фазу система имеет более высокую объемную долю (*3*), чем перед переходом в неупорядоченное состояние (*4*). При построении фазовой диаграммы положение точек перехода при каждом значении ε мы определяли как $\phi^i_{tr} = \phi_i(\mu^*)$, $\phi^a_{tr} = \phi^a(\mu^*)$, где $\mu^* = (\mu_2 - \mu_4)/2$, а соответствующие доверительные интервалы определялись как $\Delta\phi^i_{tr} = (\phi_2 - \phi_1)$ и $\Delta\phi^a_{tr} = (\phi_3 - \phi_4)$.

Следует отметить, что переход в изотропную фазу из монодоменной упорядоченной фазы и из мультидоменной упорядоченной фазы происходит при несколько различных значениях плотности и химического потенциала, поэтому при наших оценках за объемную долю упорядоченной фазы мы всегда брали объемную долю цепей в монодоменной фазе. При помощи вышеописанной процедуры была построена фазовая диаграмма (рис. 5).

Таким образом, вид фазовой диаграммы, полученной нами путем компьютерного моделирования, качественно совпадает с теоретической фазовой диаграммой для раствора цепей средней жесткости [3], и экспериментальными фазовыми диаграммами для растворов поли-бензил-L-глютамата в диметилформамиде [12].

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32773),

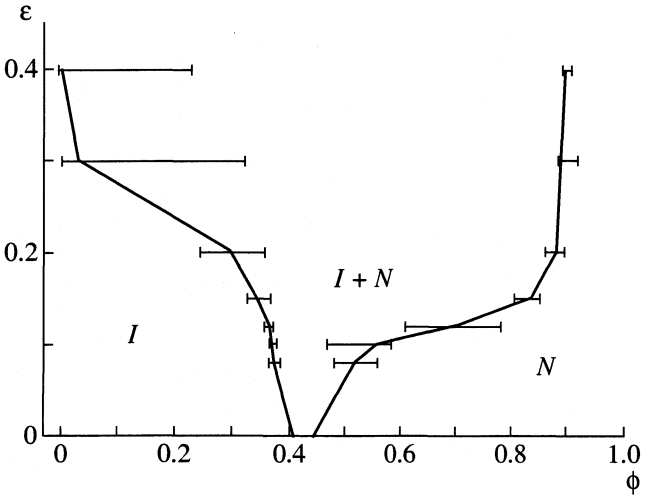


Рис. 5. Фазовая диаграмма раствора жесткоцепных макромолекул в координатах концентрация ϕ – параметр объемного взаимодействия ε (увеличение ε эквивалентно понижению температуры).

INTAS (гранты № 01-0607 и № YSF-01/1-174) и DFG (грант № 436 RUS 113/223).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flory P.J.* // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 234. P. 60.
2. *Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R.* // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 41. P. 53.
3. *Khokhlov A.R., Semenov A.N.* // J. Stat. Phys. 1985. V. 38. P. 161.
4. *Семенов А.Н., Хохлов А.Р.* // УФН. 1988. Т. 156. С. 427.
5. *Carmesin I., Kremer K.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 2819.
6. *Deutsch H.-P., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2294.
7. *Paul W., Binder K., Hermann D.W., Kremer K.* // Ibid. 1991. V. 95. P. 7726.
8. *Wall F.T., Mandel F.* // Ibid. 1975. V. 63. P. 4592.
9. *Smit B.* // Mol. Phys. 1995. V. 85. P. 153.
10. *Wilding N., Müller M., Binder K.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 802.
11. *Weber H., Paul W., Binder K.* // Phys. Rev. E 1999. V. 59. P. 2168.
12. *Kubo K.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 74. P. 1671.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2209–2215

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.212:539.196.3:539.125.523.348

ЭФФЕКТИВНЫЙ НЕЛОКАЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2004 г. Ю. Г. Бушуев*, С. В. Давлетбаева**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Российская академия наук. Институт химии растворов. Иваново*

E-mail:bushuev@isuct.ru, bushuev@hotbox.ru

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.

Предложено использовать наборы функций Гаусса для корректировки поверхности потенциальной энергии димера воды в областях конфигурационного пространства, соответствующих экстремумам функций радиального распределения атомов кислорода воды. Свободные параметры потенциала BDW подобраны по результатам воспроизведения структурных и термодинамических свойств воды. Проведены расчеты воды методом Монте-Карло в *NpT*-ансамбле при 268–368 K и давлении до 400 МПа при 268 K.

Существует три способа построения потенциалов: неэмпирический, эмпирический и полуэмпирический [1, 2]. Согласно первой методике квантово-химическими методами рассчитывают энергию взаимодействия димера при различных взаимных положениях молекул. Для аппроксимации формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) димера выбирают аналитические функции и определяют свободные параметры. Этот способ построения потенциала имеет существенные недостатки. Так как размерность конфигурационного пространства равна шести, для корректного определения ППЭ необходимо рассчитать энергию взаимодействия молекул для огромного числа узловых точек. Этим методом невозможно корректно определить вклад многочастичных неаддитивных взаимодействий, так как добавление к димеру каждой последующей молекулы ведет к существенному увеличению размерности конфигурационного пространства.

Эмпирический способ основан на подборе аналитических функций и параметров потенциала по результатам воспроизведения экспериментально определяемых свойств вещества. В этом случае многочастичные взаимодействия можно эффективно учесть в параметрах парно аддитивного потенциала. Любая экспериментальная величина измеряется с конечной точностью и является интегральной, усредненной по термодинамическому ансамблю. Следовательно, задача восстановления потенциала относится к классу некорректных математических задач [3]. Это означает, что существует неограниченное количество решений, одинаково хорошо соответствующих экспериментальным данным, и в тоже время с помощью одного решения невозможно одинаково хорошо описать все свойства вещества. Наибольшее распространение получил полуэмпирический метод построения потенциала, в соответствии с которым авторы стараются совместить достоинства неэмпирического и эмпирического методов. В парно аддитивном потенциале эффективно учитывают многочастичные взаимодействия при сохранении характерных особенностей ППЭ димера. Однако в этом случае сохраняются и недостатки исходных методов.

Для моделирования воды и водных растворов предложено большое количество потенциалов [1]. Согласно наиболее простому способу построения потенциала, авторы моделей задают геометрию молекулы воды и определяют набор точек, в которые помещают электростатические заряды. Потенциальную энергию молекул рассчитывают как сумму ван-дер-ваальсовых и электростатических взаимодействий. По этому принципу созданы широко известные потенциалы SPC/E [4] и TIPnP (n = 3–5). Это локальные потенциалы, так как все центры взаимодействия локализованы вблизи атома O молекулы воды. Если для аппроксимации ППЭ в шестимерном конфигурационном пространстве использовать существенно ограниченный набор центров взаимодействия, то очень сложно достичь корректного описания ППЭ. В большинстве случаев эту задачу невозможно решить, используя стандартную методику. Для расчета взаимодействий молекул воды предложено несколько нелокальных потенциалов 3D [5], MB [6], CSR [7]. Здесь основная идея состоит в отказе от внутримолекулярной фиксации силовых центров при описании электростатических взаимодейст-

вий. ППЭ описывают аналитическими функциями без применения формулы Кулона.

Ранее [2, 8] мы предложили новый способ построения потенциала. Первоначально были проведены квантово-химические расчеты димеров воды с использованием новой методики расчета энергии нулевых колебаний и суперпозиционной ошибки. Результаты расчетов указали на существование двух локальных минимумов на ППЭ, отвечающих бифуркатному и инвертному димерам. В качестве параметров потенциала BMW мы использовали межатомные расстояния в этих димерах. ППЭ вблизи локальных минимумов аппроксимировали функциями Гаусса. Для согласования расчетных и экспериментальных функций радиального распределения (ФРР) в потенциал вводили нелокальные эмпирические поправки. Расчеты, выполненные методом Монте-Карло (МК), свидетельствуют о хорошем воспроизведении экспериментальных ФРР, структурных факторов и термодинамических функций воды в интервале температур от 268 K до 673 K и давлений от 0.1 до 400 МПа. Структурные свойства модели BMW соответствуют свойствам, предсказываемым в рамках феноменологической дискретной модели трех аттракторов. Нам впервые удалось создать компьютерную реализацию многоструктурной модели воды, не противоречащую экспериментальным данным.

Целью настоящего исследования является построение нового простого эффективного парно-аддитивного потенциала воды на основе корректировки формы ППЭ димера в тех областях конфигурационного пространства, где наблюдаются особенности поведения ФРР атомов О воды. В качестве экспериментальных функций для выбора параметров потенциала полуэмпирическим методом использованы наборы ФРР NDIS (Neutron Diffraction with Isotope Substitution), опубликованные в 2000 году [9]. Задача состояла в построении традиционного потенциала, соответствующего феноменологическим континуальным моделям строения воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потенциал BDW и методика компьютерного эксперимента

В качестве исходного мы выбрали потенциал SPC/E [4], в соответствии с которым длина связи O–H составляла 1 Å, валентный угол H–O–H – 109.47 град. Взаимодействия Ван-дер-Ваальса описывали потенциалом Леннард-Джонса (12–6) с параметрами $\varepsilon = 0.615$ кДж/моль, $\sigma = 3.18$ Å, которые немного отличались от соответствующих параметров потенциалов SPC и SPC/E ($\varepsilon = 0.650$ кДж моль$^{-1}$, $\sigma = 3.166$ Å). Электростатические взаимодействия рассчитывали по формуле Кулона. Парциальные заряды помещали на атомы молекулы воды: $q_H = 0.41083$ e, $q_O = 0.8216$ e. Соответствующий параметр потенциалов SPC и SPC/E составляет $q_H = 0.41$ e и $q_H = 0.4238$ e. Дипольный момент молекулы в нашей модели равен 2.28 Д (7.6×10^{-30} Кл м).

Принципиальное отличие предлагаемого потенциала BDW от остальных состоит в использовании набора функций Гаусса для коррекции формы ППЭ в нескольких областях конфигурационного пространства. Потенциал BDW можно записать в виде суммы локального U_1 и нелокального U_2 потенциалов

$$
\begin{aligned}
U &= U_1 + U_2, \\
U_1 &= 4\varepsilon[(\sigma/r_{OO})^{12} - (\sigma/r_{OO})^{6}] + \\
&+ 1389.09 \sum_{i,\,j = O,\,H} q_i q_j / r_{ij}, \\
U_2 &= 0.615\exp[-(r_{OO} - 2.8)^2/0.07] - \\
&- 0.164\exp[-(r_{OO} - 3.6)^2/0.04] - \\
&- 0.123\exp[-(r_{OO} - 4.5)^2/0.25].
\end{aligned}
\qquad (1)
$$

Как следует из представленных формул, мы изменили форму ППЭ димера в областях пространства, удаленных на 2.8, 3.6 и 4.5 Å от центральной молекулы. Высота, ширина и положение каждого гауссиана в потенциале U_2 являлись подгоночными параметрами. Здесь они приведены в численном виде. Расстояния измеряли в Å, а энергии в кДж/моль.

Расчеты жидкой воды проводили методом Монте-Карло в *NpT*-ансамбле по оригинальной программе. В элементарную кубическую ячейку помещали 512 молекул воды. Использовали периодические граничные условия и сферическое ограничение области действия потенциала на расстояниях r_{OO}, превышающих половину длины ребра ячейки. Расчеты выполняли при условии, что максимальное смещение молекулы не превышало 0.13 Å, и поворот на каждый угол Эйлера не превышал 0.13 рад. Пробное изменение объема ячейки осуществляли после каждого 1024 принятого сдвига случайно выбранной молекулы. Изменение длины ребра ячейки не превышало 0.15 Å. Общая длина цепи Маркова зависела от скорости сходимости и составляла $0.3–1.0 \times 10^9$ конфигураций. Пропорция принятых к общему числу сгенерированных конфигураций составляла 0.4–0.5. Усреднение расчетных характеристик проводили

по нескольким тысячам конфигураций, отобранных на равновесном участке цепи Маркова.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После выбора модели строения молекулы и аналитических функций необходимо определить значения свободных параметров потенциала. В случае потенциала BDW (1) их двенадцать. Структура молекулы и параметры локальной составляющей потенциала U_1 лишь немного отличаются от соответствующих характеристик других полуэмпирических эффективных парно-аддитивных потенциалов. Мы проводили подбор параметров таким образом, чтобы отклонения расчетных функций радиального распределения от функций, входящих в набор NDIS-2000 было минимальным. В то же время, модель должна корректно предсказывать термодинамические функции реальной воды в интервале температур и давлений. Поскольку выбор экспериментальных характеристик воды в процедуре построения потенциала является основополагающим, необходимо оценить точность их определения и указать возможные источники погрешностей.

Существует взаимосвязь между экспериментально измеряемым структурным фактором $S(Q)$ и рассчитываемой ФРР $g(r)$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r}\int_0^\infty Q[S(Q) - 1]\sin(Qr)dQ, \quad (2)$$

$$S(Q) = 1 + 4\pi\rho\int_0^\infty [q(r) - 1]\frac{\sin(Qr)}{Qr}r^2 dr, \quad (3)$$

где Q – модуль изменения волнового вектора при рассеянии, ρ – численная плотность. В соответствии с этими формулами имеется несколько способов расчета ФРР. Непосредственное использование формулы (2) приводит к появлению ложных пиков на ФРР вследствие того, что функция $S(Q)$ экспериментально определена на ограниченном интервале волновых векторов. Для демпфирования осцилляций в подынтегральное выражение (2) обычно вводят специальную функцию $M(Q)$, вид которой строго не определен.

Можно воспользоваться формулой (3) и подбирать форму кривой $g(r)$ таким способом, чтобы невязка расчетных и экспериментальных структурных факторов была минимальной. В методе "наименьшего шума" [10, 11] к пробной функции $g(r)$ добавляют новые пики только в том случае, когда это приводит к значимому понижению невязки. В результате получают наиболее гладкую функцию $g(r)$. Таким способом был получен набор ФРР NDIS–97 [12]. Метод имеет существенные недостатки, так как не существует однозначного способа выбора пробной функции и отделения шума от сигнала.

Другие методы восстановления ФРР основаны на компьютерном моделировании. В методе обратного Монте-Карло (ОМК) ФРР рассчитывают по ансамблю молекулярных конфигураций, которые отбирают на основании воспроизведения структурных факторов. Эта процедура крайне неоднозначна. Часть сгенерированных состояний может находиться в недостижимых областях конфигурационного пространства реальной жидкости. Невозможно правильно определить статистические веса конфигураций. В методе EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) сочетаются достоинства ОМК и МК. В этой процедуре используют эффективный потенциал, который является суммой внутримолекулярного, межмолекулярного и эмпирического потенциалов. Сопер [9] проводил расчет воды с межмолекулярным потенциалом SPC/E, который обеспечивал нахождение системы в "реальных" областях конфигурационного пространства, а небольшая поправка (эмпирический потенциал) подбиралась из условия согласования расчетных и экспериментальных структурных факторов. Методу EPSR присущи определенные недостатки. Эмпирический потенциал определяется для каждой атом-атомной ФРР. Он зависит от межатомного расстояния, температуры и давления. При первичной обработке экспериментальных данных приходится учитывать большое количество поправок, проводить математические преобразования. Так, некорректный учет поправки на неупругое рассеяние нейтронов привел к катастрофическим последствиям [12] в NDIS-93. Систематические и случайные погрешности $S(Q)$ приводят к существенному искажению эмпирического потенциала, следовательно, и ФРР. Один из недостатков метода EPSR состоит в том, что невозможно определить общий аналитический вид эмпирического потенциала, следовательно, невозможно провести расчеты традиционными методами компьютерного моделирования.

Существует насущная потребность в создании потенциала, который не зависит от параметров состояния вещества и достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные ФРР. Эмпирический потенциал в методе EPSR по построению является нелокальным. Поэтому логично искать решение задачи с помощью нелокального потенциала, используя набор "экспериментальных" ФРР, определенных в нескольких точках фазовой диаграммы воды. Как показывает наш опыт, задача подбора параметров потенциала по одной экспе-

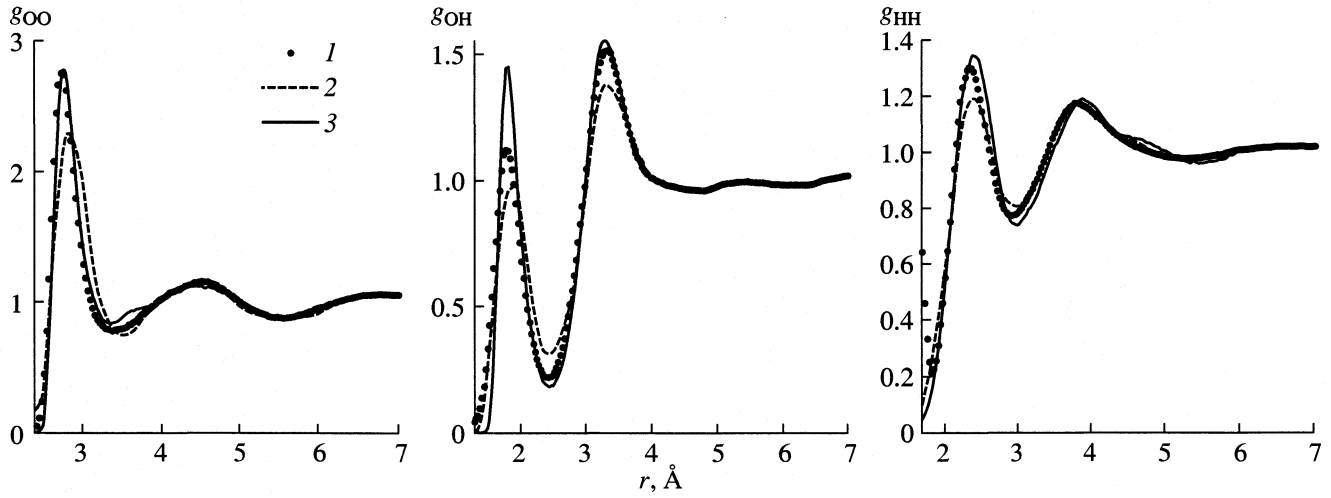


Рис. 1. Атом–атомные функции радиального распределения при 298 K, 0.1 МПа: *1* – эксперимент NDIS-97, *2* – эксперимент NDIS-2000, *3* – расчет с потенциалом BDW.

риментальной функции тривиальна. Учитывая, что экспериментальные ФРР имеют большие погрешности, достаточно, чтобы функции новой модели были близки к ним для нескольких параметров состояния воды.

Расчетные ФРР отличаются от функций NDIS-2000 меньше, чем два набора экспериментальных функций друг от друга (рис. 1). Небольшие отличия первых пиков функций g_{OH} и g_{HH} объясняются тем, что мы считали молекулы воды твердыми телами, а Сопер [9] учитывал внутримолекулярные движения. На расчетной кривой g_{OO} наблюдается небольшой пик в районе 3.5–3.7 Å. Долгое время велась дискуссия [13–15] о существовании особенностей функции в этой области межмолекулярных расстояний. На рис. 2 в увеличенном масштабе представлено поведение расчетной и экспериментальных [9, 13] кривых g_{OO} в области малых межмолекулярных расстояний. Расчетная кривая практически на всем интервале расстояний от 2.9 до 4.2 Å занимает промежуточное положение. В [16] проведен скрупулезный анализ данных, полученных в эксперименте по рассеянию рентгеновских лучей от источника синхротронного излучения (ALS). В результате новая функция g_{OO} практически полностью совпала с соответствующей функцией из NDIS-2000. На кривой отсутствовал пик при 3.7 Å. Позднее появилась работа [17], в которой определены ФРР по экспериментальным данным, полученным с использованием другого источника синхротронного излучения (ESRF). На кривой g_{OO} присутствует пик в районе 3.7 Å. Мы полагаем, что проблема остается нерешенной. Очевидно, что при условиях, близких к нормальным, вклад пика в структурные факторы рентгеновского и нейтронного излучений мал, и не превышает погрешностей эксперимента. Однако отметим, что для некоторых форм льда (II, III, V, VI) характерны межмолекулярные расстояния в 3.2–3.6Å [7].

Для согласования расчетных и экспериментальных ФРР жидкой воды при низких температурах и высоких давлениях мы ввели дополнительный гауссиан в потенциал BDW (1). На рис. 3 представлены кривые $g_{OO}(r)$, определенные при 268 K и давлении 27, 210 и 400 МПа. При высоких давлениях на экспериментальных кривых явно проявляются особенности в области 3.2–3.7 Å. При 27 МПа еще наблюдается соответствие функции модели SPC/E экспериментальной кривой. Однако с повышением давления эти кривые начинают существенно различаться. Локальный потенциал SPC/E, в отличие от нелокального BDW, неадекватно воспроизводит структурные свойства воды при высоких давлениях.

Точность расчета термодинамических функций характеризует качество модели на макроскопическом уровне. На рис. 4 представлены температурные зависимости плотности и потенциальной энергии воды при давлении 0.1 МПа. Расчетные плотности хорошо соответствуют экспериментальным в широком интервале температур. Следовательно, и расчетный коэффициент температурного расширения близок экспериментальному. При 268 K и высоких давлениях расчетные и экспериментальные плотности составили соответственно: 0.0341 и 0.0338 (27 МПа), 0.0363 и 0.0362 (210 МПа), 0.0383 и 0.0381 (400 МПа) молекул в $Å^3$. Здесь приведены численные плотности, так как параметры потенциала подбирали по качеству воспроизведения ФРР, определенных в

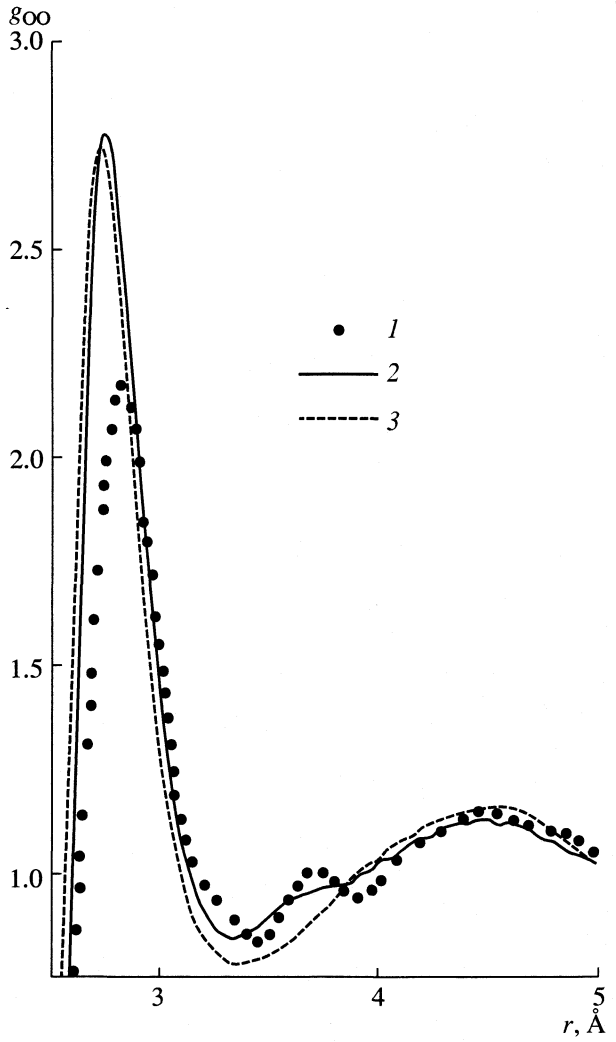


Рис. 2. Функции радиального распределения атомов О воды при 298 K, 0.1 МПа. *1* – по данным рентгенографии [13], *2* – расчет с потенциалом BDW, *3* – NDIS-2000.

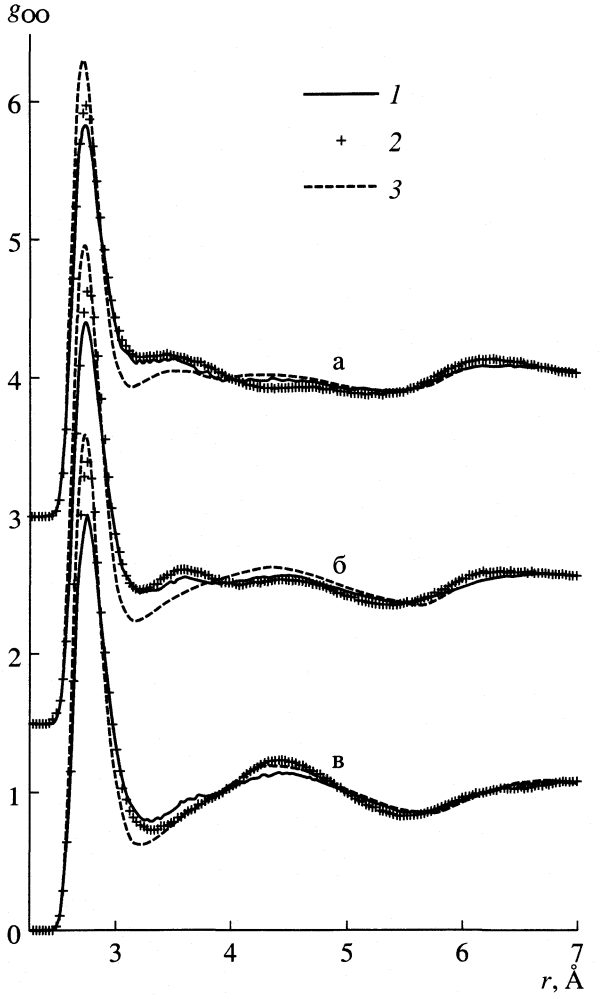


Рис. 3. Функции радиального распределения атомов О воды при 268 K, 400 МПа (а), 210 МПа (б), 27 МПа (в). Для наглядности графики (а, б) сдвинуты вверх по оси 0y; *1* – расчет с потенциалом BDW, *2* – эксперимент NDIS-2000, *3* – расчет с потенциалом SPC/E.

предположении о независимости свойств воды от изотопного состава. Погрешность расчета не превышает 1%, что свидетельствует о корректном воспроизведении изотермической сжимаемости воды при 268 K.

Значительно сложнее сопоставить энергетические характеристики. Обычно сравнивают энтальпии испарения ΔH_{vap}. Можно записать [1, 18]

$$\Delta H_{vap} = -E_{pot}^{class} - U_{self} + U_q + RT, \qquad (4)$$

где E_{pot}^{class} – потенциальная энергия системы, рассчитанная в классическом приближении , U_{self} – энергия, затрачиваемая на увеличение дипольного момента молекулы при переносе из газовой фазы в жидкость, U_q – квантовая поправка. В нашем случае изменение момента составляет 0.43 Д, что соответствует увеличению энергии молекулы на 3.85 кДж/моль.

На рис. 4б приведены температурные зависимости расчетной (4) и экспериментальной [19] энтальпии испарения в предположении $U_q = 0$. Наблюдается систематический сдвиг расчетной кривой относительно экспериментальной зависимости примерно на 1 кДж/моль. Погрешность не превышает 3%. Небольшие отличия в наклоне кривых свидетельствуют о близости расчетных и экспериментальных теплоемкостей воды. Однако следует отметить, что остался неучтенным ряд вкладов. Мы проводили расчеты методом МК при условии ограничения радиуса действия потенциала. Это ведет к недооценке значений потенциальной энергии (сдвигу расчетной кривой вверх на рис. 4б).

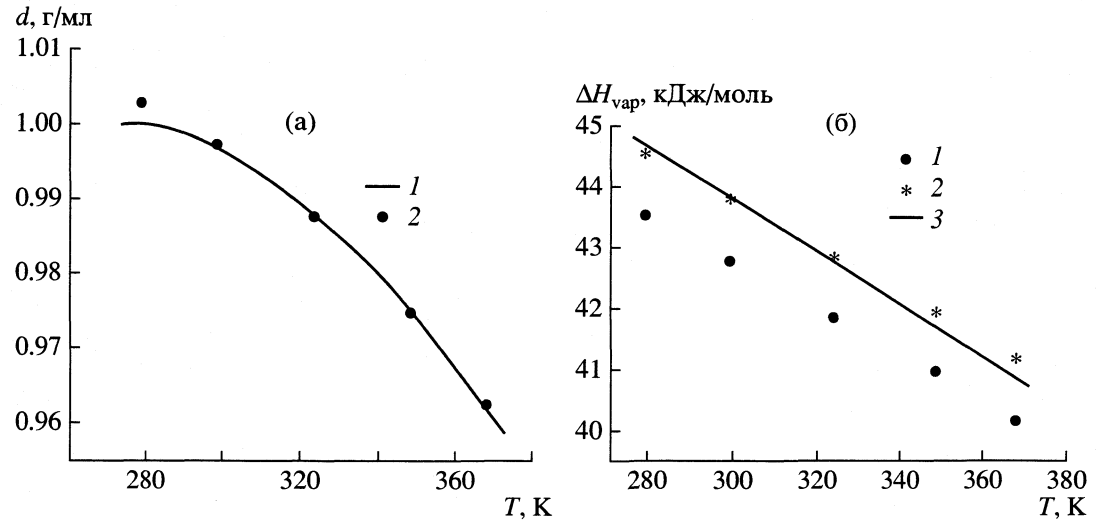


Рис. 4. Температурные зависимости плотности (а): *1* – эксперимент, *2* – расчет; и энтальпии испарения (б) жидкой воды: *1* – расчет с потенциалом BDW, *2* – расчетные данные сдвинуты вверх на 1 кДж/моль, *3* – эксперимент.

В жидкой воде среднее значение индуцированного дипольного момента молекулы зависит от структуры, следовательно, и от внешних условий (T, p). При постоянном давлении с увеличением температуры величина U_{self} должна уменьшаться. В нашей модели дипольный момент не зависит от внешних параметров. Учет поправки должен приводить к увеличению наклона расчетной кривой, лучшему согласию с экспериментальными данными. Квантовые поправки, зависящие от изотопного состава вещества и параметров состояния, обычно не учитывают. Однако, приведенная в [18] оценка величины U_q при 298 K показывает, что для H_2O она может быть достаточно большой (~–2 кДж/моль). В целом можно утверждать, что в рамках модели воды с нелокальным потенциалом BDW хорошо воспроизводятся структурные и термодинамические свойства жидкости в интервале температур и давлений.

Таким образом, мы предложили простой универсальный полуэмпирический метод создания потенциала, который можно использовать для любого вещества. Структурные характеристики молекулярных комплексов, расстояния, на которых наблюдаются особенности ФРР, можно непосредственно использовать в качестве параметров потенциала. Введение нелокальных эмпирических поправок к любому аддитивному или поляризуемому потенциалу позволяет простейшим путем скорректировать форму ППЭ в любой области конфигурационного пространства, тем самым достичь большей точности в воспроизведении экспериментальных данных. Результаты компьютерного моделирования воды с потенциалом BDW хорошо согласуются с экспериментальными структурными и термодинамическими свойствами воды в относительно широком интервале параметров состояний ($p < 400$ МПа, $268 < T < 368$ K). В отличие от ранее предложенного потенциала BMW здесь наблюдается более высокая степень соответствия расчетных и экспериментальных значений, но в более узком интервале параметров состояния. По построению предложенная модель воды относится к классу континуальных моделей. Здесь нет четкого выделения нескольких структурных состояний, что однако не означает отсутствия неоднородностей [20]. Очевидно, что для адекватного описания свойств воды необходимо существенно повысить точность определения экспериментальных функций радиального распределения в широком интервале параметров состояния.

Авторы выражают благодарность А. Соперу за предоставленные табулированные значения структурных факторов и функций радиального распределения. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04–03–32363а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wallqvist A., Mountain R.D.* // Reviews in Computational Chemistry. 1999. V. 13. P. 183.
2. *Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В., Мюге Ф.* // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Отв. ред. А.М. Кутепов. М.: Наука. 2003. С. 146.
3. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач.- М.: Наука, 1986. 288 с.
4. *Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 6269.

5. *Kataoka Y., Hamada H., Nose S., Yamamota T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5699.
6. *Silverstein K.A.T., Haymet A.D.J., Dill K.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 3166.
7. *Cho C.H., Singh S., Robinson G.W.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 7979.
8. *Bushuev Yu.G., Davletbaeva S.V., Muguet F.F.* // Molecules. 2003. V. 8. P. 226.
9. *Soper A.K.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 121.
10. *Turner J., Soper A.K.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6116.
11. *Soper A.K.* // Ibid. 1994. V. 101. P. 6888.
12. *Soper A.K; Bruni F.; Ricci M-A.* // Ibid. 1997. V. 106. P. 247.
13. *Narten A.H., Danford M. D., Levy H. A.* // Faraday Discuss. 1967. V. 43. P. 97.
14. *Narten A.H., Levy H.A.* // Water: A Comprehensive Treatise / Ed. by F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1972. P. 311.
15. *Narten A.H., Thiessen W.E., Blum L.* // Science. 1982. V. 217. P.1033.
16. *Hura G., Sorenson J.M., Glaeser R.M., Head-Gordon T.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P.9140.
17. *Eggert J.H., Weck G., Loubeyre P.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V.14 P. 11385.
18. *Guillot B., Guissani Y.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 6721.
19. The National Institute of Standards and Technology (NIST), http://www.nist.gov.
20. *Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В., Королев В.П.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 5. С. 541.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2216–2221

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 546.212:539.196.3:539.125.523.348

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

© 2004 г. Ю. Г. Бушуев*, С. В. Давлетбаева**

**Ивановский государственный химико-технологический университет*

***Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново*

E-mail:bushuev@isuct.ru, bushuev@hotbox.ru

Поступила в редакцию 29.12.2003 г.

Методом Монте-Карло проведены расчеты воды с потенциалом BDW при 278–368 K и давлении 0.1 МПа. Проведено сравнение расчетных значений производных парных корреляционных функций по температуре с соответствующими функциями, полученными по результатам исследования дифракции рентгеновских лучей и нейтронов. На графиках атом-атомных функций радиального распределения найдены изобестические точки, положение которых не зависит от температуры. Линейная зависимость вероятности образования Н-связи от температуры, распределение молекул по числу образуемых ими связей в соответствии с биномиальным законом, степенные зависимости концентраций замкнутых циклов в сетке Н-связей воды позволили предположить, что основным параметром, определяющим свойства воды, является вероятность образования связи. Показано, что в широком интервале температур концентрация циклов с тремя вершинами меняется незначительно.

Несмотря на многолетние исследования экспериментальными и теоретическими методами, вода остается загадочной жидкостью, обладающей множеством аномальных свойств. Основную информацию о структурных свойствах воды получают методами, основанными на исследовании дифракции рентгеновского и нейтронного излучений [1–10]. Определив угловую зависимость интенсивности когерентного рассеяния излучения, рассчитывают структурные факторы и атом-атомные функции радиального распределения (ФРР). Рентгеновское излучение рассеивается на электронах. Поэтому, лишь тяжелые атомы дают существенный вклад в амплитуду рассеяния. Напротив, наибольшие сечения рассеяния нейтронов характерны для легких атомов H и D. Рентгенографические эксперименты дают информацию только о взаимном расположении атомов O воды. В результате постановки экспериментов по нейтронной дифракции с изотопным замещением (NDIS), в предположении о независимости свойств воды от изотопного состава молекул, можно рассчитать три ФРР, $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ и $g_{HH}(r)$. К сожалению, при обработке первичных данных необходимо учитывать ряд поправок и проводить не совсем корректные и однозначные математические преобразования. В итоге, ФРР, определенные различными научными группами или одной группой, но с использованием разных методик обработки данных, сильно отличаются.

Если задан потенциал межмолекулярных взаимодействий то, используя методы компьютерного моделирования жидкостей, можно легко рассчитать ФРР. Как правило, качество потенциала определяют по результатам воспроизведения термодинамических свойств воды и ФРР. При создании большинства из широко известных потенциалов использовали данные NDIS-86 [4]. В последствии были опубликованы ФРР NDIS-93, NDIS-97 [5], NDIS-2000 [6], определенные Сопером с соавторами. Нами разработан потенциал BDW [11], который хорошо воспроизводит термодинамические свойства воды и ФРР NDIS-2000 в интервале температур от 268 до 368 K и давлении до 400 МПа. Целью настоящей работы является определение закономерностей температурных изменений ФРР и топологических свойств системы Н-связей воды.

МЕТОДИКА КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента и обработки данных подробно описана ранее [11]. Мы использовали нелокальный парно-аддитивный потенциал BDW

$$U = U_1 + U_2,$$

$$U_1 = 4\varepsilon[(\sigma/r_{OO})^{12} - (\sigma/r_{OO})^{6}] + \\ + 1389.09 \sum_{i,j=O,H} q_i q_j / r_{ij}, \qquad (1)$$

$$U_2 = 0.615\exp[-(r_{OO} - 2.8)^2/0.07] -$$

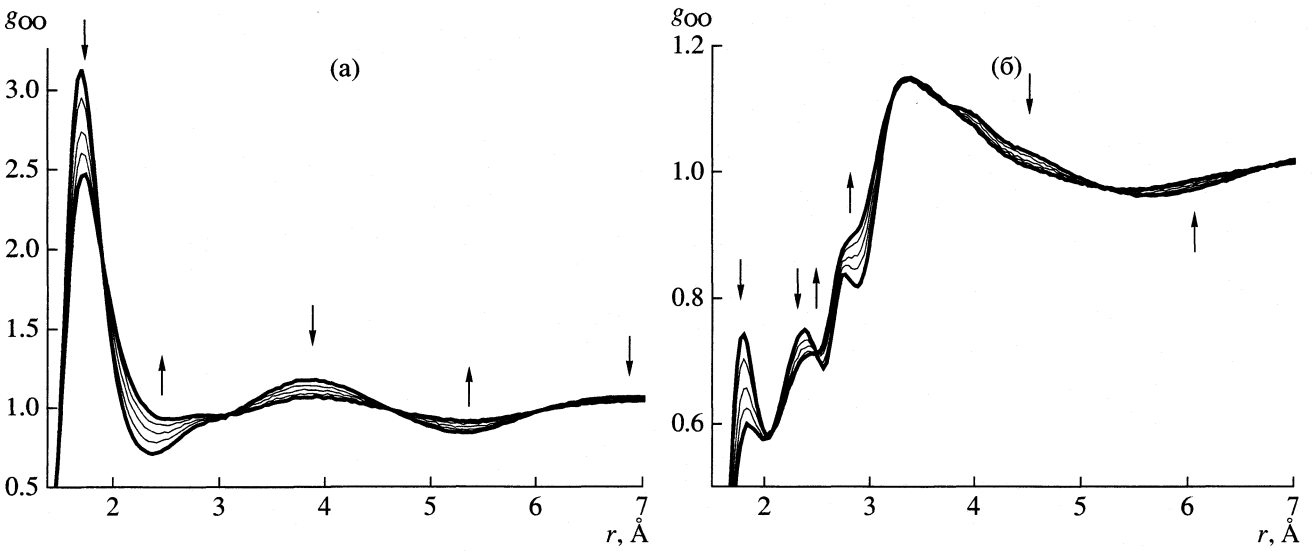


Рис. 1. Функции радикального распределения атомов О воды, g_{OO} (а) и парные корреляционные функции для дифракции нейтронов на тяжелой воде, g (б), рассчитанные при 278, 298, 323, 348 и 368 K. Стрелками обозначено убывание или возрастание функций с увеличением температуры.

$$-0.164\exp[-(r_{OO}-3.6)^2/0.04]-$$

$$-0.123\exp[-(r_{OO}-4.5)^2/0.25],$$

где ε = 0.615 кДж/моль, σ = 3.18 Å, q_H = 0.41083 e, q_O = 0.8216 e, r_{OO} – расстояние между атомами О молекул воды. Мы считали, что молекула воды жесткая. Длина связи О–Н равна 1 Å, валентный угол Н–О–Н – 109.47 град.

Расчеты жидкой воды проводили методом Монте-Карло в *NpT*-ансамбле (N = 512 молекул, p = 0.1 МПа, 278 K ≤ T ≤ 368 K). Использовали периодические граничные условия и сферическое ограничение области действия потенциала на расстояниях r_{OO}, превышающих половину длины ребра ячейки. Расчеты выполняли при условии, что максимальное смещение молекулы не превышало 0.13 Å, и поворот на каждый угол Эйлера не превышал 0.13 рад. Пробное изменение объема ячейки осуществляли после каждого 1024 принятого сдвига случайно выбранной молекулы. Изменение длины ребра ячейки не превышало 0.15 Å. Общая длина цепи Маркова зависела от скорости сходимости и составляла $0.3–1.0 \times 10^9$ конфигураций. Пропорция принятых к общему числу сгенерированных конфигураций составляла 0.4–0.5. Усреднение расчетных характеристик проводили по нескольким тысячам конфигураций, отобранных на равновесном участке цепи Маркова.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее показано [11], что в интервале параметров состояния расчетные ФРР и термодинамические функции модели BDW хорошо соответствуют экспериментальным значениям. На рис. 1 представлены рассчитанные при различных температурах ФРР атомов О воды $g_{OO}(r)$ и парные корреляционные функции $g(r)$, определенные по результатам экспериментов NDIS на тяжелой воде

$$g(r) = 0.092g_{OO}(r) + 0.423g_{OD}(r) + 0.485g_{DD}(r). \quad (2)$$

С повышением температуры наблюдается уменьшение амплитуды осцилляций функций, что приводит к пересечению кривых в изобестических точках. Значения функции $g_{OO}(r)$, а также функций $g_{OH}(r)$, $g_{HH}(r)$ (на рис. 1 не изображены) в этих точках не зависят от температуры. Кривые g_{OO}, отвечающие разным температурам, пересекаются при r = 2.92, 3.9, 5.1, 6.2, 7.4 Å; кривые g_{OH} – при r = = 1.98, 2.98, 3.52, 4.15, 5.65, 6.8, 8.1 Å; кривые g_{HH} – при r = 2.58, 3.48, 4.92, 6 Å. Ранее предлагали [12, 13] объяснять эту экспериментально наблюдаемую [2, 7, 8] закономерность существованием нескольких структурных состояний жидкой воды, мольные доли которых определяются набором констант, характеризующих динамические равновесия между состояниями.

Для уменьшения систематических погрешностей и неоднозначностей при учете множества поправок рассчитывают температурные дифференциалы [2, 7, 8, 14]

$$\Delta d(r, \Delta T) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty Q\Delta D_M(Q, \Delta T)\sin Qr dQ, \quad (3)$$

где Q – волновой вектор, ΔD_M – разность структурных факторов, определенных при двух температурах T_1, T_2, $\Delta T = T_1 - T_2$. Если предположить, что систематические погрешности структурных

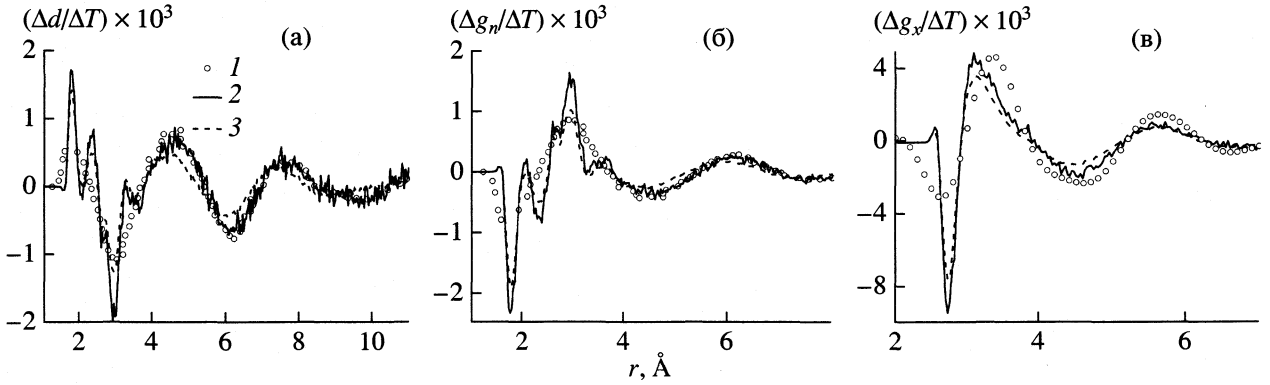


Рис. 2. Температурные производные корреляционных функций для рассеяния нейтронного (а, б) и рентгеновского (в) излучений на тяжелой воде: *1* – эксперимент [7, 8] при T_1 = 264 K, T_2 = 309 K (а, б), эксперимент [2] при T_1 = 262 K, T_2 = = 313 K (с); *2* – расчет при T_1 = 278 K, T_2 = 298 K; *3* – расчет при T_1 = 278 K, T_2 = 368 K.

факторов не зависят от температуры, то они сократятся при расчете ΔD_M. Однако в этом случае резко возрастает влияние статистических погрешностей. Разность структурных факторов при больших значениях волновых векторов близка к нулю, следовательно, резко уменьшаются погрешности от ограничения области интегрирования в (3). Температурный дифференциал $\Delta d(r, \Delta T)$ можно выразить [7, 8] через изменение парной корреляционной функции $g(r)$

$$\Delta d(r, \Delta T) = \\ = 4\pi r\rho\left[\Delta g(r, \Delta T) + \frac{\Delta\rho(\Delta T)}{\rho}(\tilde{g}(r) - 1)\right], \quad (4)$$

где ρ – численная плотность, $\Delta\rho$, Δg – температурные изменения численной плотности и парной корреляционной функции, $\tilde{g}(r)$ – среднее значение функции на интервале температур. В случае рентгеновского излучения $g(r)$ совпадает с $g_{OO}(r)$.

Кривая температурной зависимости плотности воды имеет максимум, следовательно, всегда можно найти два значения температуры, при которых вода имеет одинаковую плотность. В этом случае температурный дифференциал пропорционален изменению парной корреляционной функции. Однако если учесть, что во всей области существования жидкой воды при нормальном давлении относительное изменение плотности $\Delta\rho/\rho$ не превышает 4%, а $(\tilde{g}(r) - 1) < 2$ (см. рис. 1), то можно пренебречь вторым слагаемым в формуле (4) и положить, что

$$\Delta d(r, \Delta T) \approx 4\pi r\rho\Delta g(r, \Delta T). \quad (5)$$

Погрешность расчета Δd будет тем меньше, чем меньше ΔT и при тех расстояниях, для которых $g(r)$ близка к 1. В работах [7, 8] приведены отношения конечных разностей $\Delta d(r, \Delta T)/\Delta T$, определенные для дифракции нейтронов на D_2O при значениях температур (2, 23.5°C), (–9, 36°C). Они близки друг к другу за исключением значений при $r \sim 2$ Å. Это означает, что изменения $g(r)$ подчиняются одной закономерности как минимум на интервале в 45 K. При каждом значении r изменение функции $g(r)$ пропорционально ΔT. Отношения конечных разностей практически совпадают с изохорной производной. В изобестических точках производная имеет нулевые значения.

На рис. 2 представлены отношения температурного дифференциала и разностных корреляционных функций для нейтронного и рентгеновского излучений к изменению температуры. Значения экспериментальных данных [2, 7, 8] малы: $|\Delta g_n/\Delta T| < 0.001$, $|\Delta g_x/\Delta T| < 0.004$. Следовательно, статистические погрешности расчета этих функций будут значительны, особенно при малых значениях r. Основываясь на поведении кривых, можно утверждать, что расчетные кривые хорошо соответствуют экспериментальным, определенным по результатам исследования дифракции нейтронов и рентгеновского излучения. Даже при изменении температуры на 90 K отношения конечных разностей близки к экспериментальным значениям, полученным на более узком интервале температур.

Таким образом, не только расчетные атом-атомные ФРР [11], но и дифференциальные структурные характеристики модели воды BDW соответствуют экспериментальным значениям. При этом наблюдается согласие с данными нескольких независимых групп исследователей [2, 6–10], полученными на различных экспериментальных установках. Соответствие функций, определенных для рентгеновского излучения, свидетельствует о правильном воспроизведении температурной зависимости ФРР атомов О воды $g_{OO}(r)$. В то же время соответствие функций, определенных для нейтронного излучения, свидетельствует о правильном воспроизведении темпера-

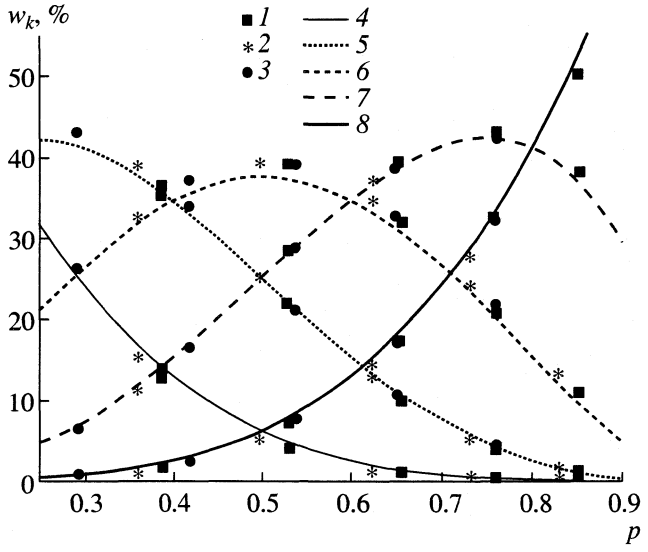


Рис. 3. Распределение молекул по числу образуемых ими Н-связей при 278 (*1*), 298 (*2*), 368 K (*3*) от вероятности образования связи (p): *4–8* – расчет по формуле биномиального распределения, *4* – количество молекул без Н-связей, *5* – с одной связью, *6* – с двумя, *7* – с тремя, *8* – с четырьмя Н-связями.

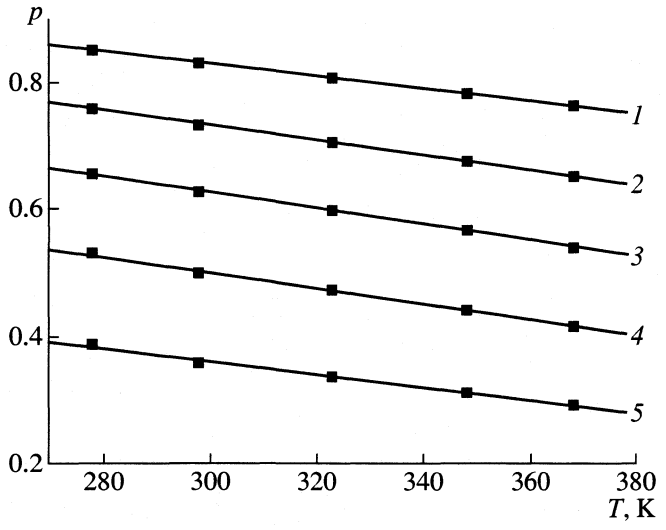


Рис. 4. Температурные зависимости вероятности образования Н-связи: E_{HB} = –10.46 (*1*) , –12.55 (*2*), –14.64 (*3*), –16.74 (*4*), –18.83 кДж/моль (*5*). Сплошные линии – линейная аппроксимация.

турной зависимости $g_{OD}(r)$ и $g_{DD}(r)$, так как согласно формуле (2) они дают основной вклад в $g(r)$.

В результате постановки компьютерного эксперимента получают наборы координат молекул в ансамбле. При этом известны все энергии межмолекулярных взаимодействий. Совокупность этих данных позволяет рассчитать большое количество структурных и энергетических характеристик жидкостей. Большой интерес представляют исследования топологических свойств систем Н-связей, поскольку такие межмолекулярные взаимодействия ответственны за появление аномальных зависимостей экспериментальных свойств воды и водных растворов. К сожалению, точного критерия Н-связи не существует. Мы использовали набор энергетических пороговых критериев. Считали, что две молекулы i и j связаны, если энергия их взаимодействия меньше фиксированной величины, $E_{ij} < E_{HB}$. В качестве верхней границы принято использовать значение E_{HB} = –2.5 ккал/моль (–10.46 кДж/моль). Если последовательно понижать граничную энергию, то из системы Н-связей будут исключаться более слабые связи. Расчеты топологических характеристик систем Н-связей проводили при E_{HB} = = –10.46, –12.55, –14.64, –16.74 и –18.83 кДж/моль.

На рис. 3 представлены распределения молекул по числу Н-связей при нескольких значениях вероятности образования связи $p = n/4$, где n – среднее число Н-связей, приходящихся на молекулу воды. Если допустить, что каждая молекула может иметь максимум четыре связи, а связи образуются случайно и некоррелировано, то распределение определяется биномиальным законом

$$w_k = \frac{4!}{k!(4-k)!} p^k (1-p)^{4-k} 100, \qquad (6)$$

где w_k – доля молекул, имеющих k-связей (%). Как следует из данных, представленных на рис. 3, при всех критериях связи во всем диапазоне температур наблюдаются минимальные отклонения (<3%) расчетных значений от кривых биномиального распределения. Так как кроме линейных в системе присутствуют и вилочковые Н-связи, некоторые молекулы воды имеют пять и более связей с соседними молекулами. Мы суммировали доли молекул с четырьмя, пятью и шестью связями и сопоставляли суммарное значение с теоретическим значением w_4.

Температурные зависимости вероятности образования Н-связей при нескольких значениях E_{HB} представлены на рис. 4. Расчетные значения аппроксимированы линейными зависимостями. При всех критериях связи отклонения значений от прямых линий минимальны. Для E_{HB} = = –10.46 кДж/моль величина $p = -0.0009\,T + 1.12687$. Это означает, что каждая молекула будет иметь четыре связи (p = 1) при T = 128 K. Это разумный результат, так как температура стеклования воды равна 136 K. Учитывая погрешность экстраполяции на 150 K, разница значений в 8 K не представляется большой. Ниже температуры стеклования возможны только те состояния сетки Н-связей

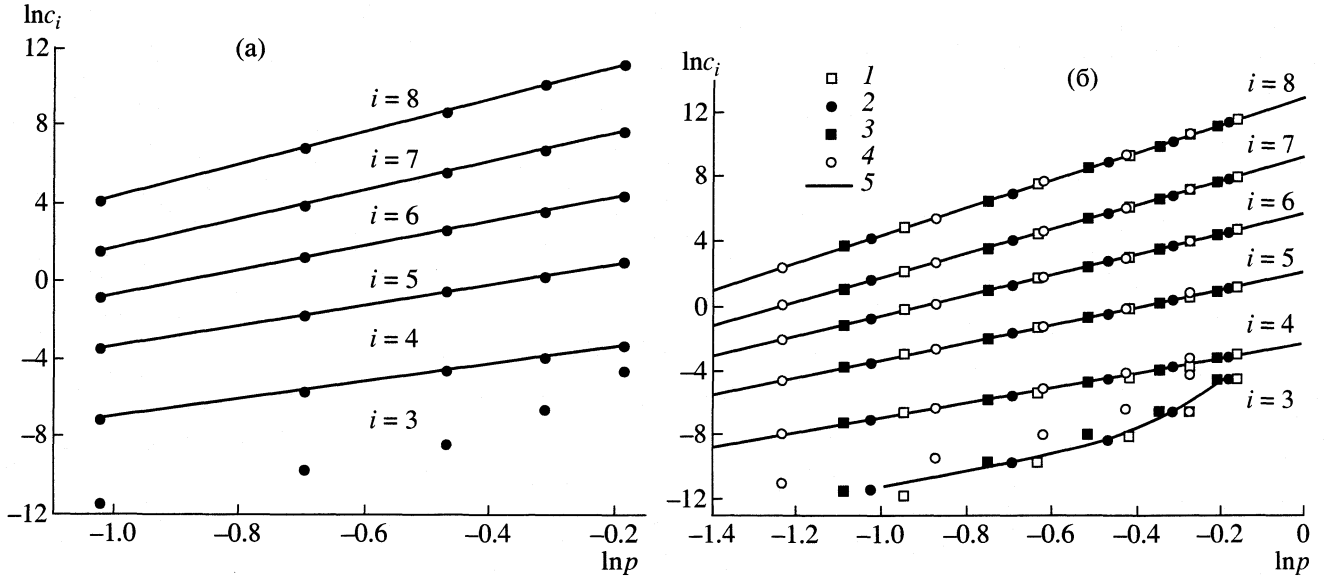


Рис. 5. Зависимости концентрации замкнутых циклов Н-связей (c_i) от вероятности образования связи (p): а – расчет при 298K и разных значениях критерия связи. б – расчет при 278 (*1*), 298 (*2*), 323 (*3*), 368 K (*4*), *5* – линейная аппроксимация для $i \geq 4$, i – число вершин цикла. Для наглядности графики сдвинуты вверх на 3 ($i = 5$), 6 ($i = 6$), 9 ($i = 7$), 12 единиц ($i = 8$).

воды, при которых каждая молекула образует четыре связи.

Важнейшими характеристиками топологии системы Н-связей воды являются концентрации замкнутых циклов с i вершинами, C_i [15–17]. Мы строили и анализировали трехмерные графы из линий, соединяющих атомы О молекул, образующих Н-связи. Под циклом мы понимаем любой маршрут на графе, приводящий к стартовой точке. Ранее нами показано [15–17], что для ряда моделей воды при $i \geq 4$ выполняются простые соотношения

$$c_i = a_i p^{b_i}; \quad \ln c_i = \ln a_i + b_i \ln p. \qquad (7)$$

В первом приближении $b_i = i$. Вероятность образования циклов определяется вероятностью образования Н-связей и константами a_i, b_i.

На рис. 5 представлены зависимости концентраций циклов от вероятности образования связи, рассчитанные при различных температурах. Минимальные отклонения от линейной зависимости наблюдаются для циклов с пятью и большим числом вершин, $i \geq 5$. При 298 K получены следующие значения параметров (a_i, b_i): i = 4 (0.0897, 4.62), i = 5 (0.379, 5.39), i = 6 (0.693, 6.26), i = 7 (1.148, 7.41), i = 8 (2.316, 8.52). Здесь параметр a_i имеет размерность количества циклов, приходящихся на молекулу воды (величина графа). С изменением температуры наблюдается изменение соотношений концентраций циклов, так как показатели степени в уравнении (7) для разных значений i существенно различаются. Чем больше вершин, тем более быстро разрушаются циклы при повышении температуры. Однако во всем исследованном интервале температур (278 K–368 K) при всех значениях критерия связи E_{HB} для $i \geq 4$ все значения логарифмов концентраций циклов ложатся на одни и те же прямые. При $p = 1$ значение $c_i = a_i$. Таким образом, параметры a_i являются фундаментальными топологическими характеристиками исходной сетки связей, распад которой приводит к наблюдаемому соотношению концентраций циклов при заданной температуре.

Циклы с тремя вершинами не являются характерными структурными элементами квазитетраэдрической сетки Н-связей. В треугольниках, построенных из линий соединяющих три атома О соседних молекул воды, образующих Н-связи, углы существенно отличаются от оптимальных значений. Поэтому в сетках Н-связей воды число циклов с тремя вершинами невелико. Значения логарифмов концентраций не ложатся на прямые линии ни при каких температурах. Более того, $c_3(p)$ слабо зависит от температуры. Например, при 278 K и E_{HB} = –10.46 кДж/моль в системе, состоящей из 10000 молекул воды в среднем присутствует 108 таких циклов. При повышении температуры до 368 K число циклов уменьшается до 106. Для сравнения при тех же условиях число пятичленных циклов уменьшается с 1600 до 863, а шестичленных – с 2527 до 1198.

Таким образом, модель с потенциалом BDW при нормальном давлении с высокой точностью воспроизводит структурные характеристики воды в широком диапазоне температур. Температурные изменения корреляционных функций соот-

ветствуют данным о рентгеновской и нейтронной дифракции, полученным независимыми группами исследователей. Наличие изобестических точек на корреляционных функциях, атом-атомных ФРР и постоянство температурных производных этих функций в широком диапазоне температур свидетельствуют о существовании простых закономерностей, объясняющих наблюдаемые явления. Линейная зависимость вероятности образования Н-связи от температуры, биномиальное распределение молекул по числу образуемых ими связей, степенные зависимости концентраций замкнутых циклов в сетке Н-связей воды позволяют предположить, что основным параметром, определяющим свойства воды, является вероятность образования связи. Характерная особенность топологии сетки Н-связей воды состоит в том, что в широком интервале температур практически не меняется число циклов с тремя вершинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32363).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Narten A.H., Danford M.D., Levy H.A.* // Faraday Discuss. 1967. V. 43. P. 97.
2. *Bosio L., Chen S.-H., Teixeira J.* // Phys. Rev. 1983. V. 27. P. 1468.
3. *Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 100. P. 450.
4. *Soper A.K., Phillips M. G.* // Chem. Phys. 1986. V. 107. P. 47.
5. *Soper A.K.; Bruni F.; Ricci M-A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 247.
6. *Soper A.K.* // Chem. Phys. 2000. V. 258. P.121.
7. *Dore J.* // Ibid. 2000. V. 258. P. 327.
8. *Dore J.C., Sufi M.A.M., Bellissent-Funel M.-C.* // Phys. Chem. Chem. Phus. 2000. V. 2. P. 1599.
9. *Sorenson J.M., Hura G., Glaeser R.M., Head-Gordon T.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9149.
10. *Head-Gordon T., Hura G.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2651.
11. *Бушуев Ю.Г, Давлетбаева С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2216.
12. *Robinson G.W., Cho C.H., Urquidi J.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 698.
13. *Urquidi J., Cho C.H., Singh S., Robinson G.W.* // J. Molec.Struct. 1999. V. 485–486. P. 363.
14. *Badyal Y.S., Price D.L., Saboungi M.-L., Haeffner D.R., Shastri S.D.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 10833.
15. *Бушуев Ю.Г.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 928.
16. *Бушуев Ю.Г., Давлетбаева С.В., Королев В.П.* // Там же. 1999. № 5. С. 541.
17. *Бушуев Ю.Г., Королев В.П.* // Там же. 1998. № 4. С. 592.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2222–2227

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.16

МОРФОЛОГИЯ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МАЛЫМ ЧИСЛОМ СЛОЕВ

© 2004 г. Э. Г. Раков*, Д. А. Гришин*, Ю. В. Гаврилов*, Е. В. Ракова, А. Г. Насибулин***, Х. Джиан***, Е. И. Каупинен***, ******

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

E-mail: rakov@rctu.ru

***Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва*

****Центр новых материалов, Хельсинкский университет технологии*

*****Государственный технический научно-исследовательский институт Финляндии, Хельсинки*

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Путем каталитического пиролиза CH_4 получена смесь углеродных нанотрубок (с числом слоев от одного до четырех) и нановолокон. Методом просвечивающей электронной микроскопии обычного и высокого разрешения в сочетании с КР-спектроскопией, рентгенофазовым и дериватографическим анализом изучены структура и морфология продуктов. Установлено, что внешний диаметр двухслойных нанотрубок меняется в пределах 1.8–6.7 нм, внешний диаметр трех- и четырехслойных – соответственно в пределах 2.6–6.2 и 4.0–7.7 нм; двух-, трех- и четырехслойные нанотрубки имеют конический "колпачок". Предложена схема образования трубок.

Углеродные нанотрубки (НТ) с малым числом слоев имеют широкие потенциальные области применения [1, 2]. Нанотрубки получают испарением и десублимацией графита, каталитическим разложением или пиролизом углеродсодержащих реагентов [3, 4]. Наиболее перспективным для крупномасштабного применения считается пиролитический метод, который может быть реализован в простых по конструкции аппаратах и легко масштабируется [4]. Самым удобным источником углерода для синтеза НТ является метан, который не подвергается некаталитическому пиролизу при низких температурах и, следовательно, при оптимальных условиях не вносит примесей аморфного углерода.

Каталитическому пиролизу CH_4 с образованием НТ посвящено довольно большое число работ, во многих из них для синтеза однослойных НТ (ОНТ) использованы трехкомпонентные катализаторы, содержащие активный металл (Fe, Co или Ni), промотор (соединения Mo или W) и носитель, препятствующий агрегированию наночастиц активного металла (оксиды Mg, Al, Si и др. металлов) [5–9]. В частности, авторами [8] изучено влияние состава катализатора Co–Mo/MgO на выход и качество НТ и показано, что наибольший выход ОНТ и наименьшее количество примеси аморфного углерода получаются при атомном отношении Mo : Co : Mg = 1 : 5 : 94. Вместе с тем морфологические особенности получаемых продуктов не были охарактеризованы.

Цель настоящей работы – более детальное изучение структуры, морфологии и свойств НТ и наночастиц, образующихся при пиролизе CH_4 на катализаторе с отношением Mo : Co : Mg = 1 : 5 : 94.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор синтезировали методом сжигания, который был разработан Патилом [10] и кратко описан в [8]. Метод [8] был несколько модифицирован: вместо лимонной кислоты применяли глицин, что позволяло подавить образование оксидов азота. В фарфоровой чаше на 250 мл смешивали 10.0 г $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ("ч.д.а."), 0.6 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ("ч."), 0.073 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ("х.ч."), 6.0 г NH_2CH_2COOH ("ч.") и 2.5 мл H_2O. Суспензию нагревали при перемешивании до полного растворения, вносили в печь, нагретую до 550°C, и выдерживали в ней 20 мин. Удельная поверхность катализатора составляла 110–160 $м^2/г$ (у катализатора [8] – 176.5 $м^2/г$).

Пиролиз CH_4 (бытовой газ) проводили с использованием установки, которая включала горизонтальный кварцевый трубчатый реактор диаметром 56 мм и длиной 900 мм. Ввод газа осуществляли по специальному патрубку в центр реактора, а вывод – с обоих торцов реактора. Кварцевую лодочку с навеской катализатора (до 4.0 г) помещали в центр реактора. Реактор продували смесью CH_4 (150 $см^3/мин$) и H_2 (600 $см^3/мин$) в течение 10 мин, затем при том же расходе газов нагревали до 900°C со скоростью 30 К/мин, выдерживали при конечной температуре 1 ч и охлаждали в токе H_2.

Полученные продукты очищали от основной массы катализатора нагреванием в 23%-ной HCl

(обработка концентрированной HNO_3, которая использована в [8], приводит к окислению части ОНТ), промывали дистиллированной водой и сушили при 110°C. Выход углеродных продуктов определяли по изменению массы катализатора с учетом изменения его массы в холостом опыте (без подачи CH_4) на 16%.

Зольность продуктов (остаточное содержание катализаторов) определяли после кислотной отмывки гравиметрическим методом путем окисления на воздухе при 850°C.

Для изучения фазового состава и структуры продуктов использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM 100C, просвечивающие микроскопы высокого разрешения Philips EM430 и Philips CM200 FEG, сканирующий электронный микроскоп Tesla BS340, КР-спектрометр Jobin-Yvon U1000 (длина волны 488 нм), рентгеновский дифрактометр ДРОН-2. Для изучения окисления продуктов использовали дериватограф Paulik–Paulik–Erdei. Удельную поверхность измеряли методом десорбции азота.

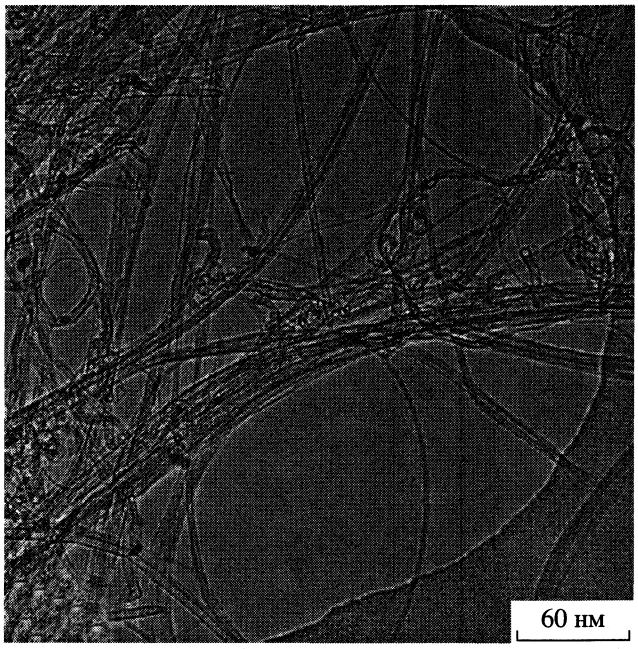


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение углеродных нанотрубок и нановолокон.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выход твердых углеродных продуктов составлял 1.8–2.0 г, удельная производительность катализатора – 0.45–0.50 г/г (по [8] 0.41 г/г). После кипячения в HCl (15 мин), промывки до нейтральной реакции и сушки удельная поверхность продуктов составила 400 $м^2/г$ (в работе [8] – 703.7 $м^2/г$), а их зольность – 11–14 мас. % (по [8] – 20 мас. %). Дальнейшее кипячение (до 1 ч) к уменьшению зольности не приводило. Те же результаты были получены нами при обработке НТ ледяной уксусной и 23%-ной хлорной кислотой. Полученное значение удельной поверхности соответствует НТ с малым числом слоев [11], а также сросткам ОНТ или двухслойных НТ (ДНТ).

Авторы [8] использовали более высокое отношение $H_2 : CH_4$ и более короткое время выдерживания при конечной высокой температуре, при этом, по их утверждению, образовывались преимущественно ОНТ. Однако определить количественное различие в выходе ОНТ в условиях [8] и наших экспериментов не удалось. Кроме того, авторы [8] не наблюдали образования нановолокон.

Данные электронной микроскопии (рис. 1) показали, что получаемые нами твердые продукты представляют собой смесь относительно прямых или слабоизогнутых НТ с небольшим количеством сильно искривленных, имеющих неровную внешнюю поверхность и внутренние перегородки нановолокон. Это позволяет предположить, что в исследованных условиях пиролиз протекал одновременно по двум известным механизмам: вершинному и корневому [3]. При вершинном росте частицы катализатора находятся на кончике растущего волокна (на рис. 1 некоторые из этих частиц представлены темными округлыми образованиями), при корневом – остаются на поверхности носителя и вызывают рост НТ. Ранее "двойственный" механизм наблюдался при пиролизе C_2H_4 в мягких условиях (550°C) на катализаторе $Fe–Mo/Al_2O_3$ [12].

Основной углеродной формой в продуктах пиролиза являются НТ с числом слоев от одного до четырех с преобладанием ДНТ (рис. 2). В большинстве случаев ОНТ и ДНТ были организованы в сростки диаметром 8–30 нм и длиной до нескольких микрон. Радиальные дыхательные моды в областях 300, 220 и 170 $см^{-1}$ на КР-спектрах (рис. 3) могут быть отнесены к ОНТ с диаметрами соответственно 0.9, 1.0 и 1.4 нм [13]. Отметим, что в работе [8] пиролиз приводил к образованию преимущественно ОНТ диаметром 1.16 нм. Отсутствие в [8] упоминаний об образовании ДНТ может быть связано с тем, что при недостаточном разрешении ДНТ выглядят как ОНТ.

На рис. 2 представлена картина дифракции от выбранного участка с трубками, имеющими разное число слоев – от двух до четырех. Она позволяет сделать вывод о том, что стенки трубок параллельны, о чем свидетельствует наличие экваториальной линии с расположенными на ней сильными рефлексами 002 и более слабыми 004. Дуги, соответствующие отражениям 100 и 110 графита, вытянуты в направлении, перпендикулярном оси трубки и расщеплены. Согласно представлениям о геометрии обратной решетки цилиндрических НТ [14], деформация рефлексов обусловлена малым числом слоев в НТ, а их расщепление вызвано

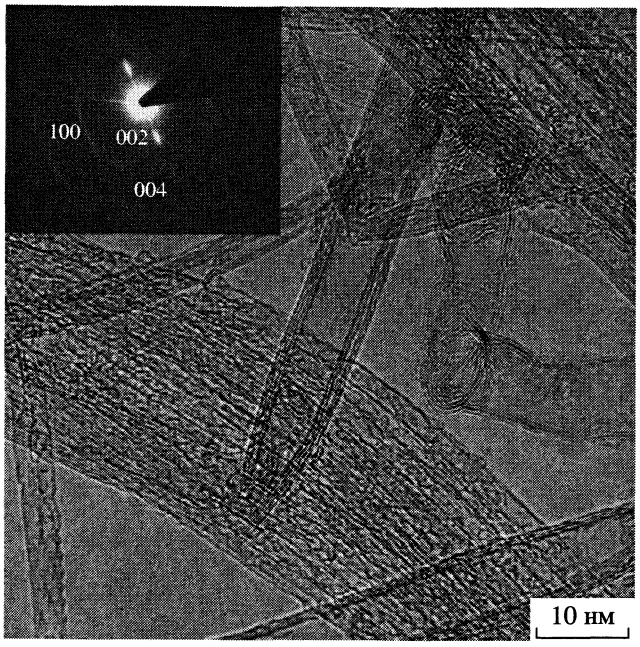


Рис. 2. Микрофотография продукта при высоком разрешении и картина дифракции от сростка нанотрубок.

различным углом закручивания (различной хиральностью) слоев. Картина дифракции от отдельной четырехслойной НТ, показанная на рис. 4, также демонстрирует разную хиральность в отдельных слоях.

Сопоставление данных КР-спектроскопии с результатами электронной микроскопии позволяет также предположить, что указанные линии могут относиться к внутренним слоям ДНТ. Действительно, по измерениям 18 изолированных ДНТ внешний диаметр ($D_{внеш}$) меняется в пределах 1.8–7.1 нм с преобладанием трубок диаметром 4.5 ± ± 0.5 нм, а наименьший внутренний диаметр ($D_{внут}$) равен 0.9 и 1.1 нм (табл. 1). К сожалению, точность измерения не превышает 0.1 нм, поэтому проследить зависимость межслоевого расстояния d от $D_{внеш}$ не удалось. Можно лишь отметить совпадение величины 0.4 нм с результатами измерений [15, 16], а также тенденцию к увеличению d с ростом $D_{внеш}$. Вместе с тем увеличение протекает по степенному закону с показателем степени меньше единицы, поэтому отношение $D_{внеш}/D_{внут}$ снижается от 2.0 ($D_{внеш}$ = 1.8 нм) до 1.22 ($D_{внеш}$ = 7.1 нм), а не медленнее, что можно было бы ожидать при постоянстве d. Вероятно также, что отмеченная тенденция связана с дефектностью стенок нанотрубок.

Радиальные дыхательные моды ДНТ наиболее часто встречающегося диаметра должны лежать в области 50 $см^{-1}$. В этой части КР-спектров действительно имеется сильный сигнал, однако, относится ли он только к ДНТ, установить не удалось. В спектрах КР, приводимых в других статьях по ДНТ, части спектров с частотами менее 100 $см^{-1}$ не приводятся.

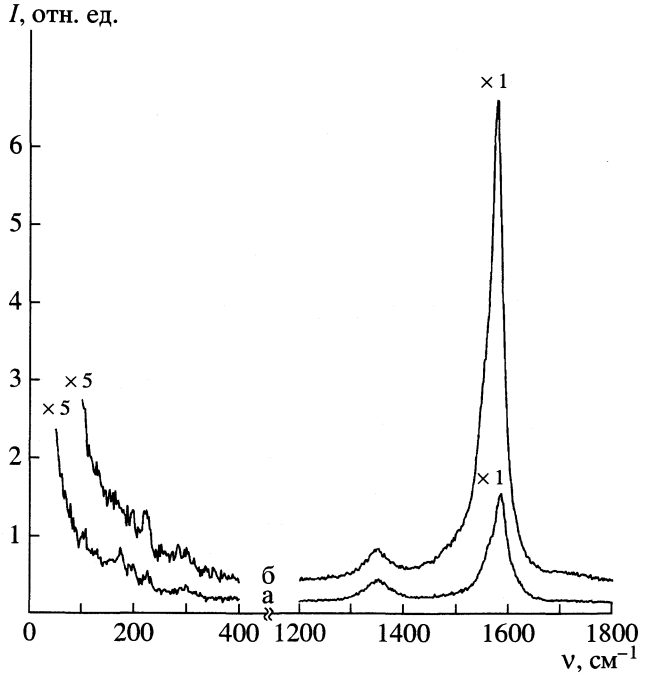


Рис. 3. КР-спектры: а – отмытых кислотой продуктов; б – отожженных в течение 2 ч на воздухе при 340°С и вновь отмытых продуктов.

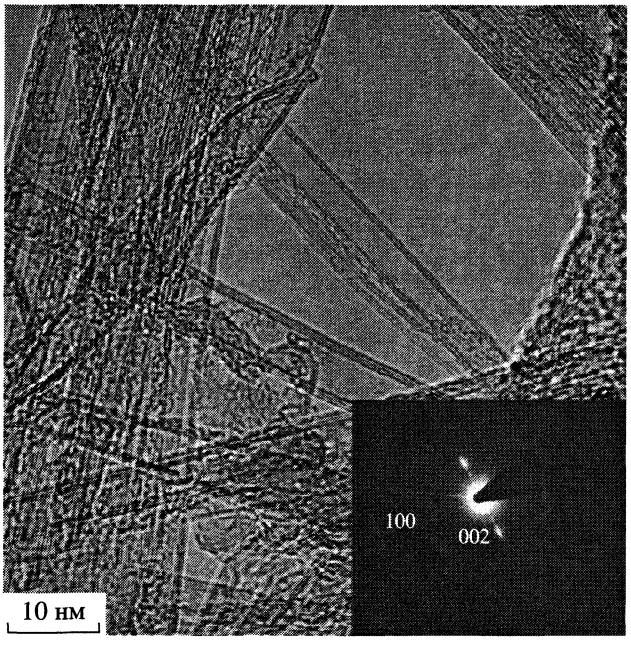


Рис. 4. Микрофотография продукта при высоком разрешении и картина дифракции от четырехслойной нанотрубки.

Таблица 1. Значения $D_{внеш}$, $D_{внут}$ и d (нм) для 18 изолированных ДНТ

$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d	$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d	$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d
1.8	0.9	0.4	4.0	3.0	0.5	4.9	4.0	0.4
2.0	1.1	0.5	4.0	3.1	0.4	5.0	4.0	0.5
2.8	2.1	0.4	4.4	3.5	0.4	5.0	4.0	0.5
3.0	2.1	0.5	4.5	3.5	0.5	5.4	4.0	0.7
3.2	2.2	0.5	4.5	3.7	0.4	6.7	5.5	0.6
3.9	2.9	0.5	4.5	3.7	0.4	7.1	5.8	0.6

Таблица 2. Значения $D_{внеш}$, $D_{внут}$ и d (нм) для трех- и четырехслойных НТ

$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d	$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d	$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d	$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d	$D_{внеш}$	$D_{внут}$	d
трехслойные НТ									четырехслойные НТ					
2.6	0.6	0.5	3.0	1.4	0.4	6.0	4.4	0.4	4.0	1.3	0.5	5.9	3.1	0.5
2.8	1.0	0.5	3.2	1.4	0.4	6.2	4.6	0.4	4.8	2.4	0.4	7.7	5.0	0.4
2.9	1.2	0.4	4.5	2.8	0.4				4.9	2.4	0.4	7.7	5.2	0.4

Указанный диапазон диаметров соответствует наблюдавшемуся у ДНТ, полученных дуговым [15] (2.4–5.5 нм) и пиролитическим [16] (1.3–6 нм, катализатор Fe–Mo/Al_2O_3) методами, несколько шире приводимого в [17] (1.75–3.1 нм, катализатор Fe–Mo/Al_2O_3), [18] (1.1–3.5 нм, катализатор Co/MgO) и [19] (1–3 нм, пиролиз с летучим Fe-катализатором). Близость наиболее типичного диаметра к 4.5 нм подтверждают результаты работы [20].

Трех- и четырехслойные НТ представлены в продуктах пиролиза CH_4 в значительно меньшем количестве (на 10 микроснимках обнаружено восемь трехслойных и шесть четырехслойных НТ), и, вероятно, поэтому разброс их геометрических характеристик существенно меньше (табл. 2). Единственная пятислойная НТ имела переменный внешний диаметр (5.9–6.6 нм). Тенденция в изменении величины d, отмеченная для ДНТ, у НТ с бóльшим числом слоев не проявляется.

Интересной морфологической особенностью получаемых пиролизом двух-, трех- и четырехслойных НТ является образование своеобразных кончиков, напоминающих колпачки или ростр белемнита ("чертова пальца"). Такие колпачки видны на рис. 2 (у ДНТ и четырехслойной НТ) и 4 (два наложившихся друг на друга колпачка, верхний двухслойный, нижний трехслойный). Угол конусности у всех таких колпачков меняется плавно на расстоянии L, причем, согласно измерениям, $L \sim (2.1–3.5)D_{внеш}$. Сравнительно плавное изменение угла на небольшом расстоянии не характерно для НТ "классического" типа, поскольку любой изгиб их стенки может происходить лишь при появлении в правильной графеновой оболочке топологических дефектов в виде пятиугольников. Плавное изменение угла в кончиках многослойных НТ возможно при согласованном распределении дефектов не только в одном слое, но и в различных слоях, а также при сравнительно большой плотности дефектов.

Величина угла при вершине колпачка непостоянна. Для строго конических структур из правильных графеновых слоев угол конусности не может принимать случайные значения. Он равен 19.2° при внедрении пяти пятиугольных циклов и 38.9° при внедрении четырех пятиугольных циклов. В рассматриваемых нами продуктах ситуация более сложная, поскольку колпачки плавно переходят в трубки. Следовательно, пятиугольные циклы распределяются по всей поверхности колпачка.

На ряде микрофотографий обнаруживаются структуры типа рулона, имеющие разное число графеновых слоев с одной и с другой стороны от их оси. Помимо нановолокон, которые, как видно из рис. 1, по диаметру мало отличаются от наиболее крупных НТ, продукты содержат небольшое количество графитизированных частиц и луковичных структур. Внутренняя полость некоторых частиц заполнена катализатором.

В процессах образования НТ и нановолокон участвуют частицы металла определенного размера. Превышение этого размера приводит к образованию на частицах кобальта многослойных графеновых оболочек. Специальный поиск таких частиц (обнаружено семь) и измерения показали, что их средний диаметр меняется от 4.6 до 13.1 нм, большая их часть имеет размер 6–7 нм, а число графеновых слоев в оболочке составляет от 3 до 8. Можно предположить, что образование НТ и нановолокон катализируют частицы размером не более 5 нм.

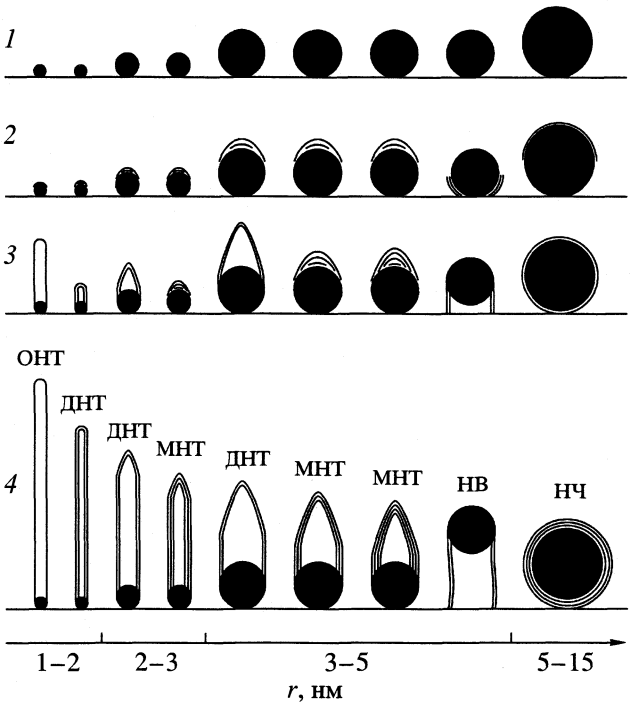


Рис. 5. Схема образования НТ: *1* – частицы катализатора различного размера (*r*) и состава на инертной подложке (MgO); *2* – начало образования шапочек или колпачков, графеновых оболочек наночастиц (НЧ); *3* – начало роста ОНТ, формирование колпачков ДНТ и МНТ, отрыв частицы катализатора, связанной с нановолокном (НВ), рост графеновых оболочек на НЧ; *4* – удлинение ОНТ, ДНТ, МНТ и НВ, прекращение роста графеновых оболочек на НЧ.

Попытки определить период d_{002} рентгенографически оказались безуспешными: на рентгенограммах отсутствовали четко выраженные отражения 002, характерные для графитоподобных структур. В то же время данные КР-спектроскопии (на рис. 3 *G*-полоса в области 1300 $см^{-1}$) и электронной микроскопии свидетельствуют о том, что в продуктах содержится неупорядоченный углерод, причем он находится на поверхности отдельных НТ или их сростков, а также, вероятно, в полости НТ. Иногда он проявляется как короткие, сильно искривленные "обрывки" графеновых плоскостей (рис. 2 и 4).

Отжиг в Ar (1000°C, 1 ч) существенных изменений в морфологии продукта пиролиза CH_4 не вызывал. Доля удаленных компонентов при этом составила 7 мас. %. При отжиге в H_2 (950°C, 2 ч) потеря массы составила 52%. При этом несколько уменьшилось относительное содержание неупорядоченного углерода и НТ малого диаметра.

Отдельные эксперименты были проведены в изотермических условиях, когда нагревание проводили в токе Ar, смесь CH_4 и H_2 подавали в течение 1 ч в нагретый до 900°C реактор. Оказалось, что выход НТ близок к полученному в неизотермических условиях, однако качество НТ несколько хуже. Предварительное восстановление катализатора в токе H_2, особенно при высоких температурах, приводило к увеличению относительного содержания нановолокон и НТ с большим числом слоев.

Дериватографические исследования на воздухе показали, что грубоочищенный продукт начинает окисляться при 360°C, максимум на кривой ДТА наблюдается при 430°C. В изотермических условиях продукт оказался устойчивым на воздухе при 320°C (за 2 ч масса не изменилась). При 340°C убыль массы составила за 1 ч 5%, а за 2 ч – 11%. Последующая обработка продукта, отожженного в течение 2 ч, в среде HCl снижает зольность до 3–5%.

Вероятная схема образования углеродных НТ с малым числом слоев (рис. 5) развивает предложенный ранее механизм [21] и учитывает, что катализатор состоит из частиц, различающихся по размеру и составу. Действительно, в условиях проведения пиролиза кобальт, входящий в состав катализатора, способен находиться в форме Co^0, CoO, Co_3O_4, $CoMoO_4$, молибдатов иного состава, твердого раствора $Co_xMg_{1-x}O$, более сложных соединений и твердых растворов. Для молибдена также вероятно образование нескольких соединений (оксидов с разной степенью окисления металла, карбидов и др.). Кроме того, химический состав отдельных частиц катализатора и отдельных участков одной частицы предположительно неодинаков и может меняться, особенно в начальный период пиролиза.

При этом размер частиц определяет преимущественно диаметр НТ, а состав – преимущественно число слоев НТ. Важное значение имеет как верхний, так и нижний предел размеров частиц. При образовании ОНТ различие между верхним и нижним пределами размеров частиц катализатора весьма невелико, а сами размеры составляют ~1–3 нм. По-видимому, для роста ДНТ необходимы частицы размером ~1–4 нм, трехслойных НТ – ~2–5 нм, четырехслойных НТ – ~2–6 нм.

Отрыв частицы катализатора от носителя (что, вероятно, связано с изменением состава частиц) приводит к смене механизма роста и образованию нановолокон. Превышение частицами катализатора определенного граничного размера, который меняется от 4 до 6–7 нм и также предположительно зависит от состава, вызывает их окклюдирование без образования НТ.

На поведение частиц катализатора может оказывать влияние характер распределения этих частиц на подложке, пористость подложки, кривизна ее поверхности. Образование сростков НТ по предлагаемой схеме происходит при пиролизе и в ходе последующей обработки продукта.

Авторы благодарят Н.Н. Мельника за регистрацию КР-спектров.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-33225), Министерства образования РФ (программа "Химическая технология", код проекта 06.06.017) и гранта Финской академии наук № 205456.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 419.
2. *Раков Э.Г.* // Там же. 2001. Т. 70. С. 934.
3. *Раков Э.Г.* // Там же. 2000. Т. 69. С. 41.
4. *Раков Э.Г.* // Хим. технология. 2003. № 10. С. 2.
5. *Kong J., Soh H.T., Cassel A.M. et al.* // Nature (L.). 1998. V. 395. P. 878.
6. *Cassell A.M., Raymakers J.A., Kong J., Dai H.* // J. Phys. Chem. 1999. V. B103. P. 6484.
7. *Su M., Zheng B., Liu J.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 322. P. 321.
8. *Tang S., Zhong Z., Xiong Z. et al.* // Ibid. 2001. V. 350. P. 19.
9. *Hornyák G.L., Grigorian L., Dillon A.C. et al.* // J. Phys. Chem. 2002. V. B106. P. 2821.
10. *Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T.* // Curr. Opinion in Solid State & Mater. Sci. 2002. V. 6. P. 507.
11. *Peigney A., Laurent Ch., Flahaut E. et al.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 507.
12. *Qian W., Wei F., Liu T., Wang Z.W.* // Solid State Comm. 2003. V. 126. P. 365.
13. *Alvarez L., Righi A., Guillard T. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 326. P. 186.
14. *Colomer J.-F., Van Tendeloo G.* // Electron Microscopy of Nanotubes / Ed. by Z.L. Wang, C. Hui. Boston; Dordrecht; L.: Kluwer Academic Publ., 2003. P. 45–72.
15. *Hutchison J.L., Kiselev N.A., Krinichnaya E.P. et al.* // Carbon. 2001. V. 39. № 5. P. 761.
16. *Cumings J., Mickelson W., Zettl A.* // Solid State Commun. 2003. V. 126. P. 359.
17. *Liu B.C., Lyu S.C., Lee T.J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 373. P. 475.
18. *Bacsa R.R., Flahaut E., Laurent Ch. et al.* // New J. Phys. 2003. V. 5. P. 131.
19. *Zhou Z., Ci L., Song L. et al.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 2607.
20. *Zhu J., Yudasaka M., Iijima S.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. P. 496.
21. *Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P. et al.* // Ibid. 1996. V. 260. P. 471.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2228–2231

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.74

МОДУЛЬ СДВИГА СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ВОДЫ И ВОДНОГО РАСТВОРА *трет*-БУТАНОЛА, РАССЧИТАННЫЙ ПО МЕТОДУ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2004 г. М. Г. Киселев*, Ю. П. Пуховский*, Д. В. Ивлев*, М. Н. Родникова**

Российская академия наук

**Институт химии растворов, Иваново*

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

Поступила в редакцию 06.01.2004 г.

Методом компьютерного моделирования рассчитан модуль сдвига при бесконечной частоте нагрузки сетки водородных связей воды в зависимости от температуры и раствора *трет*-бутанола в воде в зависимости от концентрации *трет*-бутанола. Показано, что зависимость модуля сдвига от температуры для воды имеет максимум при 315 K, примерно равняющейся температуре, при которой наблюдается максимум обратной изотермической сжимаемости. На основе прямых расчетов показано, что градиент разрушения тетраэдрической координации при увеличении температуры заметно уменьшается при 315 K. Установлено, что этот факт связан с минимумом величины энергетических флуктуаций и соответственно с максимумом напряженности сетки водородных связей.

Резистентность сетки водородных связей воды внешним возмущениям структуры таким, как изменение параметров состояния или влияние растворенного вещества, может являться ключевым моментом тех особенностей физико-химических свойств воды, приводящих к аномалиям термодинамических характеристик водных растворов. М.Н. Родникова [1–4] впервые предложила количественный критерий упругости сетки водородных связей для анализа структуры жидкостей в растворе. Этот параметр был определен различными путями через экспериментальные величины и может быть использован, как мера резистентности сетки водородных связей [3, 4]. С другой стороны, упругость сетки водородных связей может быть определена через соотношения статистической механики [5]. Обобщенный закон Гука выражается через тензор натяжений $P_{\alpha\beta}$ и $\tilde{P}_{\alpha\beta}$ до и после приложенной нагрузки соответственно

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(q) - P_{\alpha\beta}(q) = \mu\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial q_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial q_\alpha}\right) + \delta_{\alpha\beta}(K - 2/3\mu)\mathrm{div}u(q), \quad (1)$$

где K – сжимаемость и μ модуль сдвига, $\delta_{\alpha\beta}$ символ Кронеккера, $\alpha, \beta = 1, 2, 3$. Для случая бинарной смеси жидкостей модуль упругости может быть выражен в виде соотношения [6]

$$\mu_\infty = x_1^2\mu_\infty^{11} + 2x_1\mu_\infty^{12} + x_2^2\mu_\infty^{22}, \quad (2)$$

где модуль упругости компонент при бесконечной частоте нагрузки μ_∞^{ij} рассчитывается в следующем виде:

$$\mu_\infty^{ij} = \frac{2\pi}{15v^2}\int_{r_0}^{\infty}\frac{d}{dr}\left(r^4\frac{dU_{ij}}{dr}\right)g_{ij}(r)dr. \quad (3)$$

Здесь мы рассматриваем модуль сдвига сетки водородных связей растворителя, который может быть рассчитан из μ_∞^{11}, при условии учета только тех молекул воды, которые входят в сетку Н-связей.

Значения модуля упругости сетки водородных связей воды, рассчитанные по (3), в зависимости от температуры в сравнении с обратной сжимаемостью представлены на рис. 1.

Очевиден максимум модуля сдвига при температуре 315 K, что приблизительно соответствует максимуму обратной изотермической сжимаемости примерно при той же температуре. Это важное, на наш взгляд, соответствие означает взаимосвязь критерия упругости сетки водородных связей, предложенного М.Н. Родниковой [1–4] и полученного из моделирования. Полученный результат понятен из следующих соображений. Средний квадрат флуктуации объема, как следует из статистической механики [5], может быть записан как $\Delta V^2/V^2 = V_m/\beta_T$, где V_m – мольный объем, β_T – изотермическая сжимаемость. С другой стороны из обобщенного закона Гука [6] следует, что средний квадрат флуктуации объема пропорционален модулю сдвига. Таким образом, обе вели-

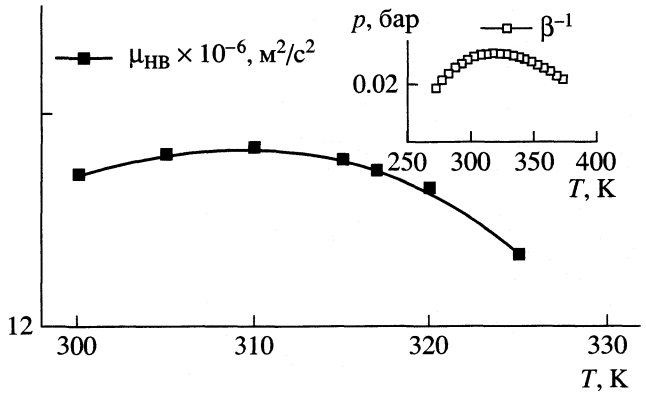


Рис. 1. Модуль сдвига при бесконечной частоте нагрузки сетки водородных связей воды в зависимости от температуры в сравнении с обратной изотермической сжимаемостью, полученной из эксперимента.

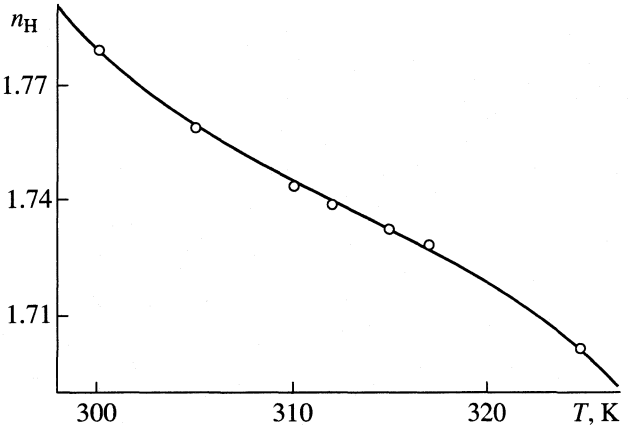


Рис. 2. Среднее число водородных связей в расчете на одну молекулу воды в зависимости от температуры (потенциал SPC/E).

чины могут быть использованы в качестве критерия упругости сетки водородных связей воды. Максимум температурной зависимости модуля сдвига ~315 K означает некоторое изменение топологии сетки водородных связей в зависимости от температуры. Для исследования характеристик сетки водородных связей были рассчитаны средние значения числа водородных связей молекул воды в зависимости от температуры (рис. 2), используя геометрический критерий, в соответствии с которым молекула считается связанной H-связью, при расстоянии между водородом одной молекулы и кислородом другой <0.21 нм. Температурная зависимость среднего числа водородных связей имеет точку перегиба ~315 K, так что при температурах >315 K градиент изменения количества водородных связей увеличивается.

Не вызывает сомнений, что наблюдаемый эффект выражен достаточно слабо, что приводит к необходимости проверки на возможность артефакта. Такая проверка осуществлялась расчетами с использованием трех различных потенциалов воды: SPC/E, BJH, TIP4P, показавших наличие точки перегиба на температурной зависимости среднего числа водородных связей. С другой стороны может быть замечена некоторая относительная стабилизация структуры жидкой воды в области 315 K и связанное с этим изменение растворяющей способности, количественная оценка которой может быть проведена на основе энтропии реорганизации жидкой воды. Качественное определение такой энтропии может быть получено двумя способами. Во-первых, следуя предположению Хаммера с соавторами [7], энтропия растворения неполярного вещества как функция температуры может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta S \sim -\frac{\partial(V_m/\beta_T)}{\partial T}. \qquad (4)$$

Расчет в соответствии с этой формулой приводит к монотонной зависимости ΔS от температуры (вставка рис. 3). С другой стороны такая энтропия может быть оценена на основе информационной теории, в соответствии с которой избыточный химический потенциал $\Delta\mu^{ex}$ растворения связан с вероятностью p_0 образования полости объемом ΔV [8, 9]

$$\Delta\mu^{ex} = -k_B T \ln p_0, \qquad (5)$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура. Вероятность p_0 – один из элементов распределе-

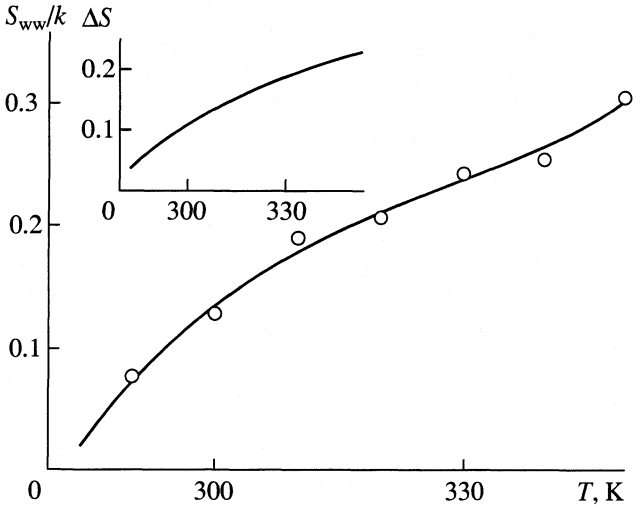


Рис. 3. Энтропия тетраэдрической координации, рассчитанная по (9) и аппроксимация энтропии реорганизации жидкой воды в зависимости от температуры, полученная по (4) (вставка к рисунку).

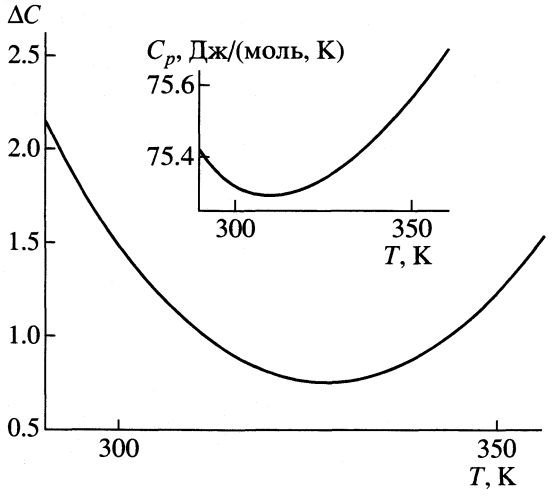


Рис. 4. Рассчитанные из соотношения (13) значения теплоемкости в зависимости от температуры в сравнении с экспериментальной теплоемкостью (вставка к рисунку).

ния вероятностей $\{p_n\}$, где n – число молекул растворителя в объеме ΔV. Энтропия образования полости может быть записана в следующей форме:

$$S = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \ln p_n. \qquad (6)$$

При этом вероятности p_n получаются максимизацией S с использованием следующих связей:

$$\sum_{n=0}^{\infty} p_n = 1, \qquad (7)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n p_n = \langle n \rangle, \qquad (8)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 p_n = \langle n^2 \rangle. \qquad (9)$$

Процедура максимизации приводит к следующему выражению для p_n:

$$p_n = \exp(\lambda_0 + n\lambda_1 + n^2\lambda_2), \qquad (10)$$

где λ_0, λ_1 и λ_2 – множители Лагранжа, определяемые через связи(7)–(9). Следовательно, энтропия образования полости получается из выражения (6) с учетом Лагранжевых множителей.

Энтропия реорганизации тетраэдрической упаковки воды может быть определена по аналогии с информационной теорией как функция флуктуации структуры растворителя под влиянием растворенного вещества. Тогда избыточный химический потенциал определяется через флуктуацию тетраэдрической структуры по уравнению

$$\Delta\mu^T = -k_B T \ln p_0^T, \qquad (11)$$

где p_0^T – среднее отклонение от идеальной тетраэдричности, рассчитанное в соответствии с критерием, предложенным Ю.И. Наберухиным [10]. Следовательно, энтропия реорганизации может быть записана в следующем виде:

$$S^T = \int_0^{\infty} P(D) \ln P(D) dD, \qquad (12)$$

где $P(D)$ плотность вероятности отклонения от идеальной тетраэдричности, имеющее значение D.

Температурная зависимость энтропии тетраэдрической координации имеет точку перегиба в области 315 K. Таким образом, градиент разрушения тетраэдрической координации заметно уменьшается при 315 K. Этот факт может быть связан с минимумом величины энергетических флуктуаций. С другой стороны флуктуации внутренней энергии пропорциональны теплоемкости, которую можно оценить на основе соотношения

$$\Delta C = T(\partial S^T / \partial T)_p. \qquad (13)$$

Значения теплоемкости, полученные на основе значений энтропий из (9), как функция температуры имеет минимум при 325 K (рис. 4) в сравнении с минимумом на зависимости экспериментальной теплоемкости при постоянном давлении ~310 K (вставка к рис. 4). Такое различие, очевидно, связано с неточностью численного интегрирования. С другой стороны, энтропия тетраэдрической координации отличается от экспериментальной энтропии и вряд ли следует ожидать их количественного совпадения. Тем не менее, наблюдаются очень похожие тенденции в поведении рассчитанных и полученных из эксперимента теплоемкостных характеристик.

Таким образом, область температур ~310–320 K характеризуется максимальной напряженностью сетки водородных связей и минимумом энергетических флуктуаций. Как следствие, наблюдается относительная стабилизация структуры воды, заключающаяся в локальном (в узком температурном интервале) уменьшении градиента разрушения водородных связей как функции температуры. Качественно похожие результаты получаются при растворении гидрофобных веществ, одним из наиболее характерных среди которых является раствор *трет*-бутанола. В этой связи интересным является рассмотрение модуля упругости сетки водородных связей в растворе *трет*-бутанола в воде. Модуль сдвига для сетки водородных связей в зависимости от концентрации показан на рис. 5.

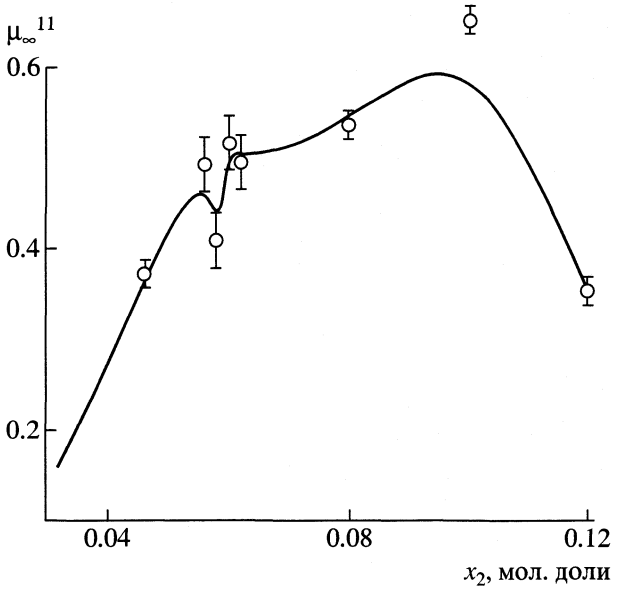


Рис. 5. Зависимость модуля упругости сетки водородных связей μ_∞^{11} от концентрации *трет*-бутанола (T = = 300 K). Коридор ошибки показан на рисунке.

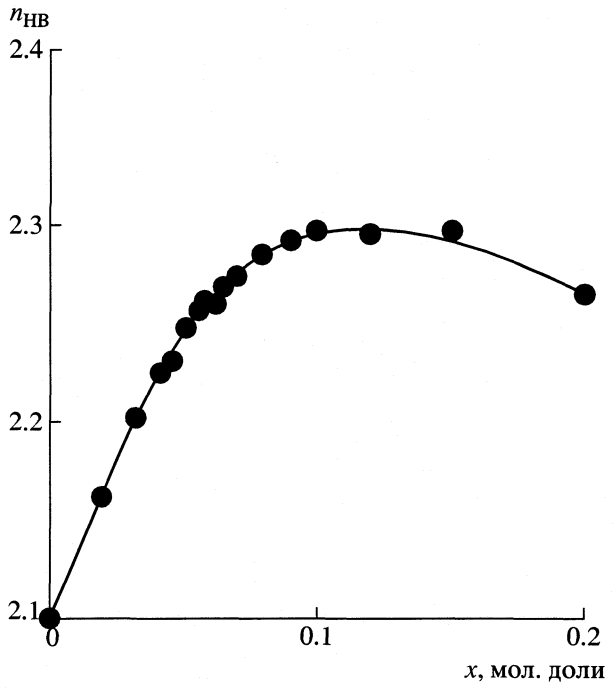


Рис. 6. Среднее число водородных связей между молекулами воды в растворе *трет*-бутанола (T = 300 K).

Два интересных наблюдения следуют из рис. 5. Во-первых, модуль упругости имеет большие флуктуации в области концентраций 0.05–0.06 мол. доли. Такое поведение согласуется с максимумом теплоемкости при той же концентрации. В [11] предположили, что такие флуктуации происходят вследствие переходов между различными структурами в очень разбавленных областях состава смесей вода–алканол. Эти переходы осуществляются, начиная с концентрации, при которой число молекул воды, необходимое для образования клетки вокруг молекулы алканола, больше, чем в среднем существует в данной области пространства при такой концентрации (0.05–0.07 мол. доли). Во-вторых, рассчитанный модуль упругости имеет размытый пик в области 0.1 мол. доли *трет*-бутанола. Причиной этого экстремума является максимальное структурирование растворителя. Иллюстрацией этого тезиса может служить среднее число водородных связей в расчете на одну молекулу воды в зависимости от концентрации, показанное на рис. 6.

Из рис. 6 очевиден максимум связности воды при концентрации 0.1 мол. доли *трет*-бутанола, что согласуется с ходом кривой модуля сдвига от концентрации. Этот факт, совместно с достаточно высокой концентрацией спирта, приводит к структуре сетки водородных связей с минимальным количеством вакансий и, как следствие, напряженность такой сетки максимальна.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 03-03-32836, 02-03-32287) и ОХНМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 275.
2. *Родникова М.Н., Ланшина Л.В., Чабан И.А.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. С. 148.
3. *Gaiduk V., Rodnikova M.N.* // J. Mol. Liq. 1999. V. 82. P. 47.
4. *Rodnikova M.N., Val'kovskaya T.M., Kartzev V.N., Kayumova D.B.* // Ibid. 2003. V. 106. P. 219.
5. *McQuarrie D.A.* Statistical Mechanics. N.Y.: Harper&Row, 1972. S. 455.
6. *Брук-Левинсон Э.Т., Вихренко В.С., Немцов В.Б., Ротт Л.А.* // Изв. ВУЗов. Физика. 1970. № 2. С. 70.
7. *Hummer G., Garde S., Garcia A.E., Pratt L.R.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 258. P. 349.
8. *Garde S., Hummer G., Garcia A.E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 4966.
9. *Hummer G., Garde S., Garcia A.E. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1996. V. 93. P. 8951.
10. *Naberukhin Y.I., Voloshin V.P., Medvedev N.N.* // Mol. Phys. 1991. V. 73. P. 917.
11. *Sato T., Chiba A., Nozaki R.* // J. Mol. Liq. 2002. V. 101. P. 99.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2232–2235

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.6

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2004 г. А. В. Ковалевский, В. И. Шишалов

Вятский государственный университет, Киров

Поступила в редакцию 07.07.2003 г.

Изучена температурная зависимость поверхностного натяжения и рассчитана избыточная энергия Гиббса поверхности сферы молярного объема расплавленных двойных смесей: $CeCl_3$–MCl (M–Li, Na, K, Cs) и $LnCl_3$–KCl (Ln–Er, Yb). Показано влияние катионов щелочных и редкоземельных металлов на поверхностные свойства исследованных систем. Отклонения от идеального хода изотерм поверхностного натяжения и избыточной энергии Гиббса поверхности сферы молярного объема объяснены с позиций комплексного строения расплавов.

Поверхностные явления, возникающие на границах раздела фаз: жидкость–газ, жидкость–твердое тело и жидкость–жидкость имеют большое значение как для понимания структуры расплавленных солей, так и для технологии электролитического получения металлов. Такие процессы, как образование и рост кристаллов твердых металлов на электроде, образование и поведение капель жидкого металла на катоде, всплывание корольков металла в электролите, смачивание их расплавом на поверхности электролита и другие, во многом зависят от межфазного натяжения, существующего на границах раздела фаз.

Между строением поверхностного слоя расплава и его внутренней структурой существует определенная связь, зависящая от характера взаимодействия компонентов. Поэтому сведения о поверхностном натяжении и избыточных термодинамических характеристиках поверхностного слоя, наряду с другими физико-химическими свойствами, позволяют судить о строении расплавленных солевых смесей и о процессах, протекающих в них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение поверхностного натяжения проводили в герметичной кварцевой ячейке в среде очищенного аргона методом максимального давления в пузырьке газа с помощью двух тонкостенных платиновых капилляров разного диаметра (вариант Сагдена) [1]. В опытах использовали соли квалификации "х.ч.". Предварительно обезвоженный хлорид лития и хлориды натрия, калия и цезия переплавляли в кварцевых пробирках, продували осушенным хлороводородом и выдерживали в расплавленном состоянии под вакуумом в течение 2–3 ч. Безводные хлориды редкоземельных металлов (РЗМ) готовили из их кристаллогидратов путем нагревания с не менее чем двухкратным избытком хлорида аммония и выдерживали при 620 K в течение 4–5 ч. Очистку рабочего газа (аргона) производили последовательным пропусканием его через прокаленный $CaCl_2$, гранулированный KOH и нагретую до 1020–1070 K циркониевую стружку. Аргон подавали через микрокран с частотой один пузырек в 15–20 с.

Составы изученных смесей, коэффициенты уравнений температурной зависимости поверхностного натяжения (σ) и интервалы температур приведены в таблице.

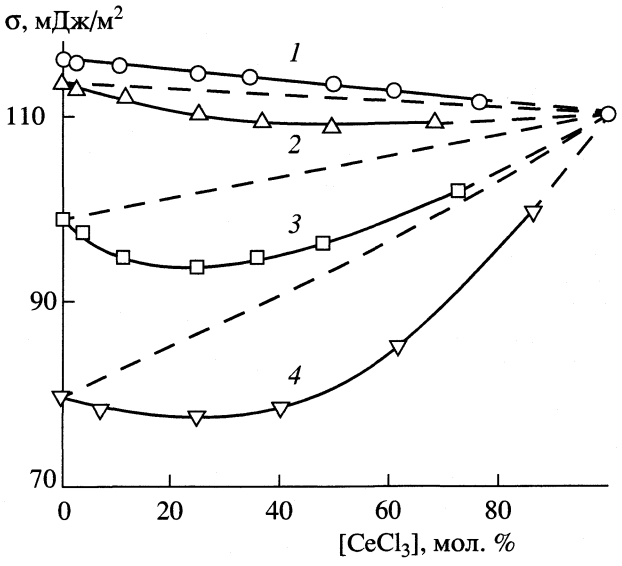


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (1070 K) смесей $CeCl_3$ с хлоридами щелочных металлов: *1* – LiCl, *2* – NaCl, *3* – KCl, *4* – CsCl.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены изотермы (1070 K) поверхностного натяжения расплавленных смесей хлорида церия с хлоридами щелочных металлов, построенные по экспериментальным данным (таблица).

Штрихом нанесены изотермы, рассчитанные по уравнению Жуховицкого–Гуггенгейма для идеального раствора [2]

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) - (\sigma_2 - \sigma_1)^2 \frac{a}{8kT}. \qquad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение смеси, σ_1, σ_2 – поверхностное натяжение индивидуальных солей, k – постоянная Больцмана, T – температура, K, a – средняя площадь молекулы в поверхностном слое, рассчитанная по уравнению

$$a = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1}{N\rho_1}\right)^{2/3} + \frac{1}{2}\left(\frac{M_2}{N\rho_2}\right)^{2/3}, \qquad (2)$$

(M_1, M_2 и ρ_1, ρ_2 – молярные массы и плотности индивидуальных солей, N – число Авогадро).

Из рис. 1 видно, что изотермы поверхностного натяжения изученных бинарных солевых расплавов, за исключением смесей $LiCl–CeCl_3$, заметно отклоняются от идеального хода в отрицательную сторону. Причем это отклонение возрастает при содержании в солевой смеси ионов щелочных металлов в ряду от Na^+ к K^+ и Cs^+, что свидетельствует об усилении взаимодействия компонентов расплава при смешении хлорида церия с хлоридами щелочных металлов в указанной последовательности и объясняется ослаблением контрполяризующего действия катионов щелочных металлов с увеличением их ионного радиуса на анионы хлора, входящие в состав комплексных ионов лантаноида. Наличие минимумов на изотермах поверхностного натяжения солевых смесей $KCl–CeCl_3$ и $CsCl–CeCl_3$ в области 20–25 мол. % $CeCl_3$ (рис. 1, кривые *3*, *4*) свидетельствуют об образовании в расплавах прочных комплексных ионов $CeCl_6^{3-}$, обладающих наименьшим ионным моментом и являющихся поверхностно-активными. При увеличении содержания хлорида церия более 25 мол. % в расплавах протекают значительные структурные изменения: в области до 30–35 мол. % $CeCl_3$ образуются ионы $CeCl_5^{2-}$, а в дальнейшем – малоустойчивые многоядерные комплексные группировки, что приводит к повышению поверхностного натяжения расплавов. В расплавленных солевых смесях хлорида лития с хлоридом церия также возможно существование

Поверхностное натяжение ($\sigma = a - bT$, МДж/м^2) бинарных систем $MCl–LnCl_3$ (M – Li, Na, K, Cs; Ln – Ce, Er, Yb)

$LnCl_3$, мол. %	a	$b \times 10^3$	$\pm\Delta\sigma$, МДж/м^2	ΔT, K
		$LiCl–CeCl_3$		
0	186.5	65.3	0.4	950–1070
1.9	172.5	52.4	0.3	900–1070
10.3	169.2	50.1	0.5	900–1070
25.0	164.1	46.0	0.3	900–1070
34.0	154.2	37.2	0.4	900–1070
49.4	149.0	33.0	0.4	900–1070
60.8	146.5	31.3	0.3	950–1070
76.6	152.0	37.6	0.4	1030–1070
100	159.0	45.2	0.4	1100–1150
		$NaCl–CeCl_3$		
0	197.4	77.8	0.4	1080–1140
2.6	190.5	71.9	0.4	1050–1170
11.3	187.0	70.0	0.6	1000–1070
25.0	171.9	57.3	0.5	1000–1070
35.6	168.2	54.6	0.4	1000–1070
48.7	161.1	48.3	0.4	1000–1070
68.1	158.6	45.8	0.3	1000–1070
		$KCl–CeCl_3$		
0	183.4	79.0	0.4	1070–1140
3.3	175.4	72.6	0.5	1020–1170
11.5	162.6	63.5	0.7	1000–1170
25.0	154.9	57.1	1.0	1000–1170
36.0	153.7	54.8	0.5	1000–1170
47.6	157.0	56.4	0.4	1030–1170
73.1	158.6	52.9	0.6	1070–1170
		$CsCl–CeCl_3$		
7.1	136.4	54.4	0.7	950–1090
14.6	128.8	48.0	0.8	910–1070
25.0	123.0	42.8	0.5	940–1110
40.6	139.3	56.8	0.5	1050–1150
61.4	145.2	56.2	0.4	1010–1140
86.0	152.9	49.3	0.6	1100–1170
		$KCl–ErCl_3$		
2.9	178.3	75.7	0.8	1020–1170
10.5	170.7	73.0	1.0	1000–1170
45.0	149.6	60.4	0.7	1000–1170
60.7	168.6	78.0	0.9	1000–1170
71.0	173.0	81.9	1.1	1000–1170
100	197.0	101.6	0.4	1070–1120
		$KCl–YbCl_3$		
2.9	173.8	72.6	0.6	1020–1150
10.3	156.4	61.2	0.7	1000–1150
25.0	124.0	37.5	1.0	1070–1150
33.1	128.9	42.6	0.8	1000–1150
44.5	128.7	43.1	0.9	1000–1150
60.2	129.3	44.0	0.7	1000–1150
70.6	134.5	48.5	1.1	1000–1150
100	125.3	35.1	0.7	1130–1200

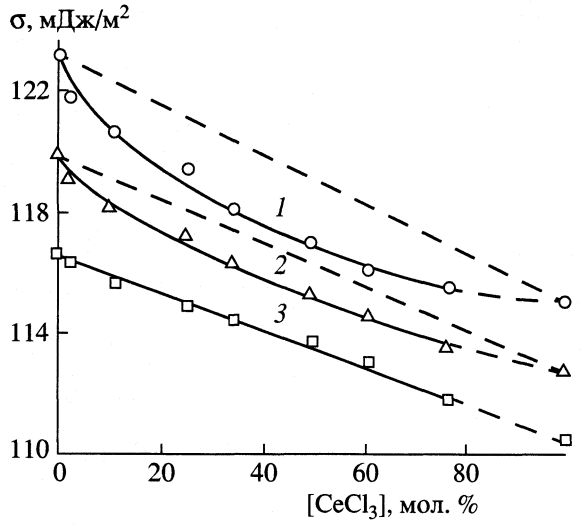


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения расплавленных смесей $CeCl_3$–LiCl при 970 (*1*), 1020 (*2*), 1070 K (*3*).

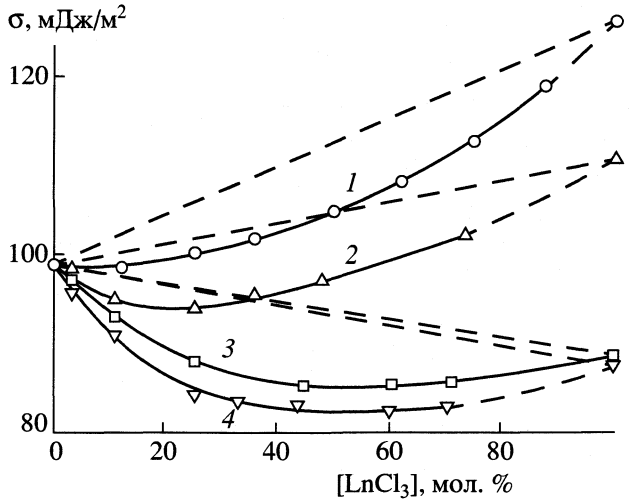


Рис. 3. Изотермы (1070 K) поверхностного натяжения смесей хлорида калия с хлоридами РЗМ: *1* – $LaCl_3$ [6], *2* – $CeCl_3$, *3* – $ErCl_3$, *4* – $YbCl_3$.

октаэдрических ионов $CeCl_6^{3-}$, однако их прочность значительно ниже.

Из имеющихся в литературе данных наиболее полно изучено влияние катионов щелочных металлов на поверхностное натяжение бинарных смесей хлорид РЗМ–хлорид щелочного металла для систем MCl–$LaCl_3$ (M – Li, Na, K, Cs) [3]. Приведенные в работе изотермы (1100 K) поверхностного натяжения указанных смесей также отклоняются от идеального хода в отрицательную сторону, причем, если система LiCl–$LaCl_3$ ведет себя практически идеально (максимальное отклонение – 0.4%), то для остальных систем отклонение возрастает в ряду катионов щелочных металлов от Na^+ к K^+ и Cs^+.

На рис. 2 приведены изотермы поверхностного натяжения смесей LiCl–$LaCl_3$ для разных температур, построенные по результатам наших измерений (таблица).

При 1070 K изотерма поверхностного натяжения данного расплава практически совпадает с рассчитанной по уравнению для идеального раствора. Понижение температуры до 1020 K приводит к отклонению изотермы σ от идеального хода в отрицательную сторону. При 970 K это отклонение становится еще более заметным. По-видимому, в расплавленных смесях LiCl–$CeCl_3$ при сравнительно высоких температурах (1070 K и выше) в поверхностном слое не происходит накопления комплексных ионов. При снижении температуры устойчивость комплексных ионов РЗМ повышается, они вытесняются в поверхностный слой расплава и поверхностное натяжение отклоняется от рассчитанного для идеального раствора в отрицательную сторону. Аналогичное явление усиления комплексообразования с понижением температуры наблюдали авторы [4] для смесей LiCl–$LaCl_3$.

На рис. 3 приведены изотермы (1070 K) поверхностного натяжения расплавленных смесей хлорида калия с хлоридами РЗМ, построенные по экспериментальным (таблица) и литературным [5] данным.

В ходе зависимости поверхностного натяжения от соотношения компонентов отчетливо просматривается увеличение отрицательного отклонения изотерм от идеальности при содержании в расплавах ионов РЗМ в ряду от La^{3+} к Ce^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+}, что указывает на усиление эффективности взаимодействия компонентов изученных смесей с уменьшением радиуса иона лантаноида.

Углубить представление об эффективности взаимодействия компонентов в расплавленных солях позволяют сведения о зависимости от состава смесей избыточных термодинамических характеристик поверхностного слоя. Избыточную энергию Гиббса поверхности сферы молярного объема солевых смесей (G_M^S) рассчитывали из экспериментальных значений поверхностного натяжения (являющегося удельной характеристикой поверхностной энергии) по уравнению [6]

$$G_M^S = \sigma_T S_T, \qquad (3)$$

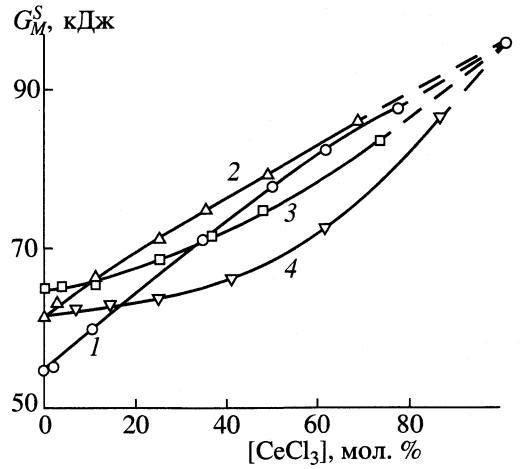


Рис. 4. Изотермы (1070 K) избыточной энергии Гиббса поверхности сферы молярного объема смесей: *1* – LiCl–$CeCl_3$, *2* – NaCl–$CeCl_3$, *3* – KCl–$CeCl_3$, *4* – CsCl–$CeCl_3$.

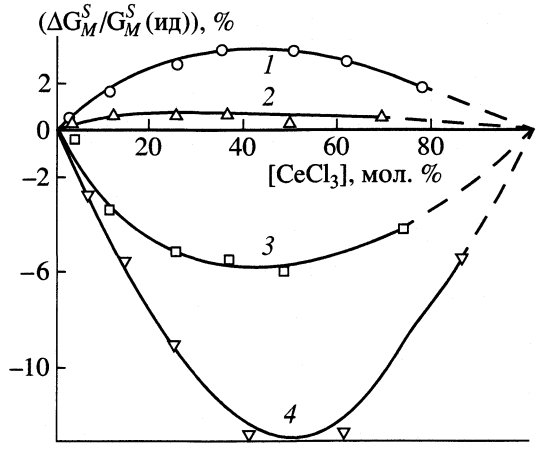


Рис. 5. Отклонения изотерм (1070 K) избыточной энергии Гиббса поверхности сферы молярного объема от идеального хода смесей: *1* – LiCl–$CeCl_3$, *2* – NaCl–$CeCl_3$, *3* – KCl–$CeCl_3$, *4* – CsCl–$CeCl_3$.

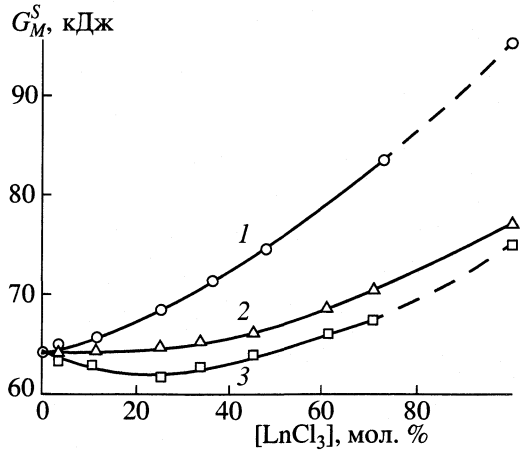


Рис. 6. Изотермы (1070 K) избыточной энергии Гиббса поверхности сферы молярного объема смесей: *1* – KCl–$CeCl_3$, *2* – KCl–$ErCl_3$, *3* – KCl–$YbCl_3$.

где σ_T – поверхностное натяжение при температуре T, S_T – поверхность сферы молярного объема солевой смеси при температуре T,

$$S_T = \left[36\pi\left(\sum_i X_i M_i/\rho_T\right)\right]^{1/3} \qquad (4)$$

(X_i, M_i – концентрация в мольных долях и молярная масса i-го компонента, ρ_T – плотность смеси при температуре T [7, 8].

По результатам расчетов приведены изотермы (1070 K) избыточной энергии Гиббса поверхности сферы молярного объема (рис. 4) и величины отклонений изотерм G_M^S от рассчитанных для идеального раствора (рис. 5) смесей $CeCl_3$ с хлоридами лития, натрия, калия и цезия.

Из анализа рис. 4 и 5 можно отметить небольшое положительное отклонение рассматриваемой характеристики для смеси LiCl–$CeCl_3$ (3.5%), практически идеальный ход для системы NaCl–$CeCl_3$ (отклонение не более 0.75 %) и отрицательные отклонения для смесей KCl–$CeCl_3$ (6%) и CsCl–$CeCl_3$ (13%). Таким образом, подтверждается вывод о том, что при смешении хлорида щелочного металла с хлоридом церия взаимодействие компонентов расплава усиливается в ряду LiCl–NaCl–KCl–CsCl и в том же направлении возрастает устойчивость образующихся комплексных группировок.

Ход изотерм G_M^S, рассчитанных для смесей хлорида калия с хлоридами РЗМ (рис. 6) указывает на увеличение отрицательного отклонения этой характеристики от идеальности в ряду $CeCl_3$–$ErCl_3$–$YbCl_3$, что объясняется усилением эффективности взаимодействия компонентов расплава с увеличением заряда ядра атома в ряду лантаноидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Адам Н.К.* Физика и химия поверхностей. М.–Л.: Гостехтеориздат, 1947. 552 с.
2. *Смирнов М.В., Степанов В.П.* // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1967. В. 10. С. 35.
3. *Степанов В.П., Смирнов М.В.* // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1979. В. 28. С. 21.
4. *Смирнов М.В., Степанов В.П.* // Там же. 1970. В. 14. С. 58.
5. *Смирнов М.В., Степанов В.П.* // Там же. 1969. В. 12. С. 3.
6. *Смирнов М.В., Степанов В.П.* // Там же. 1971. В. 16. С. 123.
7. *Ковалевский А.В., Шишалов В.И., Козловских С.Л.* // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 123.
8. *Ковалевский А.В., Шишалов В.И., Козловских С.Л.* // Тез. докл. XI конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и тв. электролитов. Екатеринбург. 1998. Т. 1. С. 63.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2236–2240

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 549.67

КИНЕТИКА СОРБЦИИ Se (IV) НА ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФАХ ЗАБАЙКАЛЬЯ

© 2004 г. Э. Л. Зонхоева, С. С. Санжанова

Российская академия наук,
Сибирское отделение, Геологический институт, Улан-Удэ
E-mail: elis@geo.buryatia.ru

Поступила в редакцию 21.07.2003 г.

Исследована кинетика сорбции ионов селена из раствора селенита натрия на природных цеолитсодержащих туфах Забайкалья в зависимости от концентрации, температуры раствора и размеров зерен туфа. Предположено, что механизм кинетики связан с действием как стерического, так и селективного факторов образования полимеров на поверхности туфов.

Селен широко используется в производстве полупроводников, химической, стекольной, резиновой промышленности, металлургии черных и цветных металлов, растениеводстве, медицине [1]. Особенно интересно использование селена в медицине в связи с обнаружением его противоопухолевых, иммуногенных, кардиопротективных и антиоксидантных свойств. Специальной исследовательской группой ВОЗ признано, что селен удовлетворяет критериям необходимости для человека, дефицит или избыточное воздействие которого приводят к различным заболеваниям [2]. Основным источником поступления селена в организм человека и животных являются продукты питания и, в меньшей степени, питьевая вода. По данным Института питания РАМН, 80–100% россиян испытывают недостаток селена, поэтому в 2000 г. было принято Постановление Главного санитарного врача Г.Г. Онищенко "О коррекции качества питьевой воды по содержанию биогенных элементов" [3], в т.ч. селена. Увеличить биодоступность, обеспечить безопасный и адекватный уровень потребления можно, на наш взгляд, путем использования природных цеолитов и цеолитсодержащих туфов.

Сорбция селена на цеолитах представляет интерес как с точки зрения извлечения избыточного содержания селена из воды, так и для получения селенсодержащих цеолитовых удобрений, пищевых и кормовых добавок. Использование цеолитов позволит к тому же снизить уровень минерального голодания, характерного для настоящего времени.

Анализ литературы показал практически полное отсутствие работ по сорбции селена на цеолитах из водных растворов. Множество работ посвящено изучению стабилизации селена в порах синтетических цеолитов, вводимого методом сублимации при высоких температурах, в связи с его способностью к образованию одномерных цепочек [4, 5]. Из водных растворов сорбция селенитиона изучена на анионитах [6], гидроксидах металлов [7].

Ранее [8] нами установлена высокая емкость необменного поглощения наряду с ионами натрия коионов селена цеолитсодержащими туфами Забайкалья в зависимости от pH и концентрации раствора селенита натрия. Настоящая работа посвящена изучению кинетики сорбции селена на цеолитсодержащих туфах Забайкалья в зависимости от концентрации, температуры растворов и размеров зерен сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использованы образцы клиноптилолит (К) и клиноптилолит-морденитсодержащего (К + М) туфов соответственно Холинского и Мухор-Талинского месторождений Забайкалья. Химический и минералогический составы туфов приведены в [9]. В качестве сорбата использованы растворы селенита натрия; исходные растворы имели pH ~ 9. Анализ селена в фазе сорбентов проводился рентгенофлуоресцентным методом на приборе VRA-30, в растворах – иодометрически по [10].

Исследование кинетики проводилось по методу ограниченного обмена при соотношении т : ж = = 1 : 10 в течение 1, 5, 10, 15, 30 мин, 1, 3, 6 ч, 1, 3, 6, 8, 11 сут при непрерывном перемешивании. Влияние размеров зерен сорбентов изучено на зернах диаметром 0.25–0.5, 0.5–1, 1–2, 2–3 мм; влияние температуры изучено термостатированием системы сорбент–сорбат (0.091 М) при 20, 45, 60°С.

Кинетические параметры рассчитаны из интегральных кривых зависимости Q–t по следующим формулам [11]: константа скорости внешнедиффузионного процесса $R = (dQ/dt)(1/cK)$, где Q – сор-

Таблица 1. Кинетические параметры сорбции селена в зависимости от концентрации исходного раствора

c, М	Δ, %	$(dQ/dT) \times 10^3$, мг-экв/(г с)	$R \times 10^3$, $с^{-1}$	$D \times 10^8$, $см^2/с$	$B \times 10^4$, с
Клиноптилолитсодержащий туф					
0.0009	97 (95)	2.23 (13.68)	3.34 (13.00)	163.00	28.70
0.0046	59	1.69	3.20	19.40	3.40
0.0081	13 (12)	8.13 (43.23)	2.50 (15.40)	1.27	0.02
0.0477	10	35.00	3.20	1.43	0.02
0.0910	19 (27)	133.00 (375.00)	2.98 (15.60)	6.71	1.18
Клиноптилолит-морденитсодержащий туф					
0.0009	94 (86)	0.79 (3.97)	3.13 (15.60)	163.70	28.70
0.0046	59	1.25	3.19	39.80	6.98
0.0081	12 (11)	7.57 (37.00)	3.12 (15.50)	1.18	0.21
0.0477	11	29.20	3.12	0.74	0.13
0.0910	21 (30)	104.70 (362.00)	3.06 (15.80)	3.54	0.62

Обозначения: c – концентрация исходного раствора, Δ – доля емкости за счет внешней диффузии. Остальные обозначения см. текст.

бированное количество ионов селена, мг-экв/г; t – время, с; c – концентрация селена в растворе, мг-экв/мл; K – коэффициент распределения, мл/г. Скорость поглощения dQ/dt определили из графика в координатах Q–t при $t \longrightarrow 0$ как тангенс угла наклона касательной, выходящей из начала координат. Эффективный коэффициент диффузии (D) и константу скорости внутридиффузионного процесса (B) нашли из выражения

$F = Q_t/Q_\infty = (6/r)\,(\sqrt{Dt}/\pi)$; $B = \pi^2 D / r^2$, где F – степень поглощения ионов селена, r – средний радиус частиц цеолита, см. Относительная ошибка определения D и B не превышала 0.5–2%. Энергию активации (E) определяли двумя способами: графически из зависимости $\lg B - 1/T$ и по модифицированному уравнению Аррениуса: $\lg B_2/B_1 = E(T_2 - T_1)/RT_1T_2$, где E – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура раствора. Полученные результаты представлены в табл. 1–3 и рис. 1–4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследовании кинетики сорбции основным моментом является определение самой медленной стадии, лимитирующей скорость процесса: диффузии через неподвижную пленку раствора на поверхности сорбента, диффузии в зерне сорбента и химической реакции [12]. Критерием определения стадии, лимитирующей скорость поглощения иона, служит соблюдение прямой зависимости $F - \sqrt{t}$ или $\lg(1 - F) - t$, а также проведение кинетических экспериментов на зернах различных размеров.

Из интегральных кинетических кривых (рис. 1, 2) видно, что емкость поглощения ионов селена увеличивается с повышением концентрации раствора и отличается высокой первоначальной скоростью, при которой равновесие достигается быстро в случае сорбции из разбавленных растворов (рис. 1), но медленно из концентрированных рас-

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции ионов селена в зависимости от диаметра зерна сорбента (d)

d, мм	$dQ/dT \times 10^3$, мг-экв/(г с)	$R \times 10^3$, $с^{-1}$	$D \times 10^8$, $см^2/с$	$B \times 10^4$, с
Клиноптилолитсодержащий туф				
0.25–0.5	1.17	2.99	8.28	1.45
0.5–1	1.36	2.97	7.29	1.28
1–2	1.33	2.98	6.71	1.18
2–3	0.71	3.14	2.40	0.42
Клиноптилолит-морденитсодержащий туф				
0.25–0.5	0.71	3.14	5.46	9.57
0.5–1	0.71	3.14	4.77	8.36
1–2	1.05	3.06	5.51	0.62
2–3	0.29	3.37	1.04	0.18

Таблица 3. Кинетические параметры сорбции ионов селена в зависимости от температуры

t, °C	$dQ/dT \times 10^3$, мг-экв/(г с)	$R \times 10^3$, $с^{-1}$	$D \times 10^8$, $см^2/с$	$B \times 10^3$, с	E, ккал/моль
Клиноптилолитсодержащий туф					
20	1.33 (3.75)	2.92 (15.60)	6.70	0.12	3.22
45	1.49 (3.12)	2.92 (15.80)	1.03	0.18	
65	1.52 (4.12)	2.92 (15.40)	1.39	0.24	
Клиноптилолит-морденитсодержащий туф					
20	1.05 (3.62)	3.06 (15.80)	3.54	0.62	1.75
45	1.20 (2.27)	3.09 (16.60)	4.33	0.76	
65	1.49 (2.60)	3.07 (15.90)	5.30	0.93	

творов (рис. 2). Аналогичные кривые получены для образца К + М.

При $t \longrightarrow 0$ сорбция происходит только на поверхности частиц цеолитсодержащего туфа по внешнедиффузионному механизму [11]. Ввиду очень малого значения времени трудно получить достоверные аналитические данные, поэтому скорость поглощения dQ/dt, контролируемого внешнедиффузионным механизмом, определили из графика $Q - t$ по касательным, проведенным через точку $t = 1$ (табл. 1, значения в скобках) и 5 мин. Из таблицы видно, что абсолютные значения данных для разных t различаются, однако общая закономерность сохраняется. Так, с увеличением концентрации раствора значения скорости возрастают, однако значения R при этом мало изменяются. Надо заметить, что R практически постоянны также при изменении других условий опыта (табл. 2, 3).

Известно [11, 12], что для чисто внутридиффузионной кинетики характерными чертами являются независимость кинетической кривой от скорости перемешивания раствора, увеличения концентрации и радиуса частиц сорбента, однако эти положения нарушаются в случае необратимой сорбции ионов. В наших результатах обращает на себя внимание вначале резкое снижение эффективного коэффициента диффузии (D) с повышением концентрации раствора от 0.0009 до 0.0081 М с последующим небольшим возрастанием при дальнейшем увеличении концентрации до 0.091 М; концентрационная зависимость константы внут-

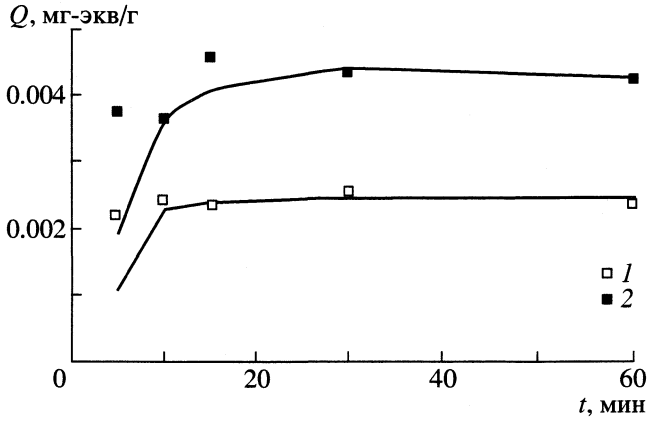


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции селена из разбавленных растворов на клиноптилолит-морденитсодержащем туфе: *1* – 0.001 М; *2* – 0.005 М.

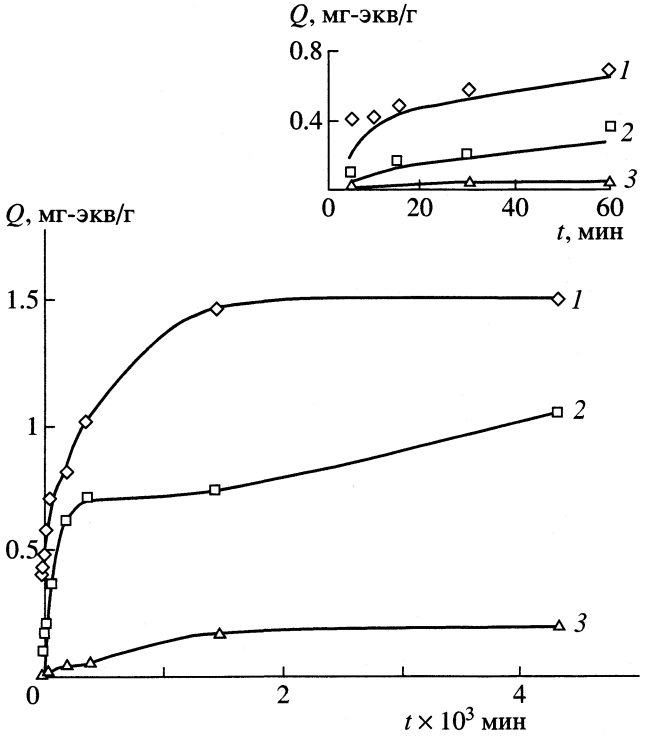


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые (на вставке даны начальные участки) сорбции селена на клиноптилолитсодержащем туфе в зависимости от концентрации исходного раствора: 0.1 (*1*); 0.05 (*2*); 0.01 М (*3*).

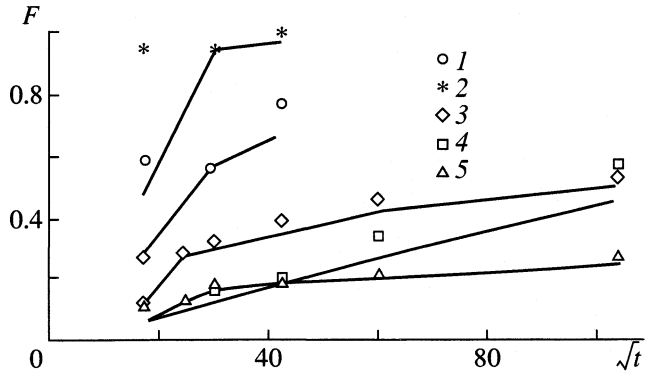


Рис. 3. Зависимость $F - \sqrt{t}$ сорбции селена на клиноптилолитсодержащем туфе из растворов с исходной концентрацией: 0.001 (*1*); 0.005 (*2*); 0.1 (*3*); 0.05 (*4*); 0.01 М (*5*).

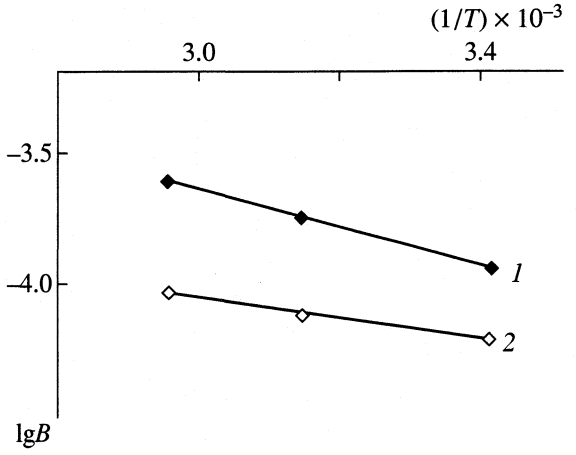


Рис. 4. Логарифмическая зависимость константы скорости *B* от температуры на туфах: *1* – клиноптилолитсодержащем , *2* – клиноптилолит-морденитсодержащем.

ридиффузионного процесса *B* также содержит экстремум. Прямолинейность зависимости в координатах $F - \sqrt{t}$ соблюдается в начальный период времени (рис. 3).

Лимитирующую стадию можно определить также путем сравнения констант внешне (*R*)- и внутридиффузионного (*B*) механизма [11]. По этому формальному признаку механизм кинетики поглощения ионов селена оценивается как внутридиффузионный (табл. 1, 2).

Температурный фактор, изученный для сорбции селенита натрия из 0.091 М раствора, не влияя практически на изменение значений *R*, сказывается на значениях параметров внутридиффузионной области кинетики *B* и *D* (табл. 3, рис. 4). Энергия активации характеризует величину энергетического барьера процесса сорбции и изменяется от 2 ккал/моль при пленочной диффузии, от 3 до 10 – при диффузии в зерне и свыше 20 – при химической реакции [13]. Величина энергии активации, рассчитанная графически, представлена в табл. 3. Она несколько выше для клиноптилолитсодержащего, чем для клиноптилолит-морденитсодержащего туфа. Энергия активации, рассчитанная по модифицированному уравнению Аррениуса, имеет значения – 1.32 и 0.77 ккал/моль для соответствующих образцов. Низкие значения энергии активации, полученные двумя способами, отвечают пленочной диффузии.

Авторами [14] установлено, что в растворах селенита натрия с концентрацией <0.01 М в интервале pH 4.5–9 существуют моноселенитные ионы. При концентрациях селена >0.01 М в растворе образуются димеры селенита. Эти данные коррелируют с появлением экстремума в концентрационной зависимости *D* (табл. 1). Высокая первоначальная скорость приводит с повышением концентрации раствора до 0.0081–0.0477 М к резкому падению значений *D* в результате стерического фактора забивания входных пор цеолита сорбированными ионами селена. В этом же направлении влияет увеличение взаимодействий в фазе сорбата. При повышении концентрации >0.0477 М влияние стерического фактора дополняется селективным фактором [12], под которым следует предполагать ди- и полимеризацию селенит-ионов, приводящую к некоторому ускорению процесса. По этой же причине энергия активации поглощения ионов селена из 0.091 М раствора имеет небольшие значения, соответствующие пленочной диффузии.

Дисперсные твердые вещества способны инициировать или участвовать в реакциях полимеризации и поликонденсации [15]. К примеру, в алюмосиликатах весьма активное участие принимают поверхностные дефекты, кислотные льюисовские и бренстедовские центры. Аналогичные центры имеются и в цеолитах, поэтому можно предположить, что сорбция селенит-ионов происходит с участием указанных активных центров, концентрирование на которых облегчает их полимеризацию. При обработке аскорбиновой кислотой зерен цеолитсодержащего туфа с сорбированными из 0.091 М раствора селенит-ионами селен восстанавливается, образуя на поверхности агрегаты красного цвета различных размеров до 1 мм, что служит подтверждением образования полимерных форм селенит-ионов на поверхности сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кудрявцев А.А.* Химия и технология селена и теллура. М.: Высш. школа, 1961. 285 с.
2. *Селен.* Гигиенические критерии состояния окружающей среды 58. Женева: ВОЗ, 1989. 270 с.
3. *Онищенко Г.Г.* // Питьевая вода. 2001. № 1. С. 3.

4. *Parise J.B., MacDougall J.E., Herron N. et al.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 2. P. 221.

5. *Terasahi O., Yamazaki K., Thomas J. et al.* // J. Solid. State Chem. 1988. V. 77. № 1. P. 72.

6. *Klein G., Vermeulen T., Maneval J.E.* // Desal. Rept. Calif. Water Resour. cent. 1983. № 76. P. 19.

7. *Руднев Н.А., Павлова В.И., Мурашева В.И.* О роли электронного строения атомов в соосаждении и сорбции. М., 1978. 8 с. – Деп. В ВИНИТИ 31.10.78, № 3401–78 Деп.

8. *Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С.* // Журн. экологич. химии. 2002. Т. 11. Вып. 4. С. 264.

9. *Зонхоева Э.Л., Банзаракшеев Н.Ю., Архинчеева С.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 951.

10. *Назаренко И.И., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. С. 68.

11. *Челищев Н.Ф., Володин В.Ф.* // Геохимия. 1976. № 12. С. 1803.

12. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.

13. *Барковский В.Ф., Великанова Т.В., Павлович Ю.А., Гаева Н.В.* // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. Вып. 2. С. 298.

14. *Кузьмичева В.П., Краснопольская М.Б., Залесских Т.И., Ганелина Е.Ш.* // Сб.XXVI Герценовск. чтения. Химия. Научн. докл. Вып. 1. Л., 1973. С. 139.

15. *Брык М.Т.* Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ. Киев: Наукова думка, 1981. 288 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2241–2249

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.124;541.128.12

ГИДРОГЕНОЛИЗ С–С-СВЯЗЕЙ АЛКАНОВ НА ГИДРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА. ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2004 г. Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: dmitri_b@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 24.12.2003 г.

Методом функционала плотности (DFT) исследованы модельные реакции гидрогенолиза линейных алканов (пропана, *н*-бутана и *н*-пентана) на гидридах переходных металлов ($(\equiv Si–O)_2LM^{IV}H$, $(\equiv Si–O)LM^{IV}H_2$ и $(\equiv Si–O)LM^{III}H$ (M = Zr, Ti; L = ($\equiv$Si–O), Cp), иммобилизованных на поверхности кремнезема. Проведено сопоставление энергетических характеристик процесса с участием гидридов циркония и титана, а также их Cp-замещенных аналогов. Показано, что модификация гидридов циркония путем введения η^5-C_5H_5 лиганда вместо одного из фрагментов –O–Si$\equiv$, в отличие от гидридов титана, не приводит к ухудшениям каталитических свойств системы.

Гидриды ранних переходных металлов (M = Zr, Ti), стабилизированные на поверхности кремнезема, привлекают внимание исследователей благодаря своей уникальной способности катализировать как полимеризацию олефинов [1–8], так и расщепление С–С-связей в алканах и полиолефинах в присутствии водорода в мягких условиях [9–21]. Катализатор обычно получают нанесением металлорганического соединения MR_4 (M = Zr, Ti; R = аллил [1–8], неопентил [9–22]) на поверхность частично дегидроксилированного кремнезема с последующим прогревом в атмосфере водорода. В этих условиях образуется смесь поверхностных гидридов соответствующего металла [2–4, 12–13, 15–19]. Методом ИК-спектроскопии установлено присутствие моногидридов [12, 15] и дигидридов четырехвалентного металла [4, 12, 13], первые из которых являются преобладающими. В то же время, данные ЭПР указывают на присутствие в системе гидридов трехвалентных металлов, содержание которых составляет до 3–5% в случае циркония [6, 8] и до 30% в случае титана [7, 8].

Существуют разные точки зрения относительно того, какие из перечисленных типов центров могут вносить свой вклад в те или иные каталитические процессы. В частности, авторы [9–21] полагают, что именно преобладающие в этой системе моногидриды M(IV) являются каталитически активными как в реакции полимеризации олефинов, так и в реакции гидрогенолиза алканов. Ранее нами были изучены модельные реакции активации С–Н-связей в метане [23], полимеризации этилена [24], гидрогенолиза бутана [25] и ряда других линейных алканов [26, 27] на всех трех возможных типах гидридов циркония. При этом показано, что процессы полимеризации и гидрогенолиза не являются взаимообратными и требуют участия разных типов гидридов циркония. Полимеризация этилена может протекать только на гидридах четырехвалентного металла, в то время как для успешного протекания гидрогенолиза алканов необходимо участие центров, обладающих достаточной степенью координационной ненасыщенности – дигидридов Zr(IV) или гидридов Zr(III) [27]. Кроме того, проведенные в наших работах [23, 26, 27] количественные оценки энергетических барьеров активации С–Н-связи в метане и других линейных алканах для дигидридов Zr(IV) и гидридов Zr(III) гораздо лучше согласуются с экспериментально измеренной величиной энергии активации изотопного обмена в метане [22] по сравнению с таковой для моногидридов Zr(IV). Аналогичный результат относительно моногидридов Zr(IV) получен в появившейся недавно теоретической работе [28].

Существенным недостатком перечисленных выше соединений, активных по отношению к гидрогенолизу алканов и обладающих высокой реакционной способностью и высокой степенью координационной ненасыщенности, является относительно низкая стабильность, которая становится особенно заметной при повышенных температурах [3, 12, 22] и проявляется в виде быстрой инактивации катализатора. Это не позволяет использо-

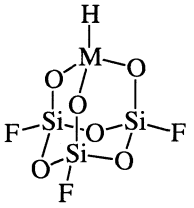
Образцы сжатия орбитальных и вспомогательных базисов B1–B2

Атом	Орбитальный	Вспомогательный
	B1	
Ti	(17*s*13*p*8*d*)/[12*s*9*p*4*d*]	(18*s*6*p*6*d*5*f*5*g*)
Si	(15*s*11*p*2*d*)/[10*s*6*p*2*d*]	(14*s*3*p*3*d*1*f*1*g*)
C, O, F	(11*s*6*p*2*d*)/[6*s*3*p*2*d*]	(10*s*3*p*3*d*1*f*)
H	(5*s*1*p*)/[3*s*1*p*]	(5*s*2*p*)
	B2	
Zr	(9*s*9*p*8*d*)/[5*s*5*p*4*d*]	(10*s*6*p*6*d*5*f*5*g*)
Si	(5*s*5*p*2*d*)/[3*s*3*p*2*d*]	(6*s*3*p*3*d*1*f*)
C, O, F	(5*s*5*p*2*d*)/[3*s*3*p*2*d*]	(6*s*3*p*3*d*1*f*)
H	(5*s*1*p*)/[3*s*1*p*]	(5*s*1*p*)

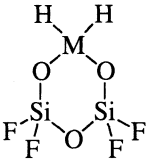
вать каталитические системы этого типа в качестве реальных катализаторов мягкого гидрогенолиза алканов. В связи с этим, довольно актуальной является задача модификации катализатора, которая приводила бы к повышению устойчивости металлгидридных центров без существенной потери их уникальных каталитических свойств.

Одним из путей модификации катализатора, по нашему мнению, может являться введение объемного π-лиганда вместо одной из ковалентных связей металла с поверхностью носителя, которое позволит регулировать размер координационной сферы (степень координационной доступности) атома металла. Возможность регулирования свойств каталитического центра путем изменения его структуры ранее рассматривалась в [5, 8]. Авторами [5, 8] предложен и экспериментально исследован подход, связанный с введением атома галогена вместо одной из связей M–O–Si≡ с поверхностью носителя. Такая замена приводила к увеличению каталитической активности этих систем в реакции полимеризации этилена и к снижению молекулярной массы образующегося полимера. Идея создания каталитических систем, сочетающих достоинства поверхностных гидридов металлов (высокая активность) и η^5-циклопентадиенильных соединений переходных металлов, являющихся промышленными катализаторами полимеризации олефинов и диенов (высокая стабильность), была высказана нами ранее [23]. Экспериментальные методы создания "смешанных" систем этого типа, содержащих циклопентадиенильный лиганд у атома металла, закрепленного на поверхности за счет связи M–O–Si≡ описаны в [29, 30–32].

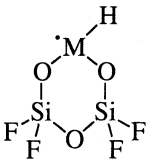
В настоящей работе мы приводим результаты сравнительного исследования металлгидридных систем **1–3** в модельной реакции гидрогенолиза линейных алканов (пропана, *н*-бутана и *н*-пентана). Незамещенные циркониевые системы **1a–3a** (далее – гидриды **A**) были изучены нами ранее [26, 27]. Модели поверхностных центров **1b–3b** (далее – гидриды **B**) получены за счет замены одной из связей M–O–Si≡ в **1a–3a** на Cp-лиганд, где Cp = η^5-C_5H_5



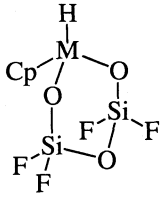
(1a)



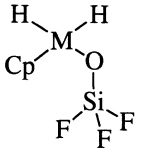
(2a)



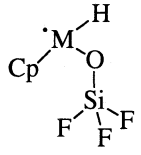
(3a)



(1b)



(2b)



(3b)

МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты выполнены в программе "ПРИРОДА" [33] в рамках метода DFT с использованием функционала плотности PBE [34]. Этот функционал включает градиент электронной плотности и является одним из лучших приближений в рамках метода DFT. Базисы гауссова типа использованы для решения уравнений Кона–Шэма и разложения электронной плотности во вспомогательном базисе [33]. Использованы два типа орбитальных и вспомогательных базисов (B1-B2). Образцы сжатия орбитальных и вспомогательных базисов представлены в таблице. Расчеты с использованием базиса B2 включают релятивистские поправки в рамках метода псевдопотенциалов для 28 внутренних электронов атома Zr, 10 внутренних электронов атома Si и 2 внутренних электронов атомов второго периода (C, O и F). Принципы построения псевдопотенциалов данного типа приведены в [35–37].

Для соединений M(III) с открытой оболочкой проводился спин-неограниченный расчет. Оптимизация геометрии выполнена без ограничений на симметрию молекулы. Тип найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии. Энергии нулевых колебаний и термодинамические характеристики рассчитаны с использованием приближений идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора.

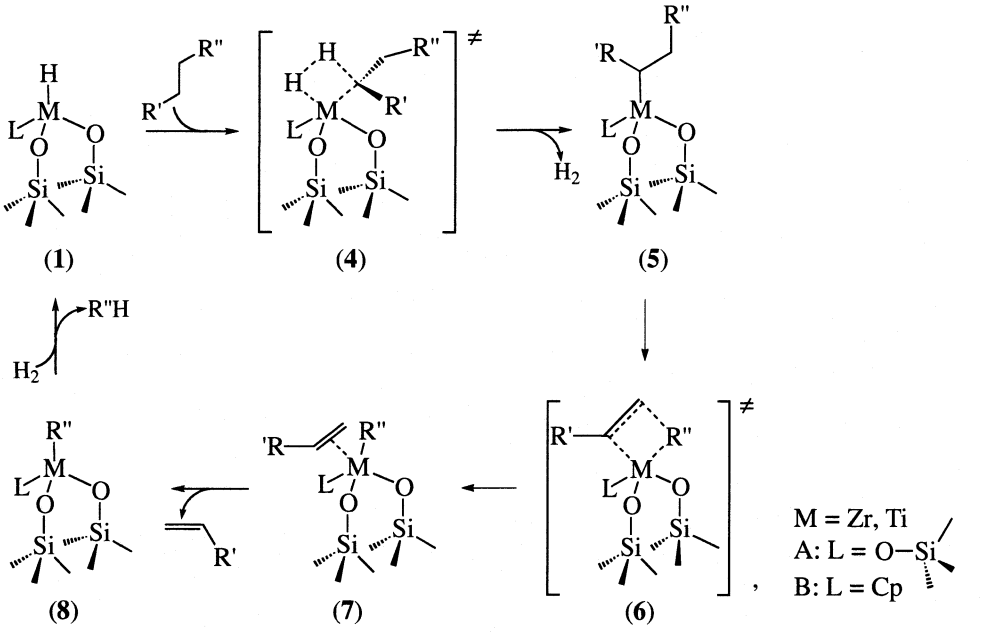
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее при сравнительном изучении полимеризации олефинов [24] и гидрогенолиза алканов [25–27] на гидридах циркония, закрепленных на поверхности SiO_2, мы показали, что моногидриды M(IV) **1a**, в отличие дигидридов M(IV) **2a** и гидридов M(III) **3a**, не могут быть эффективными катализаторами гидрогенолиза, но могут выступать в качестве катализаторов полимеризации. Следуя общей схеме изложения, принятой в [23–27], мы последовательно представляем здесь данные для каталитических систем **1–3**.

Моногидриды M(IV) (M = Zr, Ti; L = –O–Si≡, Cp)

На схеме 1 приведен механизм гидрогенолиза линейных алканов на моногидридах Zr и Ti для обоих типов гидридов **A** и **B**. Он соответствует предложенному в [18, 19] и теоретически изученному нами ранее механизму взаимодействия моногидридов циркония **1a** (M = Zr, **A**, L = –O–Si≡) с молекулами линейных алканов ($R'CH_2CH_2R''$): пропана (R' = H, R'' = CH_3), бутана (R' = H, R'' = C_2H_5), (R' = R'' = CH_3) и пентана (R' = CH_3, R'' = C_2H_5) [26, 27]. Энергетические диаграммы процесса с участием моногидридов Zr и Ti представлены на рис. 1.

Схема 1



Рассмотрим сначала превращения с участием моногидридов циркония (M = Zr; рис. 1а) с тем же набором линейных алканов. Превращения **1** + + $R'CH_2CH_2R''$ ⟶ **5** + H_2 являются несколько эндотермичными[1] (ΔE = 5.3–6.1 ккал/моль, ΔG_{298} = = 2.9–4.0 ккал/моль, **A**) и связаны с преодолением энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 18.6–19.6, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = = 26.7–28.0, **A**). Из рис. 1а видно, что введение циклопентадиенильного заместителя приводит как к увеличению эндотермичности процесса (ΔE = 8.6–10.7, ΔG_{298} = 8.1–10.2, M = Zr, **B**, L = Cp), так и величин энергетических барьеров превращения ($\Delta E^{\neq}$ = 20.1–21.4, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 29.0–32.1, M = Zr, **B**). По-видимому, это связано с большей стабилизацией исходного моногидрида **1** по сравнению с алкильными производными **5**.

Ключевой стадией процесса является миграция β-алкильного фрагмента в интермедиатах **5** через переходные состояния **6**. Она приводит к образованию либо слабых олефиновых комплексов **7**, характеризующихся отсутствием π-связи между атомом металла и молекулой олефина (в случае системы **A**), либо непосредственно алкильных производных **8** с меньшей длиной углеводородного скелета с отщеплением молекулы олефина (система **B**). Такое поведение гидридов **B**, по всей видимости, связано с меньшей доступностью координационной сферы Zr для связывания образующейся молекулы олефина. Превращения **5** ⟶ **7** (система **A**), как было показано нами ранее [26, 27], связаны с преодолением наибольших энергетических барьеров на пути реакции ($\Delta E^{\neq}$ = 29.5–31.4, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 28.4–30.9) и являются термодинамически невыгодными (ΔE = 11.4–20.6, ΔG_{298} = 8.3–16.9). Диссоциация комплексов **7** свя-

[1] Здесь и далее значения ΔE и ΔG в ккал/моль.

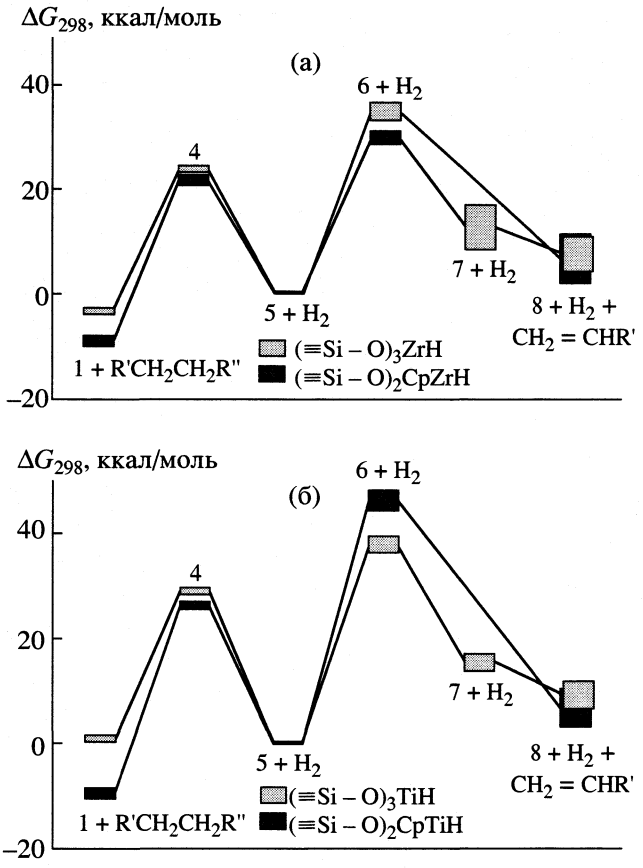


Рис. 1. Энергетическая диаграмма гидрогенолиза линейных алканов на моногидридах: а – Zr(IV), б – Ti(IV).

зана с дальнейшим увеличением энергии системы (ΔE = 5.4–7.1), но сопровождается увеличением энтропии (ΔG_{298} от –6.9 до –3.9). Соответственно, превращения **5** ⟶ **8** + CH_2 = CHR' в целом характеризуются величинами ΔE = 18.5–26.0, ΔG_{298} = 4.3–10.7 (система **A**).

Как видно из рис. 1а, введение циклопентадиенильного заместителя в систему практически не влияет на термодинамические характеристики превращения **5** ⟶ **8** + CH_2 = CHR' (ΔE = 17.1–25.9, ΔG_{298} = 1.7–11.2, **B**), но приводит к заметному ухудшению кинетических характеристик этой стадии процесса ($\Delta E^{\neq}$ = 32.5–36.0, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 33.2–36.4, **B**). Следует отметить, что обнаруженная нами ранее тенденция к уменьшению эндотермичности превращения **5** ⟶ **8** + CH_2 = CHR' при переходе от первичных (например, *н*-бутильного, R' = H, R" = C_2H_5) ко вторичным цирконийалкильным производным (например, *втор*-бутильному, R' = CH_3, R" = CH_3), связанная с большей стабильностью образующихся замещенных молекул олефинов [26, 27], распространяется и на случай системы **B**.

Взаимодействие линейных алканов R'CH_2CH_2R" с моногидридами титана **A** и **B** (M = Ti; рис. 1б) протекает аналогично. Образование титаналкильных производных **5** в реакции **1** + R'CH_2CH_2R" ⟶ **5** + + H_2 в случае исходной системы **A** является практически термонейтральным процессом (ΔE = = –2.5…–2.0, ΔG_{298} = –0.7–0.0, M = Ti, **A**) и связано с преодолением энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = = 20.1–20.4, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 27.9–28.6, M = Ti, **A**), сопоставимых по величине с таковыми для аналогичных процессов на цирконийгидридном центре типа **A** (M = Zr).

Введение циклопентадиенильного лиганда приводит к эндотермичности данной стадии процесса (ΔE = 9.1–10.5, ΔG_{298} = 8.9–10.6, **B**) и увеличению высот энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 24.7–26.3, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 35.0–36.6, **B**), которое оказывается более выраженным по сравнению с рассмотренным выше случаем моногидридов циркония. Вторая стадия процесса, связанная с расщеплением алифатической C–C-связи в титаналкильных производных **5** (M = Ti) в превращении **5** ⟶ **8** + CH_2 = CHR' с точки зрения термодинамики проявляет сходство с рассмотренными выше превращениями цирконийалкильных производных **5** (M = Zr). Она характеризуется сопоставимыми величинами изменений энергии системы при переходе от системы **A** (ΔE = = 19.8–25.5, ΔG_{298} = 6.2–11.3, **A**) к системе **B** (ΔE = = 18.4–25.4, ΔG_{298} = 2.6–10.0, **B**).

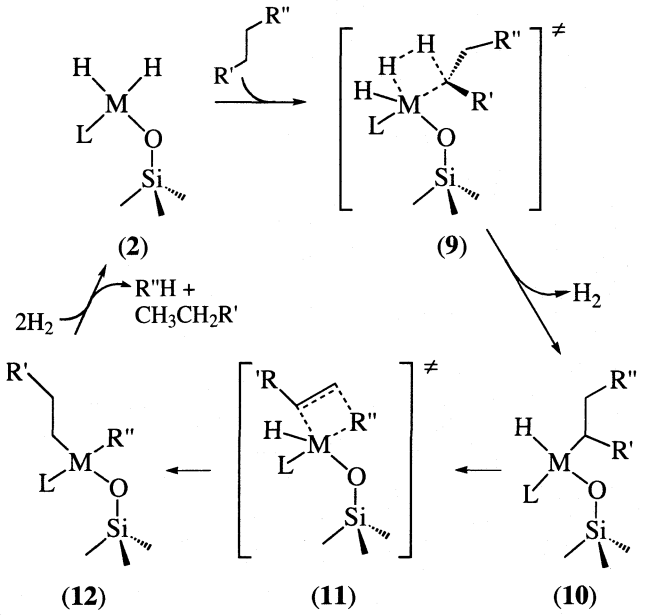
Следует отметить, что образование слабых постреакционных комплексов **7** возможно только в случае системы **A** и миграции β-метильного фрагмента в *н*-пропильном и *втор*-бутильном производных **5** (M = Ti). В остальных случаях образованию таких комплексов, по-видимому, препятствует небольшой размер координационной сферы атома титана. Это обстоятельство также значительно сказывается на кинетических характеристиках данной стадии превращения. Действительно, как видно из рис. 1б, титаналкильные производные **5** (M = Ti) как в случае системы **A**, так и в случае системы **B** характеризуются очень высокими величинами энергетических барьеров β-алкильной миграции ($\Delta E^{\neq}$ = 36.1–39.1, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = = 36.3–39.5, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 44.2–47.8, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 44.2–48.0, **B**). Из этого следует практически полная невозможность протекания данной стадии процесса с кинетической точки зрения в условиях, в которых экспериментально наблюдался гидрогенолиз алканов (423 K) [16].

Таким образом, можно сделать вывод, что получение производных моногидридов M(IV) (M = Zr, Ti), иммобилизованных на поверхности SiO_2, содержащих в своем составе объемные π-лиганды, не является актуальной задачей ввиду термодинами-

ческой невыгодности осуществления мягкого гидрогенолиза линейных алканов на этих типах центров, с одной стороны, и значительного ухудшения кинетических характеристик процесса при введении такого лиганда, с другой стороны.

Дигидриды M(IV) (M = Zr, Ti; L = –O–Si≡, Cp)

Схема 2



На схеме 2 рассмотрен механизм гидрогенолиза С–С-связи линейных алканов с участием дигидридов металлов **2** (M = Zr, Ti) типа **A** и **B**. Взаимодействие линейных алканов $R'CH_2CH_2R''$ с дигидридами циркония (M = Zr, **A** или **B**; рис. 2а) протекает напрямую без образования предреакционных комплексов через переходные состояния **9**. Точно так же, как и в случае моногидридов металлов **1**, введение циклопентадиенильного заместителя приводит к увеличению эндотермичности превращений **2** + $R'CH_2CH_2R''$ ⟶ **10** + H_2 (величины ΔE и ΔG_{298} возрастают с 1.4–2.1 и 0.3–1.3 (**A**) до 5.1–6.2 и 5.5–7.7 (**B**) соответственно) и незначительному повышению энергетических барьеров превращения ($\Delta E^{\neq}$ = 12.6–14.2, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 21.7–23.5, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 12.5–13.9, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 23.1–24.9, **B**). В то же время, следует отметить, что реакции замещенных центров **2** (M = Zr, **B**) с молекулами алканов характеризуются меньшей эндотермичностью и меньшими высотами энергетических барьеров по сравнению с аналогичными превращениями **1** + + $R'CH_2CH_2R''$ (M = Zr, **B**), что находится в хорошем согласии с результатами наших предыдущих исследований гидридов циркония типа **A** [26, 27].

Расщепление β-С–С-связи в интермедиатах **10**, приводящее, как было показано нами ранее [25–27],

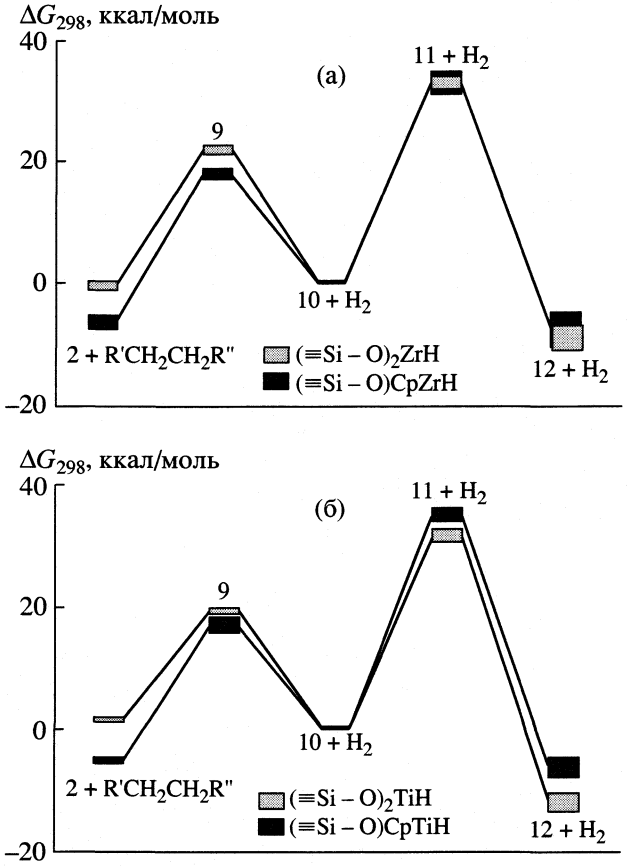


Рис. 2. Энергетическая диаграмма гидрогенолиза линейных алканов на дигидридах: а – Zr(IV), б – Ti(IV).

к образованию диалкильных производных **12** связано с преодолением наибольших энергетических барьеров на пути реакции и сопровождается значительным понижением энергии системы. Из энергетической диаграммы процесса (рис. 2а) видно, что превращения **10** ⟶ **11** ⟶ **12** с участием центров **A** и **B** оказываются вполне сопоставимыми по термодинамическим (ΔE = –10.2…–6.5, ΔG_{298} = –11.3…–7.3, **A**; ΔE = –8.2…–3.1, ΔG_{298} = –11.0…–5.1, **B**) и кинетическим ($\Delta E^{\neq}$ = 32.8–34.4, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 32.0–34.1, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 32.5–34.2, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 31.2–34.4, **B**) характеристикам. Таким образом, модификация цирконийдигидридного центра **2** путем введения объемного π-лиганда приводит к минимальным изменениям каталитических свойств этого типа центров и может быть весьма перспективной с практической точки зрения.

Взаимодействие молекул линейных алканов с гидридами титана **A** и **B** (M = Ti, рис. 2б) протекает аналогично. Превращения **2** (M = Ti) + + $R'CH_2CH_2R''$ ⟶ **10** + H_2 являются практически термонейтральными в случае дигидридов титана типа **A** (ΔE = –1.0…–0.7, ΔG_{298} = –1.9…–1.3, **A**) и оказываются несколько более эндотермичными

в случае дигидридов титана типа **B** (ΔE = 4.4–5.7, ΔG_{298} = 4.9–5.7, **B**). Они сопровождаются преодолением энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$ = 7.9–9.1, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 17.6–18.4, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 10.1–11.7, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = = 21.1–23.5, **B**), которые, как и в случае рассмотренной выше цирконийдигидридной системы, оказываются более выраженными в случае дигидридов титана типа **B**.

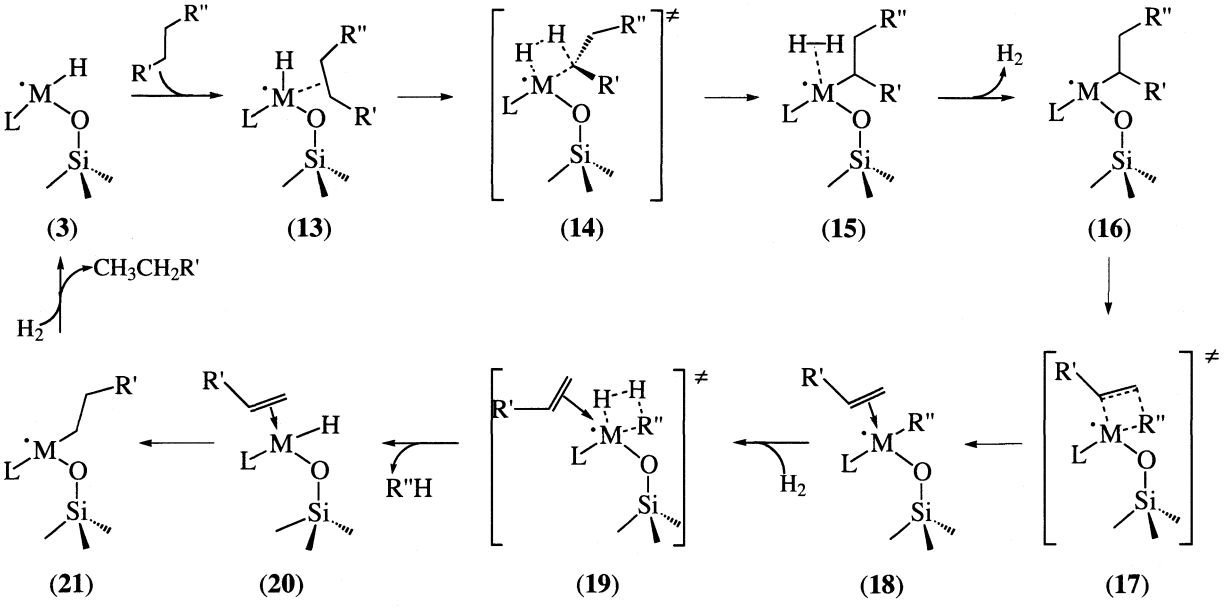
Дальнейшие превращения титаналкильных производных **10** (M = Ti) протекают по тому же механизму, что и превращения их циркониевых аналогов. В то же время, как видно из рис. 2б, с энергетической точки зрения имеются различия между производными дигидридов титана типа **A** и **B**, как по высоте энергетических барьеров β-алкильной миграции ($\Delta E^{\neq}$ = 31.2–31.9, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 30.7–32.3, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 32.7–34.9, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 34.0–35.9, **B**), так и по энергетическому эффекту превращения **10** ⟶ **12** (ΔE = –11.8…–9.4, ΔG_{298} = –13.8…–11.0, **A**; ΔE = = –7.6…–3.7, ΔG_{298} = –8.0…–5.1, **B**).

Таким образом, результаты наших исследований показывают, что введение π-лиганда в титандигидридный центр **2** (M = Ti), в отличие от дигидридов Zr(IV), приводит к незначительным, но все же заметным ухудшениям каталитических свойств этого типа центров. Мы полагаем, что это связано с меньшей степенью координационной ненасыщенности соединений Ti(IV) уже в исходной конфигурации вследствие меньшего атомного радиуса титана по сравнению с цирконием. Дигидрид титана, по-видимому, может легко превращаться в соединения Ti(III) [7, 8], поэтому следует ожидать, что доля дигидридных производных титана в реальном катализаторе будет относительно невелика. Поскольку гидриды трехвалентных металлов также, как и дигидриды M(IV), способны катализировать гидрогенолиз алканов [26, 27], в следующем разделе мы рассмотрели возможность модификации и этих типов центров.

Гидриды M(III) (M = Zr, Ti; L = –O–Si≡, Cp)

Как уже отмечалось выше, в реальной каталитической системе всегда присутствуют соединения M(III) (в том числе гидриды M(III) [6–8]), содержание которых может достигать довольно больших количеств, особенно в случае M = Ti. В связи с этим, в наших предыдущих работах [26, 27] было изучено взаимодействие линейных алканов с гидридами Zr(III). В настоящей работе мы приводим результаты наших исследований гидридов M(III) типа **A** и **B**, где M = Zr, Ti. Механизм взаимодействия линейных алканов с этими типами центров приведен на схеме 3.

Схема 3



Взаимодействие $R'CH_2CH_2R''$ с гидридами трехвалентных металлов **3** типа **A** и **B** (M = Zr, Ti; рис. 3), в отличие от гидридов M(IV) **1** и **2**, сопровождается образованием устойчивых пред- и постреакционных комплексов **13** и **15**, соответственно. Существование этих комплексов обусловлено более высокой степенью координационной ненасыщенности металла в соединениях M(III), чем в соединениях M(IV). Это превращение протекает через четырехцентровые переходные состояния **14** и

приводит к образованию металл-акильных производных **16**. Для этой стадии процесса гидрогенолиза были выявлены следующие основные закономерности:

1) Образование предреакционных комплексов **13** сопровождается понижением энергии системы (ΔE = –5.8…–5.6, M = Zr, **A**; ΔE = –4.8…–4.8, M = Zr, **B**; ΔE = –5.9…–5.5, M = Ti, **A**; ΔE = –4.9…–4.6, M = = Ti, **B**), но связано с потерями энтропии. В связи с этим оно характеризуется положительным изменением энергии Гиббса системы, которое оказывается более выраженным в случае систем **B** (ΔG_{298} = 6.4–7.9, M = Zr, **B**; ΔG_{298} = 6.3–6.8, M = Ti, **B**) по сравнению с системами **A** (ΔG_{298} = 3.9–5.7, M = Zr, **A**; ΔG_{298} = 3.1–5.4, M = Ti, **A**).

2) Диссоциация постреакционных комплексов **15** связана с минимальными изменениями энергии системы (ΔE = –2.4–0.8, M = Zr, **A**; ΔE = = 0.7–1.2, M = Zr, **B**; ΔE = –2.5…–0.8, M = Ti, **A**; ΔE = –2.5…–0.4, M = Ti, **B**), но сопровождается выигрышем в энтропии и, вследствие этого, понижением энергии Гиббса системы, которое является сопоставимым во всех рассматриваемых случаях (ΔG_{298} = –11.1…–6.8, M = Zr, **A**; ΔG_{298} = = –10.7…–7.6, M = Zr, **B**; ΔG_{298} = –11.6…–10.3, M = = Ti, **A**; ΔG_{298} = –12.2…–10.4, M = Ti, **B**). Следует отметить, что в некоторых случаях диссоциация постреакционных комплексов **15** может сопровождаться преодолением незначительного энергетического барьера, не превышающего $\Delta E^{\neq}$ = 1.5. Поскольку это не является общей закономерностью для всех рассматриваемых систем, а величина этого барьера является пренебрежимо малой по сравнению с **14**, мы опускаем подробное рассмотрение этой стадии процесса.

3) Энергетические барьеры превращения **3** + + $R'CH_2CH_2R''$ ⟶ **13** ⟶ **14** ⟶ **15** ⟶ **16** + H_2 являются более высокими в случае гидридов Zr(III) обоих типов по сравнению с гидридами Ti(III) **A** и **B**, а также в случае гидридов M(III) типа **B** по сравнению с гидридами M(III) типа **A** для M = Zr, Ti ($\Delta E^{\neq}$ = 6.8–8.4, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 16.2–17.6, M = Zr, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = = 8.3–10.0, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 19.1–21.0, M = Zr, **B**; $\Delta E^{\neq}$ = 5.2–7.1, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 14.2–16.3, M = Ti, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 7.7–9.6, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 17.6–20.7, M = Ti, **B**).

4) Наконец, прямая и обратная реакции **3** + + $R'CH_2CH_2R''$ ⟷ **16** + H_2 являются практически равновероятными в случае гидридов M(III) типа **A** (ΔE = 0.5–1.1, ΔG_{298} = 0.1–0.5, M = Zr, **A**; ΔE = = 0.1–0.9, ΔG_{298} = –0.8…–0.1, M = Ti, **A**), в то время как аналогичные прямые превращения циклопентадиенильных производных типа **B** (**3** + + $R'CH_2CH_2R''$ ⟶ **16** + H_2) характеризуются увеличением энергии системы (ΔE = 4.8–6.6, ΔG_{298} = = 5.6–7.5, M = Zr, **B**; ΔE = 4.3–5.8, ΔG_{298} = 4.6–6.3, M = Ti, **B**). Мы полагаем, что это связано со стабилизацией исходных гидридов **3** типа **B** по сравнению с их аналогами типа **A**.

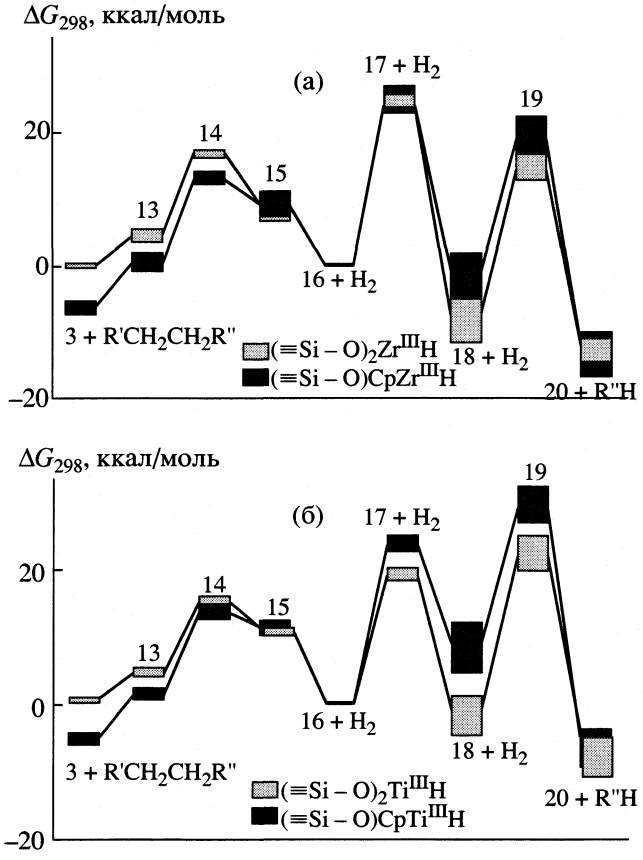


Рис. 3. Энергетическая диаграмма гидрогенолиза линейных алканов на гидридах: а – Zr(III), б – Ti(III).

Расщепление алифатической β-C–C-связи в металл-алкильных производных **16** описывается превращениями **16** ⟶ **17** ⟶ **18**. Как видно из энергетических диаграмм процесса (рис. 3а, 3б), данная стадия процесса, в отличие от аналогичных превращений соединений M(IV), является скорость-лимитирующей только в случае гидридов Zr(III), в то время как гидриды Ti(III) характеризуются иным соотношением энергетических барьеров данной и последующей стадий процесса. Величины энергетических барьеров превращения **16** ⟶ **17** ⟶ **18** ($\Delta E^{\neq}$ и $\Delta G^{\neq}_{298}$) возрастают в ряду: гидриды Ti(III) типа **A** ($\Delta E^{\neq}$ = 19.4–21.1, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 18.6–20.3, M = Ti, **A**) ⟶ гидриды Ti(III) типа **B** ($\Delta E^{\neq}$ = 23.2–25.8, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 22.9–25.1, M = Ti, **B**) ⟶ гидриды Zr(III) типа **A** ($\Delta E^{\neq}$ = 24.8–27.1, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 23.8–25.6, M = Zr, **A**) ⟶ гидриды Zr(III) типа **B** ($\Delta E^{\neq}$ = 24.3–27.2, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 23.1–26.5, M = Zr, **B**). Тем не менее, во всех рассмотренных случаях высоты энергетических барьеров β-алкильной миг-

рации оказываются заметно более низкими по сравнению с найденными для аналогичных превращений алкильных производных M(IV), что хорошо согласуется с результатами наших предыдущих исследований [26, 27]. Конечными продуктами этой стадии превращения являются прочные олефиновые π-комплексы **18**. Как было показано нами ранее [26, 27], образование таких комплексов с участием соединений Zr(III) является выгодным процессом с термодинамической точки зрения (ΔE = –7.0…–1.6, ΔG_{298} = –11.6…–5.4, M = Zr, **A**). Тем не менее, из данных настоящей работы (рис. 3а, 3б) видно, это утверждение оказывается верным не во всех рассматриваемых случаях. Так, производные Zr(III) типа **B** и производные Ti(III) типа **A** характеризуются меньшей экзотермичностью процесса (ΔE = –2.0–4.8, ΔG_{298} = –5.3–1.7, M = = Zr, **B**; ΔE = –0.8–4.1, ΔG_{298} = –4.8–1.0, M = Ti, **A**), а превращения **16** ⟶ **18** с участием производных Ti(III) типа **B** оказываются эндотермическими (ΔE = 6.4–13.4, ΔG_{298} = 4.7–12.0, M = Ti, **B**), что говорит о неблагоприятности протекания процесса гидрогенолиза линейных алканов на этом типе центров.

Ранее нами было обнаружено, что алкил-олефиновые комплексы Zr(III) способны вступать в реакцию обмена с молекулой водорода с сохранением молекулы олефина в координационной сфере металла [26, 27]. Как видно из схемы 3, данное утверждение можно распространить на случай соединений M(III) типа **A** и **B** в целом (превращения **18** ⟶ **19** ⟶ **20**). Высоты энергетических барьеров этих превращений оказываются сопоставимыми для всех рассмотренных типов металлгидридных центров ($\Delta E^{\neq}$ = 11.0–12.9, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 22.1–24.8, M = Zr, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 8.2–10.8, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 20.3–22.2, M = Zr, **B**; $\Delta E^{\neq}$ = 11.9–13.5, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 24.1–24.9, M = Ti, **A**; $\Delta E^{\neq}$ = 8.7–11.0, $\Delta G^{\neq}_{298}$ = 20.6–23.0, M = Ti, **B**). Несмотря на это, как уже отмечалось выше, в случае участия соединений Ti(III) в реакции гидрогенолиза именно эта стадия процесса становится скорость-лимитирующей, что связано с большей дестабилизацией комплексов **18** (M = Ti) по сравнению с их циркониевыми аналогами, которая становится особенно заметной для производных Ti(III) типа **B**. В этой же связи, энергетический эффект превращения **18** ⟶ **20**, связанного с освобождением координационной сферы металла, оказывается более выраженным в случае производных M(III) (M = Zr, Ti) типа **B** (ΔE = –16.6…–13.9, ΔG_{298} = –16.9…–13.1, M = Ti, **B**; ΔE = –14.1…–11.2, ΔG_{298} = –13.5…–11.2, M = Zr, **B**) по сравнению с их аналогами типа **A** (ΔE = –8.6…–7.6, ΔG_{298} = = –7.2…–5.8, M = Ti, **A**; ΔE = –7.3…–4.6, ΔG_{298} = = –5.6…–3.2, M = Zr, **A**).

Таким образом, результаты наших исследований показывают, что введение объемного π-лиганда в систему, содержащую в своем составе иммобилизованные на поверхности кремнезема гидриды Zr(III), приводит к умеренным изменением каталитических свойств этого типа центров. В связи с этим, получение систем такого типа, содержащих в своем составе объемный π-лиганд, может являться весьма перспективным с практической точки зрения наряду с производными дигидридов Zr(IV) типа **B**, которые, как было показано выше, также являются перспективными.

В то же время, гидриды Ti(III) типа **B** характеризуются заметно меньшей эффективностью по сравнению с исходными гидридами типа **A**, в частности, вследствие того, что ключевая стадия гидрогенолиза (β-алкильной миграции) является термодинамически невыгодной. Учитывая это обстоятельство, а также аналогичные выводы, сделанные относительно гидридов Ti(IV) типа **B**, мы считаем, что получение пространственно затрудненных гидридов Ti(III, IV) не является перспективным. Следует также отметить, что исходная каталитическая система, содержащая в своем составе иммобилизованные на поверхности кремнезема гидриды Ti(III, IV), согласно данным [16], является менее эффективным катализатором гидрогенолиза алканов благодаря протеканию побочных процессов скелетной изомеризации алканов, а также более трудоемка в плане получения [38] по сравнению с цирконийгидридной системой.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-33307, № 02-03-32781).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Миньков А.И. и др.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 738.
2. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Колчин А.М., Ермаков Ю.И.* // Там же. 1975. Т. 16. № 3. С. 808.
3. *Дудченко В.К., Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Букатов Г.Д., Ермаков Ю.И.* // Там же. 1978. Т. 19. № 2. С. 354.
4. *Zakharov V.A., Dudchenko V.K., Paukshtis E.A. et al.* // J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 421.
5. *Дудченко В.К., Захаров В.А., Букатова З.К., Ермаков Ю.И.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 3. С. 584.
6. *Максимов Н.Г., Дудченко В.К., Ануфриенко В.Ф. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 1978. Т. 14. № 1. С. 53.
7. *Maksimov N.G., Nesterov G.A., Zakharov V.A. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1978. V. 8. № 1. P. 81.
8. *Zakharov V.A., Yermakov Yu.I.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1979. V. 19. № 1. P. 67.
9. *Quignard F., Choplin A., Basset J.-M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 1589.

10. *Quignard F., Lecuyer C., Bougault C. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 928.
11. *Lecuyer C., Quignard F., Choplin A. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991. V. 30. P. 1660.
12. *Quignard F., Lecuyer C., Choplin A., Basset J.-M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 1153.
13. *Quignard F., Lecuyer C., Choplin A. et al.* // J. Mol. Catal. 1992. V. 74. P. 353.
14. *Scott S., Basset J.-M.* // Ibid. 1994. V. 86. P. 5.
15. *Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C. et al.* // Science. 1996. V. 271. P. 966.
16. *Rosier C., Niccolai G.P., Basset J.-M.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 12408.
17. *Basset J.-M., Lefebvre F., Santini C.* // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 1703.
18. *Lefebvre F., Basset J.-M.* // J. Mol. Catal. 1999. V. 146. P. 3.
19. *Niccolai G.P., Basset J.-M.* // Appl. Catal. 1996. V. 146. P. 145.
20. *Dufaud V., Basset J.-M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 806.
21. *Coperet C., Chabanas M., Saint-Arroman R.P., Basset J.-M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 2. P. 156.
22. *Casty G.L., Matturro M.G., Myers G.R. et al.* // Organometallics. 2001. V. 20. P. 2246.
23. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. РАН. Сер. Хим. 2001. № 1. С. 1959.
24. *Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 823.
25. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Mend. Commun. 2002. № 5. P. 173.
26. *Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1269.
27. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Top. Cat. 2003. In press.
28. *Coperet C., Grouiller A., Basset J.-M., Chermette H.* // Chem. Phys. Chem. 2003. V. 4. P. 608.
29. *Jezequel M., Dufaud V., Ruiz-Garcia M.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 3520.
30. *Toscano P.J., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 653.
31. *Toscano P.J., Marks T.J.* // Langmuir. 1986. V. 2. P. 820.
32. *Finch W.C., Gillespie R.D., Hedden D., Marks T.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 6221.
33. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
34. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
35. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.
36. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
37. *Cundari T.R., Stevens W.J.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
38. *Holmes S.A., Quignard F., Choplin A. et al.* // J. Catal. 1998. V. 176. P. 173.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2250–2257

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.544

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАРБОНИЗАТОВ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА

© 2004 г. Н. Н. Алексиенко*, А. В. Пастухов*, В. А. Даванков*, Л. Д. Белякова, А. М. Волощук****

Российская академия наук

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва*

E-mail:nalex@ineos.ac.ru;davank@ineos.ac.ru

***Институт физической химии, Москва*

Поступила в редакцию 26.03.2004 г.

Новые пористые углеродные материалы получены пиролизом сверхсшитых полистиролов. Параметры их пористой структуры определены из изотерм низкотемпературной сорбции азота. Адсорбционные свойства изучены методом газовой хроматографии. Удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ органических веществ различных классов измерены при нескольких температурах. Из температурных зависимостей рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции. Оценен вклад специфического взаимодействия с полярными соединениями, возможно вызванного наличием некоторого количества полярных центров на поверхности исследуемых образцов, который добавляется к интенсивному дисперсионному взаимодействию адсорбат–адсорбент, что позволяет классифицировать изучаемые сорбенты как слабоспецифические. Показано, что полученные углеродные материалы обладают высокой адсорбционной активностью, термостабильностью и механической прочностью.

Разработка новых типов сорбционных материалов продолжает оставаться актуальной задачей. Хотя угли давно получили широкое распространение как эффективные адсорбенты и к новым материалам не относятся, расширение сфер их практического применения предъявляет к ним все новые и новые требования. Особого внимания заслуживают механическая прочность углеродных материалов, их сорбционная емкость, селективность и способность к регенерации достаточно экономичными способами.

Высококачественные углеродные адсорбенты получают пиролизом гранульных сульфированных макропористых стирол-дивинилбензольных сополимеров [1, 2]. В последнее десятилетие на рынке появились сорбенты нового поколения – сверхсшитые полимеры стирола [3, 4] и ряд ионообменных смол на их основе, в том числе и сульфокатиониты (фирма Purolite Int., Великобритания) [5]. Их отличительной особенностью является микропористая структура, обеспечивающая исключительно высокую сорбционную емкость. Именно такая структура характерна для сверхсшитого полистирольного материала MN270, дополнительно подвергнутого сульфированию. Промышленный сверхсшитый сульфокатионит MN500 (фирма Purolite Int., Великобритания) отличается от него наличием дополнительных транспортных макропор, улучшающих кинетику массообмена. Громадная внутренняя поверхность этих микропористых (и мезопористых) сорбентов обусловливает их высокую внутреннюю энергию, которая при всех перестройках структуры материала должна приводить к уменьшению потенциальной энергии, т.е. к уменьшению внутренней поверхности и пористости.

Цель данной работы – выяснить, сохраняется ли при пиролизе микропористая структура сверхсшитых материалов и как она влияет на свойства конечных углеродистых материалов. Нами оценены основные адсорбционно-структурные характеристики полученных новых вариантов пористых углеродистых материалов: удельной поверхности, суммарного и адсорбционного объемов пор, распределения пор по размерам, адсорбционной способности материалов по отношению к веществам различного строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые в работе сорбенты получены путем карбонизации сверхсшитых полистиролов [2], а именно ионообменных смол с сульфогруппами MN500 [5] и MN270sulf, а также взятого для сравнения стандартного макропористого стирол-дивинилбензольного сульфокатионита С150. Карбонизация проводилась в среде азота. Внутренняя удельная поверхность определялась методом тепловой десорбции аргона на хроматографе “Цвет 211” с расчетами по БЭТ. Кажущаяся плотность с точностью 5–7% определялась по отношению суммарного объема 100–150 гранул правильной сфе-

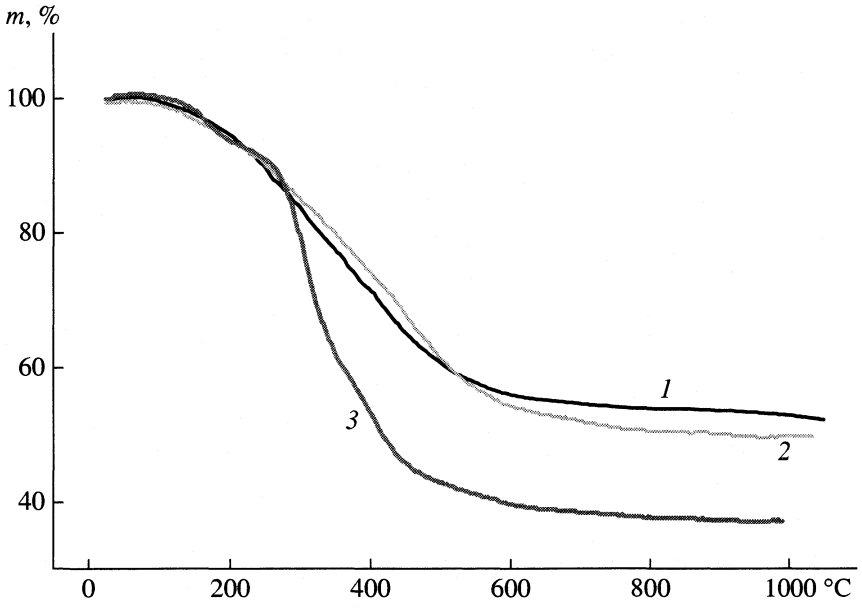


Рис. 1. Термогравиметрический анализ сверхсшитых (*1*, *2*) и макропористых (*3*) ионообменных смол: *1* – MN500, *2* – MN270sulf, *3* – C150. Аргон, 8–10 л/ч.

рической формы к их массе. Диаметр каждой гранулы измерен под микроскопом с точностью 2%. Истинная плотность определена денситометрическим методом в среде азота на аппаратуре "Micromeritics Instrument Corporation".

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ проведен на дериватографе Q-1500 (фирма MOM, Венгрия). Коксовый остаток определен по термогравиметрическим кривым в изотермическом режиме на дериватографе Q-1500. Прочность на сжатие определена по предельной нагрузке при одноосном сжатии одной гранулы (среднее значение из 10–15 измерений).

Поглощение растворителей определено весовым методом по разности масс набухшего образца (излишки растворителя были отделены на центрифуге) и образца после высушивания. Параметры пористой структуры карбонизатов определены из изотерм адсорбции азота при 77 K на весовой вакуумно-адсорбционной установке "Gravimat" фирмы "Netzsch" (Германия).

Адсорбционные свойства образцов изучены методом газовой хроматографии [6]. Измерения проведены на хроматографе "Автохром" с пламенно-ионизационным детектором и газом-носителем азотом. Точность температуры в термостате ±0.1 K. Использованы колонки длиной 25 см и внутренним диаметром 1 мм, заполненные навесками сорбентов ~ 0.1 г с диаметром зерна 0.16–0.20 мм. Насыщенный пар адсорбатов вводился микрошприцем "Hamilton" 10 мкл. Удельные удерживаемые объемы $V_{g,1}$ (пропорциональные константам адсорбционного взаимодействия Генри [6]) органических веществ различных классов измерены при нескольких температурах в диапазоне 260–300°C. Из зависимостей $\ln V_{g,1} = f(1/T)$ вычислены дифференциальные мольные изменения внутренней энергии адсорбции $(\Delta\bar{U}_1)$, равные тепловому эффекту процесса $\bar{q}_1$, и изменения стандартной энтропии адсорбции $(-\Delta\bar{S}_1)$ [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) уточнена методика пиролиза сверхсшитых сульфированных полистиролов MN500 и MN270sulf по сравнению со стандартным стирол-дивинилбензольным сульфокатионитом C150 [1]. Процесс термодеструкции сульфированных полимерных сеток проводился в отсутствие кислорода, в инертной среде при двух стандартных температурах (600 и 900°C). Условимся обозначать первую серию образцов пиролизованными продуктами (P), вторую – частично графитированными (G). Кроме того, некоторые образцы подвергались дополнительному активированию нагреванием в среде углекислого газа. В такой среде при высоких температурах часть углерода реагирует с CO_2 с выделением CO, в результате чего образуется дополнительное поровое пространство. Такой активированный карбонизат обозначен (A).

Из рис. 1 видно, что процесс карбонизации полимеров практически прекращается на уровне 50–55% от исходной массы материала. Следует подчеркнуть, что при пиролизе сверхсшитых сульфо-

Таблица 1. Характеристики карбонизатов

№	Образец	$t_п$, °C	$m_к$	C	H	F, кг/гранула	$d_{каж}$	$d_{ист}$	V	a_1	a_2	a_3	$s_{уд}$, $м^2/г$
			мас. %				г/см^3		см^3/г				
1	C-C150P	600	46.0	89.0	2.0	8–9	1.2	–	–	0.18	0.20	0.23	250
2	C-MN270P	600	57.6	91.9	4.4	5–6	1.07	–	–	0.23	0.28	0.26	170
3	C-MN500P	600	55.8	95.2	2.2	1.2	0.77	1.602	0.674	0.50	0.50	0.70	530
4	C-MN500G	900	51.0	96.8	0.4	2.2	0.82	1.979	0.714	0.46	0.47	0.67	480
5	C-MN500A	850 (CO_2)	46.4	92.9	1.6	1.0–1.5	0.76	1.978	0.714	1.04	1.06	1.03	900

Обозначения: $t_п$ – температура пиролиза; $m_к$ – коксовый остаток; F – прочность на сжатие; $d_{каж}$ – плотность кажущаяся; $d_{ист}$ – плотность истинная; V – суммарный объем пор; a_1 – поглощение $C_6H_5CH_3$; a_2 – поглощение C_2H_5OH; a_3 – поглощение H_2O; $s_{уд}$ – внутренняя удельная поверхность (по аргону).

катионитов сохраняется исходная сферическая форма гранул полимера, хотя их объем уменьшается в 2 раза. Важным является также исключительно высокая механическая прочность гранул конечных углеродных материалов (табл. 1), намного превышающая прочность большинства видов активированных углей.

Элементным анализом установлено, что в образце C-MN500 содержание углерода возрастает от 95 до ~97%, если повысить температуру пиролиза от 600 до 900°C. Более интенсивное протекание процесса карбонизации при высокой температуре, естественно, приводит к большей потере массы исходного образца (масса падает от 56 до 51%). Однако эти величины все равно остаются заметно выше выхода (46 мас. %) продукта пиролиза стандартного макропористого сульфокатионита C150, полученного при более низкой температуре (600°C). В стирол-дивинилбензольных материалах значительная потеря массы обусловлена неизбежными процессами цепной деполимеризации линейных полистирольных участков между соседними дивинилбензольными узлами сетки. В сверхсшитой сетке такая цепная деполимеризация невозможна, так как каждое фенильное кольцо исходного полистирола вовлечено в образование мостика.

Пиролиз сульфокатионитов приводит к преимущественной потере функциональных групп, содержащих серу, кислород, водород. Содержание углерода достигает 92–97%, водорода – до 2%. Очевидно, остальные несколько процентов массы приходятся на кислород и серу. Вообще, для сверхсшитых образцов наблюдается логичная обратно пропорциональная зависимость между массой коксового остатка и содержанием углерода в карбонизате.

Более высокая истинная плотность (1.98 г/см^3) углеродной фазы образца C-MN500G по сравнению с C-MN500P указывает на образование более плотной структуры углеродной фазы. Эта величина соответствует плотности технического углерода и сажи, но уступает плотности графита (2.1–2.3 г/см^3). В то же время продукты пиролиза C-MN500G и C-MN500P имеют достаточно близкие величины кажущейся плотности, отражающей их суммарную пористость. Действительно, суммарные объемы пор, определенные по предельной сорбции азота, объемы поглощаемых толуола, этанола и воды, а также величины внутренней поверхности для этих двух образцов также совпадают в пределах предполагаемой точности измерений. Обращает на себя внимание лишь то обстоятельство, что суммарные объемы пор, оцениваемые по сорбции азота, воды и органических растворителей заметно падают в указанной последовательности сорбатов. Это вполне может отражать проявление ситового эффекта, т.е. наличие пор, доступных азоту, но не доступных более крупным молекулам толуола и этанола. Такой эффект может проявляться только в микропорах. По-видимому, перестройка сверхсшитой полистирольной структуры бипористого сорбента MN500 в пористую углеродную матрицу в процессе пиролиза не сопровождается полным коллапсом энергетически невыгодных микропор исходного материала. Впрочем, об этом свидетельствует и сохранение значительного пористого пространства в продукте пиролиза исходного микропористого сорбента MN270sulf, в котором изначально не было крупных пор.

Для карбонизата, полученного из сульфокатионита на основе стандартного макропористого сополимера стирола и ДВБ, (C150), характерны повы-

шенная кажущаяся плотность, небольшой суммарный объем пор, доступных воде и органическим растворителям, и невысокая внутренняя поверхность $s_{уд}$ ~ 250 м^2/г. Хотя по этим показателям продукты пиролиза макропористого С150 и микропористого MN270sulf оказываются схожими и могут быть отнесены к сорбентам с небольшим сорбционным пространством (~0.2 см^3/г), они должны принципиально различаться по размерам пор: С-MN270P должен быть микропористым, а С-С150P должен обладать значительно более крупными порами. Возможно, оба продукта могут найти применение в некоторых специальных областях, особенно если принять во внимание их исключительно высокую прочность на сжатие – 5–6 и 8–9 кг/гранулу соответственно. Интересно, что процесс карбонизации как микропористого сверхсшитого полистирола MN270sulf, так и макропористого С150 при одинаковой температуре (600°С) не достигает такой высокой степени, как в случае пиролиза их бипористого аналога MN500: по данным элементного анализа они содержат заметное количество остаточного водорода, а содержание углерода понижено на ~5%.

Образец С-MN500A, полученный активацией С-MN500P в атмосфере CO_2 при высокой температуре, также имеет повышенную истинную плотность, как и образец С-MN500G, но благодаря большему выгоранию материала образуется с уменьшенным на 5% коксовым остатком. Углекислый газ не является инертной атмосферой по отношению к углероду при высокой температуре и приводит к образованию большего количества пор. В результате активации внутренняя удельная поверхность увеличилась в 2 раза по сравнению с неактивированным С-MN500G, так же как и суммарный объем пор, оцененный по поглощению растворителей. Возможно, пиролиз с активацией приводит и к образованию очень крупных пор,

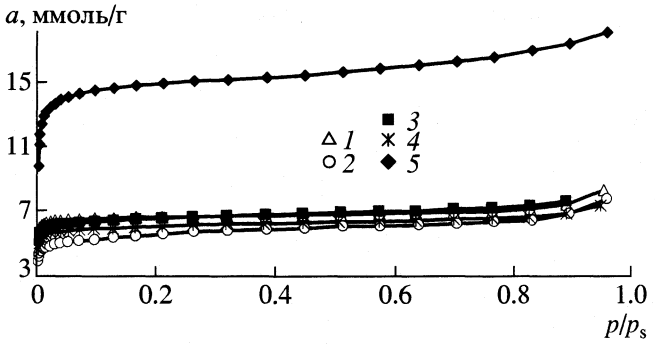


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при 77 K на образцах 1–5 (см. табл. 1).

которые не охватываются при оценке суммарного порового пространства по сорбции азота. В то же время активация не ослабила структуру материала, и прочность на сжатие активированного сорбента остается высокой, мало отличающейся от прочности материала С-MN500P, полученного при более низкой температуре в среде азота.

По рассмотренному выше комплексу параметров наиболее перспективными для широкого использования, на наш взгляд, могут оказаться углеродные материалы, полученные на основе бипористых сверхсшитых полистирольных сульфокатионитов типа MN500, так как для них характерна высокая прочность, развитая пористость, повышенное поглощение этанола и толуола (до 1 см^3/г) и высокие значения внутренней удельной поверхности $s_{уд}$ (до 900 м^2/г). Наличие в исходном полистироле не только макро-, но и микро- и мезопор позволяет проводить карбонизацию уже при 600°С с приемлемыми энергетическими затратами и повышенными коксовыми выходами.

Исследуемые образцы характеризовались также по адсорбции паров азота при 77 K (рис. 2);

Таблица 2. Параметры пористой структуры сорбентов

Образец	s, м^2/г	s_{Me}, м^2/г	W_s, см^3/г	W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	x_0, нм	$\bar{x}$, нм
1	700	30	0.29	0.23	36.4	0.22	0.42
2	560	45	0.28	0.18	28.0	0.33	0.50
3	680	50	0.28	0.22	34.4	0.23	0.41
4	630	35	0.26	0.21	31.5	0.29	0.41
5	1540	130	0.64	0.52	23.6	0.44	0.41
MN-500	290	60	0.29	0.09	20.0	0.63	1.00
ФАС-1	680	30	0.36	0.32	34.0	0.24	0.53

Обозначение: W_s – предельный (по азоту) объем адсорбционного пространства.

Таблица 3. Поляризуемости молекул адсорбатов α и удельные удерживаемые объемы ($V_{g,1}$, мл/г) при 260°C на исследуемых сорбентах 1–5 (см. табл. 1)

Адсорбат	α, Å^3	1	2	3	4	5
C_3H_8	6.2	30	35	65	11	107
н-C_4H_{10}	8.1	140	159	375	70	612
н-C_5H_{12}	10	710	733	1779	416	3311
CH_3OH	3.2	60	8	12	22	21
C_2H_5OH	5.1	228	17	26	61	56
н-C_3H_7OH	6.9	549	44	92	133	121
$(CH_3)_2CO$	6.3	299	282	484	237	557
CH_3NO_2	4.8	147	168	208	160	302
CH_2Cl_2	6.4	137	146	241	206	300
$(C_2H_5)_2O$	9.0	412	443	1095	588	2068

рассчитанные параметры их пористой структуры приведены в табл. 2. Величины удельной поверхности s рассчитывали по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [7], поверхность мезопор s_{Me} определяли с применением сравнительного γ/F-метода [8, 9], при этом в качестве "опорной" брали усредненную изотерму адсорбции на образцах непористого технического углерода (сажи) [9]. Предельный (по азоту) объем адсорбционного пространства микропор W_0 и характеристическую энергию адсорбции E_0 определяли по теории объемного заполнения микропор [10]. Размер микропор x_0 и среднюю ширину микропор $2\bar{x}$ для щелевидной модели определяли по обобщенному уравнению Стекли [11], связывающему величину $2\bar{x}$ с характеристической энергией адсорбции E_0 эмпирическим соотношением: $2\bar{x} = 10.8/(E_0 - 11.4)$. Для сравнения приводятся соответствующие характеристики исходного материала MN500 и угля ФАС-1 [12].

При обсуждении данных табл. 2 необходимо прежде всего иметь в виду, что не существует прямых методов измерения параметров пор для микро- и мезопористых материалов. Все методы являются косвенными и дают искомые параметры лишь как результат расчетов, базирующихся на тех или иных теоретических представлениях о механизме сорбции и тех или иных моделях геометрии пор. Поэтому ни один из методов оценки пористой структуры не может дать надежные абсолютные величины искомых параметров. Все результаты расчетов следует считать оценочными, а для представления об истинных величинах таких параметров как размер пор и площадь внутренних поверхностей необходимо использовать максимальное количество доступных методов их оценки.

В то же время сравнение величин, полученных одним методом для серии материалов, можно признать корректным. С этих позиций не следует искать причин расхождения абсолютных величин, например, удельной внутренней поверхности сорбентов в табл. 1 и 2, но важно анализировать наблюдаемые тенденции. Так, нельзя не обратить внимания на тот факт, что пиролиз сульфокатионита MN500 в активной атмосфере диоксида углерода практически вдвое увеличивает как внутреннюю поверхность конечного материала C-MN500A, так и суммарный объем порового пространства по сравнению с продуктами пиролиза C-MN500P и C-MN500G того же материала в среде азота. Важно также, что существенную долю пор в продуктах пиролиза сверхсшитых материалов составляют микропоры, размер которых измеряется долями нанометра. По данным адсорбции азота, наиболее схожими с известным углеродным материалом ФАС-1 оказываются карбонизаты C-MN500P (одинаковая величина s, близкие E_0 и x_0) и C-C150P (одинаковая s_{Me}, близкие s и x_0).

Сорбционные свойства полученных углеродных материалов изучались методом газовой хроматографии, позволяющим количественно характеризовать взаимодействия сорбат–сорбент в области малых заполнений поверхности [6]. Хроматографические пики воспроизводимы, симметричны, времена удерживания практически не зависят от величины пробы адсорбата. Константа адсорбционного равновесия (константа Генри K_1) в условиях равновесной хроматографии в области

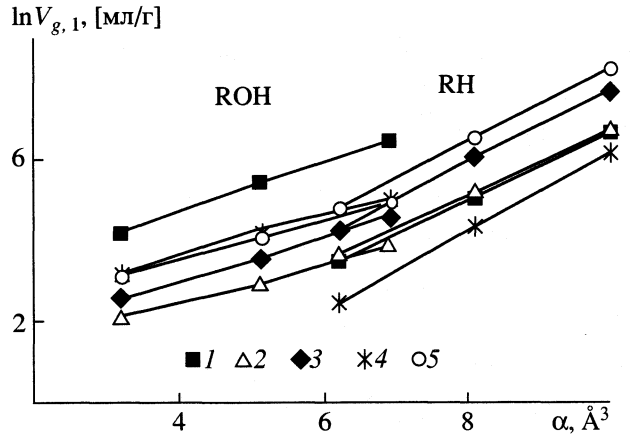


Рис. 3. Зависимости удерживания ($\ln V_{g,1}$) от поляризуемости сорбатов α; *1–5* – номера образцов (см. табл. 1).

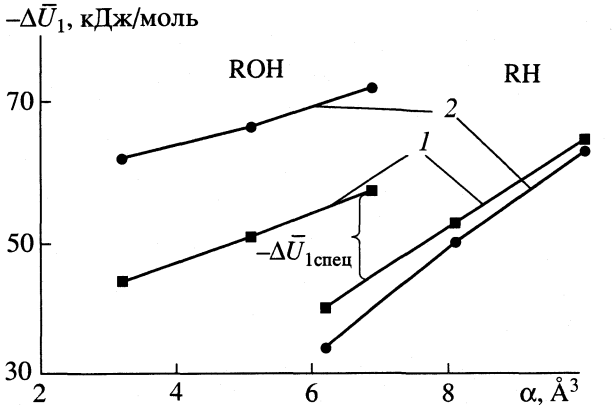


Рис. 4. Зависимости $-\Delta\bar{U}_1$ от поляризуемости сорбатов α; *1* – C-MN500P, *2* – C-C150P.

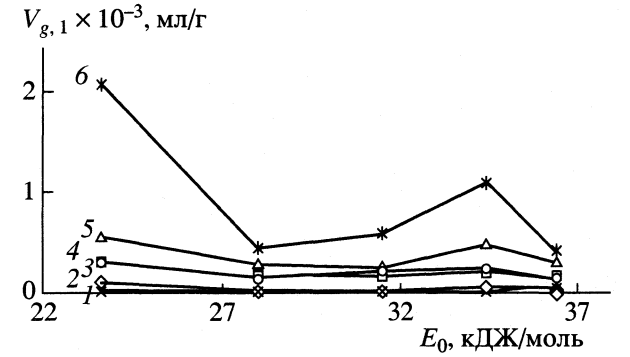


Рис. 5. Зависимости $V_{g,1}$ адсорбатов от характеристической энергии адсорбции E_0; *1* – CH_3OH, *2* – C_3H_8, *3* – CH_3NO_2, *4* – CH_2Cl_2, *5* – $(CH_3)_2CO$, *6* – $(C_2H_5)_2O$.

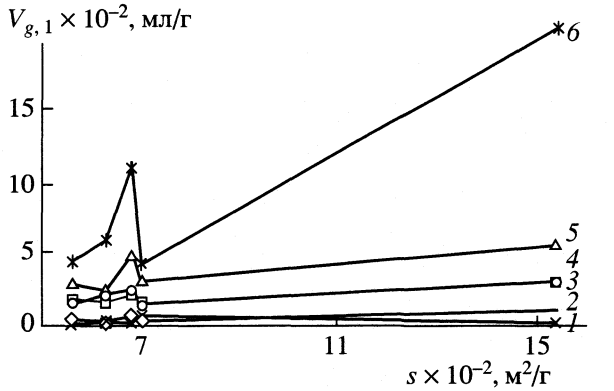


Рис. 6. Зависимости $V_{g,1}$ адсорбатов от удельной поверхности сорбентов *s*; *1–6* – см. рис. 5.

малых заполнений пор определяется величиной удельного удерживаемого объема $V_{g,1}$. Эта характеристика определена нами для органических веществ различных классов в интервале температур 260–300°C. В табл. 3 сравниваются при одной и той же температуре величины удельных удерживаемых объемов на исследуемых углеродных адсорбентах.

Как следует из табл. 3, удерживаемые объемы пропорциональны поляризуемости молекул адсорбатов, что обычно интерпретируется как доминирование дисперсионных сил в суммарных взаимодействиях сорбатов с поверхностью сорбента. Как видно из рис. 3, эта корреляция близка к линейной для серии углеводородов и спиртов, хотя коэффициенты пропорциональности зависимостей для указанных двух классов соединений различаются.

Измерение удерживания при нескольких температурах позволяет рассчитать термодинамические характеристики адсорбции из зависимостей $\ln V_{g,1} = f(1/T)$. В табл. 4 приведены дифференциальные мольные изменения внутренней энергии сорбции $(-\Delta\bar{U}_1)$, равные тепловому эффекту процесса $\bar{q}_1$, для двух образцов карбонизатов.

Таблица 4. Величины $-\Delta\bar{U}_1$, кДж/моль, на сорбентах C-MN500P (I) и C-C150P (II)

Адсорбат	I	II	Адсорбат	I	II
C_3H_8	40	34	*i*-C_3H_7OH	57	72
н-C_4H_{10}	53	50	$(CH_3)_2CO$	55	57
н-C_5H_{12}	66	64	CH_3CN	50	48
CH_3OH	44	63	CH_3NO_2	53	52
C_2H_5OH	51	68	CH_2Cl_2	49	51
н-C_3H_7OH	58	74	$(C_2H_5)_2O$		83

Примечание. Для *i*-C_3H_7OH и CH_3CN значение α = 7.0 и 4.2 Å^3 соответственно.

Таблица 5. Вклады специфического взаимодействия ($-\Delta\overline{U}_{1\,спец}$, кДж/моль)

Адсорбат	C-MN500P	C-C150P
CH_3OH	25	52
C_2H_5OH	19	42
н-C_3H_7OH	13	34.5
$(CH_3)_2CHOH$	11.5	31.5
$(CH_3)_2CO$	14	22
CH_3CN	24	26
CH_3NO_2	23	16.5
CH_2Cl_2	7.5	28
$(C_2H_5)O$		26.5

Данные рис. 4 наглядно демонстрируют существенное различие в тепловых эффектах сорбции углеводородов и спиртов на карбонизатах сверхсшитого и макропористого сульфокатионитов. Несомненно, это должно приводить к различию в селективности удерживания указанных классов сорбатов на сравниваемых сорбентах.

На рис. 5 и 6 приведены корреляции удельных удерживаемых объемов с величинами характеристической энергии E_0 сорбции и величинами удельной поверхности полученных адсорбентов соответственно. Ни для одного из изученных сорбатов четкой зависимости между этими величинами не наблюдается. Тем не менее очевидно, что наибольшее удерживание сорбатов проявляет активированный образец C-MN500A, обладающий наиболее развитой удельной поверхностью (практически в 2 раза большей, чем у остальных образцов), хотя характеристическая энергия сорбции на нем минимальна. Слабее него, но сильнее трех других карбонизатов, удерживает изученные сорбаты образец C-MN500P, для которого определено очень высокое значение E_0 и маленький размер пор. Хотя C-C150P и обладает несколько большими величинами E_0 и $s_{уд}$ и еще меньшим размером пор x_0, чем C-MN500P, большинство адсорбатов он удерживает слабее, за исключением спиртов. Возможно, это связано с тем, что наиболее мелкие поры C-C150P не доступны молекулам, диаметр которых больше диаметра пор, т.е. здесь проявляется ситовой эффект.

Наибольшее удерживание алканов наблюдается на C-MN500A, наименьшее – на C-MN500G. Удерживание спиртов максимально на C-C150P, минимально – на C-MN270P. Несмотря на исключительно развитую поверхность, по удерживанию спиртов C-MN500A уступает карбонизатам C-C150P и C-MN270P, что может свидетельствовать о наличии значительного количества полярных групп на поверхности последних. Возможно, присутствие следов кислорода в используемом в процессе пиролиза азоте приводит к появлению этих полярных групп, тогда как активация C-MN500P в атмосфере CO_2 при 850°C благоприятна для создания более совершенной по своей гидрофобности поверхности (образец C-MN500A).

Расхождение в удерживании между спиртами и соответствующими им по поляризуемости (гипотетическими) *н*-алканами увеличивается от C-MN500A к C-C150P (рис. 3). C-MN500G более специфичен к полярным соединениям, нежели C-MN500P, из чего может следовать, что более высокая температура карбонизации привела к большему окислению поверхности.

На исследованных образцах (особенно C-MN500G и C-C150P) величины $V_{g,1}$ полярных молекул, в частности спиртов, заметно превышают значения $V_{g,1}$ соответствующих им по поляризуемости *н*-алканов (сравним, например, пропан и *н*-пропанол). Из представленных на рис. 3 зависимостей – $\Delta\overline{U}_1$ от α также видно, что теплоты сорбции полярных веществ превышают – $\Delta\overline{U}_1$ *н*-алканов. Очевидно, в случае адсорбции полярных соединений к дисперсионным взаимодействиям добавляется специфическое взаимодействие адсорбат–адсорбент. Об этом свидетельствует и то, что хроматографические пики спиртов более размыты. Оценить вклад специфического взаимодействия – $\Delta\overline{U}_{1спец}$ в общую энергию адсорбции на исследуемых углеродных сорбентах для некоторых специфически адсорбирующихся соединений можно по разности величин внутренних энергий сорбции – $\Delta\overline{U}_1$ полярного соединения и гипотетического *н*-алкана, имеющего такое же значение α: $-\Delta\overline{U}_{1спец} = \Delta\overline{U}_{1поляр.\,соед} - (\overline{U}_{1алк})$. Вклады специфического взаимодействия для образцов C-MN500P и C-C150P приведены в табл. 5. Их значения позволяют отнести данные сорбенты к слабоспецифическим типа Ш по классификации А.В. Киселева [6].

Природа специфических взаимодействий требует специального изучения. Обычно считают, что оно вызвано наличием некоторого количества полярных центров на поверхности углеродных или иных неполярных сорбентов. Впрочем, в последнее время [13] обращено внимание на интенсивные π-взаимодействия между молекулами сорбатов с гетероатомами или ароматическими группами, с одной стороны и ароматическими структурами сорбента – с другой. К таким ароматическим структурам должны относится конденсированные полиядерные графитоподобные фрагменты, которые вполне могут встречаться на поверхности угле-

родного материала, полученного пиролизом сшитого полистирола.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Интеграция" (код проекта № ИО 588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Neely J.W., Isacoff E.G.* Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters. N.Y.: Marcel Dekker Inc, 1982. 228 p.
2. *Пастухов А.В., Даванков В.А., Алексиенко Н.Н. и др.* // Матер. X Всеросс. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Казань: Изд-во КГУ, 2003. Вып. X. Ч. 3. С. 29.
3. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* // Pure and Appl. Chem. 1989. V. 61. P. 1881.
4. *Davankov V., Pavlova L., Tsyurupa M. et al.* // J. Chromatogr. B. Biochemical Applications. 2000. V. 739. P. 73.
5. Hypersol-Macronet™ Sorbent Resins, Purolite Technical Bulletin; The Purolite Company: UK, 1995.
6. *Киселев А.В., Яшин Я.И.* Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
8. *Дубинин М.М., Изотова Т.И., Кадлец О., Крайнова О.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 6. С. 1232.
9. *Волощук А.М., Дубинин М.М., Московская Т.А. и др.* // Там же. 1988. № 10. С. 2203.
10. *Дубинин М.М.* // Там же. 1991. № 1. С. 9.
11. *Stoeckli H.F., Rebstein P., Ballerini L.* // Carbon. 1990. V. 28. № 6. P. 907.
12. *Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 11. С. 1055.
13. *Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M., Sochilina K.O.* // J. Chromatogr. A. 2003. V. 987. P. 67.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2258–2263

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.021:53.23+543.314

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПАВ ПРИ ИНЪЕКЦИОННОЙ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ HCl

© 2004 г. А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, В. Г. Торгов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганический химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: bulavch@che.nsk.su

Поступила в редакцию11.11. 2003 г.

На основании экспериментальных данных (гидродинамического радиуса обратных мицелл Triton N-42, их состава и солюбилизационной емкости), полученных ранее и новых, рассчитаны структурные параметры при инъекционной солюбилизации растворов HCl. Структура мицелл описана с использованием моделей вытянутого эллипсоида, сфероида и сфероцилиндра; исследованы закономерности изменения мицеллярной структуры при варьировании концентрации кислоты и солюбилизационной емкости. Методами фотон-корреляционной спектроскопии и статического рассеяния света показано, что увеличение кислотности приводит к "вытягиванию" мицелл, росту чисел агрегации и солюбилизационной емкости. На основании полученных результатов сделан вывод о предпочтительности сфероцилиндрической конфигурации.

Мицеллярная структура поверхностно-активных веществ (ПАВ) и ее трансформации привлекают внимание исследователей со времен Дебая [1, 2]. В последнее время интерес обусловлен возможностью использования мицелл в качестве нанореакторов для синтеза материалов с принципиально новыми свойствами [3, 4]. Размер и форма полярной полости мицелл играют при этом решающее значение, так как именно эти параметры задают геометрию образующихся наночастиц. При экспериментальном исследовании мицелл в последнее время чаще всего используется фотон-корреляционная спектроскопия [5, 6], реже – статическое рассеяние света [7]. К сожалению, определение размера и формы мицелл в исследуемом диапазоне размеров (1–50 нм) с помощью известных подходов, разработанных для вышеупомянутых методов, обусловлено рядом проблем принципиального характера.

В методе фотон-корреляционной спектроскопии определяется "эффективный" гидродинамический радиус (r_h), который рассчитывается из коэффициента диффузии по формуле Стокса-Энштейна, полученной для сферических частиц [8]. Экспериментально выделить вращательную составляющую коэффициента диффузии для несферических частиц по угловой зависимости можно только для сильно вытянутых частиц, длина которых превышает сотни нм [9].

Для расчета мицеллярного объема из интенсивности рассеянного света в подходе Релея (статическое рассеяние света) необходим показатель преломления мицеллы в целом, или ее полярной полости, если показатель преломления растворителя и углеводородных радикалов молекулы ПАВ близки [10]. Проблема показателя преломления обходится во флуктуационной теории рассеяния [11]; для расчетов массы (объема) нужна только производная показателя преломления мицеллярной системы в целом по концентрации ПАВ. Однако при определении мицеллярной массы требуется ее постоянство в процессе разбавления. Это требование выполняется только для "сухих" мицелл [12] (да и то не всегда); изменение массы мицелл при разбавлении объясняется структурными перестройками, обусловленными динамическим характером образующихся ассоциатов [13]. Отметим также отсутствие ассиметрии рассеяния для исследуемого диапазона размеров [12].

Ряд проблем возникает и при теоретическом описании процессов солюбилизации, опирающемся на методы светорассеяния. В большинстве работ размер, форма и числа агрегации рассчитываются из эффективного гидродинамического радиуса мицелл на основе "условий упаковки" молекул ПАВ, предложенных в [14]. При этом не учитывается то обстоятельство, что в основу подхода заложен принцип геометрического соответствия формы молекулы ПАВ и мицеллы и невозможность образования в мицелле пустот. С одной стороны это позволяет, исходя только из строения молекулы ПАВ (в частности, из отношения площадей полярной группы и углеводородного радикала), предсказывать возможную форму мицелл. Однако те же самые условия затрудняют его использование для описания солюбилизации.

Геометрический подход, развитый в [12], основан на расчете объемов пустот, возникающих в мицелле за счет разности объемов, приходящихся на полярную группу в плоском и искривленных монослоях молекул ПАВ, и специально предназначен для анализа размера и формы мицелл при солюбилизации. Он основан на взаимосвязи гидродинамического радиуса мицелл и их суммарной солюбилизационной емкости (солюбилизационная емкость V_s/V_o – отношение объема солюбилизированной водной фазы V_s к объему органической фазы V_o). Кроме того, появляется возможность определить и численную концентрацию мицелл. Однако площадь мицелл несферической формы описывается двумя независимыми переменными. Поэтому каждой комбинации экспериментально определенных r_h и V_s/V_o можно подобрать несколько фигур различной формы. В принципе их число бесконечно, но все многообразие можно свести к ограниченному числу форм: сфере, эллипсоиду (вытянутому и сплюснутому) и сфероцилиндру [15]. С помощью геометрического подхода определить, какая из них является более предпочтительной можно только для частного случая одномерного (1D) роста мицеллы [12]. За малую полуось несферической фигуры при этом обычно принимается длина молекулы ПАВ.

Цель данной работы заключалась в использовании геометрического подхода для более общего анализа надмолекулярных структурных переходов, происходящих в мицеллярных системах при инъекционной солюбилизации водных растворов HCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве мицеллообразующего ПАВ использовали оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования 4 – Triton N-42 (Sigma). Его исходная концентрация составляла 0.25 моль/л. В качестве органического растворителя служил *н*-декан квалификации "ч.", который сушили над Al_2O_3 и дважды перегоняли в обеспыленной установке. Кислота (HCl) имела квалификацию "х.ч.". Приготовленные неводные растворы фильтровали в закрытой системе через стеклянный фильтр с диаметром пор 5.1 мкм. Водные растворы фильтровали через мембранный фильтр с порами 0.12 мкм.

Определение эффективного гидродинамического радиуса мицелл. Гидродинамический радиус мицелл измеряли методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС). Спектрометр ФКС разработан и изготовлен Институтом кинетики и горения СО РАН (г. Новосибирск); He–Ne-лазер ЛГ-69 мощностью 13 мВт и длиной волны 630 нм служил источником лазерного излучения. Накопление и обработка импульсов осуществлялась 60-ти канальным цифровым коррелятором, сопряженным с мини ЭВМ [12].

Основная часть измерений эффективного гидродинамического радиуса проведена на угле 30 град. и временах выборки 20 или 40 мкс, время накопления составляло несколько минут. Угловой зависимости гидродинамического радиуса в диапазоне от 15 до 90 град для всех исследованных систем обнаружено не было. Для каждой системы гидродинамический радиус определялся как среднее из 10 измерений; при этом использовались автокорреляционные функции, удовлетворяющие критериям, приведенным в работе [16]. Погрешность измерения составляла 10 %.

Определение интенсивности рассеянного света. Интенсивность рассеянного света измеряли фотометром ФПС 2М при длине волны 450 нм и угле 90 град, а также спектрометром ФКС. Необходимые для расчетов показатели преломления *н*-декана и мицеллярных систем определяли с помощью рефрактометра Пульфриха (тип ИРФ-23).

Методика анализа мицеллярной формы на основе комбинации методов ФКС и статического рассеяния света. Для анализа мицеллярной формы воспользуемся подходом, разработанным в работе [17] для исследования структуры прямых мицелл. Для ухода от абсолютных значений интенсивности рассеянного света, которые требуют использования стандартов, к относительным, поделим интенсивность рассеянного под углом 90 град света мицеллярной системы с солюбилизированным раствором ($I_{i,90}$) на интенсивность света, рассеянного "сухим" мицеллярным раствором ($I_{0,90}$)

$$\frac{I_{i,90}}{I_{0,90}} = \left[\frac{dn_i}{d(c_{Ni}V_i)} \Big/ \frac{dn_0}{d(c_{N0}V_0)}\right]^2 \frac{c_{Ni}V_i^2}{c_{N0}V_0^2}, \qquad (1)$$

где n – показатель преломления мицеллярной системы, c_N – численная концентрация мицелл, V – рассеивающий объем. Индекс "i" относится к мицеллярной системе с солюбилизированным водным раствором HCl; индекс "0" – к "сухим" мицеллам.

Также как и в [17] при этом не учитывается межмицеллярное взаимодействие и фактор деполяризации, и делается предположение о равенстве плотностей растворителя, ПАВ и водного раствора. Отличие заключается в том, что мы не пренебрегаем отношением инкрементов показателей преломления (экспериментальные данные свидетельствуют о его значительном вкладе). Кроме того, параметры c_N и V рассчитываются в соответствии с геометрическим подходом из эффективного гидродинамического радиуса для мицелл различной формы (необходимые для расчетов формулы приведены в работе [12]). Выбор формы производится при сравнении рассчитанных значений $I_{i,90}/I_{0,90}$ для различных форм с экс-

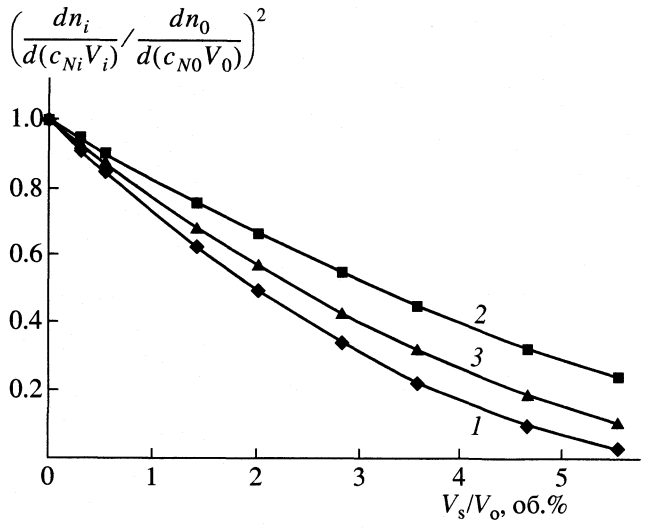


Рис. 1. Изменение квадрата относительных значений производной показателя преломления мицеллярных растворов по $c_{Ni}V_i$ при солюбилизации 2.0 моль/л раствора HCl: *1* – первая модель; *2* – вторая; *3* – третья.

перимeнтальными данными. Расчеты проводились для трех физических моделей, в которых в качестве рассеивающего объема рассматривались: 1) полярная полость мицеллы; 2) вся мицелла, включая полный объем поверхностного слоя; 3) полярная полость и суммарный объем углеводородных радикалов молекул ПАВ. Отметим, что произведение c_N на V равно объемной концентрации ПАВ только для третьей "промежуточной" модели.

Числа агрегации (N_{ag}) определяли делением площади мицеллы на площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в плоском поверхностном слое. Содержание "объемной" (свободной) воды ($W_{об}$)[1] определяли из объема ядра мицеллы, свободного от оксиэтильных групп. Для этого от большой и малой полуосей отнимали длину молекулы ПАВ (2.8 нм). Долю "поверхностной" воды ($W_{пов}$) находили по суммарному объему пустот в поверхностном слое мицеллы.

Анализ мицеллярной структуры на основе геометрического подхода проводили по следующей схеме. Экспериментально находили гидродинамический радиус мицелл и солюбилизационную емкость органической фазы. Затем определяли возможные формы мицелл и их геометрические параметры (удовлетворяющие полученному набору r_h и V_s/V_o) и для них рассчитывали c_N и V. Далее измеряли инкременты показателей преломления, и по (1) находили отношение интенсивностей рассеянного света для всех возможных форм. Выбор формы производился при сравнении рассчитанных значений $I_{i,90}/I_{0,90}$ с экспериментальными результатами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показатель преломления мицеллярных систем. Измерения показали, что показатель преломления мицеллярных растворов уменьшается с ростом солюбилизационной емкости; причем его производная по $c_{Ni}V_i$ и относительные значения, которые непосредственно используются при расчетах по уравнению (1), существенно различаются для трех моделей (рис. 1). Полученные результаты свидетельствуют о том, что к применению только объемных концентраций ПАВ (третья модель) при аналогичных расчетах следует относиться с большой осторожностью.

Структура "сухих" мицелл. Исходные мицеллы Triton N-42 в отсутствии солюбилизации имеют гидродинамический радиус, равный 2.8 нм. Это значение близко к длине молекулы ПАВ; на этом основании сделан вывод о сферической форме мицелл с числом агрегации $N_{ag} = 79$. Значение площади, приходящейся на молекулу ПАВ в мицелле, при расчете чисел агрегации составляло 0.52 нм^2 [12].

Структура мицелл при солюбилизации растворов HCl. В соответствии с разработанной схемой анализа мицеллярной структуры было определено изменение гидродинамического радиуса мицелл с увеличением солюбилизационной емкости при инъекционной солюбилизации 1, 2 и 3 моль/л растворов HCl. Гидродинамический радиус мицелл увеличивался с ростом солюбилизационной емкости; при этом зависимость проходит через максимум, особенно резко выраженный для трех молярных концентраций (таблица). При одинаковых значениях V_s/V_o для мицелл, содержащих больше кислоты, характерны большие значения гидродинамического радиуса.

Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что каждой комбинации экспериментальных значений V_s/V_o и r_h могут соответствовать мицеллы, имеющие форму вытянутого эллипсоида, сфероида и сфероцилиндра. Для них были рассчитаны следующие структурные параметры. Для эллипсоидов: a, b – большая и малая полуоси; для сфероцилиндров: L – длина цилиндрической части, h – радиус сферического торца. Далее, "вытянутость" мицелл, которая характеризуется отношениями a/b и $(L + 2h)/2h$ для эллипсоидов и сфероцилиндров, соответственно; числа агрегации и содержание воды в поверхностном слое и в центральной части мицеллы. Отметим, что сферическая конфигурация при инъекционной солюбилизации растворов HCl в мицеллы оксиэтилированных ПАВ не реализуется.

[1] Параметр $W_{об}$ равен отношению молярных концентраций воды и ПАВ в органической фазе, помноженному на отношение объема ядра мицеллы к суммарному объему пустот; $W_{пов}$ рассчитывается аналогично.

Структурные параметры обратных мицелл Trirton N-42 при солюбилизации растворов HCl

V_s/V_o, об. %	r_h, нм	Вытянутый эллипсоид						Сфероид						Сфероцилиндр					
		a, нм	b, нм	a/b	N_{ag}	$W_{пов}$	$W_{об}$	a, нм	b, нм	a/b	N_{ag}	$W_{пов}$	$W_{об}$	L, нм	h, нм	$\frac{L+2h}{2h}$	N_{ag}	$W_{пов}$	$W_{об}$
1.0 M HCl																			
0.3	3.3	4.8	2.6	1.9	124	0.6	0	3.9	2.3	1.7	130	0.6	0	0.7	2.8	1.1	91	0.6	0
0.6	3.6	5.7	2.7	2.1	156	1.2	0	4.3	2.3	1.9	167	1.2	0	1.0	2.8	1.2	103	1.2	0
1.1	4.5	8.5	2.8	3.1	261	2.4	0	5.7	2.3	2.5	310	2.4	0	2.0	2.9	1.3	133	2.4	0
2.2	6.1	13.5	3.1	4.3	508	4.6	0.3	8.1	2.5	3.3	672	4.9	0	3.6	3.2	1.6	206	4.6	0.3
3.0	7.2	16.9	3.4	5.1	724	6.0	0.8	9.6	2.6	3.7	968	6.8	0	4.6	3.4	1.7	272	6.1	0.7
3.8	7.9	19.1	3.5	5.4	884	7.2	1.5	10.7	2.8	3.9	1243	8.7	0	5.1	3.6	1.7	332	7.3	1.4
4.8	7.6	16.7	3.9	4.3	884	8.2	2.8	10.1	3.0	3.3	1120	9.3	1.7	4.4	4.0	1.5	381	8.4	2.6
2.0 M HCl																			
0.3	3.3	4.9	2.6	2.0	127	0.7	0	3.8	2.3	1.7	130	0.7	0	0.7	2.8	1.1	92	0.7	0
0.5	3.9	6.8	2.6	2.6	186	1.2	0	4.8	2.2	2.2	211	1.2	0	1.4	2.8	1.3	106	1.2	0
1.4	5.7	12.7	2.9	4.4	423	3.2	0	7.6	2.3	3.3	572	3.2	0	3.4	2.9	1.6	168	3.2	0
2.0	7.0	17.2	3.0	5.7	638	4.3	0.2	9.6	2.4	4.0	951	4.5	0	4.8	3.1	1.8	224	4.3	0.2
2.8	9.3	25.8	3.3	7.9	1089	5.7	0.7	13.1	2.5	5.2	1851	6.4	0	7.1	3.2	2.1	311	6.0	0.4
3.6	11.1	32.6	3.5	9.3	1524	6.8	1.4	15.8	2.7	6.0	2766	8.2	0	8.8	3.4	2.3	401	7.2	1.0
4.7	10.1	26.9	3.9	7.0	1419	8.0	2.8	14.1	2.9	4.9	2201	9.9	0.9	7.4	3.8	2.0	445	8.6	2.2
5.6	9.1	21.7	4.1	5.2	1258	9.0	4.0	12.4	3.1	3.9	1710	10.3	2.7	5.9	4.2	1.7	477	9.6	3.4
3.0 M HCl																			
1.0	7.5	20.6	2.7	7.6	652	2.2	0	10.5	2.1	4.9	1151	2.2	0	5.7	2.7	2.1	183	2.2	0
2.0	9.7	28.5	3.0	9.4	1073	4.3	0.2	13.7	2.3	5.9	2046	4.5	0	7.7	2.9	2.3	273	4.4	0.1
3.0	13.6	44.9	3.3	13.5	1962	6.0	0.9	19.8	2.5	7.9	4993	6.8	0	11.7	3.2	2.8	425	6.4	0.4
4.0	18.5	66.8	3.6	18.4	3324	7.2	1.9	27.4	2.7	10.1	8616	9.2	0	16.6	3.4	3.4	632	8.1	1.1
5.0	20.6	74.9	3.9	19.0	4161	8.3	3.3	30.5	2.9	10.5	10746	10.6	1.0	18.5	3.7	3.5	786	9.4	2.2
6.0	17.9	59.9	4.2	14.1	3666	9.3	4.8	26.2	3.1	8.4	7897	10.9	3.1	15.2	4.4	2.8	896	9.7	4.4
7.0	15.9	48.8	4.6	10.6	3266	10.1	6.5	22.9	3.3	6.9	6023	11.3	5.3	13.1	4.4	2.5	822	11.3	5.3

Из приведенных в таблице результатов следует, что для всех возможных форм рост мицелл при малых и средних инъекциях водных растворов кислот происходит, в основном, за счет увеличения большой полуоси a (или длины цилиндрической части L для сфероцилиндров). Параметры b и h при этом близки к длине молекулы ПАВ и изменяются незначительно; в результате вытянутость мицелл увеличивается. Числа агрегации непрерывно растут, а молекулы воды идут, в основном, в поверхностный слой мицеллы. В результате структурного анализа, можно сделать вывод о том, что в данном диапазоне V_s/V_o рост мицелл близок к одномерному (1D).

При больших значениях солюбилизационной емкости параметры a и L начинают уменьшаться при увеличении параметров b и h; мицеллы при этом становятся менее вытянутыми. Числа агрегации уменьшаются, но незначительно. Увеличение "толщины" мицелл приводит к формированию водного ядра; для трех молярных концентраций HCl уже примерно половина молекул воды находится в центральной части мицеллы.

Структурные мицеллярные перестройки, происходящие при инъекционной солюбилизации HCl, свидетельствуют о том, что на первых этапах солюбилизации взаимодействие молекул воды с поверхностным слоем оксиэтилированных ПАВ превосходит взаимодействие молекул воды между собой. Гидратация молекул ПАВ увеличивается с ростом концентрации кислоты (более детально этот вопрос будет рассмотрен в следующей статье, посвященной анализу тонкой мицеллярной структуры методом ИК-спектроскопии).

Заметим, что качественные закономерности, полученные при описании структурных переходов

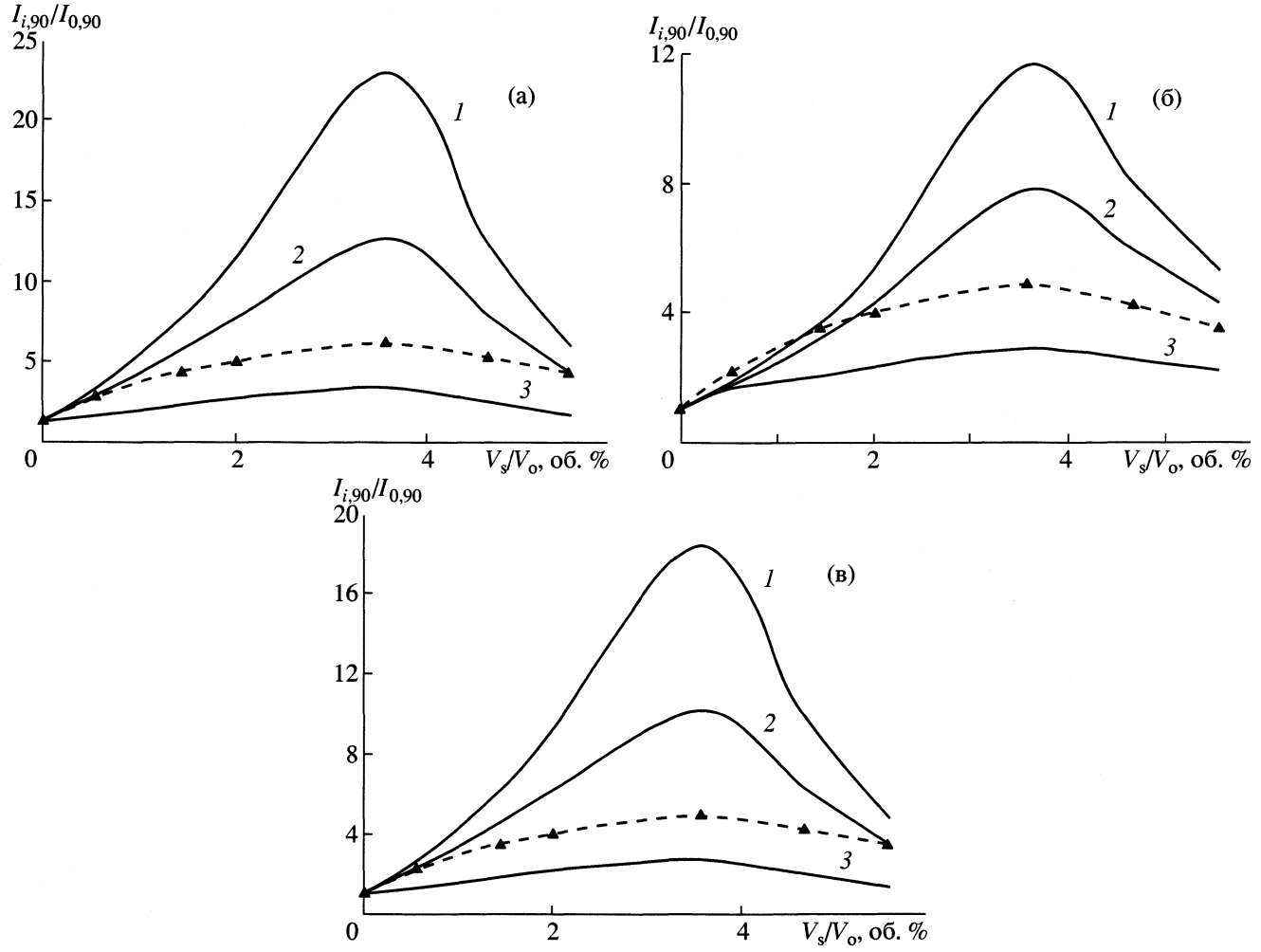


Рис. 2. Относительная интенсивность рассеянного света при солюбилизации 2.0 моль/л раствора HCl. Расчеты проведены: а – по первой модели, б – по второй, в – по третьей; *1* – сфероид, *2* – эллипсоид, *3* – сфероцилиндр. Пунктирной линией отмечены экспериментальные данные.

с помощью моделей вытянутого эллипсоида, сфероида и сфероцилиндра, практически одинаковы.

Выбор формы мицелл. Измерения относительной интенсивности рассеянного света (рис. 2.) свидетельствуют о том, что сфероцилиндрическая форма при солюбилизации растворов HCl является более предпочтительной. Отметим, что качественно совпадающие результаты получены для всех трех моделей рассеивающего объема. Однако модель, в которой рассеивающим объемом является только полярная полость, представляется предпочтительной, так как показатель преломления углеводородных нонильных радикалов близок к соответствующему значению для растворителя (*н*-декан). Расчеты свидетельствуют о том, что максимум на зависимостях обусловлен в основном уменьшением отношения инкрементов показателей преломления с ростом солюбилизационной емкости. Наибольшие различия в значениях относительной интенсивности для различных форм получены в области средних значений V_s/V_o; следовательно, в этом диапазоне и целесообразнее использовать разработанный подход для определения мицеллярной формы.

Так как в проведенных экспериментах при равных V_s/V_o изменение концентрации кислоты приводит к дополнительным изменениям структуры, то логично предположить, что ответственным за структурные перестройки является электростатическое взаимодействие ионов в двойном электрическом слое (ДЭС) мицеллы и энтропийный фактор. Потенциалопределяющими ионами в ДЭС полярной полости мицеллы являются H^+ - ионы, которые протонируют гидроксильный кислород молекулы оксиэтилированного ПАВ. Оценки энергии электростатического взаимодействия ионов, проведенные в рамках модели, описанной в [18], свидетельствуют об уменьшении кулоновского отталкивания с увеличением чисел агрега-

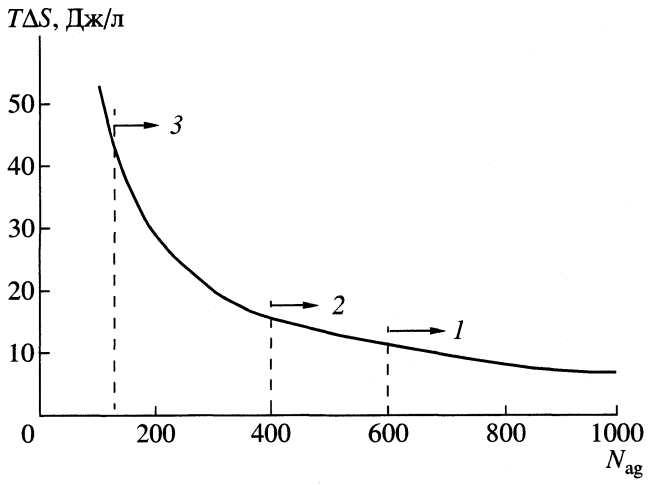


Рис. 3. Энтропия смешения мицеллярной системы в зависимости от чисел агрегации обратных мицелл, рассчитанная по схеме Щукина-Ребиндера. Обозначения см. рис. 2.

ции и предпочтительности вытянутой конфигурации по сравнению со сфероидной.

Надмолекулярные структурные переходы сопровождаются изменением чисел агрегации и, соответственно, концентрацией мицелл. Соответствующие изменения энтропии, рассчитанные по схеме Щукина-Ребиндера как энтропии смешения [19], приведены на рис. 3. С "энтропийных" позиций самой выгодной конфигурацией также является сфероцилиндрическая.

Таким образом, на основе комбинации методов статического рассеяния света и фотон-корреляционной спектроскопии установлено, что при инъекционной солюбилизации водных растворов HCl наиболее предпочтительной конфигурацией является сфероцилиндрическая форма. "Вытягивание" мицелл при увеличении концентрации кислоты обусловлено электростатическим взаимодействием ионов между собой; энтропийное взаимодействие выступает в качестве ограничивающего фактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02–03–32049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanford Ch.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 21. P. 3020.
2. *Robson R.J., Dennis E.A.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 11. P. 1075.
3. *Zhou W.L., Carpenter E.E., Lin J.et al.* // Eur. Phys. J. D 2001. V. 16. P. 289.
4. *Carpenter E.E.* // J. Magnetism and magnetic Materials. 2001. V. 225. P. 17.
5. *Zulauf M., Eicke H.-F.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 4. P. 480.
6. *Kurumada K., Shioi A., Harada M.* // Ibid. 1995. V. 99. № 46. P. 16982.
7. *Ikeda Sh., Hayashi Sh., Imae T.* // Ibid. 1981. V. 85. № 1. P. 106.
8. *Missel P.J., Mazer N.A., Benedek G.B., Carey M.C.* // Ibid. 1983. V. 87. № 7. P. 1264.
9. *Flamberg A., Pecora R.* // Ibid. 1984. V. 88. № 14. P. 3026.
10. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
11. *Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1963. 336 с.
12. *Булавченко А.И.,Батищева Е.К.,Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 2. С. 173.
13. *Eastoe J., Fragueto G., Robinson B.H., Towey Th.F.* // J. Phys. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. № 3. P. 461.
14. *Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1976. V. 72. № 9. P. 1525.
15. *Русанов А.И.* Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб: Химия, 1992. 280 с.
16. *Phillies G.D.J.* // Anal. Chem. 1990. V. 62. № 20. P. 1049.
17. *Mazer N.A., Benedek G.B.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 10. P. 1075.
18. *Bulavchenko A.I., Batishchev A.F., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // J. Phys. Chem. B 2002. V. 106. № 25. P. 6381.
19. *Щукин Е.Д., Ребиндер П.А.* // Коллоидн. журн. 1958. Т. 20. № 5. С. 645.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2264–2267

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

НОВАЯ РАЗНОВИДНОСТЬ ЛИГАНДООБМЕННОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РЕЖИМА

© 2004 г. А. Я. Пронин

Российская академия наук. Институт физической химии, Москва

E-mail: kpronin@mail.ru

Поступила в редакцию 26.12.2003 г.

Экспериментально установлено существование вытеснительного лигандообменного хроматографического режима.

Известны три вида или режима жидкостной хроматографии – фронтальный, элютивный и вытеснительный режимы. Первые два открыл и описал М.С. Цвет [1, 2]. Элютивному режиму посвящена значительная часть исследований из почти 130 тысяч опубликованных к настоящему времени работ [3]. Вытеснительный режим применяется в основном в препаративной и промышленной хроматографии [4–6]. При этом разновидности вытеснительных режимов различаются по механизмам процессов, происходящих в хроматографической колонке.

Вытеснительный адсорбционный режим хроматографии при молекулярной адсорбции основан на промывании хроматографической колонки раствором вещества, адсорбирущегося сильнее каждого из компонентов разделяемой смеси, предварительно адсорбированных в верхней части колонки. Вытеснительный ионообменный хроматографический процесс реализуется на колонках, заполненных ионообменными сорбентами. Вытеснительная комплесообразовательная хроматография использует явление комплексообразования в растворе подвижной фазы ионных компонентов, вытесняемых из зоны сорбции исходной смеси ионов. Этот вид хроматографии получил значительное развитие при выделении чистых компонентов из смеси ионов редкоземельных и трансплутониевых элементов с использованием растворов комплексонов [7].

В 1961 г. Ф. Гельферих открыл метод лигандообменной хроматографии (ЛОХ), основанный на возникновении лабильных координационных связей между лигандами и катионом металла с образованием их комплексов [8, 9]. Именно такой механизм осуществляется при разделении молекул углеводов в хроматографической колонке, заполненной катионообменной смолой в форме иона какого-либо металла [10]. Например, разделение смеси молекул фруктозы и глюкозы осуществляют на сульфокатионите в кальциевой ионной форме, поскольку ион кальция является жесткой кислотой по Льюису и образует более прочные комплексы с молекулой фруктозы [11, 12]. Молекулы глюкозы и фруктозы, относящиеся по химическому строению к альдегидам и кетонам, являются жесткими основаниями по Льюису, и поэтому атом кислорода в них может координироваться с жесткими кислотами [13].

Опубликованные работы, кроме препаративных и промышленных разделений, выполнены с использованием очень низких концентраций проб углеводов, когда реализуется элютивный режим хроматографии с образованием симметричных пиков, за исключением скошенного пика для фруктозы [10].

Данная работа посвящена новой разновидности вытеснительного хроматографического режима, основанной на явлении лигандного обмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали процесс хроматографического разделения и поведение мономерных молекул фруктозы и глюкозы в водном растворе на колонке, заполненной сульфокатионитом в кальциевой ионной форме с размером зерен 300 мкм. Использовали сульфокатиониты марок КУ-2 × 4(Ca), КУ-2 × 5.5(Ca), КУ-2 × 8(Ca), ФИНЕКС. Растворы готовили из точных навесок глюкозы квалификации "ч." и финской фруктозы в дистиллированной воде. Концентрации выражали в г/100мл раствора.

Определенные порции водного раствора смеси фруктозы и глюкозы пропускали через хроматографическую колонку со скоростью 0.5 мл/мин и затем колонку промывали дистиллированной водой. Процесс проводили при 60°C. Размер колонок постоянного объема 60 × 0.9 см и 120 × 0.9 см, материал – нержавеющая сталь, отличительные особенности устройства показаны в [14].

Подвижную фазу, выходящую из колонки, пропускали через два последовательно соединенных проточных детектора – рефрактометричес-

кий и поляриметрический с объемами ячеек 80 мкл и 120 мкл. В качестве рефрактометра использовали автоматический рефрактометр АР-75, позволяющий детектировать концентрации углеводов до 75% по сухим веществам (СВ). В качестве поляриметра использовали промышленный прибор сахариметр А1ЕСЦ с диапазоном детектирования угла вращения плоскости поляризованного света от –15 до +30°S, проточная кювета собственного изготовления имела размеры 1 × 0.4 см. Эффлюент собирался в калиброванную бюретку, и объем его определяли с точностью 0.1 мл.

Для каждого зафиксированного объема эффлюента одновременно снимали показания обоих проточных приборов, а концентрации отдельно для фруктозы и для глюкозы вычисляли по уравнениям [15]:

$$c_{фр} = 0.365c_{общ} - 0.24°S/L, \quad (1)$$

$$c_{гл} = c_{общ} - c_{фр}, \quad (2)$$

где $c_{гл}$ и $c_{фр}$ – концентрации глюкозы и фруктозы, г/100 мл; $c_{общ}$ – суммарная концентрация фруктозы и глюкозы, измеренная рефрактометром в %СВ и пересчитанная в г/100 мл; °S – показание поляриметра, град сахарной шкалы; L – длина проточной кюветы поляриметра, дм.

Значения угла оптического вращения плоскости поляризованного света в градусах сахарной шкалы (°S) и в круговых градусах (°) соотносятся как [16]:

$$100°S = 34.58°. \quad (3)$$

Пересчет концентраций из %СВ в г/100 мл производили по уравнениям [17]:

$$c_{общ} = [1.04(\%СВ)] \text{ при } 0–21\%СВ,$$
$$c_{общ} = [1.288(\%СВ) - 5.6] \text{ при } 21–42\%СВ, \quad (4)$$
$$c_{общ} = [1.535(\%СВ) - 15.8] \text{ при } 42–69\%СВ.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально полученные хроматограммы разделения молекул фруктозы и глюкозы на колонках сульфокатионита в кальциевой ионной форме показывают, что для проб с суммарной концентрацией исходной смеси 77 г/100 мл и объемных нагрузках до 51% реализуется элютивный режим при промывании колонки водой, что подтверждают данные рис. 1 на примере нагрузки 10%. С увеличением объема пробы от 1 до 51% сохраняется элютивный характер хроматографических зон, но они становятся все более широкими. При объемах пробы более 51% от колоночного объема вид хроматограмм значительно изменяется, как это видно из рис. 2.

Если на рис. 1 концентрации углеводов в максимумах хроматографических зон меньше, чем

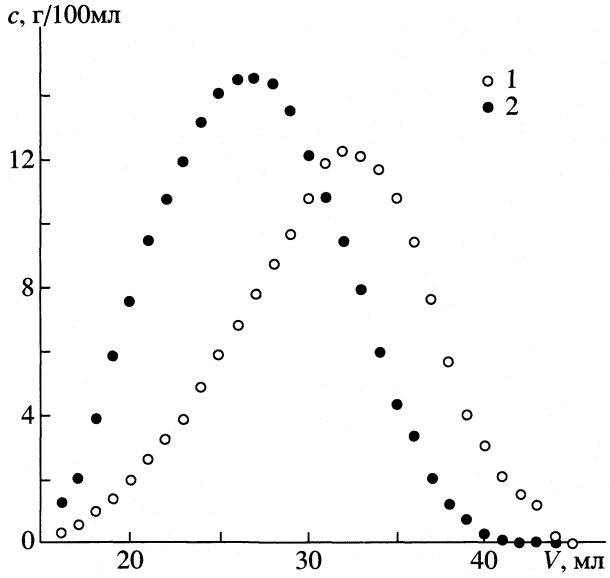


Рис. 1. Хроматограмма разделения фруктозы (*1*) и глюкозы (*2*) на колонке КУ-2 × 5.5(Са) с размерами 60 × 0.9 см при 60°С, скорости жидкой фазы 0.5 мл/мин, концентрации пробы (г/100 мл): глюкоза 43, фруктоза 34; объемная нагрузка пробы 3.9 мл (10% от объема колонки).

исходные их концентрации в пробе, что характерно для элютивного процесса, то на рис. 2 аналогичные концентрации в зоне фруктозы превышают ее концентрации в исходной пробе (концентрации глюкозы и фруктозы в исходной пробе обозначены на рис. 2 штриховыми горизонтальными линиями.) В хроматографической зоне фруктозы на рис. 2 концентрация возросла до 39 г/100 мл при концентрации в исходной пробе 34 г/100 мл; такое превышение концентрации – признак вытеснительного режима хроматографии для молекул фруктозы.

Признаком вытеснительного режима является также форма хроматографической зоны в виде трапеции с верхним основанием, образующим плато с постоянной концентрацией вытесняемого компонента, что не очень четко выполняется для зоны фруктозы на рис. 2 и 3. При этом свойством, соответствующим вытеснительному режиму, обладает не вся зона фруктозы, а только та часть, которая расположена над линией (пунктир *1*), ее концентрации в исходной пробе (рис. 3).

Для вытеснительного режима характерно постоянство концентрации компонента в области плато, которая зависит только от концентрации вытеснителя и не зависит от ширины зоны сорбции исходной смеси. В рассматриваемых случаях исходной смеси фруктозы и глюкозы концентрация вытеснителя не меняется, так как используется чистая дистиллированная вода, но при увеличении длины зоны сорбции исходной пробы и при

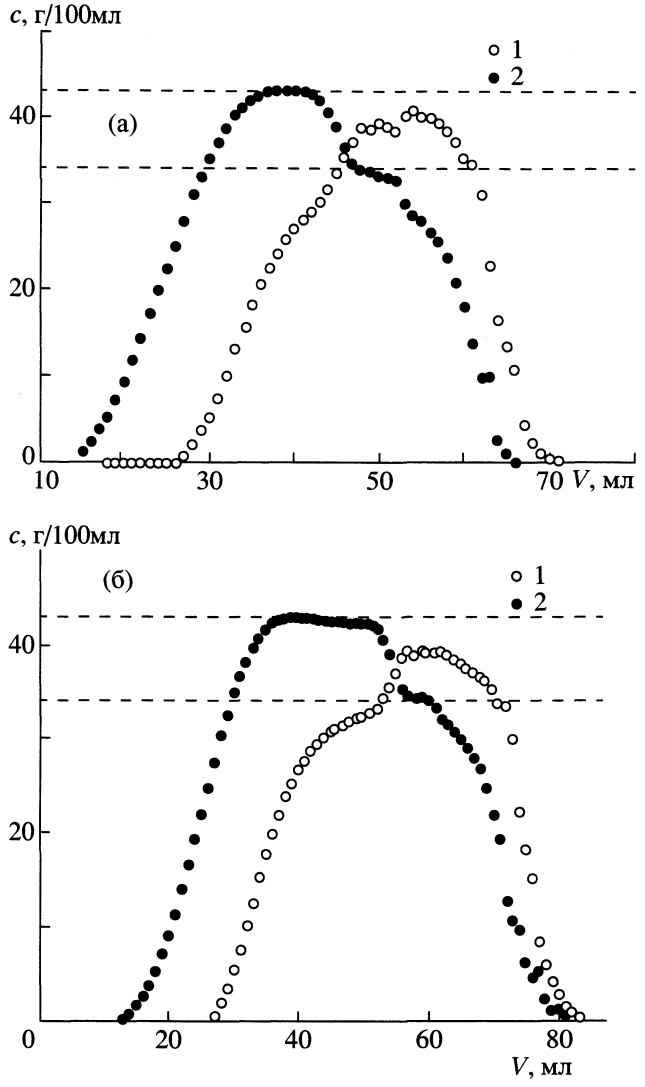


Рис. 2. Хроматограммы для условий рис. 1 при различных объемных нагрузках пробой: а – 28 (72%), б – 38 мл (97%).

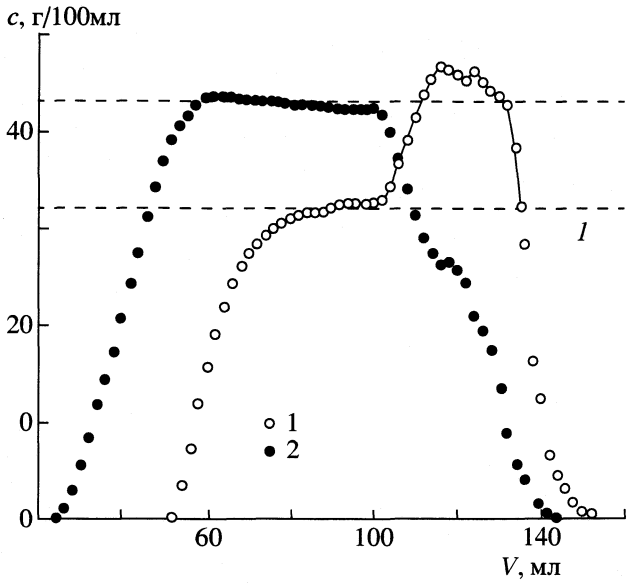


Рис. 3. Хроматограмма разделения фруктозы (*1*) и глюкозы (*2*) на колонке 120 × 0.9 см в условиях рис. 1 при объеме пробы 78 мл и концентрациях $c_{гл}$ = = 44 г/100 мл, $c_{фр}$ = 32 г/100 мл.

использовании более длинных колонок происходят изменения хроматограмм, что видно из рис. 3.

Хроматограмма рис. 3 получена на колонке, которая в 2 раза длиннее, чем для случая рис. 2. При этом и объемная нагрузка по исходной пробе увеличена в 2 раза, и зона сорбции фруктозы и глюкозы стала также в два раза длиннее. Но превышение концентрации фруктозы над уровнем концентрации в исходной пробе в вытеснительной части хроматограммы не осталось прежним, как на рис. 2, а увеличилось в 3 раза, что не соответствует показателям классической вытеснительной хроматографии. В других экспериментах получено, что вытеснительный режим для фруктозы наблюдается при ее концентрации, начиная от 22 г/100 мл и более в присутствии глюкозы (44 г/100 мл) на колонках КУ-2 × 4(Ca), КУ-2 × 5.5(Ca), КУ-2 × 8(Ca), ФИНЕКС.

Таким образом, полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 2 и 3, демонстрируют возникновение вытеснительного хроматографического режима для молекул фруктозы при достаточно больших концентрациях пробы и длинах колонок. Обнаруженный вытеснительный режим имеет некоторые особенности по сравнению с классическим режимом вытеснительной хроматографии: эффект вытеснения молекул фруктозы наблюдается только при больших концентрациях пробы, при больших длинах колонок и только в присутствии соизмеримых количеств глюкозы.

Возникновение эффекта вытеснения только при больших концентрациях пробы по фруктозе можно объяснить тем, что вторая, последовательная константа комплексообразования для комплексов молекул фруктозы с противоионом кальция состава 2 : 1 имеет очень малую величину, равную 0.7 л/моль [18]. А именно образование таких двойных комплексов в фазе катионита за счет лигандного обмена обеспечивает дополнительную сверхэквивалентную сорбцию молекул фруктозы. Малоустойчивые двойные комплексы легко диссоциируют при контакте с чистой водой–элюентом, распадаясь на комплекс состава 1 : 1 и свободную молекулу фруктозы, переходящую в элюент. При движении элюента (воды) вдоль колонки в нем накапливаются свободные молекулы фруктозы и одновременно диссоциируют комплексы состава 1 : 1, вследствие чего концентра-

ция фруктозы превышает ее содержание в исходной пробе.

В работе [19] измерена изотерма сорбции молекул фруктозы на сульфокатионите в кальциевой ионной форме и показано, что образование комплексов состава 2 : 1 имеет место только при концентрациях фруктозы в равновесном растворе более 60 г/100 мл. Однако экспериментальные данные рис. 3 показывают, что вытеснительный режим для молекул реализуется несмотря на то, что концентрация фруктозы в исходной пробе составляет всего 32 г/100 мл. В данном случае проявляется присутствие глюкозы в исходной пробе в соизмеримых количествах, а она образует комплексы состава 1 : 1 с противоионом кальция, но не образует комплексов состава 2 : 1. В условиях рис. 3 глюкозные комплексы состава 1 : 1 занимают приблизительно половину емкости внутренней координационной сферы противоионов кальция и этим создают условия для образования фруктозных комплексов состава 2 : 1 при более низких концентрациях фруктозы в исходной пробе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цвет М.С.* // Тр. Варшав. О-ва естествоиспытателей. Отд. биологии. 1903. Т. 14. С. 20.
2. *Березкин В.Г.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 6. С. 659.
3. *Яшин Я.И., Яшин А.Я.* 100 лет хроматографии. М.: Наука, 2003. С. 698.
4. *Шемякин Ф.М., Мицеловский Э.С., Романов Д.В.* Хроматографический анализ. М.: Госхимиздат, 1955. С. 208.
5. *Самсонов Г.В.* Сорбция и хроматография антибиотиков. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 175.
6. *Радевич В.С., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 7. С. 1756.
7. *Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Назаров П.П.* // Радиохимия. 1990. № 4. С. 79.
8. *Helfferich F.* // Nature (L.). 1961. Т. 189. P. 1001.
9. *Уолтон Х., Даванков В.А.* // Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. С. 8.
10. *Goulding R.W.* // J. Chromatogr. 1975. Т. 103. P. 229.
11. *Уолтон Х.* // Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. С. 16.
12. *Уолтон Х.* // Там же. С. 250.
13. *Шабаров Ю.С.* Органическая химия. Ч. 1. М.: Химия, 1996. С. 220.
14. Патент 1418609 РФ. Хроматографическая колонна Пронина.
15. *Купцевич Ю.Е., Стальная И.Д., Нахапетян Л.А. и др.* // Сахарная пром-сть. 1986. № 7. С. 53.
16. *Бугаенко И.Ф.* Технологический контроль сахарного производства. М.: ВО Агропромиздат, 1989. С. 216.
17. *Пронин А.Я., Ларионов О.Г., Татаурова О.Г. и др.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: ВГУ, 1999. Вып. 25. С. 63.
18. *Pronin A.Ya., Larionov O.G.* // Abstr. 100 Years of Cromatography. 3rd Int. Simposium on Separation in Bio Sciensis. Program, 13–18 May 2003. Moscow, Russia. P–210. P. 320.
19. *Пронин А.Я., Ларионов О.Г., Татаурова О.Г.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т. 2. Вып. 2. С. 273.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2268–2274

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.2: 543.544.45

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ФЕНОЛОВ В ПОЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОЙ ФАЗЕ НА АМИНОПРОПИЛЬНОМ СИЛИКАГЕЛЕ

© 2004 г. О. Б. Рудаков

Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: robi@vmail.ru, sertif@vgta.vrn.ru

Поступила в редакцию 12.01.2004 г.

Проанализированы зависимости параметров удерживания фенолов от их строения и от состава подвижной фазы ацетонитрил–вода в условиях микроколоночной высокоэффективной жидкостной хроматографии на аминопропильном силикагеле. Предложены феноменологические зависимости, позволяющие оценить вклад различных механизмов сорбции в наблюдаемые объемы удерживания.

В связи с тенденцией к миниатюризации аналитического оборудования в практической ВЭЖХ возрос интерес к хроматографическим данным, полученным на микроколонках [1–3]. В [1–3] рассмотрены основные закономерности удерживания фенолов различного строения в нормально- и обращенно-фазовой микроколоночной ВЭЖХ и показано, что микроколоночная хроматографическая система сорбат – сорбент – элюент чувствительнее реагирует на любые изменения своих параметров, чем в случае стандартных колонок [1–3], диапазон оптимальных составов подвижной фазы не только короче, чем найденный на стандартных колонках, но и не всегда совпадает с последним.

Цель данной работы – определить зависимости параметров удерживания фенолов от их строения и от состава подвижной фазы в обращенно-фазовой микроколоночной ВЭЖХ на силикагеле с поверхностью, модифицированной аминопропильными группами, для решения задач интерпретации и прогнозирования параметров удерживания фенолов при произвольном соотношении концентраций воды и органического модификатора (ацетонитрила) в указанных условиях.

Характер сорбции фенолов в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ на аминопропильной фазе мало отличается от наблюдаемых тенденций для ВЭЖХ на немодифицированном силикагеле. В сорбционных взаимодействиях, важнейшим из которых является образование Н-связей, принимают участие и аминогруппы, и остаточные силанольные группы. Отмечается, что аминопропильные силикагели удерживают полярные вещества слабее, чем немодифицированный силикагель, а хроматографическое поведение алкилфенолов и нафтолов подчиняется простым моделям Снайдера–Сочевинского [4]. Обращенно-фазовая ВЭЖХ на аминопропильном силикагеле для фенолов априори не оптимальна, так как удерживание осуществляется по смешанному механизму. При этом для нормально-фазовой распределительной хроматографии фенолов подвижная фаза слишком полярна, а для обращенно-фазовой – длина алкильного линкера (C_3) на поверхности сорбента слишком коротка, чтобы эффективно удерживать гидрофобные фрагменты сорбата.

В связи с этим исследователи старались избегать изучения удерживания фенолов в этой системе. Вместе с тем, фенольные соединения могут присутствовать в пробах, содержащих полиолы, углеводы, для разделения которых часто используют именно обращенно-фазовую ВЭЖХ на аминофазе, а значит, необходимо учитывать в этих случаях хроматографическое поведение фенолов. Во-вторых, изучение экстремальных условий хроматографии позволяет лучше понять закономерности удерживания, протекающие в типовых условиях. Наконец, в хроматографической практике появились обращенно-фазовые сорбенты, у которых между силикагелем и привитой гидрофобной группой (C_{18}-, C_8-, Ph- и др.) находится относительно полярный фрагмент (специальная полярная вставка), а кроме этого остаточные силанольные группы "эндкеппированы" (от "end capping" – окончательное покрытие поверхности силикагеля) не триметилхлорсиланом для подавления силанольной активности, а соединениями, придающими поверхности сорбента гидрофильные свойства. К такому смешанному типу можно отнести сорбенты Synergy Hydro-RP и Synergy Polar-RP (изготовитель Феноменекс, США) и др.

Обращенно-фазовые хроматографические системы с подобными сорбентами обладают повышенной гидрофильной селективностью, сохраняя при этом и метиленовую (гидрофобную) селек-

Таблица 1. Объемы удерживания (V_r, мкл) фенолов в водно-ацетонитрильных подвижных фазах на Силасорбе NH_2 при φ_2 от 1 до 0.4 (расход подвижной фазы 100 мкл/мин)

Сорбат	H	$\lg K_{ow}$	1	0.9	0.8	0.7	0.5	0.4
Фенол	2	1.64	274	240	217	205	220	286
о-Крезол	3	2.13	248	226	214	210	223	237
п-Крезол	3	2.13	257	230	214	210	224	242
м-Крезол	3	2.00	255	230	216	210	222	240
Эвгенол	4.3	2.57	251	234	213	205	221	287
2-Нафтол	6	2.87	281	238	214	202	212	248
п-трет-Бутилфенол	6	3.13	255	225	209	202	218	262
Бензол	6	2.14	240	220	213	211	224	–
ТГФП	10.3	3.70	234	215	205	201	209	–
Ионол	12	5.54	242	217	206	200	229	–

Обозначения: H – показатель гидрофобности Шатца, $\lg K_{ow}$ – логарифм коэффициента распределения в системе 1-октанол–воды; ТГФП – 3-(*м*-толил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанон.

тивность. Эти сорбенты нашли применение в разделении стероидов, пестицидов, афлатоксинов, органических кислот. Наличие и гидрофобных, и гидрофильных функциональных групп на поверхности сорбента вносит элемент непредсказуемости в порядок удерживания полифункциональных сорбатов. Аминопропильный силикагель можно рассматривать как один из упрощенных вариантов сорбента со смешанными свойствами. В свою очередь фенолы являются сорбатами с хорошо изученным поведением в типовых вариантах ВЭЖХ, а значит, удобными объектами исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры хроматографического удерживания фенолов измеряли на приборе Милихром-4 (Научприбор, Россия) с применением стальной микроколонки 2 × 80 мм, наполненный сорбентом Силасорб NH_2 с частицами размером 7 мкм, расход подвижной фазы – 100 мкл/мин. Водно-ацетонитрильные подвижные фазы получали смешиванием заданных объемов растворителей. Для их приготовления применяли ацетонитрил марки "для ВЭЖХ" и бидистиллированную воду. Объемную долю ацетонитрила в элюенте варьировали в диапазоне φ_2 = 0.4–1. Подвижную фазу перед применением отфильтровывали от механических примесей и дегазировали продувкой гелия в течение 3 мин. Фенолы, взятые в качестве объектов исследования, приведены в табл. 1. Аналитическая длина волны λ = 272 нм. Величину "мертвого объема" V_m = 190 мкл определили по удерживанию нитрометана в ацетонитриле. Статистическую обработку и оптимизацию эмпирических коэффициентов в уравнениях, описывающих экспериментальные данные, проводили при помощи специализированной программы SigmaPlot 2001 (SPSS Inc., США). Дипольные моменты и логарифмы распределения в системе 1-октанол – вода для фенолов рассчитывали при помощи программы ChemOffice 2002 (CambridgeSoft Cor., США).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены экспериментальные значения объемов удерживания V_r (мкл) некоторых фенолов разного строения в подвижных фазах вода – ацетонитрил на Силасорбе NH_2, а на рис. 1 – выборка из наблюдаемых зависимостей $V_r = f(\varphi_2)$. Первое, что бросается в глаза при анализе полученных данных, это наличие минимумов в зависимостях $V_r = f(\varphi_2)$ в области φ_2, близкой к 0.7. На качественном уровне такое хроматографическое поведение можно объяснить конкуренцией между распределительным и сольвофобным механизмами удерживания. В распределительном варианте сорбции ацетонитрил следует рассматривать как разбавитель, а воду – как наиболее полярный компонент подвижной фазы с большей, чем у ацетонитрила элюирующей силой, который способствует десорбции фенолов из адсорбционного слоя у поверхности сорбента. С другой стороны, увеличение концентрации воды в элюенте приводит к усилению сольвофобного эффекта. Гидрофобные фрагменты фенолов из полярной среды элюента вытесняются к менее полярной аминопропильной щетке, модифицирующей поверхность сорбента. С увеличением объемной доли ацетонитрила вклад распределительного механизма сорбции в величину V_r возрастает, а вклад сольвофобной составляющей, напротив, падает. Таким образом, результирующее значение V_r можно представить в виде суммы вкладов

$$V_r = (1 - x)V_{пр} + xV_{гр}, \quad (1)$$

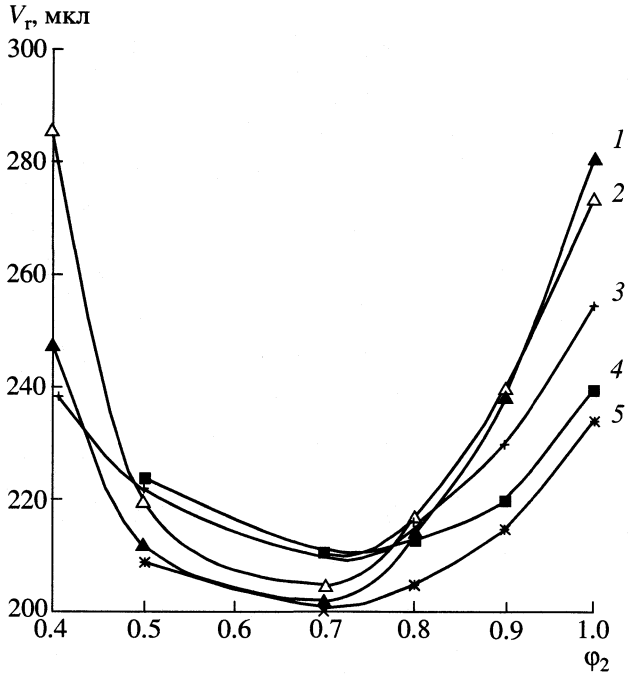


Рис. 1. Зависимости V_r от объемной доли ацетонитрила в системе с неподвижной фазой Силасорб NH_2 и подвижной фазой вода – ацетонитрил для сорбатов: *1* – 2-нафтол, *2* – фенол, 3 – *м*-крезол, *4* – бензол, *5* – ТГФП.

где $V_{пр}$ – составляющая объема удерживания, обусловленная нормально-фазовым распределительным механизмом сорбции, $V_{гр}$ – составляющая объема удерживания, обусловленная сольвофобным механизмом сорбции, x – коэффициент, зависящий от свойств системы сорбат – элюент – сорбент.

В [5] показано, что в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ объемы удерживания фенолов можно адекватно описать уравнением инверсии второго порядка

$$V_r = V_m + a/P + b/P^2, \quad (2)$$

где V_m – мертвый объем, a и b – эмпирические коэффициенты, P – суммарная полярность, выраженная обобщенным критерием полярности и рассчитанная по аддитивному уравнению

$$P = \sum \varphi_i P_i, \quad (3)$$

где φ_i – объемная доля i-го компонента подвижной фазы, а P_i – его полярность. Для удобства сопоставления данных этой работы и [2, 3] при оценке полярности подвижных фаз возьмем использованную в [2, 3] рациональную шкалу полярности, в которой ацетонитрил имеет полярность $P = 0.452$, а вода $P = 1$ [1–3].

В обращенно-фазовой ВЭЖХ в чистом ацетонитриле на октадецилированном силикагеле (Силасорбе C_{18}) объемы удерживания V_r низших фенолов стремятся к "мертвому объему" V_m [3]. С повышением полярности подвижной фазы величина V_r низших фенолов возрастает медленно, а гидрофобных фенолов, напротив, очень быстро. По данным [3] для удовлетворительного описания зависимости V_r от полярности элюента вода – ацетонитрил пригодны зависимости

$$\lg V_r = c + dP, \quad (4)$$

где c и d – эмпирические коэффициенты.

Приняв выражения (2) и (4) в качестве частных функций, описывающих изменения $V_{пр}$ и $V_{гр}$ при увеличении полярности подвижной фазы, обобщенную функцию, характеризующую результат влияния двух механизмов сорбции на суммарный объем V_r, запишем в следующем виде

$$V_r = (1 - x)(V_m + a/P + b/P^2) + x \times 10^{(c + dP)}, \quad (5)$$

где x – эмпирический коэффициент, учитывающий вклад двух трендов в наблюдаемый объем удерживания. При $x = 0$ уравнение (5) вырождается в (2), т.е. объем удерживания описывается зависимостями, характерными для распределительной сорбции. При $x = 1$ уравнение (5) преобразуется в (4). Компьютерная оптимизация показала, что эмпирический коэффициент c можно успешно заменить значением $\lg V_m$, уменьшив тем самым число эмпирических коэффициентов. Следовательно, уравнение (4) в рассматриваемой хроматографической системе можно представить как

$$\lg V_r = \lg V_m + dP. \quad (6)$$

В конечном итоге, уравнение (5) преобразуется в уравнение

$$V_r = (1 - x)(V_m + a/P + b/P^2) + x \times 10^{(\lg V_m + dP)}. \quad (7)$$

Уравнение (7) адекватно описывает экспериментальные кривые, коэффициенты парной корреляции $R > 0.99$. В табл. 2 приведены оптимизированные эмпирические коэффициенты x, a, b и d.

Уравнение (7) позволяет оценить соотношение величин $V_{пр}$ и $V_{гр}$ при разных составах подвижной фазы ацетонитрил – вода (рис. 2). Оказалось, что в чистом ацетонитриле доля $V_{гр}$ для фенолов составляет только 0.03–8.8% от наблюдаемого суммарного V_r. При увеличении содержания воды в подвижной фазе до 60%, доля обращенно-фазовой составляющей $V_{гр}$ возрастает до 30.8–40.2% (табл. 3). Тесных корреляций между величиной $V_{гр}$ и параметрами, характеризующими строение фенолов (радиус кругового вращения молекулы (R_G), критерий гидрофобности Шатца (H), логарифм коэффициента распределения в системе 1-октанол–вода ($\lg K_{ow}$), дипольный момент (μ) найти не удалось. Наблюдается тенденция уменьшения $V_{гр}$ с ростом дипольного момента (рис. 3).

Это можно объяснить тем, что высокий дипольный момент способствует удерживанию по нормально-фазовому механизму [6].

В целом, наблюдаемая картина говорит о большой сложности взаимодействий и процессов, происходящих в выбранной хроматографической системе сорбат–сорбент–элюент, которые удается адекватно охарактеризовать лишь феноменологическими моделями. В выбранном наборе соединений четко просматривается только отличие хроматографических свойств бензола от свойств фенолов. Отсутствие группы-ОН в бензоле исключает образование Н-связей с полярными группами силикагеля и водой в адсорбционном слое. Поэтому для него характерна повышенная доля $V_{гр}$ (24.9–53.4%) во всем изученном диапазоне полярности подвижной фазы. Такие структурные факторы, как сравнительно небольшие размеры молекулы и отсутствие полярной группы, позволяют реализовать сольвофобное удерживание бензола даже короткими аминопропильными линкерами. Удерживание фенолов немного уменьшается по мере увеличения их гидрофобности, о которой можно судить по величине параметров H и $\lg K_{ow}$. Значимые линейные корреляции (R = = 0.64–0.87) параметров удерживания от гидрофобности фенолов типа

$$V_r = a - bH, \quad (8)$$

$$V_r = a - b\lg K_{ow}, \quad (9)$$

прослеживаются только при φ_2 = 0.7–0.9 в области близкой к минимуму на кривых $V_r = f(P)$ (рис. 4).

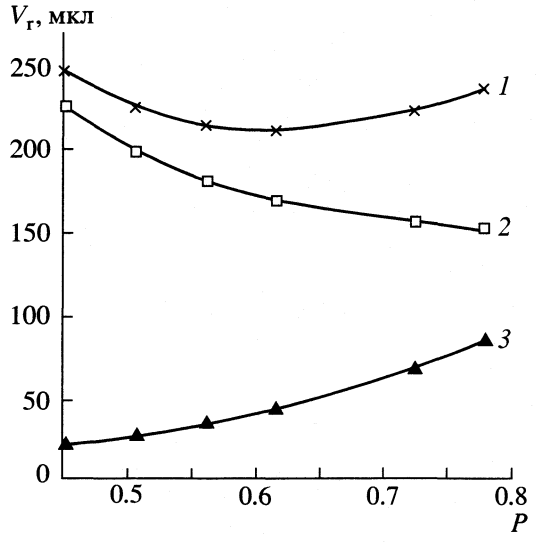


Рис. 2. Пример обобщенной функции (7) $V_r = f(P)$ – *1* и частных функций $V_{пр} = f(P)$ – *2* и $V_{гр} = f(P)$ – *3* для ВЭЖХ *о*-крезола в водно-ацетонитрильной подвижной фазе на Силасорбе NH_2.

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты уравнения (7) для хроматографической системы сорбат–ацетонитрил–вода–Силасорб NH_2

Сорбат	x	$-a$	b	d
Фенол	1.71×10^{-7}	76.59	51.23	8.362
о-Крезол	1.66×10^{-2}	91.78	49.76	1.834
п-Крезол	1.09×10^{-2}	112.50	61.19	2.141
м-Крезол	2.20×10^{-3}	81.32	48.45	2.875
Эвгенол	2.86×10^{-8}	48.02	34.51	9.310
2-Нафтол	2.28×10^{-5}	109.40	68.05	5.506
п-трет-Бутилфенол	1.24×10^{-5}	76.39	47.47	5.880
Бензол	1.12×10^{-1}	130.71	61.73	0.987
ТГФП	2.02×10^{-2}	88.39	45.66	1.613

Таким образом, расчеты указывают на то, что величина V_r фенолов в обращенной подвижной фазе на аминопропильном сорбенте в первую очередь определяется нормально-фазовым распределительным механизмом удерживания и только при большом содержании воды, сопоставимом с объемной долей ацетонитрила, сольвофобный механизм удерживания начинает вносить существенный вклад в величину наблюдаемого V_r.

Совершенно прав Ланин в работе [6], утверждая, что с точки зрения теории адсорбции из многокомпонентных растворов, разделение ВЭЖХ

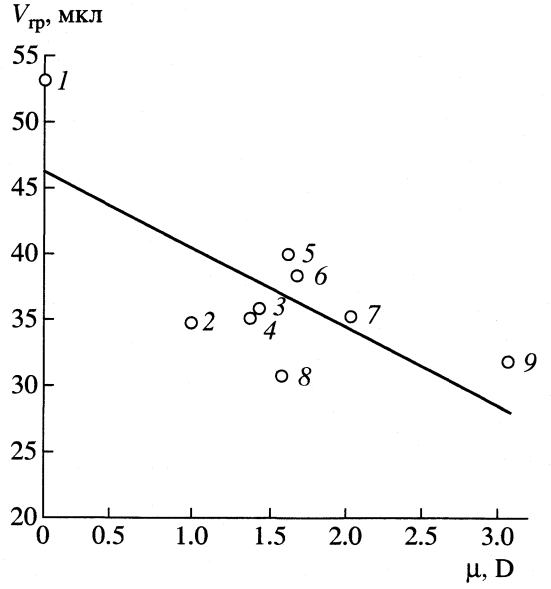


Рис. 3. Линейная корреляция между дипольным моментом сорбата и обращенно-фазовой составляющей объема удерживания $V_{гр}$ = 46.5–5.9μ в подвижной фазе вода – ацетонитрил (φ_2 = 0.4): *1* – бензол, *2* – 2-нафтол, *3* – *о*-крезол, *4* – *п-трет*-бутилфенол, *5* – *п*-крезол, *6* – фенол, *7* – эвгенол, *8* – *м*-крезол, *9* – ТГФП.

Таблица 3. Относительная величина $V_{гр}$ (%) и P для фенолов в системе ацетонитрил–вода–Силасорб NH_2 (колонка 80 × 2 мм, зернение 7 мкм). Расход элюента 100 мкл/мин при φ_2 от 1 до 0.4

Соединение	1	0.9	0.8	0.7	0.5	0.4
Фенол	0.1	0.2	0.7	2.2	17.4	38.5
о-Крезол	8.6	11.9	15.7	20.1	30.3	36.0
п-Крезол	7.5	11.0	15.4	20.6	33.2	40.2
м-Крезол	3.3	5.2	8.0	11.8	23.2	30.8
Эвгенол	0.03	0.1	0.4	1.4	14.1	35.4
2-Нафтол	0.5	1.1	2.5	5.3	20.4	34.9
п-трет-Бутилфенол	0.4	1.0	2.3	4.9	20.0	35.1
Бензол	24.9	30.6	36.1	41.0	49.6	53.4
ТГФП	8.8	11.8	15.1	18.8	27.3	32.0
Ионол	0.8	1.8	3.7	7.4	24.8	39.9
P	0.452	0.507	0.562	0.616	0.726	0.781

на нормально- и обращенно-фазовый варианты условно. Оба варианта надо рассматривать с единых позиций. Выведенные феноменологические зависимости типа (7), по всей видимости, позволяют оценить остаточную силанольную активность модифицированных силикагелей. При этом она по-разному проявляет себя, в зависимости от состава элюента, строения сорбата и типа, а возможно, и партии сорбента. Так, взяв для расчета коэффициентов уравнения (7) экспериментальные данные V_m и V_r из работы [3], мы получили интересную информацию о характере удерживания фенолов в серии подвижных фаз ацетонитрил – вода на микроколонке, заполненной сорбентом Силасорб C_{18} (табл. 4 и 5). Потребовалось единственное дополнительное ограничение, вводимое при нахождении эмпирических коэффициентов – при их оптимизации необходимо соблюдать условие $V_m + a/P + b/P^2 \geq 0$. В противном случае, как одно из возможных формальных решений, могут получаться отрицательные значения $V_{пр}$, не имеющие физического смысла.

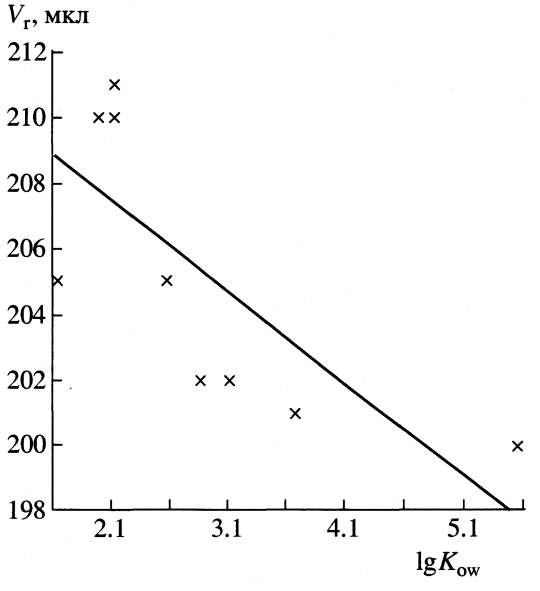


Рис. 4. Линейная корреляция между гидрофобностью и удерживанием фенолов V_r = 213–2.8 lgK_{ow} в подвижной фазе вода – ацетонитрил (φ_2 = 0.7) на сорбенте Силасорб NH_2.

Оказалось, что зависимости (7) описывают эксперимент [3] лучше, чем зависимости (4), о чем свидетельствуют более высокие коэффициенты парной корреляции (R = 0.98–0.99), наблюдаемые для рассматриваемой модели (7). Найдено, что в чистом ацетонитриле в объем удерживания фенолов только 10–20% вносит свой вклад $V_{пр}$, который при добавлении воды в элюент быстро сводится на нет. Из этого следует, что хроматографическое поведение всех рассмотренных фенолов на октадецилированном силикагеле в первом приближении подчиняется обращенно-фазовому характеру удерживания. Однако при высоких концентрациях ацетонитрила становится заметна конкуренция с распределительным механизмом. А для гидрохинона его влияние прослеживается во всем диапазоне составов подвижной фазы ($V_{пр}$ = 37.5–27.6%). Это можно объяснить симметричным *пара*-положением гидроксилов в молекуле гидрохинона, которое мешает реализации сольвофобного вытеснения последней из объема элюента в гидрофобную зону октадецилированной поверхности сорбента и одновременно способствует гидрофильным взаимодействиям с немодифицированными участками адсорбционного слоя.

Если сопоставить экспериментальные значения коэффициента c уравнения (4) из [3] с расчетами по выражению (7), становится очевидным физический смысл этого коэффициента. Он оказался близок

Таблица 4. Эмпирические коэффициенты уравнения (7) для хроматографической системы сорбат–ацетонитрил–вода–Силасорб C_{18}

Сорбат	x	$-a$	b	d
Гидрохинон	0.140	80.64	26.97	1.026
Пирокатехин	0.496	216.70	73.19	0.693
Фенол	0.479	209.60	70.09	0.736
о-Крезол	0.267	230.42	85.66	1.295
п-Крезол	0.260	245.02	91.77	1.274
м-Крезол	0.241	215.33	79.17	1.228
Эвгенол	0.147	222.65	77.58	1.794
п-трет-Бутилфенол	0.080	229.40	85.93	2.594
2-Нафтол	0.186	726.66	290.66	2.055

значению $V_{пр}$ в чистом ацетонитриле, т.е. характеризует наличие нормально-фазового удерживания при $\varphi_2 = 1$ (табл. 6). Следовательно, уравнение (4), описывающее поведение фенолов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ можно записать в виде

$$\lg V_r = \lg V_{пр} + dP. \qquad (10)$$

Этому предположению не противоречат очень низкие значения коэффициента c для высокогидрофобных соединений фенольного типа с гидрокильными группами, стерически (или за счет образования внутримолекулярных Н-связей) экранированными *орто*-заместителями. Чем меньше коэффициент c, тем меньше соединение способно удерживаться за счет участия в сорбционных процессах полярных групп, чем выше гидрофобность вещества, тем сильнее сольвофобный эффект. Конечно, не все данные [3] так хорошо совпали с расчетами, но это говорит лишь о том, что для проверки выдвинутой идеи требуется дополнительный статистический анализ более широкого массива экспериментальных данных как по структурному разнообразию сорбатов, так и по диапазону составов подвижной фазы. Вместе с тем, наши результаты качественно согласуются с выводами, полученными с использованием модели

Таблица 5. Относительная величина $V_{гр}$ (%) и P для фенолов в системе ацетонитрил–вода–Силасорб C_{18} при φ_2 от 1 до 0.4 (колонка 64 × 2 мм, зернение 5 мкм). Расход элюента 100 мкл/мин. Рассчитано по данным [3]

Соединение	1	0.9	0.8	0.7	0.5	0.4
Гидрохинон	62.5	64.4	66.2	67.9	70.9	72.4
Пирокатехин	90.3	95.5	98.5	99.7	99.9	99.5
Фенол	90.7	95.7	98.5	99.6	99.7	99.3
о-Крезол	80.9	88.6	94.0	97.0	99.0	99.1
п-Крезол	80.6	89.3	95.5	98.8	100.0	100.0
м-Крезол	78.1	85.6	91.0	94.2	96.8	97.1
Эвгенол	82.8	91.6	96.9	99.2	99.9	99.7
2-Нафтол	85.6	92.0	97.3	99.6	100	100
п-трет-Бутилфенол	79.3	88.7	94.6	97.6	99.3	99.5
P	0.452	0.507	0.562	0.616	0.726	0.781

Таблица 6. Величина нормально-фазовой составляющей $V_{пр}$ (мкл) при $\varphi_2 = 1$ для разных фенолов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ в системе ацетонитрил–вода–Силасорб C_{18}

Соединение	c (4) [3]	$V_{пр}$ [3]	$\lg V_{пр}$ [7]	$V_{пр}$ [7]
Гидрохинон	2.01	102	1.99	98
Фенол	1.92	83	1.32	21
о-Крезол	1.70	50	1.71	51
п-Крезол	1.69	49	1.70	50
м-Крезол	1.77	59	1.73	54
Эвгенол	1.54	35	1.60	40
Ионол	0.62	4	–	–
3-(бифенил-4-ил)-1-(2-гидроксифенил)-1-пропанон	0.14	1	–	–

адсорбции Ланина в [6], основанной на квазихимических равновесиях компонентов хроматографической системы. А именно, в условиях обращенно-фазовой хроматографии вклад специфических и неспецифических взаимодействий молекул фенолов с молекулами подвижной фазы в объеме и в адсорбционном слое зачастую соизмерим с вкладом неспецифических взаимодействий молекул сорбата с гидрофобной поверхностью неподвижной фазы.

Зависимость объема удерживания фенолов в случае ВЭЖХ с применением водно-ацетонитрильной подвижной фазы и аминопропильного силикагеля в широком диапазоне изменения полярности подвижной фазы подчиняется феноменологической модели, характерной для нормально-фазовой распределительной хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф.* Физико-химические системы сорбат–сорбент–элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж: ВГУ, 2003. 300 с.
2. *Рудаков О.Б., Алексюк М.П., Коновалов В.В.* // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 4. С. 398.
3. *Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф., Коновалов В.В., Спитченко О.Н.* // Журнал физической химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 931.
4. *Шатц В.Д., Сахартова О.В.* Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
5. *Рудаков О.Б., Седишев И.П.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2003. Т. 52. № 1. С. 52.
6. *Ланин С.Н.* // 100 лет хроматографии / Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 407.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2275–2278

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.182:535.373.3

ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННЕГО И ВНЕШНЕГО ТЯЖЕЛЫХ АТОМОВ НА ФОСФОРЕСЦЕНЦИЮ ПИРЕНА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

© 2004 г. И. Ю. Горячева*, С. Н. Штыков*, Г. В. Мельников**, Е. В. Федоренко*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: goryachevaiy@info.sgu.ru

**Саратовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Проведено сравнительное изучение влияния внутреннего (на примере 1-бромпирена) и внешнего (на примере пирена в присутствии катионов таллия) тяжелых атомов на фосфоресценцию при комнатной температуре в мицеллярных растворах. Показано, что на фосфоресценцию пирена оказывают влияние тип и концентрация тяжелого атома и мицеллообразующего ПАВ, а также концентрация сульфита натрия, используемого для связывания растворенного кислорода.

Известно, что квантовый выход фосфоресценции при комнатной температуре (η) значительно увеличивается в присутствии тяжелых атомов, которые могут находиться как в составе молекулы люминофора (внутренний тяжелый атом), так и в растворе (внешний тяжелый атом) [1–8]. Одной из причин роста η является увеличение скорости интеркомбинационной конверсии энергии из возбужденного синглетного состояния в триплетное и из триплетного состояния в основное синглетное. Другим фактором, способствующим увеличению η, является изолирование молекул люминофоров от растворителя и присутствующих в нем тушителей при солюбилизации в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ). В результате изолирования вероятность безызлучательной дезактивации возбужденных состояний молекул люминофоров уменьшается [9, 10].

Одним примером влияния внешних тяжелых атомов является фосфоресценция при комнатной температуре полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в присутствии ионов таллия (I) в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (ДДС) [1–4], другим – увеличение η хелатов металлов в мицеллярных растворах бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в присутствии бромоформа [5]. Примером влияния внутренних тяжелых атомов, является фосфоресценция бромзамещенных ПАУ [6–8]. Присущая таким ПАУ интеркомбинационная конверсия синглетной энергии в триплетную позволяет их использовать в качестве доноров триплетной энергии для реализации сенсибилизированной фосфоресценции акцептора энергии [11]. Причиной является увеличение заселенности триплетного состояния бромзамещенного донора по сравнению с незамещенным.

Целью настоящей работы явилось сравнение влияния внешнего и внутреннего тяжелых атомов, а также их совместного действия на характеристики фосфоресценции ПАУ в растворах ПАВ различной природы. Анализ литературы показал, что подобные работы практически отсутствуют.

В качестве модельных систем выбраны незамещенный пирен с внешним тяжелым атомом таллия (I) и 1-бромпирен, содержащий в своей молекуле внутренний тяжелый атом брома.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пирен (Fluka) и 1-бромпирен (Tokyo Kasei) использовали без дополнительной очистки. Коммерческие препараты ДДС (НПО "Синтез ПАВ"), ЦТАБ (Sigma), Тритона X-100 (ТХ-100) (Sigma) содержали 98–99% основного вещества и дополнительно не очищались. Исходный раствор ДДС имел концентрацию 0.10 М, ЦТАБ и ТХ-100 – 0.01 М. Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

Точную навеску ПАУ растворяли в мицеллярном растворе ПАВ в ультразвуковой ванне. Полноту растворения контролировали по спектру поглощения. Фосфоресценцию измеряли при следующих концентрациях ПАВ: ДДС – 0.050 М, ЦТАБ – 0.005 М, ТХ-100 – 0.005 М. Концентрация пирена и 1-бромпирена в рабочих растворах составляла 4×10^{-6} М. Исходный раствор нитрата таллия (I) (Tokyo Kasei) имел концентрацию 0.3 М. Кислород из раствора удаляли добавлением сульфита натрия ("ч.д.а."), исходная концентрация водного раствора которого была 0.6 М [12]. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре

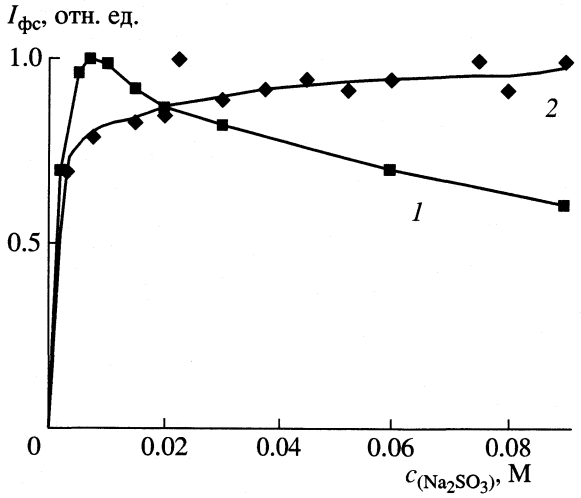


Рис. 1. Зависимости интенсивности фосфоресценции (отн. ед.) пирена (1) (c_{Tl^+} = 0.0225 М) и 1-бромпирена (2) от концентрации сульфита натрия в водном растворе ДДС (c = 0.05 М).

СФ-46 (ЛОМО, Россия). Интенсивность люминесценции при стационарном возбуждении измеряли на спектрофлуориметре СДЛ-1 (Россия). Кинетику затухания испускания триплетных состояний изучали на импульсном флуориметре оригинальной конструкции. Для возбуждения люминесценции использовали светофильтр УФС-1, фосфоресценцию регистрировали при 597 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что фосфоресценция в жидких организованных средах очень чувствительна к природе микроокружения солюбилизированного люминофора и присутствию кислорода [3, 4, 12, 13]. В связи с этим при изучении влияния тяжелых атомов варьировали как природу ПАВ, так и концентрацию связывающего кислород сульфита натрия.

Влияние природы ПАВ

Известно, что в мицеллах катионных и анионных ПАВ молекулы ПАУ локализуются в неполярном ядре вблизи поверхности раздела с водой, а в мицеллах неионных ПАВ – на границе раздела оксиэтиленового слоя с углеводородным ядром [14]. Нами установлено, что фосфоресценция 1-бромпирена, содержащего тяжелый атом в молекуле люминофора, наблюдается в мицеллярных растворах всех трех типов ПАВ, в то время как фосфоресценция пирена в присутствии "внешних" ионов таллия – только в мицеллярных растворах ДДС. В последнем случае причиной является концентрирование катионов таллия (I) на отрицательно заряженной поверхности мицелл ДДС, что обеспечивает сближение тяжелого атома с люминофором на расстояние, достаточное для воздействия на возбужденное состояние пирена [8, 9].

Детальное изучение показало, что хотя в растворе Тритона X-100 фосфоресценция пирена не наблюдается, однако незначительное тушение флуоресценции пирена катионами таллия все же происходит, т.е. влияние тяжелого атома хоть и слабое, но присутствует. Так, в мицеллах ТХ-100 константа скорости тушения Штерна–Фольмера $k_{Шт-Ф}$ = 60–120 л/моль, а в мицеллах ДДС (4–10) × $\times 10^3$ л/моль в зависимости от концентрации ПАВ [15]. В растворах ЦТАБ наблюдается интенсивная флуоресценция молекул пирена, что свидетельствует лишь об очень слабом взаимодействии молекул пирена с тяжелыми атомами брома, однако при введении ионов таллия выпадает осадок бромида таллия ($\lg ПР = -5.4$ [16]).

Поскольку фосфоресценция пирена наблюдалась только в присутствии ДДС, его мицеллярный раствор был выбран для дальнейшего сравнения ФКТ в присутствии внешнего и внутреннего атомов.

Влияние сульфита натрия

Зависимость интенсивности фосфоресценции пирена и 1-бромпирена от концентрации сульфита натрия представлена на рис. 1. Видно, что уже при небольших концентрациях сульфита натрия интенсивность фосфоресценции обоих ПАУ резко увеличивается, что является индикатором снижения концентрации кислорода в растворе. Максимальная интенсивность фосфоресценции пирена достигается в интервале концентраций сульфита натрия от 0.005 до 0.010 М (что в 5–10 раз выше концентрации растворенного в воде кислорода [17]), затем она постепенно уменьшается. Зависимость интенсивной фосфоресценции 1-бромпирена от концентрации сульфита натрия не имеет максимума, но на ней имеется изгиб, после которого величина $I_{фс}$ продолжает незначительно увеличиваться. Как видно из рис. 1, область изгиба находится практически при той же концентрации сульфита натрия, при которой фосфоресценция пирена в присутствии таллия имеет максимум.

Сопоставление влияния сульфит-иона на интенсивность фосфоресценции (рис. 1) и константы скорости затухания фосфоресценции (рис. 2) позволяет сделать следующие выводы.

1. Фосфоресценция в присутствии как внешнего, так и внутреннего тяжелого атома возникает только при удалении из мицелл растворенного кислорода.

2. Константа скорости затухания фосфоресценции 1-бромпирена практически в 2 раза выше константы для пирена в присутствии ионов тал-

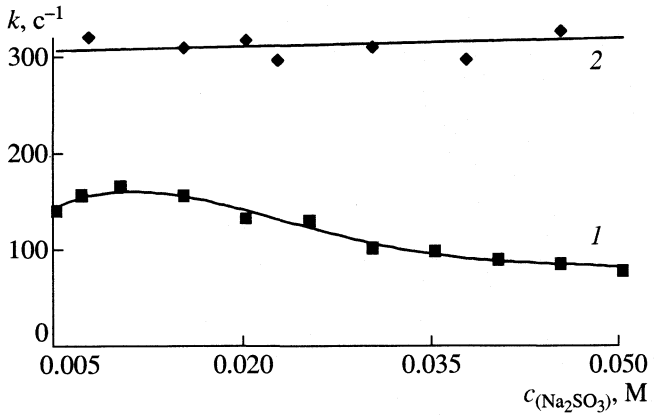


Рис. 2. Зависимости константы скорости дезактивации триплетного состояния пирена (1) и 1-бромпирена (2) от концентрации сульфита натрия в водном растворе ДДС (с = 0.05 М).

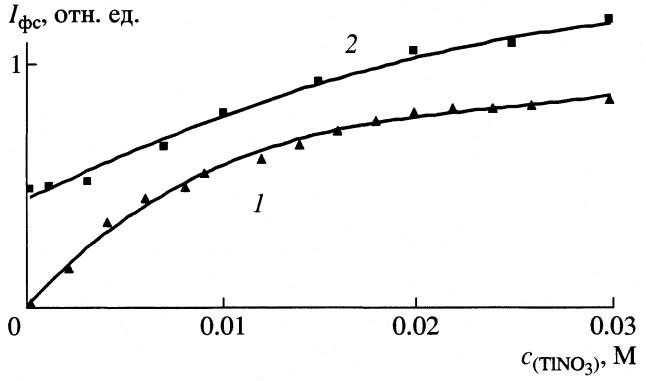


Рис. 3. Зависимости интенсивности фосфоресценции пирена (1) и 1-бромпирена (2) от концентрации нитрата таллия в водном растворе ДДС (c = 0.05 М).

лия при всех концентрациях сульфита натрия. Это указывает на то, что влияние внутреннего тяжелого атома брома на дезактивацию триплетного состояния сильнее, чем внешнего атома таллия. Константа скорости затухания фосфоресценции 1-бромпирена практически не зависит от концентрации сульфита натрия в интервале концентраций 0.005–0.05 М, в то время как η пирена сначала растет, а затем, начиная с концентрации сульфита натрия 0.015 М, снижается.

Разница в концентрационной зависимости интенсивности и η пирена и 1-бромпирена обусловлена тем, что сульфит натрия влияет на распределение ионов таллия (I) в системе вода–мицелла ДДС. В то же время непрерывный рост интенсивности фосфоресценции 1-бромпирена позволяет предположить, что увеличение концентрации сульфит-иона приводит к более глубокому обескислороживанию мицеллярного раствора. Тогда чувствительность системы пирен–таллий к увеличению концентрации сульфита натрия выше ее оптимального значения, выражающуюся в снижении интенсивности и констант затухания фосфоресценции пирена (рис. 1, 2) можно объяснить следующими причинами:

уменьшением локальной концентрации катионов таллия (I) вблизи солюбилизированных молекул пирена, вследствие их вытеснения с поверхности мицеллы ионами натрия, внесенными с сульфитом [12];

образованием комплекса $TlSO_3^-$ ($K_{уст}$ = 48 ± 3) и поглощением этим комплексом части возбуждающего излучения в области 260–290 нм [18, 19].

Влияние концентрации тяжелого атома

Установлено, что введение в раствор нитрата таллия и увеличение его концентрации сопровождается появлением фосфоресценции пирена и ростом интенсивности уже существующей фосфоресценции 1-бромпирена (рис. 3). Следует отметить, что при оптимальных условиях величина $I_{фс}$ пирена в присутствии внешнего тяжелого атома таллия (c = 0.01–0.04 М) несколько выше, чем 1-бромпирена, в отсутствие внешнего тяжелого атома. Однако, значение $I_{фс}$ 1-бромпирена в присутствии катионов таллия выше, чем пирена, следовательно, одновременное действие внутреннего и внешнего тяжелых атомов приводят к большей интенсивности фосфоресценции.

Таким образом, можно заключить, что в то время как эффект внутреннего тяжелого атома менее подвержен влиянию внешних условий, использование внешнего тяжелого атома позволяет варьировать интенсивность и время жизни фосфоресценции люминофоров, солюбилизированных в мицеллярных растворах. В обоих случаях для наблюдения фосфоресценции требуется удаление кислорода. Влияние внешних тяжелых атомов наиболее значимо в мицеллах противоположного знака заряда, где тяжелый атом может выступать как противоион, концентрирующийся на поверхности мицеллы, т.е. вблизи молекул люминофоров, солюбилизированных с внутренней стороны поверхности раздела мицеллы с водой. Показано, что совместное действие внутреннего и внешнего тяжелых атомов приводит к наибольшему возрастанию интенсивности фосфоресценции в мицеллах ПАВ.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32946).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cline Love L.J., Skrilec M.* // Int. Lab. 1981. V. 11. № 3. P. 50.
2. *Cline Love L.J., Habarta J.G., Skrilec M.* // Anal. Chem. 1981. V. 53. № 3. P. 437.
3. *Kim H., Crouch S.R., Zabik M.J., Selim S.A.* // Ibid. 1990. V. 62. № 21. P. 2365.
4. *Левшин Л.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю., Мельников Г.В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1999. Т. 66. № 2. С. 201.
5. *Sanz-Medel A., Garcia P.L.M., Diaz Garcia M.E.* // Anal. Chem. 1987. V. 59. № 5. P. 774.
6. *Kalyanasundaram K., Grieser F., Thomas J.K.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 51. № 3. P. 501.
7. *Turro N.J., Liu K.C., Chow M.F., Lee P.* // Photochem. Photobiol. 1978. V. 27. P. 523.
8. *Hsu J.-F., Lin W.-Y., Huang J.-H.* // Ibid. 1997. V. 109. № 1. P. 25.
9. *Cline Love L.J., Habarta J.G., Dorsey J.G.* // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 11. P. 1132A.
10. *Штыков С.Н., Горячева И.Ю.* // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 4. С. 698.
11. *DeLuccia F.J., Cline Love L.J.* // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 14. P. 2811.
12. *Левшин Л.В., Мельников Г.В., Штыков С.Н., Горячева И.Ю.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 707.
13. *Diaz-Garsia M.E., Sanz-Medel A.* // Anal. Chem. 1986. V. 58. № 7. P. 1436.
14. *Almgren M., Grieser F., Thomas J.K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 2. P. 279.
15. *Горячева И.Ю., Мельников Г.В., Штыков С.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 281.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 80.
17. *Turro N.J., Gratzel M., Brawn A.M.* // Angew. Chem. 1980. V. 92. P. 712.
18. *Nugara N.E., King A.D.* // Anal. Chem. 1989. V. 61. № 13. P. 1431.
19. *Yansheng W., Weijin J., Rohua Z. et al.* // Talanta. 1994. V. 41. № 10. P. 1617.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2279–2283

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.37

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ МЕДИ ПРИ ИХ ВОССТАНОВЛЕНИИ

© 2004 г. Ю. Б. Цаплев

Российская академия наук, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, Москва

E-mail: tsap_04@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2003 г.

Исследованы спектральные и концентрационные характеристики хемилюминесцентной реакции восстановления меди(II) гидразином в воде в присутствии иодид-ионов.

О хемилюминесценции (ХЛ) при восстановлении меди(II) гидразином в воде в присутствии иодид-ионов сообщалось в [1]; там же представлено описание методики проведения экспериментов. Визуально ХЛ наблюдается в затемненном помещении при смешивании 100 мкл раствора сульфата меди концентрацией 0.03 моль/л с 200 мкл 20% раствора гексаметилентетрамина (ГМТА), содержащего $N_2H_4 \cdot H_2O$ и KI в концентрациях 0.004 и 0.03 моль/л соответственно. Свечение имеет желто-оранжевый цвет. Через красный, оранжевый и желтый светофильтры проходит соответственно 4, 60 и 90% регистрируемых квантов. Практически точно такие же спектральные характеристики имеет ХЛ и в отсутствие ГМТА, что указывает на сходство излучателей в обоих случаях.

Поскольку максимум излучения расположен не в красной области, то эмиттером не является синглетный кислород, максимумы излучения различных форм которого приходятся на 634, 750 и 1268 нм [2]. Для ответа на вопрос: образуется ли синглетный кислород в ходе реакции, изучено влияние β-каротина – эффективного тушителя синглетного кислорода. β-Каротин вводили в концентрации до 3 мМ в реакционной среде. Установлено, что уменьшение выхода света (светосуммы ХЛ, набираемой за время реакции) в присутствии β-каротина обусловлено эффектом внутреннего фильтра (растворы β-каротина имеют интенсивную оранжево-красную окраску).

Таким образом, суждение о том, что ХЛ, наблюдаемая в неорганических системах, либо имеет своим источником синглетный кислород, либо является результатом переноса энергии от синглетного кислорода [3], в данном случае оказывается неправильным.

В продуктах реакции обнаружен и выделен продукт (Р), обладающий желтой фотолюминесценцией при возбуждении ультрафиолетовым светом. Для спектрального изучения и определения состава Р его получали в макроколичествах следующим образом: к 10 мл 40% ГМТА добавляли 3.5 мл 0.5 М раствора $CuSO_4$, через несколько минут к смеси добавляли 10 мл 0.5 М раствора гидрата гидразина, а затем 10 мл 1 М раствора KI. Смесь становилась молочно белой. Дисперсию седиментировали, удаляли воду, повторно седиментировали в CH_3CN (для отмывания от CuI), удаляли растворитель, высушивали. Содержание меди и йода в этом продукте, определенное методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP), равно 24.75 ± 0.36 и 25.36 ± 0.42% соответственно, т.е. на два атома меди приходится один атом йода (отношение равно 1.949 ± 0.062). Содержание K, Na, Al, Fe менее 0.01%, а суммарное содержание H, C, N, S, O – до 100%.

При электрофорезе в U-образной трубке дисперсии Р в ацетонитриле граница между дисперсией и раствором перемещается к аноду и, следовательно, частицы дисперсной фазы несут отрицательный заряд. В составе продукта носителем отрицательного заряда может быть I^-, SO_4^{2-}.

На основании имеющихся данных можно предположить, что Р имеет состав $[Cu_2I(ГМТА)(N_2H)]SO_4$ (теоретическое содержание меди и йода – 24.5%) и содержит кроме меди и йода также ГМТА и остаток гидразина – N_2H.

На рис. 1 представлены скорректированные спектры возбуждения и люминесценции Р. Спектры получены на спектрофлуориметре "Флюорат-02-Панорама", длина волны наблюдения – 575 нм, возбуждения – 310 нм, угол между лучом возбуждения и направлением регистрации – 45 град.

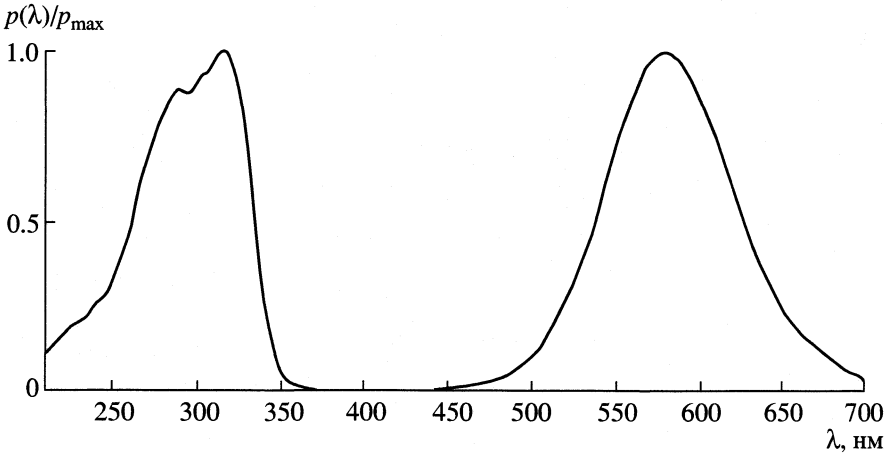


Рис. 1. Скорректированные спектры возбуждения (слева) и фотолюминесценции (справа) порошка продукта P, нанесенного на слой предсорбента пластин для ТСХ.

Спектр возбуждения имеет максимум при 315 нм, ширина спектра на уровне 1/2 от максимума 8280 $см^{-1}$. У спектра люминесценции – максимум при 578 ± ± 1 нм, а ширина – 2690 $см^{-1}$.

Естественно предположить, что это соединение является излучателем ХЛ. С целью спектральной идентификации эмиттера сравнивали экспериментальные значения величины пропускания (T_e) ХЛ через светофильтры 1–6 (рис. 2, спектры получены на спектрофотометре Spekol-11 Carl Zeiss Jena)

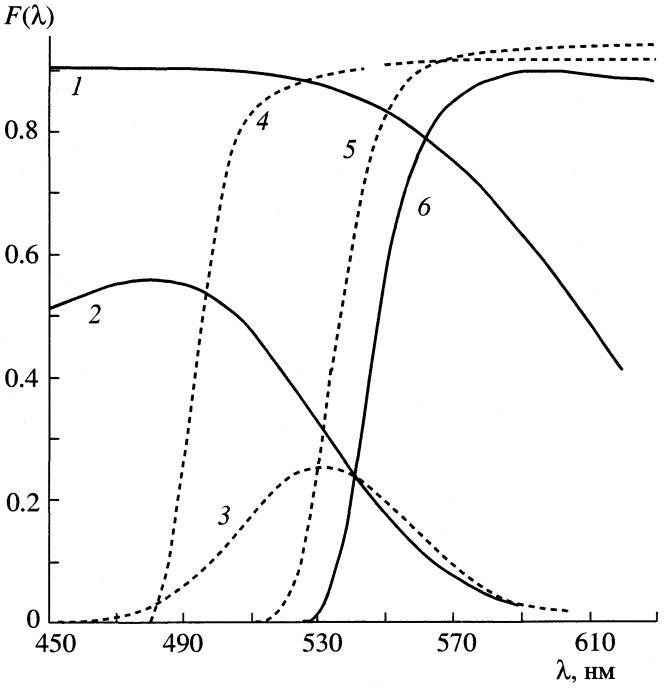


Рис. 2. Спектры пропускания светофильтров 1–6 (*1–6* соответственно).

с коэффициентами пропускания, рассчитанными по спектру люминесценции P

$$T_e = \int S(\lambda)F(\lambda)p(\lambda)d\lambda / \int S(\lambda)p(\lambda)d\lambda,$$

где $S(\lambda)$ – спектральная чувствительность фотоприемного устройства, $p(\lambda)$ и $F(\lambda)$ – спектр люминесценции P и спектр пропускания фильтра, соответственно. Результаты представлены в таблице. Для всех фильтров различие расчетных и экспериментальных значений незначительно. Таким образом, предположение о том, что излучателем ХЛ является продукт P, подтверждается.

Спектр люминесценции P практически совпадает со спектром длинноволновой полосы люминесценции кристалла $RbMgF_3$, легированного медью [4]. Существование этой полосы связывают с переходом $(3d^9)(4s) \longrightarrow 3d^{10}$, локализованном на ионе Cu^+ в поле определенной симметрии. Можно предположить, что возбуждение ХЛ в изучаемой реакции связано с переносом электрона: $Cu^{2+} + e^- \longrightarrow \longrightarrow (Cu^+)^*$ в молекуле P. Этот процесс может быть как межмолекулярным (в этом случае донором электрона служит восстановитель и наблюдается хемилюминесценция), так и внутримолекулярным (за счет переноса электрона от одного атома меди к другому в P при поглощении света).

Концентрационные зависимости ХЛ в системе $Cu^{2+}/I^-/N_2H_4 \cdot H_2O$ исследовали при добавлении раствора сульфата меди (начальная концентрация Cu^{2+} в реакторе – 10^{-4}–10^{-2} М), к раствору, содержащему I^- (3×10^{-4}–10^{-2} М), $N_2H_4 \cdot H_2O$ (10^{-7}–10^{-2} М) и ГМТА (0–30%).

На рис. 3 представлен пример кинетики ХЛ – $I(t)$ и зависимость выхода света (светосуммы) – $\Sigma(t)$ от времени. Следует отметить, что длительность фронта $I(t)$ менее 100 мс во всем исследован-

ном диапазоне начальных концентраций реагентов. Зависимость $I(t)$ спрямляется в координатах $[I_{max}/I(t)]^{0.5}$ – время, что указывает на бимолекулярную кинетику лимитирующей стадии реакции.

Зависимость интенсивности ХЛ и выхода света от концентраций реагентов имеет сложный характер. На рис. 4 представлено семейство параметрических кривых, отображающих зависимость выхода света (Σ_∞) от начальной концентрации гидразина. Параметрами являются: наличие ГМТА в реакторе и начальная концентрация Cu^{2+}. В отсутствие ГМТА максимальный выход света наблюдается при отношении $[Cu^{2+}]_0 : [N_2H_4 \cdot H_2O]_0 \approx \approx 1 : 1$. В присутствии ГМТА интенсивность ХЛ возрастает на 2–3 порядка, а максимальный выход света наблюдается при отношении $[Cu^{2+}]_0 : [N_2H_4 \cdot H_2O]_0 \approx 4 : 1$, в оптимуме квантовый выход ХЛ относительно меди превышает 10^{-6} Эйнштейн/моль.

При концентрации гидразина выше оптимальной происходит резкое снижение интенсивности и выхода света. Этот эффект наиболее просто объяснить, исходя из предположения, что в реакции, сопровождающейся образованием и возбуждением эмиттера, необходимо участие различных промежуточных продуктов окисления гидразина. Таким интермедиатом в присутствии ГМТА является, вероятно, $HN{=}N^-$, образование которого при сверхстехиометрических концентрациях гидразина должно резко уменьшаться.

Другой особенностью зависимостей, представленных на рис. 4 для системы с ГМТА, является слияние параметрических кривых при $[N_2H_4 \cdot H_2O]_0 \ll \ll [Cu^{2+}]_0$, $[I^-]_0$, т.е. выход света в этих условиях лимитируется концентрацией "младшего" компонента.

Существует два возможных механизма возбуждения ХЛ в изучаемой системе. Первый – это механизм сенсибилизированной ХЛ, при котором возбуждение Р происходит в результате переноса энергии на Р от первично-возбужденной частицы, возникающей при окислении гидразина. Второй возможный механизм состоит в том, что и образование, и возбуждение Р происходят одновременно, т.е. первично-возбужденной частицей является Р.

Интенсивность ХЛ в первом случае пропорциональна произведению $E(t)P(t)$, где $E(t)$ – концентрация первично-возбужденных частиц, а $P(t)$ – концентрация Р в момент времени t с начала реакции. Во втором случае интенсивность ХЛ $\sim dP(t)/dt$, а $\Sigma(t) \sim P(t)$.

В настоящее время, не имея данных о кинетике накопления Р в реакторе, делать вывод о механизме возбуждения ХЛ при восстановлении Cu(II)

Результаты определения спектрального состава ХЛ (условия эксперимента: $[Cu^{2+}]_0$ = 3.7мМ; $[I^-]_0$ = 9мМ, $[N_2H_4 \cdot H_2O]_0$ = 0.9 мМ, [ГМТА] = 13%)

Фильтр	Тип фильтра	T_c	T_e
1	сине-зеленый, СЗС-17	0.786	0.75 ± 0.04
2	сине-зеленый, СЗС-9	0.187	0.19 ± 0.01
3	зеленый, СЗ-2	0.141	0.14 ± 0.01
4	желтый	0.887	0.86 ± 0.05
5	оранжевый	0.697	0.71 ± 0.06
6	оранжевый, ОС12	0.605	0.59 ± 0.05
7	оранжевый, пластмассовый	0.303	0.32 ± 0.05

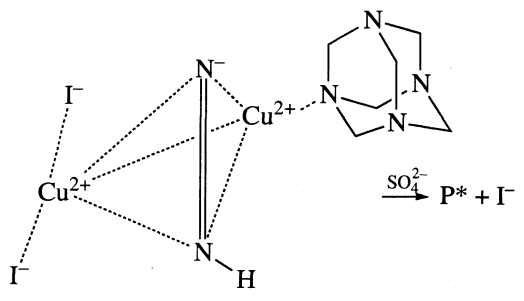
Обозначения: T_c – пропускание ХЛ, рассчитанное по спектру фотолюминесценции Р, T_e – пропускание ХЛ, полученное экспериментально.

преждевременно. По некоторым признакам можно предположить, что ХЛ в изучаемой системе возникает при образовании связи медь–медь в процессе сборки супрамолекулярной структуры Р. Действительно, отдельные блоки этой структуры $Cu^{I}I$, $Cu^{II}(ГМТА)_2$ известны как самостоятельные вещества. Однако реакции

$$Cu^{2+} \xrightarrow{ГМТА} [Cu(ГМТА)]^{2+} \xrightarrow{ГМТА} [Cu(ГМТА)_2]^{2+},$$

$$CuSO_4 \xrightarrow{KI} [CuI_2] \xrightarrow[-I_2]{} CuI\downarrow$$

довольно медленные [5–7], и участниками светового пути, вероятно, являются интермедиаты $[CuI_2]$ и $[Cu\ ГМТА]^{2+}$. Наконец одну из важных ролей играет промежуточный продукт окисления гидразина – $HN{=}N^-$, который для меди является и лигандом, и восстановителем. Перенос электрона от него на ион меди в гипотетической структуре, которая схематично представлена ниже, может являться ключевой реакцией возбуждения хемилюминесценции



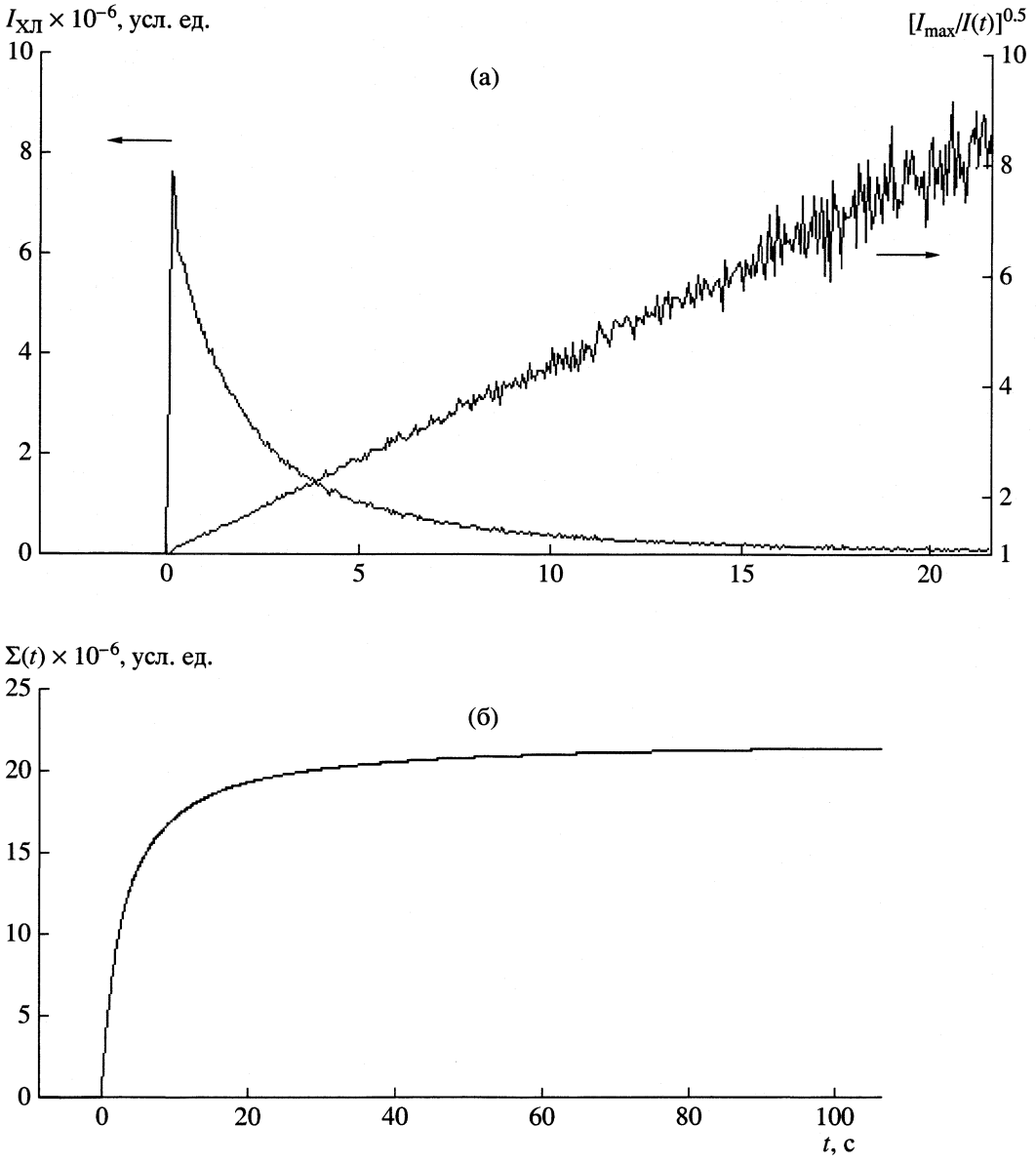


Рис. 3. Зависимости от времени: а – интенсивности – $I(t)$ и б – выхода света – $\Sigma(t)$ для хемилюминесценции, возникающей при смешивании 100 мкл 40 мМ раствора $CuSO_4$ с 200 мкл 23% раствора ГМТА, содержащего $N_2H_4 \cdot H_2O$ и KI в концентрации 5.9 и 29 мМ соответственно.

Электронное возбуждение, как необходимое условие формирования связи между центрами в конфигурации d^{10}, представлено недавно для объяснения структурной устойчивости соединений со связью Ag(I)–Ag(I), Cu(I)–Cu(I) и Au(I)–Au(I) [8].

Таким образом, изучаемая хемилюминесцентная система представляет интерес тем, что:

1) может быть использована для изучения кинетики комплексообразования ионов Cu^{2+} с галогенидами и соединениями азота, их окислительно-восстановительных превращений;

2) дает уникальные возможности для аналитического определения гидразина с пределом обнаружения на пикомолярном уровне;

3) люминесцентный продукт реакции (предполагаемый эмиттер ХЛ) обладает необычными люминесцентными свойствами и составом.

Автор благодарен Р.Ф. Васильеву за полезные замечания, советы и рекомендации, С.Н. Гончарову, А.В Салунину и А.В. Трофимову за помощь в получении спектров люминесценции, Т.В. Шумской и Г.Н. Миловзорову за ICP-анализ продукта Р.

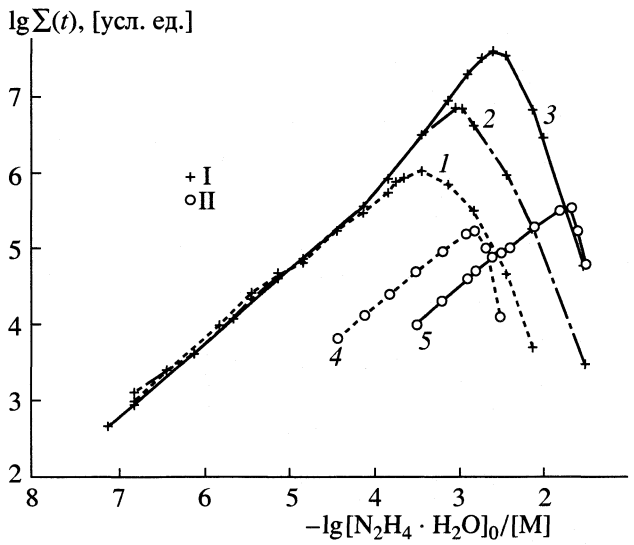


Рис. 4. Зависимости выхода света в системе $Cu^{2+}/I^-/N_2H_4 \cdot H_2O$ при смешивании раствора меди с раствором, содержащим $N_2H_4 \cdot H_2O$, KI.

Начальная концентрация реагентов в реакторе: $[Cu^{2+}]_0 = 0.93$ (*1*), 3.7 (*2*), 15 (*3*), 1.25 (*4*), 12.5 (*5*) мМ; $[I^-]_0 =$ = 19 (I), 31 (II) мМ, [ГМТА] = 0 (II), 15 (I) %. Объем реактора 270 мкл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цаплев Ю.Б.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 266.
2. *Krinsky N.I.* Biology and photobiology of singlet oxygen // Oxygen Radicals in Chemistry and Biology. Berlin–N.Y.: Walter de Gruyer & Co., 1984. P. 453.
3. *Evmiridis N.P.* // Analyst. 1987. V. 112. P. 825.
4. *Tanimura K., Sibley W.A., DeShazer L.G.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 3980.
5. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. С. 290.
6. Справочник химика. Т. IV. М.–Л.: Химия, 1965. С. 46.
7. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979. С. 486.
8. *Yam V.W.-W., Chan C.-L., Li C.-K., Wong K.M.-C. Coord.* Chem. Rev. 2001. P.173. (цит. по Fackler J.P. Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 6959).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2284–2288

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.8

ИСПАРЕНИЕ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ РЕЛЕЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2004 г. В. В. Дильман*, В. А. Лотхов*, В. А. Каминский, Д. А. Липатов***

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

***Государственный научный центр Российской Федерации "Научно исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

E-mail: kamin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 15.12.2003 г.

Исследован нестационарный процесс испарения бинарного раствора муравьиная кислота–вода в аргон в закрытом сосуде при различных составах раствора. Получена зависимость эффективного коэффициента диффузии от состава раствора.

В экспериментальных работах, посвященных изучению нестационарных процессов межфазного переноса между двумя покоящимися средами, обнаружено, что при некоторых условиях режим переноса, определяемый молекулярной диффузией, теряет устойчивость и сменяется режимом с развитой конвекцией. Установлено, что в процессе испарения характерная для диффузионного режима на начальных временах линейная зависимость количества жидкости, испарившейся с единицы межфазной поверхности, от корня квадратного от времени $Q \infty t^{1/2}$ имеет место и в режиме конвективного переноса. Однако скорость конвективного переноса резко увеличивается по сравнению с режимом молекулярной диффузии. Зависимость $Q \infty t^{1/2}$ обнаружена в опытах по абсорбции труднорастворимых газов [1–4] и испарении жидкостей [5–7]. Показано, что скорость испарения ряда чистых жидкостей в интенсивном режиме развитой конвекции удается описать на основе уравнения диффузии с использованием некоторого эффективного коэффициента диффузии в течение всего процесса вплоть до насыщения газовой фазы парами жидкости. Потеря устойчивости диффузионного режима для некоторых процессов межфазного переноса в [8] объяснялась действием капиллярных сил или (и) сил гравитации и развития неустойчивости Марангони и Релея–Тэйлора соответственно.

Сохранение математической формы при описании ряда закономерностей, наблюдаемых при переходе от молекулярного режима переноса к интенсивному коллективному, связанному, например, с развитием самопроизвольной конвекции, ранее отмечалось при сопоставлении ламинарного и турбулентного режимов течения жидкости [9]. Например, показано, что описание оказывается эквивалентным, если коэффициент кинематической вязкости ν в уравнениях ламинарного течения заменить на более высокий, но постоянный коэффициент ν_{ef} в уравнениях для турбулентного потока.

Для процессов испарения переход к интенсивному конвективному режиму наблюдался в тех случаях, когда молекулярная масса испаряющейся жидкости была меньше молекулярной массы принимающего газа [7].

Принято считать, что скорость испарения жидкости ограничена скоростью молекулярной диффузии паров. Сказанное справедливо, если молекулярная масса жидкости больше молекулярной массы газа. Если же пары легче принимающего газа, то в некоторый момент времени возникает плотностная конвекция, ускоряющая процесс испарения. Более сложная ситуация возникает при испарении бинарных растворов. При этом наибольший интерес представляют системы, в которых один из компонентов жидкости легче, а другой тяжелее газа. В этом случае присутствие легкого компонента может приводить к развитию конвекции в газовой фазе. В результате скорость испарения тяжелого компонента оказывается более высокой по сравнению с диффузионным режимом. Другими словами, наблюдается синергетический эффект взаимодействия переноса разных компонентов в газовой фазе даже в случае их малой концентрации, позволяющей рассматривать независимо перенос этих компонентов в диффузионном режиме. Такая ситуация имеет место, например, при испарении раствора муравьиной кислоты (молекулярная масса $M = 46$) и во-

ды (M = 18) в аргон (M = 40) и отсутствует при его испарении в гелий (M = 4).

В настоящей работе изучалось испарение бинарного раствора муравьиной кислоты и воды в аргон при различных значениях начального состава раствора.

Исследование нестационарного процесса испарения жидкостей в неподвижную газовую фазу осуществлялось на установке, схематично показанной на рис. 1. Установка состояла из стеклянной массообменной ячейки *1* цилиндрической формы с внутренним диаметром 0.112 м и высотой газового пространства H_G = 0.257 м и манометра *4*. Термостатирование ячейки осуществлялось воздушным термостатом *3*. Ввод жидкости в ячейку производился шприцем через трубку *2*. Высота неподвижного слоя жидкости составляла $H_L = 3 \times 10^{-3}$ м. Жидкость предварительно нагревали до начальной температуры газового пространства, и насыщали газом, в который происходило ее испарение. Массообменная ячейка заполнялась газом путем продувки его через систему в течение примерно одного часа. После этого ячейку изолировали, вводили в нее жидкость и начинали опыт. При проведении эксперимента в ячейке *1* измеряли давление в зависимости от времени. Количество испарившейся жидкости определяли по изменению давления и рассчитывали на основании закона Бойля–Мариотта. Оценка погрешности экспериментов показала, что относительная ошибка измерения количества образовавшегося пара не превышает 10%.

Как отмечалось выше, при испарении воды, муравьиной кислоты и растворов муравьиной кислоты с водой в гелий плотностная конвекция не возникает и испарение происходит в диффузионном режиме. При нестационарном испарении воды и ее растворов с муравьиной кислотой в аргон более легкие, чем аргон, пары воды очень быстро (при испарении чистой воды за время менее 10 с от начала опыта) приводят к плотностной конвекции и развитию интенсивного конвективного режима испарения. Быстрый переход от диффузионного к конвективному режиму испарения не позволил экспериментально определить критическое время, соответствующее такому переходу. Рассмотрим сначала испарение бинарного раствора в диффузионном режиме.

Рассмотрим процесс испарения в системе координат, связанной с границей раздела фаз, на которой принимаем z = 0. Обозначим мольные концентрации компонентов $c_i^{(j)}$, где нижний индекс – компонент смеси: 1 – муравьиная кислота, 2 – вода, 3 – принимающий газ (аргон); верхний – фаза: 1 – жидкость, 2 – газ. Предварительное насыщение жидкости аргоном позволяет исключить из рассмотрения перенос газа в жидкую фазу. В рассматриваемом процессе выполняются соотношения $c_1^{(2)} \ll c_3^{(2)}$, $c_2^{(2)} \ll c_3^{(2)}$. Поэтому перенос в газовой фазе можно приближенно рассматривать как независимую диффузию паров муравьиной кислоты и воды в аргоне с коэффициентами $D_1^{(2)}$ и $D_2^{(2)}$ соответственно. Малость концентраций $c_1^{(2)}$ и $c_2^{(2)}$ позволяет не учитывать стефановского потока в газовой фазе и описывать перенос паров в неподвижном газе уравнением диффузии

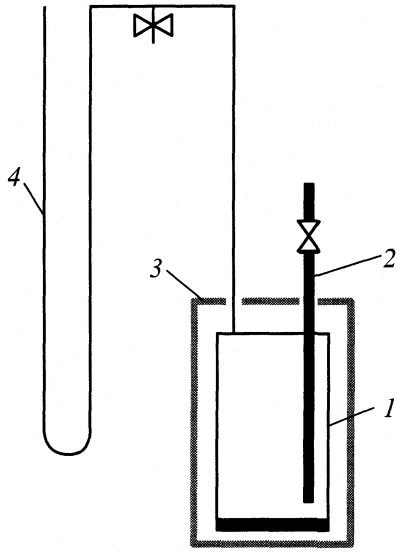


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения скорости испарения в нестационарных условиях: *1* – ячейка для испарения; *2* – трубка для ввода жидкости; *3* – воздушный термостат; *4* – жидкостной (в некоторых опытах механический) манометр.

$$\frac{\partial c_i^{(2)}}{\partial t} = D_i^{(2)} \frac{\partial^2 c_i^{(2)}}{\partial z^2}, \quad i = 1, 2. \qquad (1)$$

Мольные потоки на границе z = 0 при упрощающем предположении о полубесконечной протяженности газовой фазы и начальном условии $c_i^{(2)} = 0$, найденные из решения (1), даются выражением

$$q_i^{(2)} = c_{is}^{(2)} (D_i^{(2)}/\pi t)^{1/2}, \quad i = 1, 2, \qquad (2)$$

где $c_{is}^{(2)}$ – концентрация компонента i в газовой фазе на границе, принимаемая равной концентрации насыщенного пара и определяемая соотношением

$$c_{is}^{(2)} = \alpha_i c_{is}^{(1)}, \quad i = 1, 2, \qquad (3)$$

где α_i – коэффициенты Генри межфазного распределения компонентов.

При описании переноса в бинарном растворе достаточно одного коэффициента диффузии $D_1^{(1)}$ =

$= D_2^{(1)} = D^{(1)}$, однако при этом необходимо учитывать движение межфазной границы в результате испарения жидкости. Это означает, что в системе координат, связанной с межфазной границей, потоки компонентов жидкой фазы $q_i^{(j)}$ содержат соответствующие конвективные члены:

$$q_i^{(1)} = -D^{(1)}\frac{\partial c_i^{(1)}}{\partial z} + c_i^{(1)}u, \qquad (4)$$

где u – скорость перемещения межфазной границы относительно неподвижного слоя жидкости.

Межфазные потоки формируют состав жидкости на межфазной границе. Оценим, насколько поверхностные концентрации в жидкой фазе $c_{is}^{(1)}$ отличаются от соответствующих начальных значений $c_{i0}^{(1)}$. Для отыскания поверхностных концентраций $c_{is}^{(1)}$ выпишем граничные условия для концентраций компонентов в обеих фазах. При этом граничное условие (3) следует дополнить условием равенства потоков на межфазной границе

$$q_i^{(2)} = q_i^{(1)}, \quad i = 1, 2 \qquad (5)$$

и граничными условиями при $z \longrightarrow -\infty$ ($c_i^{(2)} = 0$) и $z \longrightarrow \infty$ ($c_i^{(1)} = c_{i0}^{(1)}$). Для оценки величины градиентов $dc_i^{(1)}/dz$ в выражении для потоков на межфазной границе $q_i^{(1)}$ используем приближенное соотношение $dc_i^{(1)}/dz \cong \Delta c_i^{(1)}/L$, где $\Delta c_i^{(1)} = c_{i0}^{(1)} - c_{is}^{(1)}$, $L \cong (D_{(1)}t)^{1/2}$. Сделанное приближение оправданно, если толщина диффузионного слоя L значительно меньше глубины слоя бинарного раствора, что выполняется в условиях эксперимента.

Воспользуемся равенствами (5) для определения поверхностных концентраций $c_{is}^{(1)}$, в предположении, что мольные объемы компонентов жидкой фазы w_i не зависят от состава раствора. Умножая (5) на w_i, используя для $q_i^{(1)}$ выражение (4) и исключая скорость конвективного переноса, для определения $c_{is}^{(1)}$ получаем систему уравнений

$$\alpha_i c_{is}(D_i^{(2)}/\pi)^{1/2} = c_{is}(w_1\alpha_1 c_{1s}(D_1^{(2)}/\pi)^{1/2} + w_2\alpha_2 c_{2s}(D_2^{(2)}/\pi)^{1/2}) + w_i(c_{i0} - c_{is})(D^{(1)})^{1/2}, \quad i = 1, 2. \qquad (6)$$

Обозначив $\alpha_i(D_i^{(2)}/\pi)^{1/2} = a_i$, $(D^{(1)})^{1/2} = b$, $w_i c_{is} = x_i$ и используя равенство $x_1 + x_2 = 1$, получаем уравнение для x_1 в виде

$$ax_1^2 - (a+b)x_1 + bx_{10} = 0 \qquad (7)$$

где $a = a_1 - a_2$, $x_{10} = w_1 c_{10}$.

Для типичных значений параметров, входящих в (6), отношение a/b является малым параметром. Выписывая решение (7) в первом приближении по этому параметру, для поверхностных концентраций $c_{is}^{(1)}$ получаем

$$c_{1s} = c_{10}(1 - w_2 c_{20}(a_1 - a_2)/b),$$
$$c_{2s} = c_{20}(1 - w_1 c_{10}(a_2 - a_1)/b). \qquad (8)$$

Таким образом, при расчете диффузионных потоков в газовой фазе с хорошей точностью можно пользоваться приближением $c_{is}^{(1)} = c_{i0}^{(1)}$. Заметим, что малость отношения $a/b \ll 1$ определяется малостью коэффициентов Генри (α_i). Для плохо растворимых газов это условие не выполняется и, например, для процесса десорбции кислорода из воды диффузионное торможение в жидкой фазе оказывается существенным.

В результате, количество жидкости Q, испарившейся с единичной поверхности за время t в диффузионном режиме, определяется соотношением

$$Q = Q_1 + Q_2 = \int_0^t (q_1^{(2)} + q_2^{(2)})dt = 2(\alpha_1 c_{10}^{(1)}\sqrt{D_1^{(2)}} + \alpha_2 c_{20}^{(1)}\sqrt{D_2^{(2)}})(t/\pi)^{1/2}. \qquad (9)$$

Фазовые переходы при испарении сопровождаются тепловыми эффектами. Для определения поверхностной температуры T_s и по ее значению коэффициентов Генри α_i межфазного равновесия уравнения диффузии должны быть дополнены уравнением теплопроводности. В [7] приводится процедура последовательных приближений определения температуры T_s, где в качестве нулевого приближения берется начальная температура жидкости: $T_s = T_0$. Поскольку все качественные особенности рассматриваемого процесса проявляются уже в нулевом приближении, а разность $T_0 - T_s$ оказывается небольшой, при расчете диффузионных потоков в газовой фазе коэффициенты Генри α_i вычислялись при начальной температуре T_0.

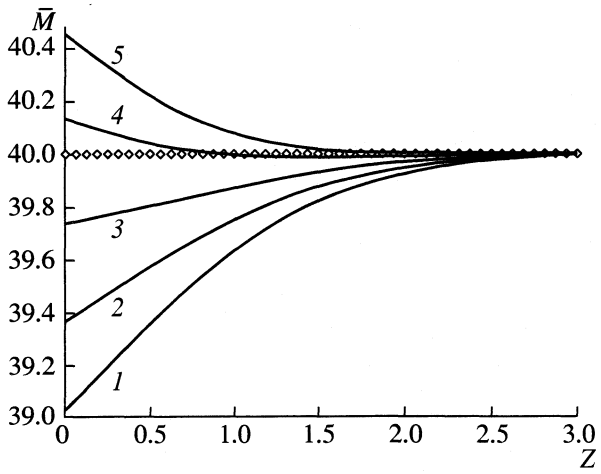


Рис. 2. Распределение средней молекулярной массы в газовой фазе в зависимости от безразмерной переменной Z для различных значений мольной доли муравьиной кислоты (X_1) в бинарном растворе и соответствующих приповерхностных концентраций компонентов пара $c_{1s}^{(2)}$ и $c_{2s}^{(2)}$ (моль/м^3, приведены в скобках): *1* – 0, (0 и 1.68×10^{-4}), *2* – 0.25, (0.25×10^{-4} и 1.17×10^{-4}), *3* – 0.5, (0.76×10^{-4} и 0.67×10^{-4}), *4* – 0.75, (1.66×10^{-4} и 0.23×10^{-4}), *5* – 1, (2.88×10^{-4} и 0).

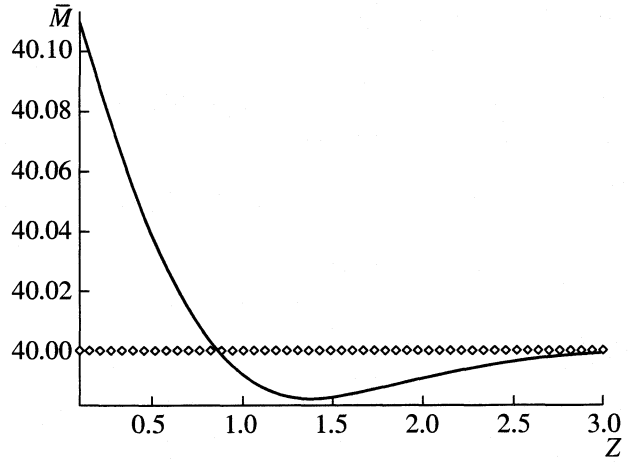


Рис. 3. Кривая *4* рис. 2 в увеличенном масштабе.

Как отмечалось выше, диффузионный режим сохраняется при испарении чистой жидкости в течение всего процесса, если молекулярная масса пара больше молекулярной массы принимающего газа. Такая ситуация имеет место при испарении муравьиной кислоты в аргон. При испарении бинарного раствора средняя молекулярная масса испарившейся жидкости определяется соотношением $\bar{M} = (M_1Q_1 + M_2Q_2)/Q$, где Q_i – количество испарившегося i-го компонента. Для отношения $\bar{M}/M_3$ получаем не зависящее от времени выражение

$$\bar{M}/M_3 = \frac{(M_1\alpha_1 c_{10}^{(1)}\sqrt{D_1^{(2)}} + M_2\alpha_2 c_{20}^{(1)}\sqrt{D_2^{(2)}})}{(\alpha_1 c_{10}^{(1)}\sqrt{D_1^{(2)}} + \alpha_2 c_{20}^{(1)}\sqrt{D_2^{(2)}})M_3}. \quad (10)$$

При испарении бинарных смесей отношение $\bar{M}/M_3$ не определяет однозначно, будет ли система устойчивой в процессе испарения. Такая неопределенность связана с тем, что в процессе испарения и последующей диффузии в газовой фазе происходит расслоение разных компонентов пара из-за различия их коэффициентов диффузии. Распределения средней молекулярной массы парогазовой смеси для некоторых составов бинарного раствора муравьиная кислота – вода, рассчитанные по уравнениям диффузии (1), приведены на рис. 2. При этом использованы следующие значения коэффициентов молекулярной диффузии: $D_1^{(2)} = 0.10 \times 10^{-4}$ м^2/с, $D_2^{(2)} = 0.27 \times 10^{-4}$ м^2/с. Кривая *2* на рис. 2 для зависимости средней молекулярной массы парогазовой смеси от безразмерной переменной $Z = z/(2\sqrt{D_1^{(2)}t})$ имеет немонотонный характер, что связано с разной скоростью диффузии разных компонентов (для наглядности эта кривая приведена на рис. 3 в увеличенном масштабе). Соответствующие значения концентрации компонентов пара у межфазной границы приведены в подписи к рис. 2. Для этих же составов бинарной смеси на рис. 4 приведены экспериментальные данные по зависимости количества испарившейся жидкости от $t^{1/2}(c^{1/2})$. На рис. 4 представлен начальный участок кривых, на котором эта зависимость является линейной. Линейный характер этой зависимости означает, что процесс испарения даже в интенсивном режиме может быть описан уравнением диффузии с некоторым эффективным коэффициентом диффузии. При этом количество испарившейся жидкости за время t на начальном участке будет определяться выражением

$$Q = 2c_s^{(2)}\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}, \quad (11)$$

где $c_s^{(2)} = c_{1s}^{(2)} + c_{2s}^{(2)}$ – полная концентрация пара у поверхности жидкости. Значения эффективных коэффициентов диффузии, определенные с помощью (11) для различных составов раствора по соответствующим линейным аппроксимациям экспериментальных данных (рис. 4) представлены на рис. 5. На этом же рисунке сплошная линия представляет линейную аппроксимацию зависимости эффективного коэффициента диффузии смеси па-

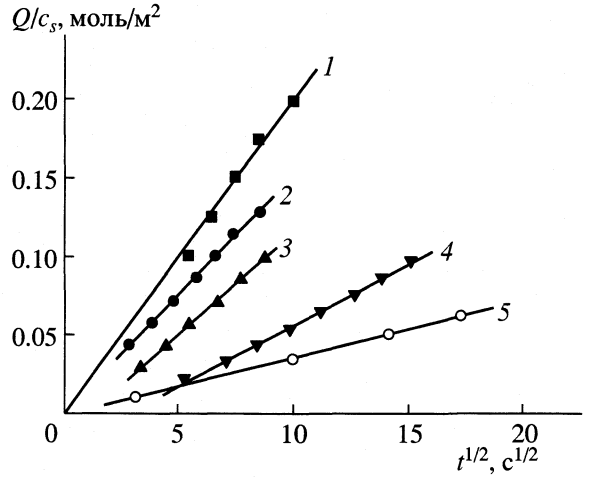


Рис. 4. Зависимости отношения $Q/c_s^{(2)}$ от $t^{1/2}$ при различных значениях X_1. Обозначения см. рис. 2.

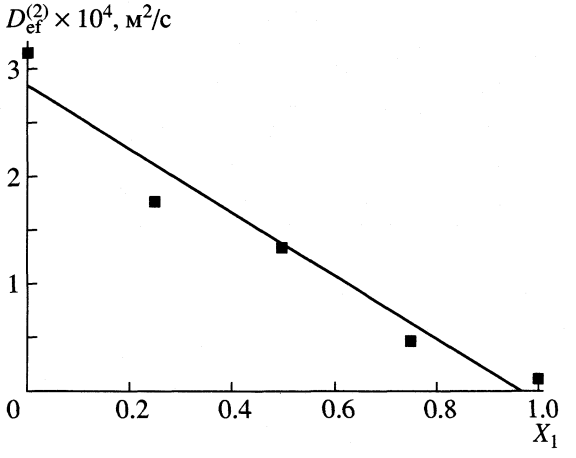


Рис. 5. Значения эффективных коэффициентов диффузии, определенных по экспериментальным данным (рис. 4). Обозначения см. рис. 2.

ров муравьиной кислоты и воды в аргоне от мольной доли (X_1) муравьиной кислоты в растворе

$$D_{ef}^{(2)} = D_{2ef}^{(2)} + X_1(D_1^{(2)} - D_{2ef}^{(2)}), \qquad (12)$$

где $D_{2ef}^{(2)}$ – эффективный коэффициент диффузии чистых паров воды в аргоне, равный 2.6×10^{-4} м^2/с и значительно превышающий коэффициент молекулярной диффузии воды в аргоне ($D_2^{(2)} = 0.27 \times \times 10^{-4}$ м^2/с). Выражение (12) передает предельные случаи испарения чистых жидкостей – муравьиной кислоты и воды в аргоне. Очевидно, что переход к интенсивному конвективному режиму происходит при некотором критическом составе бинарного раствора. Однако при небольшом числе составов, для которых были получены экспериментальные данные по скорости испарения бинарного раствора муравьиная кислота–вода в аргон определение соответствующего критического состава не представлялось возможным.

Таким образом, на примере испарения бинарного раствора муравьиная кислота–вода в аргон показана зависимость синергетического эффекта, приводящего к взаимному влиянию испаряющихся компонентов раствора и ускорению процесса испарения, от состава этого раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-02-16294).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. *Plevan R.E., Quin J.A.* // AIChE J. 1966. V. 12. № 5. P. 894.
2. *Muenz K., Marchello J.M.* // Ibid. 1966. V. 12. № 2. P. 249.
3. *Дильман В.В., Найденов В.И., Олевский В.В.* // Хим. промышленность. 1992. № 8. С. 465.
4. *Дильман В.В., Кулов Н.Н., Лотхов В.А. и др.* // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 32. № 4. С. 377.
5. *Лотхов В.А., Дильман В.В., Василевский Д.И., Липатов Д.А.* // Там же. 2003. Т. 37. № 2. С. 147.
6. *Дильман В.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н., Найденов В.И.* // Докл. АН РАН. 2000. Т. 371. № 6. С. 781.
7. *Дильман В.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н., Найденов В.И.* // Теорет. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 3. С. 227.
8. *Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972.
9. *Адинберг Р.З., Дильман В.В.* // Теорет. основы хим. технологии. 1983. Т. 17. № 3. С. 361.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2289–2293

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.123

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА $YBa_2Cu_3O_6$

© 2004 г. А. В. Фетисов

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

Поступила в редакцию 22.12.2003 г.

Рентгенографически изучена последовательность превращений, идущих при формировании низкотемпературной фазы стехиометрического состава $YBa_2Cu_3O_6$ (γ_6-фазы). Установлено, что в широком интервале p_{H_2O} переход в устойчивую стехиометрическую фазу реализуется в две стадии: образование пересыщенной кислородом γ_6-фазы, имеющей орторомбическую сингонию; выделение соединением избыточного кислорода с повышением симметрии решетки до тетрагональной.

В [1] было показано, что при комнатной температуре (t) наряду с известным соединением переменного состава $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($\delta = 0$–1) существует ранее не установленная стехиометрическая фаза $YBa_2Cu_3O_6$ (при высоких значениях p_{O_2} – $YBa_2Cu_3O_8$). Переход в новое состояние инициируется процессом "мягкой" гидратации (обработка при низких значениях p_{H_2O}), в результате чего в исходной матрице формируются активные центры зарождения новой модификации и вместе с тем сохраняется возможность изменения кислородного состава до стехиометрического (тонкая оболочка адсорбированной воды прозрачна для кислорода при t). Диффузия кислорода в твердой фазе обеспечивается особенностями ее дефектной структуры и, по-видимому, нейтральным зарядовым состоянием диффузанта, как предположено в [2].

Целью настоящей работы является изучение последовательности превращений, в результате которых формируется новая модификация с $\delta = 0$ (в [1] она названа, для определенности, γ_6-фаза). В отличие от ранее выполненных работ, где обсуждали, главным образом, соответствие $\delta \longrightarrow 0$, здесь предпочтение отдано рентгеноструктурным исследованиям, показавшим, что в широком интервале p_{H_2O} переход в γ_6-фазу реализуется в две стадии: образование пересыщенной кислородом переходной структуры орторомбической сингонии, выделение веществом избыточного кислорода с повышением симметрии решетки до тетрагональной.

Материал для исследования готовили из оксидов CuO, Y_2O_3 и карбоната бария прокаливанием исходной смеси при 1213 K в течение 100 ч с промежуточными перешихтовками до получения однофазного (≥98%) $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Соединение окисляли в атмосфере воздуха в течение 20 ч при 773 K, в результате чего его кислородный состав достигал значения 6.80 ± 0.02 (определено феррометрическим титрованием). Средний размер кристаллитов порошкообразного продукта составил ~20 мкм (дифракционный анализатор analizette-22 фирмы FRITSCH). Образцы (порции порошка по 0.2 г) подвергали "мягкому" гидратированию, экспонируя их при 298 K в атмосфере воздуха влажностью p_{H_2O} = 120–400 Па (продолжительность 10 с), после чего 18 ч выдерживали в герметичных пластиковых капсулах. Затем часть образцов (тип I) вскрывали и хранили в естественных условиях ($p_{H_2O} \approx 1$ кПа) до проведения с ними рентгенографических исследований (ДРОН-2, излучение $CuK_{\alpha 1}$). Капсулы других образцов (тип II) взвешивали (аналитические весы Sartorius, точность 10^{-4} г) и продували потоком гелия (расход 0.2 л/ч), предварительно очищенным от паров воды. Продутые в течение τ_{He} = 1–4 ч капсулы вскрывали для замещения в них гелия воздухом и вновь взвешивали, после чего удаляли для хранения. По данным убыли массы (Δm) вычисляли изменение кислородного состава $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$

$$\Delta\delta = \Delta m/0.0243 m_0,$$

где m_0 – масса образца, извлеченного из капсулы. В отдельных случаях хранение в естественных условиях производили, воздействуя на образцы однородным электростатическим полем. Параметры кристаллической решетки образцов, наиболее ярко характеризующих изучаемые в работе процессы, приведены в таблице. При хранении после гидратирования в режиме p_{H_2O} = 177 Па (образец I-го типа) вначале происходит возрастание параметра b. Можно также констатировать антибатное с b сжатие решетки вдоль оси a для

Результаты рентгеноструктурных (a, b, c, η) и гравиметрических ($\Delta\delta$) исследований образцов I и II. Внешнее электрическое поле отсутствует

Образец	p_{H_2O}, Па	τ	a, нм	b, нм	c, нм	η	$\Delta\delta$
Исходный			0.38158 ± 0.00031	0.38658 ± 0.00018	1.11212 ± 0.00028	0.01309 ± 0.00128	–
I	120	23	0.38371 ± 0.00006	0.38687 ± 0.00010	1.11668 ± 0.00017	0.00824 ± 0.00042	нет св.
I	177	69	0.38014 ± 0.00030	0.38930 ± 0.00020	1.11308 ± 0.00025	0.02408 ± 0.00132	–
I	177	219	0.38486 ± 0.00002	0.38759 ± 0.00001	1.11241 ± 0.00004	0.00711 ± 0.00008	–
II	177	44 (3.5)	0.38467 ± 0.00025	0.38712 ± 0.00042	1.11676 ± 0.00069	0.00637 ± 0.00174	–0.43 ± 0.04
II	177	41 (4)	0.38454 ± 0.00033	0.38614 ± 0.00033	1.11649 ± 0.00056	0.00416 ± 0.00172	–0.62 ± 0.04
I*	177	91	0.38122 ± 0.00001	0.38987 ± 0.00001	1.10922 ± 0.00001	0.02269 ± 0.00005	–

Примечание. Значения τ_{He} приведены в скобках; в случае образца I, отмеченного звездочкой, обработка проводилась в присутствии электрического поля $E = 7 \times 10^3$ В/м.

этого образца (и ему подобных), однако в присутствии внешнего электростатического поля (таблица) оно не проявляется. При более длительной выдержке увеличивающиеся параметры a и c сопровождают уменьшение b до исходного значения. Обработка в атмосфере с максимально низкой влажностью (образец I – в процессе гидратации, образец II – при продувке гелием) приводит к увеличению a- и c-размеров. Структурные изменения, происходящие со временем, в каждом рассмотренном случае удобно характеризовать одним параметром: степенью орторомбического искажения, $\eta = (b - a)/a$, показывающим соотношение в образце фаз с тетрагональной и орторомбической сингонией.

Кинетические зависимости $\eta(\tau)$, полученные для образцов I и II при различных значениях p_{H_2O}-гидратации, представлены на рис. 1; рентгеновские съемки выполнены на различных порциях порошка. Отсчет времени (τ) ведется от момента гидратации. Аналогичные зависимости и их фрагменты, приведенные на рис. 2, получены при хранении образцов во внешнем электростатическом поле.

Анализ результатов провели, опираясь на основной вывод работы [1]: при "мягкой" гидратации $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ в нем зарождается и растет не

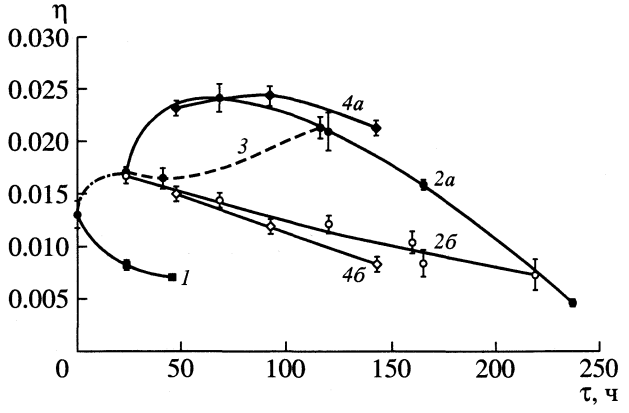


Рис. 1. Структурная перестройка исходной фазы $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, вызванная гидратацией при p_{H_2O}: 120 (*1*), 177 (*2*, *3*); 400 Па (*4*). Кривые *а* – образцы I-го типа, *б* – II-го типа (τ_{He} = 1 ч). Кривая *3* – образцы извлечены из герметичных капсул непосредственно перед рентгеновской съемкой.

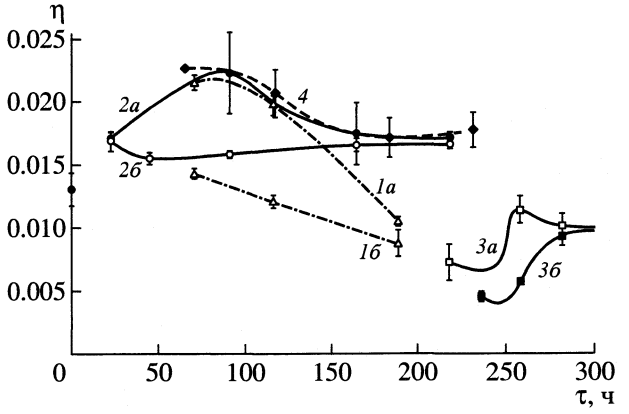


Рис. 2. Структурная перестройка, вызванная гидратацией исходного соединения при p_{H_2O} = 177 Па, происходящая в присутствии электростатического поля напряженностью: 3×10^3 (*1*), 5×10^3 (*2*, *3*); 7×10^3 В/м (*4*). Момент начала воздействия полем для кривых *1*, *2*, *4* – τ = 23 ч, кривых *3* – τ = 237 ч. Зависимости *а* – образцы I-го типа, *б* – II-го типа (τ_{He} = 1 ч).

установленная ранее модификация соединения со стехиометрическим анионным составом (γ_6-фаза). Для "расшифровки" процессов, происходящих при указанном фазообразовании, необходимо, прежде всего, выделить основные структурные особенности, отличающие новую фазу от известных. Из данных таблицы следует, что по мере приведения кислородного состава образцов к $\delta = 0$ (обсуждаются образцы II-го типа, подвергнутые восстановительной обработке при t) параметр η стремится к нулю, т.е. структура γ_6 является тетрагональной. Этот вывод совпадает с выводом [1]. Характерными при переходе в γ_6-фазу являются неизменность параметра b и положительные деформации кристаллической решетки вдоль осей a и c.

Рассмотрим изменения, происходящие в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ непосредственно после процесса "мягкой" гидратации (рис. 1, таблица). Так, при p_{H_2O} = 120 Па, согласно наблюдаемым для η, a, b и c уже знакомым тенденциям, можно сделать вывод об образовании в $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ фазы γ_6. Вместе с тем при p_{H_2O} >120 Па происходит неожиданный рост степени орторомбического искажения – за счет увеличения параметра b при неизменных a и c. Известно, что в этих условиях кислородный обмен $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с газовой фазой протекает крайне медленно [3]. Образуется ли при этом новая модификация $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$? Попытаемся ответить на этот вопрос, сравнивая степень влияния на образцы I и II внешнего электрического поля. Из рис. 2 видно, что под влиянием достаточно сильных полей ход зависимостей $\eta(\tau)$ для обоих образцов в корне меняется: после непродолжительного времени их параметры η группируются при значениях 0.017 и 0.010. В присутствии более слабого поля ход зависимостей такой же, как на рис. 1. Таким образом, влияние электрического поля на образцы I и II качественно совершенно одинаково. Это дает основание считать, что в них образуется одна и та же γ_6-модификация. Однако, вследствие заторможенности при p_{H_2O} > 120 Па процесса кислородного обмена [3], γ_6-фаза в образцах I должна быть пересыщена растворенным в ней молекулярным кислородом (поэтому далее будем называть ее фазой "$\gamma_6 + O_2$").

С целью доказать присутствие в образцах I кислорода в молекулярной форме материал был протестирован на магнитные свойства [4]. На рис. 3 представлены температурные зависимости намагничивания образцов типа I, II (время после гидратации – 90 ч), а также исходного $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ и априори немагнитного (Al_2O_3), полученные на термоанализаторе Du Pont 2000 в режиме работы "магнитные весы" (принцип работы см. [5]). Характерный ниспадающий ход температурной зависимости, отвечающей образцу I, в отличие от невыраженного поведения остальных кривых, указывает на наличие в этом материале сильных парамагнитных свойств (максимальная величина намагниченности при t в поле 1 МА/м составляет 7.8 Гс). Такими свойствами может обладать молекулярный кислород, находящийся в кристаллической решетке при высоком давлении (~3×10^7 Па). Подтверждены данные [6], что нестехиометрическое соединение $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ при t магнитными свойствами не обладает.

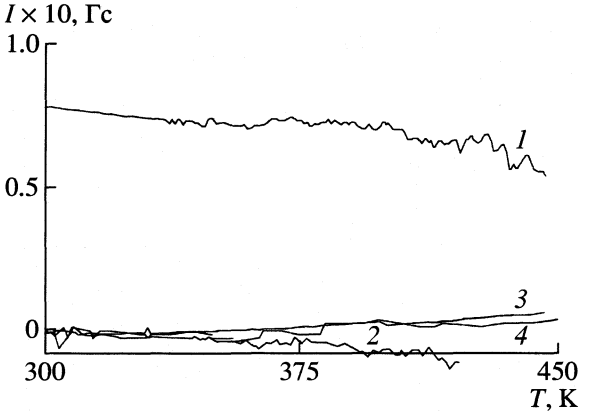


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности, полученные в магнитном поле 1 МА/м для образцов I (*1*), II (*2*), исходного соединения $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (*3*) и Al_2O_3 (*4*).

Аналоги "$\gamma_6 + O_2$"-модификации известны и определены в литературе как фазы включения [7]. Интеркалированный газообразный компонент выделяется из них при небольшом нагреве (200–300°C), а параметры диффузии компонента в этих фазах считаются аномально высокими, в основном, за счет отсутствия зарядового состояния у диффузанта. В случае "$\gamma_6 + O_2$" выделение кислорода, по-видимому, происходит уже при t ($\tau > 90$ ч), что следует из ниспадающей ветви кривых 2а, 3а на рис. 1 (происходит переход "$\gamma_6 + O_2$" $\longrightarrow \gamma_6$).

Проанализируем рис. 2 с учетом сделанных предположений подробнее. Тенденциозный ход представленных здесь кривых, по всей видимости, отражает разрушающее действие постоянного внешнего электрического поля напряженностью $E \geq 5 \times 10^3$ В/м на γ_6-фазу. В то же время стремления η не к исходному значению (0.013), а к двум, отстоящим от него на величину ±0.004, можно объяснить эффектом экранирования внутреннего объема кристаллитов внешним проводящим слоем. Внутренний объем, таким образом, не подвергается влиянию "разрушающего" поля и в нем сохраняется существующая на данный момент фаза: "$\gamma_6 + O_2$" или γ_6 с характерным параметром η. Вместе с тем нетрудно заметить, что одно из этих устойчивых значений, а именно η = 0.017, совпадает с η образцов, только что извлеченных

из герметичных капсул. Совпадение явно не случайное, поскольку степень орторомбического искажения извлекаемых образцов также обладает свойством устойчивости; в протестированном нами интервале 23–50 ч она не зависит от времени выдержки материала в капсулах (см. кривую *3* на рис. 1). Напрашивается мысль, что фаза "$\gamma_6 + O_2$", существующая в герметичных капсулах – остаточная после влияния на материал некоего "разрушающего" электрического поля; расположена она в центральной части кристаллитов. Это предположение поддерживается следующим фактом: длительное время после процесса гидратации (~90 ч) заметных выделений из материала газообразных компонентов не происходит (судя по параметру η, рис. 1), хотя, казалось бы, адсорбированная на его поверхности оболочка по составу и другим параметрам не должна существенно отличаться от той, которая имеет место при $\tau > 90$ ч (когда выделение O_2 происходит). Значит в течение этого характерного времени "$\gamma_6 + O_2$"-фаза, дополнительно, окружена более плотной, чем адсорбированная, оболочкой: фазой $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$, не проводящей кислород при *t*.

В [8, 9] нами показано, что в первые моменты фазообразования γ_6-фаза своим фронтом вытесняет из кристаллической решетки $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ кислородные ионы (аналог известного эффекта "полевой десорбции"). В результате, материал становится электрически заряженным. Измеренный при *t* максимальный заряд составил $q = 1.35 \times 10^{-6}$ Кл/моль или $\sim 5 \times 10^{-17}$ Кл/кристаллит. Тогда электрическое поле в области сосредоточения заряда (приповерхностной области)

$$E = q/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2,$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость, r – эффективный радиус кристаллита. Подставляя в качестве эффективного радиуса значение 1×10^{-5} м и принимая в среднем по объему $\varepsilon = 1$, получаем $E = 4.5 \times 10^3$ В/м. Поле в средней части кристаллитов, очевидно, отсутствует. Отсюда следует, что на начальном этапе образования γ_6-модификации в приповерхностном слое материала формируется электрическое поле напряженностью, сравнимой с критической, при которой накопленная вблизи поверхности новая фаза после непродолжительного времени переходит в "нормальную" $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$-фазу.

Стабильное значение степени орторомбического искажения ($\eta = 0.017$) образцов, извлекаемых из герметичных капсул означает, что накопленный критический заряд оставался на частицах материала в процессе его хранения в капсулах. После разгерметизации происходит диссипация заряда, в результате чего становится возможным дальнейшее фазообразование, наблюдаемое по кривым рис. 1. Так, для образцов I в дальнейшем происходит рост "$\gamma_6 + O_2$"-фазы из средней части кристаллитов по направлению к поверхности, который завершается в момент $\tau \approx 90$ ч. Вышедшая на поверхность фаза начинает интенсивно выделять кислород (по всей площади поверхности) с переходом в модификацию γ_6. Образцы II отличаются от рассмотренных лишь тем, что процесс, развивающийся на поверхности (прямое образование γ_6 из $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$), реализуется в ускоренном режиме (вследствие низких p_{O_2} и p_{H_2O}): γ_6-зародыши достигают при своем росте области локализации "$\gamma_6 + O_2$"-фазы в пределах часа, после чего начинается выделение O_2. В естественных условиях ($p_{H_2O} \approx 1$ кПа) это выделение протекает медленно, так как происходит не по всей поверхности частиц (только в местах зарождения γ_6-фазы).

Опишем простой эксперимент, выполненный для подтверждения одного из основных положений, используемых в настоящей работе: структурные изменения, имеющие место в образце I при $\tau > 90$ ч, сопровождаются выделением из вещества кислорода. Для этого гидратированный образец, только что извлеченный из капсулы, помещали в эластичную оболочку и герметизировали. Упаковка погружалась в емкость с обезвоженным минеральным маслом. Наблюдения, проводимые за уровнем масла, показали на начальном этапе его стабильность, а затем резкое повышение, начавшееся после ~70 ч эксперимента (~88 ч после процесса гидратации). Полное изменение объема оболочки с образцом составило +4.4 мл ($\Delta\delta \cong -0.72$) за время 170 ч. Был произведен контакт внутриоболочечной атмосферы с тлеющей лучиной по результату которого (возгоранию) сделан вывод о принадлежности газового компонента к разряду сильных окислителей.

Таким образом, имеется достаточно оснований описывать формирование стехиометрической $YBa_2Cu_3O_6$-фазы (γ_6-фазы) следующими реакциями:

$$YBa_2Cu_3O_{6+\delta} \longrightarrow \gamma_6 + (\delta/2)O_2 \quad (p_{H_2O} \leq 120 \text{ Па}),$$

$$YBa_2Cu_3O_{6+\delta} \longrightarrow "\gamma_6 + O_2" \longrightarrow \gamma_6 + (\delta/2)O_2$$

$$(p_{H_2O} > 120 \text{ Па}).$$

Фигурирующая в них фаза γ_6 характеризуется увеличенными параметрами решетки *a* и *c*. Промежуточная фаза "$\gamma_6 + O_2$" имеет значительный по величине параметр *b* и отличается от γ_6 наличием парамагнетизма. Предположено, что "$\gamma_6 + O_2$" является все той же γ_6-модификацией, но с большим количеством растворенного в ней интеркалята в форме O_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 2. С. 267.
2. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 379. № 5. С. 643.
3. *Фетисов А.В.* // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 3. С. 351.
4. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Докл. АН. 1997. Т. 356. № 5. С. 649.
5. *Norem S.D., O' Neill M.J., Gray A.P.* // Termochim. acta. 1970. V. 1. P. 29.
6. Высокотемпературная сверхпроводимость: Фундаментальные и прикладные исследования: Сб. статей. Вып. 1 / Под. ред. проф. А.А. Киселева. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1990. 686 с.
7. Нестехиометрические соединения / Под ред. Манделькорна Л.М. М.: Химия, 1971. 607 с.
8. *Фетисов А.В., Слободин Б.В.* // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 5. С. 644.
9. *Фетисов А.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2277.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2294–2297

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.13;546.212;543.422.25

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПРОТОННОГО ОБМЕНА В СОЛЬВАТАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ ПО ДАННЫМ ЯМР ^{17}O

© 2004 г. А. С. Кожура*, А. Г. Лундин, О. В. Фалалеев***

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт физики, Красноярск*

***Сибирский государственный технологический университет, Красноярск*

E-mail: arlund@rol.ru

Поступила в редакцию 14.01.2004 г.

Методом ЯМР на ядрах ^{17}O изучены температурные и концентрационные зависимости спектров растворов хлоридов щелочных элементов в воде и метиловом спирте. Получены данные о том, что присутствие в растворе катионов щелочных металлов замедляет протонный обмен. При этом протонный обмен в растворах с ионами Li^+, характеризуемыми положительной гидратацией, существенно более затруднен по сравнению с растворами, содержащими ионы Cs^+, проявляющими максимально выраженные свойства отрицательной гидратации.

Изучение особенностей действия ионов растворенных солей на ближайшие молекулы растворителя важно для понимания структуры жидкостей. Большое число работ посвящено изучению влияния однозарядных ионов на структурирование водных растворов. Принятое в настоящее время представление о положительной и отрицательной гидратации [1–4] конструктивно используется для постановки конкретных вопросов, касающихся жидкого состояния вещества. Ярко выраженная положительная гидратация проявляется в случае однозарядных ионов лишь для Li^+ и F^-, при этом подвижность молекул воды в первой координационной сфере ионов уменьшается по сравнению с их подвижностью в свободной воде. Из остальных однозарядных ионов Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ и Cl^-, Br^-, J^- относят к ионам с отрицательной гидратацией, причем степень отрицательности возрастает по мере увеличения атомного номера (или ионного радиуса) в рядах отмеченных катионов и анионов. Считается, что вблизи ионов с отрицательной гидратацией подвижность молекул воды увеличивается. Анализ литературных данных [5–7] показывает, что при переходе от воды к метанолу – достаточно простой модельной жидкости – с менее выраженной ролью водородных связей можно ожидать исчезновения проявлений отрицательной сольватации. К сожалению, теоретические оценки [6] касаются только иона K^+, хотя наиболее критичным катионом, проявляющим наибольшие свойства отрицательной гидратации, ожидается Cs^+.

Для исследований свойств и структуры жидкостей в ряде работ активно используется метод ЯМР ^{17}O, в частности, он является уникальным методом прямого наблюдения протонного обмена между молекулами растворителя. Учитывая, что кислород является важным структурообразующим элементом как для воды, так и для метанола, мы изучили концентрационные и температурные зависимости спектров ЯМР ^{17}O хлоридов щелочных металлов с акцентированием внимания на крайних представителях вышеупомянутого катионного ряда: Li^+ и Cs^+ при анионе Cl^- который слабо влияет на подвижность молекул воды.

Заранее трудно предсказать какие изменения в спектрах ЯМР ^{17}O будут служить индикаторами особенностей процессов сольватации катионов в различных растворах. Однако, что касается протонного обмена в жидкостях, то ЯМР кислорода является одним из наиболее эффективных методов исследования этого процесса. Поэтому заслуживает внимания изучение особенностей протонного обмена в растворах хлоридов щелочных металлов и выявление возможной его связи с подвижностью молекул растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления водных растворов и растворов метанола были взяты: LiCl, NaCl, RbCl (“х.ч.”), KCl (“ч.д.а.”), CsCl (“ос.ч.”). Использовали воду для инъекций в запаянных аптечных ампулах и свежеперегнанный метиловый спирт. Их дейтерированые аналоги (D_2O и CH_3OD) фирмы “Изотоп” брали также из запаянных ампул.

Водные насыщенные растворы готовились путем растворения соли в воде при нагревании до 80°С. Убедившись в том, что она больше не растворяется, давали раствору остыть и отстояться при ~20°С. При этом часть вещества выпадает в осадок. При регистрации спектров насыщенных

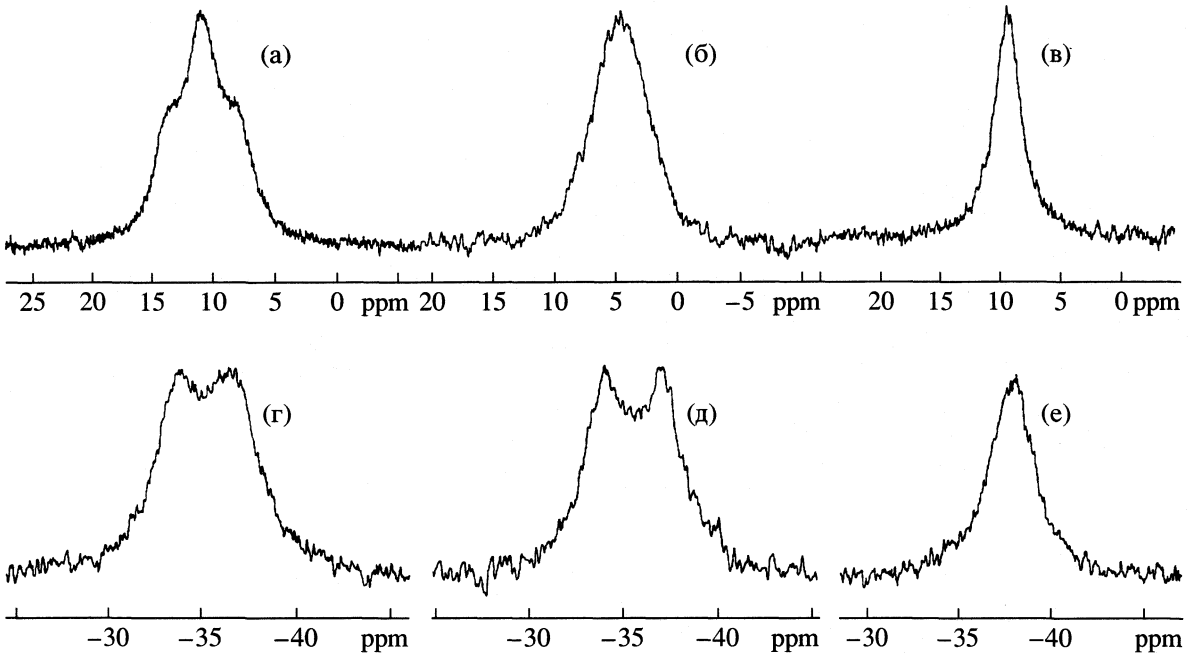


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{17}O при 25°C. Водные растворы CsCl: а – насыщенный, б – разбавленный (6.4 мол. %), в - насыщенный в D_2O; растворы CsCl в метаноле: г – насыщенный, д – разбавленный (0.2 моль %), е – насыщенный в CH_3OD.

растворов на дне ампулы всегда сохранялось небольшое количество осадка. Насыщенные растворы метанола готовили аналогичным образом при нагревании до 55°C.

Спектры ЯМР ^{17}O записывали на спектрометре высокого разрешения фирмы BRUKER "AVANCE 200" на частоте 27.1 МГц в магнитном поле 4.7 Тл по стандартной методике с использованием фурье-преобразования после 90°-импульса. Обычно спектры образцов в стандартных пятимиллиметровых ампулах записывались в течение одного часа с использованием ~5000 накоплений. Исключение составил спектр насыщенного водного раствора CsCl и широкие спектры при низких температурах – их записывали примерно с 10 часовым накоплением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Примеры зарегистрированных спектров ^{17}O приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1, спектр насыщенного водного раствора CsCl при комнатной температуре представляет собой неразрешенный триплет, компьютерная обработка которого показала, что соотношение интенсивностей его компонент составляет 1 : 2 : 1 и константа спин-спинового взаимодействия – $J(^{17}O^1H) = (78.1 \pm 0.2)$ Гц. Отметим, что подобный триплет наблюдался в концентрированном водном растворе KJ в [2]. Наличие триплетной структуры спектра является прямым свидетельством того, что протонный обмен между молекулами воды заторможен – скорость обмена менее константы $J(^{17}O^1H)$. При понижении концентрации спектр превращается в одиночный сигнал, что говорит о возрастании скорости протонного обмена. Дополнительным подтверждением того, что рассмотренная на рис. 1а форма спектра обусловлена взаимодействием $J(^{17}O^1H)$ является спектр насыщенного раствора CsCl в D_2O (рис. 1в).

В спектрах растворов CsCl в метиловом спирте ситуация более простая из-за взаимодействия ^{17}O только с одним протоном. Обращает на себя внимание, что в этом случае спектр, представляет собой дублет, форма которого практически не меняется при изменении концентрации, при этом химсдвиг пропорционален *c*. Константа спин-спинового взаимодействия, определенная с помощью программы NMR-SIM на основе симуляции экспериментальных спектров суммой двух лоренцовых компонент составляет $J(^{17}O^1H) = (80.3 \pm 0.9)$ Гц. Ширина компонент дублета равна $\Delta\nu = (72 \pm 2)$ Гц, что дает оценку скорости спин-спиновой релаксации при температуре ~20°C. Независимым подтверждением природы дублетного расщепления рассматриваемых спектров является представленный на рис. 1е спектр CsCl в CH_3OD. Его ширина (77.5 ± 0.5) Гц, практически совпадающая с шириной компоненты дублета, вероятно, определяется квадрупольным механизмом релаксации.

Температурные изменения экспериментальных спектров иллюстрируются на рис. 2. Сравнение спектра насыщенного водного раствора CsCl при температуре ~20°C (рис. 1а) со спектрами этого раствора при 35 и 80°C показывает, что ско-

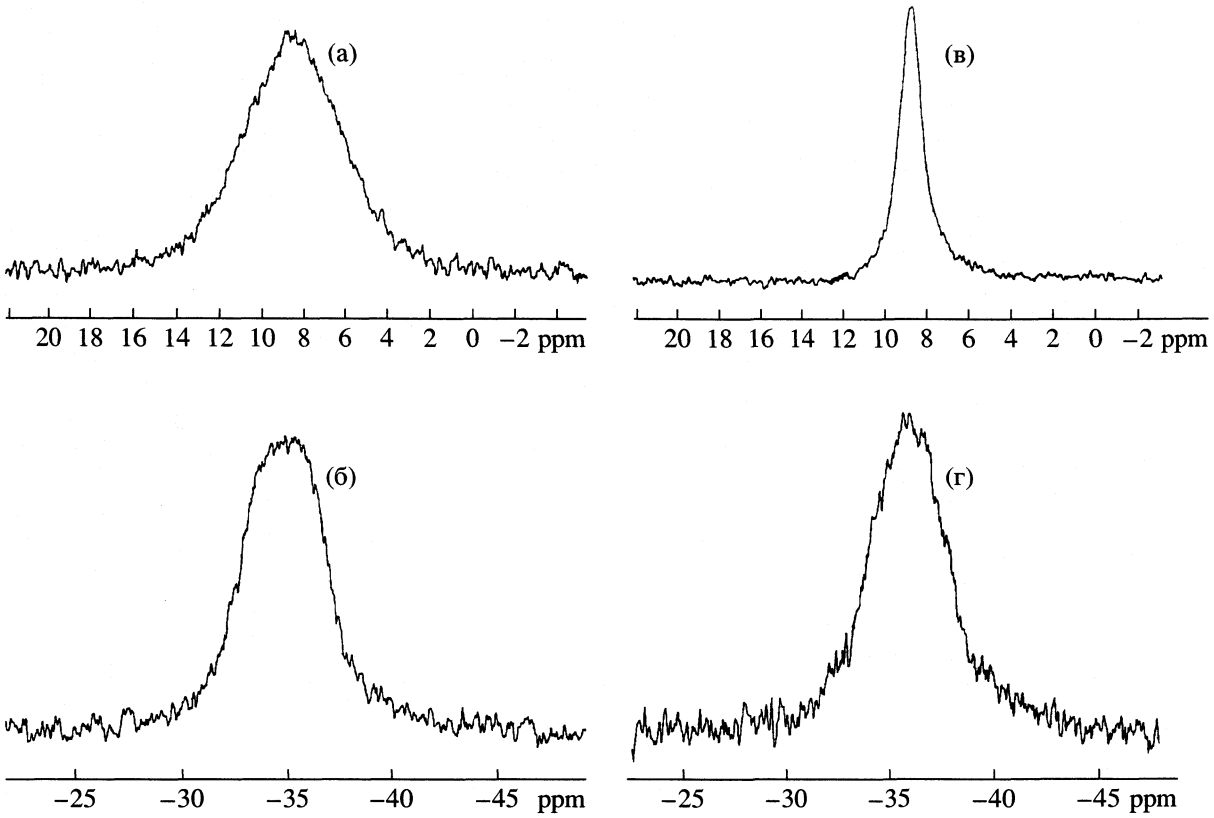


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{17}O при различных температурах: насыщенный водный раствор CsCl при 35°C (а) и при 80°C (б); CsCl в CH_3OH при 55°C: в – насыщенный раствор, г – при концентрации 0.05 мол. %.

рость протонного обмена при повышении температуры быстро возрастает, несмотря на малое количество свободной воды при предельной концентрации Cs^+. При 80°C ширина спектра в этом образце составляет всего 30 Гц.

Как видно из рис. 1г, 1д и 2в, 2г, повышение температуры в растворах метилового спирта также резко увеличивает скорость протонного обмена, причем увеличение концентрации ионов Cs^+, так же как и в водных растворах, играет тормозящую роль в этом процессе.

Мы провели также предварительные исследования хлоридов натрия, калия и рубидия. Их концентрированные растворы при температуре ~20°C, несмотря на плохую разрешенность спектров, проявляют себя аналогично рассмотренным растворам хлорида цезия, а именно: водные растворы характеризуются неразрешенными триплетами с общей шириной от 120 до 160 Гц; растворы в метаноле – неразрешенными дублетами с общей шириной от 100 до 160 Гц. При нагревании образцов сужение линий в этих спектрах до уровня, обусловленного интенсивным протонным обменом, также наблюдается при температурах, близких к соответствующим температурам для растворов с Cs^+.

Спектры концентрированных растворов LiCl в воде и метиловом спирте при температуре ~20°C принципиально отличаются от спектров остальных хлоридов щелочных металлов тем, что они имеют значительно бóльшую ширину, достигающую ~600 Гц (см. также [2]). Возможно, это связано с сильной структурно упрочняющей ролью (положительной сольватацией) катиона Li^+. Однако при нагревании растворов, содержащих Li^+, ширина спектра как в воде, так и в метиловом спирте уменьшается, достигая величин $\Delta\nu = 120$ Гц. Таким образом, в растворах, содержащих Li^+, обладающих наиболее сильной положительной сольватацией, протонный обмен замедлен по сравнению со всеми другими растворами.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что в магнитном поле 5 Тл вполне можно регистрировать спектры ЯМР ^{17}O в различных растворах (с короткими временами релаксации) при естественном содержании изотопа ^{17}O (0.037 %) при ограниченном количестве образца.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что присутствие в растворах воды и метилового спирта катионов щелочных металлов во всех случаях замедляет протонный

обмен. При этом протонный обмен в растворах с ионом Li^+, обладающим наиболее сильно выраженной положительной сольватацией, более затруднен по сравнению с другими катионами, в том числе с максимально отрицательно гидратирующим водные растворы ионом Cs^+.

Эксперименты проведены с использованием оборудования Красноярского регионального Центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32819).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957.
2. *Hertz H.G., Versmold H., Yoon C.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. V.87. P. 577.
3. *Hertz H.G.* // Faraday Disc. Chem. Soc. 1977. № 64. P. 69.
4. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984.
5. *Абросимов В.К.* // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. С. 211.
6. *Парфенюк В.И.* // Там же. 2001. Т. 42. С. 1133.
7. *Виноградов Е.В., Смирнов П.Р., Тростин В.Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1186.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2298–2299

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.614:546.82

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ЖИДКОГО ИНДИЯ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

© 2004 г. Б. Б. Алчагиров*, А. Г. Мозговой **, Д. И. Куршев*

**Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Берберова, Нальчик*

***Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва*

Поступила в редакцию 03.02.2004 г.

Методом большой лежащей капли измерено поверхностное натяжение расплавленного индия в интервале температур от 449 до 573 K с доверительной погрешностью не выше 1%. Результаты исследования сравнены с рекомендуемыми справочными данными о поверхностном натяжении жидкого индия.

Индий находит широкое применение в различных областях науки и техники, особенно в цветной металлургии и электронике [1]. Поэтому исследование его термодинамических свойств имеет определенный интерес как с практической точки зрения, так и для понимания вопросов жидкометаллического состояния.

Имеющиеся в литературе рекомендуемые справочные данные о поверхностном натяжении (σ) расплавленного индия (например, [1–3]) были получены относительно давно и, естественно, нуждаются в уточнении. Для этого были проведены новые измерения σ жидкого индия на образцах высокой чистоты и с высокой точностью при температурах до 600 K.

Методика исследования была детально описана ранее в [4, 5]. В опытах использовался индий марки Ин00 по ГОСТ 10297-62. Его химический состав (мас. %) по паспорту фирмы-изготовителя: In – 99.998, Pb – 5×10^{-4}, Fe и Cd – 1×10^{-4}, Bi – 3×10^{-5}, Cu – 4×10^{-6}, Zn, Sn и Hg – не обнаружены.

Экспериментальные значения σ (мН/м) расплавленного индия:

T, K	449.1	458.1	473.1	523.1	573.1
σ	565.1	565.0	564.2	560.1	557.3

представляли собой среднее арифметическое из результатов пяти отдельных измерений со средним квадратическим отклонением не более 0.5%.

Полученные опытные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. При этом получено следующее аппроксимирующее уравнение для σ жидкого индия:

$$\sigma = 595.3 - 0.0666\,T \qquad (1)$$

или в более привычном виде

$$\sigma = 566.7 - 0.0666\,(T - T_{пл}), \qquad (2)$$

где размерность σ – мН/м, T – K по Международной температурной шкале 1990 г., а температура плавления индия принималась равной $T_{пл} = 429.3$ K по данным [6].

Отклонение полученных нами экспериментальных значений σ от рассчитанных по аппроксимирующим уравнениям (1) и (2) показано на рис. 1 (штриховыми линиями нанесены границы коридора средней квадратической погрешности рассчитанных значений σ расправленного индия). Среднее квадратическое отклонение полученных экспериментальных данных от уравнений (1) и (2) не превышало 1%. Это свидетельствовало о том, что основная часть доверительной погрешности измерений, которая по нашим оценкам составляла ~1%, приходилась на ее систематическую составляющую.

На рис. 2 представлено отклонение рекомендуемых справочных значений σ жидкого индия [1–3] от полученных по уравнениям (1) и (2). Видно, что между ними существует систематическое расхождение, достигающее при высоких температурах ~3%, т.е. в несколько раз превышает заявленную нами доверительную погрешность про-

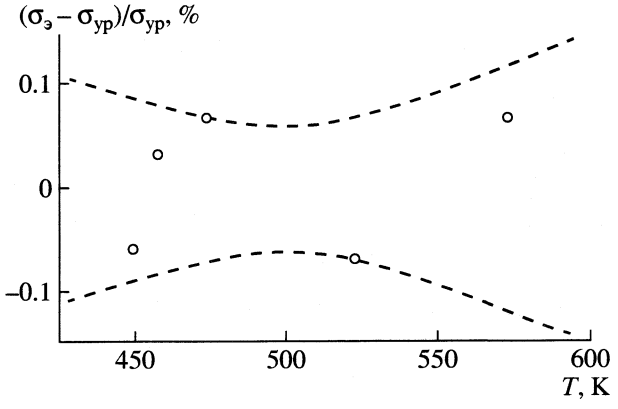


Рис. 1. Отклонение экспериментальных значений $\sigma_э$ жидкого индия от полученных по аппроксимирующим уравнениям (1) и (2).

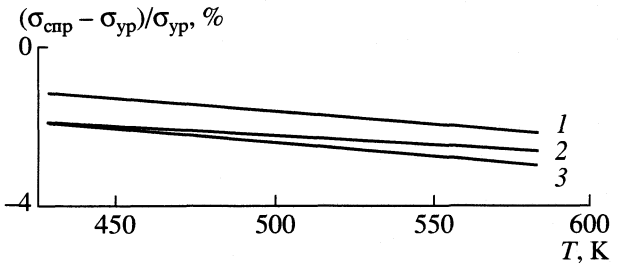


Рис. 2. Отклонение рекомендуемых справочных значений $\sigma_{спр}$ расправленного индия от полученных по аппроксимирующим уравнениям (*1*) и (*2*): *1* – данные [1], *2* – [2], *3* – [3].

веденных измерений. Это может быть объяснено, по-видимому, в первую очередь, недостаточной чистотой индия, используемого в экспериментальных исследованиях, по результатам которых были разработаны справочные данные [1–3]. Действительно, даже небольшие количества примесей других легкоплавких металлов, в частности, свинца, олова, висмута и таллия в индии заметно понижают значения σ индия в жидком состоянии [7–10].

Значения σ расплавленного индия (σ и δσ, мН/м)

T, K	σ	δσ	*T*, K	σ	δσ
429.3	566.7	0.6	525	560.4	0.4
450	565.4	0.5	550	558.7	0.5
475	563.7	0.4	575	557.0	0.7
500	562.0	0.3	600	555.4	0.8

Таким образом, результаты настоящей работы уточняют значения σ расплавленного индия вблизи температуры плавления. В таблице приведены значения ПН жидкого индия для круглых значений температур в интервале от температуры плавления до 600 K, рассчитанные по аппроксимирующим уравнениям (1) и (2). В ней δσ – средняя квадратическая погрешность расчетных значений σ расплава индия, соответствующая 95%-ной доверительной вероятности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яценко С.П.* Индий. Свойства и применение. М.: Наука, 1987. 256 с.
2. *Iida T., Guthrie R.I.L.* The Physical Properties of Liquid Metals. Oxford, UK: Clarendon Press, 1988. 288 с.
3. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
4. *Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г.* Теплофизика высоких температур. 2003. Т 41. № 3. С. 470.
5. *Алчагиров Б.Б., Куршев О.И., Мозговой А.Г.* Перспективные материалы. 2003. № 6. С. 50.
6. *Кириллов П.Л., Денискина Н.Б.* Теплофизические свойства жидкометаллических теплоносителей (справочные таблицы и соотношения). Препринт ФЭИ-0291. М.: ЦНИИАтоминформ, 2000. 42 с.
7. *Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Голубев Н.А.* Докл. АН СССР. 1968. Т. 181. № 1. С. 80.
8. *Ковальчук В.Ф., Кузнецов В.А., Котлованова Н.П.* Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 7. С. 1754.
9. *Ковальчук В.Ф., Кузнецов В.А., Грекова Н.Д.* Там же. 1969. Т. 43. № 1. С. 184.
10. *Ковальчук В.Ф., Кузнецов В.А.* // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 179.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2300–2301

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА МОРДЕНИТОВОЙ ГРУППЫ – ФЕРРЬЕРИТА

© 2004 г. Л. В. Мельчакова*, Л. П. Огородова*, И. А. Киселева*, И. А. Белицкий**

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

***Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт минералогии и петрографии, Новосибирск*

E-mail: lmelchak@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 02.02.2004 г.

Проведено термохимическое изучение природного цеолита морденитовой группы – ферриерита состава $(Ca_{1.20}Mg_{0.48}Na_{2.52}K_{0.30})[Al_{6.12}Fe_{0.06}Si_{29.82}O_{72}] \cdot 17.34H_2O$ (Тедзами, Грузия) – на высокотемпературном микрокалориметре Тиана–Кальве. Методом расплавной калориметрии растворения определены энтальпии образования изученного минерала из оксидов (–801 ± 58 кДж/моль) и элементов (–39694 ± 66 кДж/моль). На основании полученных экспериментальных и имеющихся в литературе данных по $S°$ (298.15 K) рассчитано значение энергии Гиббса образования ферриерита из элементов (–36872 ± 66 кДж/моль).

Ферриерит – высококремниевый (отношение Si/Al близко к 5) цеолит морденитовой группы. В природе встречается в вулканогенно-осадочных ферриерит-морденитовых породах. В большинстве случаев гидротермальный ферриерит находится в виде сферолитов, заполняющих пустоты в гидротермально измененных базальтах.

Общая формула ферриерита имеет вид: $(K,Na,Mg_{0.5},Ca_{0.5})[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot nH_2O$ (n = 18 согласно [1], 20 – [2]). Состав и структура этого цеолита изучены в работах [2–4]. В [5] измерена низкотемпературная теплоемкость природного гидротермального ферриерита методом адиабатической калориметрии в интервале 7.11–320.47 K и рассчитаны в этом же интервале температур его энтропия, изменение энтальпии и приведенный потенциал Гиббса. Сведения о других термодинамических свойствах ферриерита в литературе отсутствуют.

В данной работе методом высокотемпературной микрокалориметрии Кальве проведено экспериментальное определение энтальпий образования из оксидов и элементов и рассчитана величина энергии Гиббса ферриерита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для термохимического исследования мы использовали тот же самый образец природного ферриерита из месторождения Тедзами (Грузия), что и авторы работы [5]. Диагностика образца проведена в [5] методами оптической микроскопии, рентгеновского дифракционного анализа, ИК-, КР-спектроскопии и термического и термогравиметрического анализов, результаты которых согласуются с данными [2, 4, 6–8]. Параметры элементарной ячейки: a = 19.167(8) Å, b = = 14.134(6) Å, c = 7.468(5) Å, V = 2023(1) Å^3 (в скобках приведены погрешности, выраженные 95%-ным доверительным интервалом). Химический состав изученного ферриерита (мас. %): 68.61 SiO_2, 11.98 Al_2O_3, 2.60 CaO, 0.80 MgO, 3.00 Na_2O, 0.58 K_2O, 0.19 Fe_2O_3, 11.98 H_2O. Особенностью состава данного образца является одновременно высокое содержание Ca и Na в отличие от ферриеритов из других месторождений мира, составы которых приведены в [2]. Кристаллохимическая формула, рассчитанная на 72 атомов кислорода, имеет вид: $(Ca_{1.20}Mg_{0.48}Na_{2.52}K_{0.30})[Al_{6.12}Fe_{0.06}Si_{29.82}O_{72}] \cdot 17.34H_2O$ (молекулярная масса 2599.74 г/моль). Все полученные в работе термодинамические константы ферриерита рассчитаны на приведенную выше формулу.

Энтальпию образования ферриерита определяли на высокотемпературном теплопроводящем микрокалориметре Кальве ("Setaram", Франция) [9] методом высокотемпературной калориметрии растворения в расплаве $2PbO \cdot B_2O_3$ при T = 973 K. Эксперимент по растворению проводили методом "сброса", при этом совместно измеряли приращение энтальпии цеолита и его энтальпию растворения при T = 973 K: $\Delta H = [H°(973\ K) - H°(298.15\ K) + \Delta_{раств}H°(973\ K)]$. Среднее значение из результатов шести определений составило 2841.9 ± 38.8 кДж/моль (погрешность выражена 95%-ным доверительным интервалом). Калибровку калориметра осуществляли также методом "сброса" эталонного вещества – платины, необходимые термохимические данные для которого заимствовали из [10].

Калориметрические данные для составляющих изученный феррьерит оксидов, используемые в расчетах энтальпий образования (кДж/моль)

Вещество	ΔH	$-\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) [10]
Na_2O(к)	−111.8 ± 0.9 [11]	414.8 ± 0.3
K_2O(к)	−193.7 ± 1.1 [11]	363.2 ± 2.1
MgO(к)	36.38 ± 0.59 [12]	601.6 ± 0.3
CaO(к)	−21.78 ± 0.84	635.1 ± 0.9
α-Al_2O_3(к)	107.38 ± 0.59	1675.7 ± 1.3
Fe_2O_3(к)	171.59 ± 1.88	826.2 ± 1.3
SiO_2(кварц)	39.43 ± 0.21	910.7 ± 1.0
H_2O(ж)	40.9 ± 2.5 [15]	285.8 ± 0.1

Примечание. Значение $\Delta H = [H^\circ(973\ K) - H^\circ(298.15\ K) + \Delta_{раств}H^\circ(973\ K)]$ для CaO(к), α-Al_2O_3(к), Fe_2O_3(к) и SiO_2(кварц) рассчитано с использованием справочных данных по $[H^\circ(973\ K) - H^\circ(298.15\ K)]$ [10] и экспериментальных данных по $\Delta_{раств}H^\circ(973\ K)$ из [9], [13], [14] и [9] соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпию образования из оксидов рассчитывали с использованием значений суммарной функции ΔH для феррьерита и составляющих его оксидов (таблица) для реакции:

$$1.20CaO + 0.48MgO + 1.26Na_2O + 0.15K_2O + 3.06Al_2O_3 + 0.03Fe_2O_3 + 29.82SiO_2 + 17.34H_2O = (Ca_{1.20}Mg_{0.48}Na_{2.52}K_{0.30}) \cdot [Al_{6.12}Fe_{0.06}Si_{29.82}O_{72}] \cdot 17.34H_2O. \quad (1)$$

Расчет проводили по формуле:

$$\Delta_f H^\circ_{ox}\ (\text{феррьерит},\ (298.15\ K) = \sum \nu_i \Delta H(\text{оксид } i) - \Delta H(\text{феррьерит}), \quad (2)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении (1), при этом получено $\Delta_f H^\circ_{ox} = -801 \pm 58$ кДж/моль.

Энтальпию образования минерала из элементов $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) = −39 694 ± 66 кДж/моль определяли с учетом справочных данных [10] по $\Delta_f H^\circ_{el}$ (298.15 K) соответствующих оксидов. Воспользовавшись результатами определения S° (298.15 K) феррьерита того же состава (2913.0 ± ± 6.0 Дж/(К моль)) [5] и необходимыми справочными данными по стандартным энтропиям соответствующих элементов при T = 298.15 K [10], мы рассчитали величину энергии Гиббса образования феррьерита из элементов: $-\Delta_f G^\circ_{el}$ (298.15 K) = = −36872 ± 66 кДж/моль.

Термодинамические характеристики природного феррьерита, полученные впервые в данной работе, могут быть использованы для моделирования процессов природного минералообразования, катионного обмена и синтеза цеолитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Coombs D.C., Alberti A., Armbruster T. et al.* // Canad. Mineralogist. 1997. V. 35. P. 1570.
2. *Gottardi G.,Galli E.* Natural Zeolites. Berlin: Springer, 1985. 409 p.
3. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.
4. *Vaughn P.A.* // Acta Crystallogr. 1968. V. 21. P. 983.
5. *Пауков И.Е., Белицкий И.А.* // Геохимия. 2000. № 1. С. 111.
6. *Белицкий И.А.* // Геология и геофизика. 1971. № 11. С. 12.
7. *Белицкий И.А, Букин Г.В., Топор Н.Д.* // Тр. ИГГ СО АН СССР. Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Новосибирск: Наука, 1972. Т. VII. С. 255.
8. *Белицкий И.А., Голубова Г.А.* // Там же. С. 310.
9. *Киселева И.А., Огородова Л.П.., Топор Н.Д. и др.* // Геохимия. 1979. № 12. С. 1811.
10. *Robie R.A. Hemingway B.S.* // U. S. Geol. Surv. Bull. 1995. № 2131. 462 p.
11. *Kiseleva I., Navrotsky A., Belitsky I., Fursenko B.* // Am. Mineralogist. 2001. V. 86. P. 448.
12. *Navrotsky A., Coons W.J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1976. 40. P. 1281.
13. *Ogorodova L.P., Melchakova L.V., Kiseleva I.A. et al.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 403. P. 251.
14. *Киселева И.А.* // Геохимия. 1976. № 6. С. 845.
15. *Киселева И.А., Огородова Л.П.* // Там же. 1983. № 12. С. 1745.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2302–2303

ХРОНИКА

ЮРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ ЕРШОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

Профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки РФ, член редакционной коллегии "Журнала физической химии" Ю.А. Ершов родился 29 августа 1934 г. в деревне Веселево Тульской области. В 1952 г. он закончил среднюю школу в Серпухове и поступил на химический факультет Нижегородского (Горьковского) государственного университета, который закончил в 1957 г.

По окончании НГУ Ю.А. Ершов был приглашен на работу в Институт химической физики АН СССР, где им была выполнена и в 1961 г. защищена кандидатская работа, в которой устанавливались эффекты влияния органических растворителей на кинетику и механизм ионмолекулярных реакций. Последующая работа Ю.А. Ершова в отделе профессора А.Е. Шилова в научном химическом центре АН СССР в Черноголовке, а затем в Московском текстильном институте была связана с разработкой новых методов фото- и термостабилизации полимерных материалов, подавления фотодеструкции полимеров при введении в их состав ряда добавок. Результаты этих исследований были обобщены в докторской диссертации Ю.А. Ершова "Кинетика и механизм радикальных реакций в модифицированных полимерных материалах".

С 1978 г. Ю.А. Ершов – профессор Московского медицинского института им. Сеченова, где он начал исследования в области физико-химической медицины и биологии, получил ряд принципиальных результатов по моделированию кинетики разнообразных биоценозов. В 2002 г. Ю.А. Ершов становится профессором МГТУ им. Н.Э. Баумана, и его основная научная деятельность связывается с разработкой методов физико-химической биологии и их применением в медицинской технике.

Основная концепция Ю.А. Ершова – моделирование природных объектов от молекул до экосистем как структур некоторого иерархического уровня и описания их на общем формальном языке. Такой язык основан на законах термодинамики, кинетики и теории информации. Развитие этой структурной концепции отражено в монографиях Ю.А. Ершова: "Стабилизация термостойких полимеров" (1979), "Термодинамика квазиравновесий в биологических системах" (1983), "Механизмы токсического действия неорганических веществ" (1989), "Термодинамика и кинетика биохимических и физиологических процессов" (1990). В этих работах были развиты фундаментальные термодинамические и кинетические принципы для описания стабильности и развития сложных объектов (при этом показана решающая роль незначительного количества добавок). Они позволили достигнуть существенного прогресса в создании полимерных материалов с необходимым сроком службы, а также в оценке комбинированной токсичности химических веществ.

Ю.А. Ершов – автор более 250 статей, среди его учеников более 20 кандидатов и докторов наук. Он член экспертного совета Высшего аттестационного комитета РФ. Ю.А. Ершов ведет большую педагогическую деятельность. Он читает курс лекций по теоретическим основам биотехни-

ческих систем студентам МГТУ им. Н.Э. Баумана, курсы лекций по различным разделам неорганической, физической, коллоидной химия студентам фармацевтического факультета ММА, преподавал разработанный им курс экотоксикологии студентам МФТИ. Ю.А. Ершов – автор учебника "Общая химия. Химия биогенных элементов. Биофизическая химия" (четыре издания в 1993–2004 гг.) и практического руководства "Общая химия" (1993) для студентов-медиков.

Ю.А. Ершов встречает свой юбилей полный творческих сил, которые в течение последних 40 лет он пополняет в лодочных походах на озере Селигер.

Редколлегия и редакция желают Юрию Алексеевичу многих лет такой же активной и плодотворной жизни.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2004, том 78, № 12, с. 2304

РЕЦЕНЗИИ

РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ ДАВЫДОВА А.А. "МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ" (Davydov A.A. Molecular. Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces / Ed. by N.T. Sheppard. Chichester: J. Wiley & Sons, 2003; ISBN: 0-471-98731-X)

В рецензируемой монографии представлены не только достижения автора, по сути дела, в ней обобщены почти все наиболее значимые работы по исследованию характеристик поверхностей оксидов и цеолитов с помощью ИК-спектроскопии и других спектроскопических методов.

Монография состоит из 668 страниц и содержит 1939 литературных источников. Несмотря на то, что в книге основное внимание уделено данным, полученным с использованием ИК-спектроскопии, в ней содержится также анализ результатов других методов исследования: УФ-, ЭПР-, рентгеновской фотоэлектронной, Раман-спектроскопии и др.

Глава I посвящена краткому описанию и сравнению различных спектральных методов: электронной, колебательной спектроскопии. В главе II рассмотрена структура поверхностей различных оксидов и двойных систем, обсуждены также самые современные их модели. Кроме того, проанализировано спектральное проявление сверхстехиометрического кислорода. Поверхностные ОН-группы оксидов и цеолитов и их спектры рассмотрены с учетом типов этих групп. Подробно изложены результаты исследования поверхностей с помощью тест-молекул (CO, N_2, H_2, NH_3, пиридин, H_2O, NO, NO_2, CO_2, H_2S) и их использования при определении протонной и льюисовской кислотности и основности.

Глава III посвящена детальному рассмотрению различных систем, классифицированных по активному компоненту (Cu, Ni, Co, Fe, Ag, Pd, Ru, Rh, Re, Mo, V, Cr). Обсуждено влияние техники приготовления и концентрации нанесенных фаз. В главе IV автором рассмотрены модифицированные поверхности, полученные в результате взаимодействия оксидов с различными веществами (металлоорганическими соединениями, карбонилами и нитрозилами металлов, неорганическими кислотами), а также нанесенные гетерополисоединения. В главе V приведены данные по образованию поверхностных комплексов с различными адсорбатами: алканами, алкенами, алкинами, альдегидами, кетонами, спиртами, арилами, галогенарилами, нитрилами, хлорофторуглеродами и органическими кислотами. Особое внимание уделено карбонизации поверхности и ее роли в дезактивации катализаторов.

Важная часть монографии – глава VI, в которой, исходя из полученных различными спектральными методами результатов, детально проанализированы механизмы различных каталитических процессов (с участием CO, азотных соединений, углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов).

По нашему мнению, рецензируемая книга необходима каждому, кто работает в области катализа и интересуется механизмом каталитических реакций.

К. Хадживанов, Д. Клиссурски
E-mail: kin@svr.igic.bas.bg

Сдано в набор 21.06.2004 г. Подписано к печати 18.10.2004 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Офсетная печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 8.7 тыс. Уч.-изд. л. 25.1 Бум. л. 12.0
Тираж 359 экз. Зак. 8871

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