

Том 79, Номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 79 № 5 2005 Май

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.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"

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 79, номер 5, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Взаимное согласование термодинамических данных разного происхождения

А. Н. Корнилов, В. А. Титов

775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Структурирование N-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-*n*-этиланилина при температуре нематического изотропного перехода: компьютерный анализ

Дурга Прасад Оджда

783

Стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации L-β-фенил-α-аланина и дидептидов на его основе

О. Ю. Зеленин

788

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетический “хаос”, индуцированный шумом

В. И. Быков, Л. С. Троценко

792

Фторирование органических материалов при гелиевых температурах

С. И. Кузина, А. В. Куликов, С. В. Демидов, А. А. Моравский, А. И. Михайлов

797

Влияние структуры спирта на скорость алкоголиза N,N'-дифенилмочевины

С. Н. Мантров, А. Л. Чимшикян

804

Кинетика и механизм реакции гидролиза гликозидной связи в активном центре β-галактозидазы из *Escherichia coli*

О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко

808

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Акустические свойства N-бромсукцинимиды в смеси вода–диоксан и N-хлорсукцинимиды в смесях вода–метанол и вода–диоксан при 303 К

Дж. Ишвара Бхат, Н.С. Шри Варанпрасад

814

Структура концентрированных водных растворов хлорида натрия в условиях изобарического нагрева

Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин

822

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

О поверхностной энергии нанокристалла

М. Н. Магомедов

829

Редоксонный механизм высокотемпературной сверхпроводимости

Д. В. Корольков, Ю. П. Костиков, Г. А. Скоробогатов

839

Расчет электроотрицательности металлов по спектроскопическим данным

С. С. Бацанов

844

Физико-химические свойства малых кластеров фторидов переходных 3d-элементов <i>А. В. Попов</i>	851
Характеристики полярности и структура молекул фосфорилированных метанофуллеренов и фуллеренопирролидинов <i>Н. П. Евлампиева, В. В. Зверев, Т. А. Дмитриева, Ю. Б. Пашков, В. П. Губская, Л. Ш. Бережная, Г. М. Фазлеева, И. А. Нуретдинов, Е. И. Рюмцев</i>	855
Интерпретация ИК-спектров изотопомеров формамида при масштабировании силового поля, рассчитанного методом МР2 с включением в базис <i>f</i> -функций <i>Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов</i>	861
Выявление циклических димерных ассоциатов в жидкой уксусной кислоте и смесях ацетон–уксусная кислота <i>С. В. Степанов, В. М. Бяков, Л. В. Ланишина, П. М. Зоркий, О. П. Степанова</i>	868
Дипольные моменты и строение фосфорорганических соединений. Векторно-аддитивная схема <i>Э. А. Ишмаева, Я. А. Верещагина, А. Н. Пудовик</i>	874

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционные равновесия водорода в поверхностных слоях скелетного никеля <i>Д. В. Филиппов, М. В. Улитин, В. В. Черников, А. В. Барбов</i>	880
Гидратация ионитов на основе производных <i>цис</i> -каликс[4]резорцинарена <i>Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер</i>	885
Диффузия и осаждение частиц в неоднородных пористых средах <i>В. И. Ролдугин, А. А. Кириш, И. Б. Стечкина</i>	889

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Удерживание антоцианов в обращенно-фазовой системе со смешанным элюентом ацетонитрил–муравьиная кислота–вода <i>В. И. Дейнека, А. М. Григорьев</i>	895
Экстракция триптофана раствором динонилнафталинсульфокислоты в гептане <i>З. И. Куваева, И. В. Гаврилюк, В. С. Солдатов</i>	899
Структура мицелл Triton N-42 при концентрировании Pt(IV) из кислых сульфатно-хлоридных растворов <i>А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, А. Т. Арымбаева</i>	904

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Влияние распределения пластификатора в полимерной матрице на электропроводность гелевого полимерного электролита на основе фторполимера Ф-42Л <i>В. С. Колосницын, Н. В. Кострюкова, М. В. Легостаева, С. Э. Мочалов</i>	910
---	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Бромированные родамины – эффективные фотосенсибилизаторы образования синглетного молекулярного кислорода в водных и спиртовых растворах <i>Д. Н. Буторина, А. А. Красновский, Л. П. Саввина, Н. А. Кузнецова</i>	914
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Протекторное действие замещенных полифенолов на каталазу при ее ультразвуковой инактивации в растворах <i>М. В. Потапович, А. Н. Еремин, Д. И. Метелица, Г. И. Полозов, О. И. Шадыро</i>	919
---	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Механизм термогидролиза паров хлорида алюминия <i>С. Б. Баронов, С. С. Бердонос, И. В. Мелихов, Ю. В. Кузьмичева</i>	928
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Особенности физико-химических свойств тетраметилмочевины <i>М. Н. Родникова, Д. Б. Каюмова, С. Ф. Малацион, З. Ш. Идиятуллин, И. А. Кузнецова</i>	936
Влияние сильного электролита в подвижных фазах на индуцирование градиента рН внутри карбоксильной колонки <i>А. В. Иванов, М. С. Вахитейн, Е. М. Хасанова, П. Н. Нестеренко</i>	940
Адсорбция и селективное удерживание органических соединений на графитированной термической саже, модифицированной нематическим краун-эфиром <i>Л. А. Онучак, С. В. Лапшин, С. Ю. Кудряшов, О. Б. Аكوпова</i>	943
Молекулярная реорганизация пленок дипальмитоилфосфатидилхолина на твердой поверхности в водной среде <i>Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, В. Е. Агабеков</i>	947
О возможности распространения теории объемного заполнения микропор на описание адсорбции газов <i>А. М. Толмачев, И. А. Годовиков, Т. А. Кузнецова</i>	952

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Программно-аппаратный комплекс для измерения сигналов дериватографа 1000D и компьютерная обработка данных термогравиметрического анализа <i>Н. Ш. Лебедева, С. П. Якубов, А. Н. Кинчин, А. И. Вьюгин</i>	955
---	-----

Contents

Vol. 79, No. 5, 2005

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK Pleiades Publishing, Inc. *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

ON THE 75th ANNIVERSARY OF THE JOURNAL

Bringing in Consistency Thermodynamic Data of Different Origins

A. N. Kornilov and V. A. Titov

775

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Ordering of N-(4-*n*-butyloxybenzylidene)-4'-*n*-ethylaniline at Nematic–Isotropic Transition Temperature: A Computational Analysis

D. P. Ojha

783

The Standard Enthalpies of Formation of Dissociation Products from L- β -Phenyl- α -alanine and Dipeptides Based on It

O. Yu. Zelenin

788

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Noise-Induced Kinetic Chaos

V. I. Bykov and L. S. Trotsenko

792

The Fluorination of Organic Materials at Helium Temperatures

S. I. Kuzina, A. V. Kulikov, S. V. Demidov, A. A. Moravskii, and A. I. Mikhailov

797

The Influence of the Structure of Alcohols on the Rate of N,N'-Diphenylurea Alcoholysis

S. N. Mantrov and A. L. Chimishkyan

804

The Kinetics and Mechanism of Glycoside Bond Hydrolysis in the Active Center of β -Galactosidase from *Escherichia coli*

O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, L. F. Atyaksheva, and O. S. Pilipenko

808

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Acoustic Properties of N-bromosuccinimide in Water + Dioxan and N-chlorosuccinimide in Water + Methanol/Dioxan at 303 K

J. Ishwara Bhat and N. S. Shree Varaprasad

814

The Structure of Concentrated Aqueous Solutions of Sodium Chloride under Isobaric Heating Conditions

R. D. Oparin, M. V. Fedotova, and V. N. Trostin

822

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Surface Energy of Nanocrystals

M. N. Magomedov

829

The Redoxon Mechanism of High-Temperature Superconductivity

D. V. Korol'kov, Yu. P. Kostikov, and G. A. Skorobogatov

839

Metal Electronegativity Calculations from Spectroscopic Data

S. S. Batsanov

844

The Physicochemical Properties of Small Clusters of 3d Transition Metal Fluorides

A. V. Popov

851

The Polarity Characteristics and Structure of Phosphorylated Methanofullerene and Fullerenepyrrolidine Molecules

N. P. Evlampieva, V. V. Zverev, T. A. Dmitrieva, Yu. B. Pashkov, V. P. Gubskaya, L. Sh. Berezhnaya, G. M. Fazleeva, I. A. Nuretdinov, and E. I. Ryumtsev

855

Interpretation of the IR Spectra of Formamide Isotopomers with Scaling the Force Field Calculated by the MP2 Method Using a Basis Set Including *f* Functions

L. S. Khaikin, O. E. Grikina, and N. F. Stepanov

861

Revealing the Existence of Cyclic Dimeric Associates in Liquid Acetic Acid and Acetone–Acetic Acid Mixtures <i>S. V. Stepanov, V. M. Byakov, L. V. Lanshina, P. M. Zorkii, and O. P. Stepanova</i>	868
The Dipole Moments and Structure of Organophosphorus Compounds: Vector-Additive Scheme <i>E. A. Ishmaeva, Ya. A. Vereshchagina, and A. N. Pudovik</i>	874

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption Equilibria of Hydrogen in Surface Layers of Skeleton Nickel <i>D. V. Filippov, M. V. Ulitin, V. V. Chernikov, and A. V. Barbov</i>	880
Hydration of Ion Exchangers Based on <i>cis</i> -Calix[4]resorcinolarene Derivatives <i>G. N. Al'tshuler, L. A. Sapozhnikova, E. V. Ostapova, and O. G. Al'tshuler</i>	885
Diffusion and Sedimentation of Particles in Inhomogeneous Porous Media <i>V. I. Roldugin, A. A. Kirsh, and I. B. Stechkina</i>	889

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Retention of Anthocyanins in Reversed-Phase Systems with Acetonitrile–Formic Acid–Water Eluents <i>V. I. Deineka and A. M. Grigor'ev</i>	895
Extraction of Tryptophan with a Solution of Dinonylnaphthalenesulfonic Acid in Heptane <i>Z. I. Kuvaeva, I. V. Gavrilyuk, and V. S. Soldatov</i>	899
Structure of Triton N-42 Micelles during the Concentration of Pt(IV) from Acidic Sulfate–Chloride Solutions <i>A. I. Bulavchenko, T. Yu. Podlipskaya, and A. T. Arymbaeva</i>	904

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Effect of the Distribution of the Plasticizer in the Polymer Matrix on the Conductivity of a Gel Polymer Electrolyte Based on the F-42L Fluoropolymer <i>V. S. Kolosnitsyn, N. V. Kostryukova, M. V. Legostaeva, and S. E. Mochalov</i>	910
---	-----

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Bromorhodamines as Efficient Photosensitizers in the Formation of Singlet Molecular Oxygen in Aqueous and Ethanolic Solutions <i>D. N. Butorina, A. A. Krasnovskii, L. P. Savvina, and N. A. Kuznetsova</i>	914
---	-----

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Protective Action of Substituted Polyphenols on Catalase Subjected to Ultrasonic Inactivation in Solutions <i>M. V. Potapovich, A. N. Eremin, D. I. Metelitsa, G. I. Polozov, and O. I. Shadyro</i>	919
---	-----

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mechanism of the Thermohydrolysis of Aluminum Chloride Vapors <i>S. B. Baronov, S. S. Berdonosov, I. V. Melikhov, and Yu. V. Kuz'micheva</i>	928
---	-----

SHORT COMMUNICATIONS

Specifics of the Physicochemical Properties of Tetramethylurea <i>M. N. Rodnikova, D. B. Kayumova, S. F. Malatsion, Z. Sh. Idiyatullin, and I. A. Kuznetsova</i>	936
Effect of a Strong Electrolyte in the Mobile Phase on the Induction of a pH Gradient in a Carboxylic Column <i>A. V. Ivanov, M. S. Vakshtein, E. M. Khasanova, and P. N. Nesterenko</i>	940
Adsorption and Selective Retention of Organic Compounds by Graphitized Thermal Black Modified with a Nematic Crown Ether <i>L. A. Onuchak, S. V. Lapshin, S. Yu. Kudryashov, and O. B. Akopova</i>	943

Molecular Rearrangement of Dipalmitoylphosphatidylcholine Films
on a Solid Surface in an Aqueous Medium

G. K. Zhavnerko, I. V. Paribok, and V. E. Agabekov

947

On the Possibility of Extending the Theory of the Volume Filling
of Micropores to the Adsorption of Gases

A. M. Tolmachev, I. A. Godovikov, and T. A. Kuznetsova

952

METHODS AND TECHNOLOGY OF PHYSICOCHEMICAL PHENOMENA

Software-Hardware Unit for Measuring Signals from a 1000D Derivatograph
and Computer-Assisted Processing of Thermogravimetric Data

N. Sh. Lebedeva, S. P. Yakubov, A. N. Kinchin, and A. I. V'yugin

955

УДК 541.11

ВЗАИМНОЕ СОГЛАСОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ РАЗНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© 2005 г. А. Н. Корнилов, В. А. Титов

Российская академия наук, Сибирское отделение,

Институт неорганической химии, Новосибирск

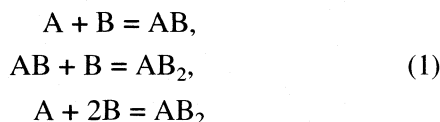
E-mail: altolalina 50@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.11.2003 г.

Проведено обобщение ранее предложенной схемы взаимного согласования термодинамических данных, которое позволяет включить в нее функции, вычисляемые из статистических сумм. Исследованы трудности, препятствовавшие такому обобщению, и найдены пути их преодоления.

Взаимное согласование термодинамических данных – одна из важнейших проблем физической химии. Общая постановка задачи требует рассмотрения многих вопросов и неоднократно обсуждалась в литературе, в частности, в фундаментальном труде [1].

В статье [2] мы рассматривали схему обработки термодинамических данных, которая включала в себя проверку внутренней непротиворечивости исходных величин и расчет взаимно согласованных значений термодинамических функций. Анализ этих вопросов проводился на модельном примере. Предполагалось, что для трех приведенных ниже реакций



из эксперимента известны изменения энтальпии и стандартных изобарно-изотермических потенциалов, т.е. $\Delta_r H_n^\circ(T_{нН})$ и $\Delta_r G_n^\circ(T_{нГ})$; смысл всех обозначений тот же, что в [2]. Кроме того известна температурная зависимость теплоемкости участников реакций. Задача взаимного согласования возникала из-за того, что величины $\Delta_r H_n^\circ$, $\Delta_r G_n^\circ$ и $\Delta_r S_n^\circ$ (последняя вычислялась из данных по теплоемкости) при произвольной, но фиксированной температуре T должны удовлетворять очевидным уравнениям связи

$$\Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ - \Delta_r H_3^\circ = 0 \quad (2)$$

$$\Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_3^\circ = 0, \quad (3)$$

$$\Delta_r G_n^\circ + T \Delta_r S_n^\circ - \Delta_r H_n^\circ = 0 \quad (\text{при } n = 1, 2, 3). \quad (4)$$

Выбор указанного выше набора исходных данных был оправдан прежде всего тем, что дал возможность сразу в полном объеме точно решить

поставленную задачу для частного случая. Но экспериментальные результаты измерения теплоемкости – не единственный источник информации о температурной зависимости термодинамических функций. Например, для газов источником такой информации, как правило, являются статистические суммы. Для вычисляемых с их использованием термодинамических функций – в отличие от используемых выше в модельном примере – дисперсии не известны. Легко предвидеть трудности, которые возникнут вследствие этого как с построением критериев согласия, так и с заданием весов при взаимном согласовании термодинамических функций. Детально эти трудности мы проанализируем ниже.

Замена результатов измерения теплоемкости на термодинамические функции, вычисляемые по статистическим суммам, снова делает актуальной проблему закоррелированности исходных данных, поскольку средства, использованные для преодоления этого затруднения в [2], окажутся теперь недостаточными и потребуются разработка новых приемов.

Наконец, об интерпретации критериев согласия. Критерий, основанный на уравнении (4), в приведенном выше модельном примере давал возможность сравнить две оценки энтропии, одна из которых, если опустить второстепенные детали, вычислялась по равновесным ($\Delta_r G^\circ$) и калориметрическим ($\Delta_r H^\circ$) данным, а другая – из данных по теплоемкости. Таким образом мы получали возможность проверить правильность наших теоретических моделей относительно теплоемкости (в частности, ее поведения вблизи абсолютного нуля). Можно предположить, что после замены данных по теплоемкости на данные, вычисляемые из статистических сумм, этот критерий даст возможность контролировать правильность их расчета по результатам обработки спектров. Это

му вопросу ниже будет уделено необходимое внимание.

Дисперсии функций, вычисляемые из статистических сумм, как уже отмечалось, не известны; или, более точно, не известны дисперсии внутримолекулярных составляющих этих функций. Определение оценок дисперсий для этих последних – одна из главных целей настоящей работы.

Дальнейший анализ будем проводить на приведенном выше модельном примере, но примем, что все участники реакций – газы, для которых вместо теплоемкости известны функции $\Phi^\circ(T)$, $S^\circ(T)$ и $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$. Здесь и далее все обозначения соответствуют принятым в [1]. Поскольку имеет место соотношение

$$S^\circ(T)/R = \Phi^\circ(T)/R + [H^\circ(T) - H^\circ(0)]/RT, \quad (5)$$

то все функции будут определены, если заданы поступательные и внутримолекулярные составляющие для $\Phi^\circ(T)$ и $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$:

$$\Phi_{\text{пост}}^\circ(T)/R = 2.5 \ln T + 1.5 \ln M - 3.66487, \quad (6)$$

$$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]_{\text{пост}}/RT = 2.5, \quad (7)$$

$$\Phi^\circ(T)_{\text{вн}}/R = \ln Q_{\text{вн}}, \quad (8)$$

$$[H^\circ(T) - H^\circ(0)]_{\text{вн}}/RT = \bar{Q}_{\text{вн}}/Q_{\text{вн}}. \quad (9)$$

Имеют место уравнения:

$$Q_{\text{вн}} = \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} p_i \exp(-hcE_i/kT), \quad (10)$$

$$\bar{Q}_{\text{вн}} = T(Q_{\text{вн}})'_T = \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} p_i (hcE_i/kT) \exp(-hcE_i/kT), \quad (11)$$

где $E_i = (\epsilon_i - \epsilon_0)/hc$ – разность энергий i -го и основного состояния молекул (атомов) газа в см^{-1} ; p_i – статистический вес i -го состояния; остальные обозначения – общепринятые. Погрешность расчета поступательных составляющих зависит только от погрешности фундаментальных физических постоянных. Численные значения последних – по крайней мере на данной стадии – не подлежат пересмотру, следовательно, погрешность расчета поступательных составляющих представляет собой небольшое и неустранимое систематическое смещение. Поскольку случайные ошибки отсутствуют дисперсии расчета поступательных составляющих ниже принимаются равными нулю. Величины $Q_{\text{вн}}$ и $\bar{Q}_{\text{вн}}$ отягощены случайными ошибками, которые возникают при расчетах значений E_i по спектральным данным. Но дисперсии, $\sigma^2(Q_{\text{вн}})$ и $\sigma^2(\bar{Q}_{\text{вн}})$, не известны. Здесь же отметим, что из (10), (11) видна причина закоррелированности $Q_{\text{вн}}$ и $\bar{Q}_{\text{вн}}$: при расчете обеих величин используются одни и те же значения E_i . Следовательно, закор-

релированы и все внутримолекулярные составляющие.

Перейдем к анализу модельного примера. Начнем с частного случая $T_{nH} = T_{nG} = T'$ (для всех n). При выполнении этого условия критерии согласия, основанные на уравнениях (2), (3), вычисляются также, как в [2]. Кроме того, для всех реакций величину $\Delta_r S_n^\circ(T')$ можно рассчитать как по II закону термодинамики, так и по статистическим суммам; например, для первой реакции имеем (все функции взяты при $T = T'$):

$$\Delta_r S_{\text{II}}^\circ = \{\Delta_r G_1^\circ - \Delta_r H_1^\circ\}/T', \quad (12)$$

$$\Delta_r S_{\text{I}}^\circ = S_{31}^\circ - S_{11}^\circ - S_{21}^\circ. \quad (13)$$

Поскольку индексом II и III снабжались величины, рассчитываемые по II и III закону термодинамики [2], то казалось естественным снабдить индексом I величины, рассчитываемые из статистических сумм. Арабские цифры при $\Delta_r S^\circ$ задают номер реакции (n), при S° – номер вещества (m); последний равен 1, 2, 3 и 4 для веществ A, B, AB и AB_2 [2]. Запись уравнений (12), (13) для других реакций – аналогична. Разность двух приведенных оценок энтропии дает уравнение (4), деленное на T'

$$\Delta_r S_{\text{II}}^\circ - \Delta_r S_{\text{I}}^\circ = 0, \quad (14)$$

или в виде более удобном для последующего анализа:

$$\{\Delta_r G_n^\circ/T' - \Delta_r H_n^\circ/T' - \Delta_r S_{\text{пост}, n}^\circ\} - \Delta_r S_{\text{вн}, nI}^\circ = 0. \quad (15)$$

Величина, стоящая в фигурных скобках, очевидно представляет собой оценку $\Delta_r S_{\text{вн}, n}^\circ$, которая рассчитывается без использования спектральных данных; мы будем ее обозначать $\Delta_r S_{\text{вн}, nII}^\circ$. Дисперсия ее расчета известна, так как дисперсии $\sigma^2(\Delta_r G_n^\circ)$ и $\sigma^2(\Delta_r H_n^\circ)$ предполагаются заданными, а дисперсия $\sigma^2(\Delta_r S_{\text{пост}, n}^\circ)$ равна нулю. Дисперсия другой оценки энтропии, $\sigma^2(\Delta_r S_{\text{вн}, nI}^\circ)$, не известна. Здесь уместно возвратиться к примеру из [2]. Там вместо уравнения (14) можно было записать:

$$\Delta_r S_n^\circ(T')_{\text{II}} - \Delta_r S_n^\circ(T')_{\text{III}} = 0. \quad (16)$$

В (16) были известны дисперсии обеих оценок энтропии, а в (14) – нет. Соответственно, в первом случае мы могли правильно указать предельно допустимое значение невязки, а во втором – только ее заведомо заниженное значение, основанное на дисперсии $\sigma^2\{\Delta_r S_n^\circ(T')_{\text{II}}\}$. Об изменении в интерпретации этого критерия: как уже говорилось, в предыдущем случае мы могли проверить правильность наших теоретических моделей относительно теплоемкости, теперь – как и предполагалось выше – правильность интерпретации спект-

ров молекул (атомов) и методик расчета по ним статистических сумм.

В [2] обсуждались два варианта задания дисперсии для исходных данных: либо они известны для всех данных – тогда возможно аккуратное построение критериев согласия, либо для всех данных заданы только веса – тогда построение критериев согласия невозможно (хотя осуществим расчет взаимносогласованных значений и определение дисперсий для этих последних!). Мы рассмотрели выше промежуточный вариант, когда дисперсии известны только для части исходных данных, и конкретизировали, какие именно потери неизбежны при построении критериев согласия.

Перейдем теперь к анализу различий по сравнению с [2] в схеме вычисления взаимносогласованных значений. Поскольку система уравнений связи (в [2] она имела номер 16) должна содержать только линейно независимые уравнения, то здесь удобно опустить (3), которое представляет собой линейную комбинацию уравнений (4) при всех n . (Сказанное не означает, что уравнение (3) вообще следует опустить. В частности, ниже мы сохраняем все – в том числе линейно зависимые – формы записи критериев согласия, так как это расширяет возможности поиска тех исходных данных, которые содержат систематические ошибки.) За компоненты вектора исходных данных L , см. [2, 3], принимаем: $l_1, l_2, l_3, l_4, l_5, l_6$ – экспериментальные значения $\Delta_r H_n^\circ / RT^n$ и $\Delta_r G_n^\circ / RT^n$; l_7, l_8, l_9, l_{10} – величины $S_{\text{вн},n}^\circ(T)/R$. Компоненты вектора X_0 – свободные члены уравнений связи (также деленные на RT^n), которые равны: нулю – для уравнения (2), величине $\Delta_r S_{\text{пост},n}^\circ(T)/R$ – для уравнения (4) при соответствующем n . В отличие от [2] здесь все компоненты векторов L и X_0 нормированы так, чтобы они были безразмерны, что теперь естественно и удобно.

Для величин l_1, \dots, l_6 будем задавать веса из отношения $1/\sigma^2(l_i)$ [2]. Для величин l_7, \dots, l_{10} веса определяются подбором до тех пор, пока не будет выполнено условие $\sigma^2(\hat{l}_i) \leq \sigma^2(l_i)$ при $i = 1, \dots, 6$. Это условие следует из того, что совместная обработка непротиворечивых исходных данных не может давать результаты менее точные, чем исходные. В качестве начального приближения можно принять, что величины l_7, \dots, l_{10} – равноточны, грубо оценить их дисперсию по невязке уравнения (4) и дальше определять веса так же, как это делалось выше для l_1, \dots, l_6 . После того, как веса всех l_1, \dots, l_{10} заданы, порядок вычислений тот же, который описан в [2]. Численные значения $\Delta_r \tilde{H}_n^\circ / RT^n$ и $\Delta_r \tilde{G}_n^\circ / RT^n$ для всех трех реакций определяются как компоненты вектора \tilde{L} ; дисперсии этих значений –

как диагональные элементы матрицы $B_{\tilde{L}}$. Численные значения $\Delta_r \tilde{S}_{\text{вн},n}^\circ / R$ определяются как линейные комбинации компонент $\tilde{l}_7, \tilde{l}_8, \tilde{l}_9, \tilde{l}_{10}$, а их дисперсии – по уравнению (29) из [2]. Значениям $\Delta_r \tilde{S}_{\text{вн},n}^\circ / R$ и $\Delta_r \tilde{S}_n^\circ / R = (\Delta_r \tilde{S}_{\text{вн},n}^\circ + \Delta_r S_{\text{пост},n}^\circ) / R$ приписываются одни и те же дисперсии.

Разумеется, описанный подход содержит большой произвол, но предлагаемая схема очевидным образом позволяет контролировать, в какой мере этот произвол влияет на конечные результаты. Если они практически от него не зависят и условие $\sigma^2(\hat{l}_i) \leq \sigma^2(l_i)$ выполнено, мы имеем удовлетворительные результаты расчета, в противном случае – нет. По существу такой набор выводов мало отличается от того, который давала схема, рассмотренная в [2]; различие только в методике расчетов.

Описанная выше схема вычислений применима только для частного случая $T = T'$: при других температурах исходные данные оказываются закоррелированными. Рассмотрим прием, с помощью которого это ограничение можно преодолеть. Будем исходить из того, что функции $\Phi^\circ(T)$, $S^\circ(T)$ и $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ заданы, например, с помощью таблиц, как это имеет место в [1]. Зададим отрезок $[T_1, T_2]$, на котором мы хотим проводить наши расчеты; этому же отрезку должна принадлежать температура T' . Для описания температурной зависимости функций $Q_{\text{вн}}(T)$ и $\bar{Q}_{\text{вн}}(T)$ на заданном отрезке будем использовать аппроксимирующие уравнения

$$Q_{\text{вн}}(T) = p_0^* + p_1^* \exp(-hcE^*/kT), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{\text{вн}}(T) &= T(Q_{\text{вн}})'_T = \\ &= p_1^* (-hcE^*/kT) \exp(-hcE^*/kT), \end{aligned} \quad (18)$$

вид которых соответствует уравнениям (10), (11), если принять, что возбужденное состояние только одно. Величины p_0^*, p_1^* и E^* являются эмпирическими константами, которые легко определяются. Имеем:

$$\left\{ \frac{\bar{Q}_{\text{вн}}(T_2)}{[Q_{\text{вн}}(T_2) - p_0^*]} \right\} / \left\{ \frac{\bar{Q}_{\text{вн}}(T_1)}{[Q_{\text{вн}}(T_1) - p_0^*]} \right\} = T_1/T_2, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{\text{вн}}(T_3) / [Q_{\text{вн}}(T_3) - p_0^*] &= (-hcE^*/kT_3), \\ \text{где } T_3 &= (T_1 + T_2)/2. \end{aligned} \quad (20)$$

Из (19) определяем p_0^* , из (20) – E^* и из (17) p_1^* . (Значения $Q_{\text{вн}}$ и $\bar{Q}_{\text{вн}}$ при T_1, T_2 и T_3 вычисляются с использованием уравнений (5), (9) по исходным

табличным данным). Для дальнейшего удобно ввести безразмерные переменные

$$z_m = hcE_m^*/kT, \quad (21)$$

$$F_m = S_{\text{вн}, m}^{\circ}/R. \quad (22)$$

Повторим наш расчет при $T = T'$. В приведенной выше схеме взаимного согласования фигурировали четыре значения F_m . Наша цель теперь показать, что вместо этих значений можно согласовывать четыре величины z_m . Значения этих последних, рассчитанные по (21) при $T = T'$ с использованием значений E_{m0}^* , найденных по приведенной выше процедуре для вещества с номером m , обозначим z_{m0} . Зависимость $F_m(z_m)$ в окрестности точки $F_m(z_{m0})$ можно записать в виде

$$F_m(z_m) = F_m(z_{m0}) + (\partial F_m / \partial z_m)_{z_m = z_{m0}} (z_m - z_{m0}). \quad (23)$$

Численное значение производной $(\partial F_m / \partial z_m)_{z_m = z_{m0}} = \alpha_m$ несложно определить заранее из отношения конечных разностей и считать известной величиной. (Для этого кроме z_{m0} используется величина z_m , рассчитанная по (21) при $T = T'$ с использованием $E_m^* = E_{m0}^* + \Delta E_m^*$, где ΔE_m^* – заранее заданное небольшое смещение. Далее с этим значением E_m^* по уравнениям (17), (18) вычисляются $Q_{\text{вн}}$ и $\bar{Q}_{\text{вн}}$, а затем значение $F_m(z_m)$, которое им соответствует). Взаимно согласованные значения $\tilde{S}_{\text{вн}, m}^{\circ}/R = \tilde{F}_m$ теперь представимы в виде

$$\tilde{F}_m(\tilde{z}_m) = F_m(z_{m0}) + \alpha_m \Delta \tilde{z}_m, \quad (24)$$

где $\Delta \tilde{z}_m = \tilde{z}_m - z_{m0}$.

Остается определить значения $\Delta \tilde{z}_m$. Для этого используем описанную выше схему взаимного согласования. Изменения в ней сведутся к тому, что компоненты вектора X_0 , содержавшие $\Delta_r S_{\text{пост}, n}^{\circ}/R$ теперь будут содержать сумму $(\Delta_r S_{\text{пост}, n}^{\circ} + \Delta_r S_{\text{вн}, n}^{\circ})/R$, а матрица X , строки которой соответствуют наборам коэффициентов в уравнениях связи, в рассматриваемом случае примет вид

$$X = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\alpha_1 & -\alpha_2 & \alpha_3 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\alpha_2 & -\alpha_3 & \alpha_4 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & -\alpha_1 & -2\alpha_2 & 0 & \alpha_4 \end{pmatrix}. \quad (25)$$

$\Delta H \quad \Delta G \quad \Delta Z$

Для сравнения: в предыдущем случае вместо всех α_m стояли единицы. В качестве l_7, \dots, l_{10} теперь вместо $S_{\text{вн}, m}^{\circ}/R$ используются величины $\Delta z_m = z_m - z_{m0}$, исходные значения которых, очевидно, равны ну-

лю. Результатами наших расчетов будут шесть значений $\Delta_r \tilde{H}_n^{\circ}(T')/RT'$ и $\Delta_r \tilde{G}_n^{\circ}(T')/RT'$ ($n = 1, 2, 3$) и четыре значения $\Delta \tilde{z}_m$ ($m = 1, 2, 3, 4$). Взаимно согласованные значения $\tilde{S}_{\text{вн}, m}^{\circ}/R$ определяются по (24), а их дисперсии по уравнению

$$\sigma^2(\tilde{S}_{\text{вн}, m}^{\circ}/R) = \alpha_m^2 \sigma^2(\Delta \tilde{z}_m), \quad (26)$$

в котором дисперсии $\sigma^2(\Delta \tilde{z}_m)$ являются диагональными элементами корреляционной матрицы $B_{\tilde{z}}$ [2]. Все последующие операции те же, что в предыдущем варианте решения.

(Необходимо обратить внимание на то, что выше мы использовали допущение, которое не было оговорено явно. Напомним, что при расчете значений $Q_{\text{вн}}$ и $\bar{Q}_{\text{вн}}$ по уравнениям (10), (11) дисперсии $\sigma^2(Q_{\text{вн}})$ и $\sigma^2(\bar{Q}_{\text{вн}})$ определяются только дисперсиями $\sigma^2(E_i)$, причем последние по постановке задачи не зависят от температуры. Выше мы принимали, что при расчете по уравнениям (17), (18) дисперсии $\sigma^2(Q_{\text{вн}})$ и $\sigma^2(\bar{Q}_{\text{вн}})$ также определяются только независимой от температуры дисперсией $\sigma^2(E^*)$; константы p_0^* и p_1^* считались точными).

Преимущества второго варианта решения станут очевидными, если условие $T_{nH} = T_{nG} = T'$ не выполнено (при его соблюдении расчеты при температурах, отличных от T' , войдут в рассматриваемую ниже схему, как частный случай). Начнем с записи критериев согласия. Если условие $T_{nH} = T_{nG} = T'$ не выполнено, для разности оценок $\Delta_r S_{nH}^{\circ} - \Delta_r S_{nG}^{\circ}$ при произвольной температуре T будем иметь:

$$\{\Delta_r H_n^{\circ}(T_{nH}) - \Delta_r G_n^{\circ}(T_{nG})\}/T_{nG} + \delta_{S_n}^* = 0, \quad (27)$$

где

$$\delta_{S_n}^* = \{\Delta_r [H^{\circ}(T_{nG}) - H^{\circ}(0)]_n - \Delta_r [H^{\circ}(T_{nH}) - H^{\circ}(0)]_n\}/T_{nG} - \Delta_r S_n^{\circ}(T_{nG}).$$

Аналогично два других критерия записываются как в [2]

$$\Delta_r H_1^{\circ}(T_{1H}) + \Delta_r H_2^{\circ}(T_{2H}) - \Delta_r H_3^{\circ}(T_{3H}) + \delta H = 0, \quad (28)$$

где

$$\delta H = h_1(T_{3H}, T_{1H}) + h_2(T_{3H}, T_{1H}) + h_2(T_{3H}, T_{2H}) + h_3(T_{1H}, T_{2H}) + h_4(T_{2H}, T_{3H})$$

и

$$\Delta \hat{S}_1 + \Delta \hat{S}_2 - \Delta \hat{S}_3 + \delta S = 0, \quad (29)$$

где

$$\Delta \hat{S}_n = \{\Delta_r H_n^{\circ}(T_{nH}) - \Delta_r G_n^{\circ}(T_{nG})\}/T_{nG}$$

и

$$\begin{aligned} \delta S = & s_1(T_{3G}, T_{1G}, T_{3H}, T_{3G}, T_{1H}, T_{1G}) + \\ & + s_2(T_{3G}, T_{1G}, T_{3H}, T_{3G}, T_{1H}, T_{1G}) + \\ & + s_2(T_{3G}, T_{2G}, T_{3H}, T_{3G}, T_{2H}, T_{2G}) + \\ & + s_3(T_{1G}, T_{2G}, T_{1H}, T_{1G}, T_{2H}, T_{2G}) + \\ & + s_4(T_{2G}, T_{3G}, T_{2H}, T_{2G}, T_{3H}, T_{3G}), \end{aligned}$$

но величины h_m и s_m записываются иначе с учетом двух очевидных соотношений

$$\int_a^b C_{p,m} dT = [H^\circ(b) - H^\circ(0)]_m - [H^\circ(a) - H^\circ(0)]_m, \quad (30)$$

$$\int_a^b (C_{p,m}/T) dT = S_m^\circ(b) - S_m^\circ(a). \quad (31)$$

В уравнениях (27)–(29) дисперсии констант δS_n^* , δH и δS не известны, и для этих уравнений можно определить только заниженные значения допустимых невязок аналогично тому, как выше это делалось для уравнения (14). Перейдем к анализу схемы взаимного согласования. Теперь вместо условия $T \in [T_1, T_2]$ вводится условие $T_{nH}, T_{nG} \in [T_1, T_2]$. В той части матрицы X , которая выше обозначалась как ΔZ , первая строка теперь не будет нулевой: ее элементы будем определять, исходя из уравнения (28). Элементы трех других строк будем определять в соответствии с уравнением

$$\begin{aligned} \Delta_r G_n^\circ(T) + T \Delta_r S_n^\circ(T) - \Delta_r H_n^\circ(T) = \\ = \Delta_r G^\circ(T_{nG}) - \Delta_r H^\circ(T_{nH}) + \\ + T_{nG} \Delta_r \Phi_n^\circ(T_{nG}) + \Delta_r [H^\circ(T_{nH}) - H^\circ(0)]_n. \end{aligned} \quad (32)$$

При выводе последнего уравнения полезно иметь в виду три вспомогательных соотношения:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T_{nG}) + \{T_{nG} \Delta_r \Phi^\circ(T_{nG}) - T \Delta_r \Phi^\circ(T)\}, \quad (33)$$

$$T \Delta_r S^\circ(T) = T \Delta_r \Phi^\circ(T) + \Delta_r [H^\circ(T) - H^\circ(0)], \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_{nH}) + \\ + \Delta_r [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - \Delta_r [H^\circ(T_{nH}) - H^\circ(0)], \end{aligned} \quad (35)$$

при выводе которых используется уравнение (5) и соотношение

$$G^\circ(T) = H^\circ(T) - TS^\circ(T). \quad (36)$$

Очевидно, что в уравнениях (23), (24) под F_m можно понимать не только $S_{\text{вн},m}^\circ/R$, но и внутри-молекулярные составляющие (или их линейные комбинации) других функций. Здесь уместно заметить, что ранее можно было обойтись разло-

жением по уравнению (24) только функции $S_{\text{вн},m}^\circ/R$, поскольку сумма двух последних членов в правой части уравнения (32) давала $T \Delta_r S_n^\circ(T)$ при выполнении условия $T_{nH} = T_{nG} = T$ (при всех n). Для дальнейшего удобно ввести следующие обозначения:

$$\begin{aligned} H_{kqm} = \{ [H^\circ(T_{kH}) - H^\circ(0)] - \\ - [H^\circ(T_{qH}) - H^\circ(0)] \}_{\text{вн},m}/RT, \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \Phi_{km} = \\ = \{ T_{kG} \Phi^\circ(T_{kG}) + [H^\circ(T_{kH}) - H^\circ(0)]_{\text{вн},m} \}/RT, \end{aligned} \quad (38)$$

а производные этих функций по z_m обозначить как α_{kqm} и β_{km} , где индексы k, q могут принимать значения 1, 2, 3, а индекс m , как и ранее – 1, 2, 3 и 4. При использовании этих обозначений та часть матрицы X , которая выше обозначена как ΔZ , принимает вид (другие части матрицы X не изменятся):

$$\Delta Z = \begin{pmatrix} \alpha_{311} & \alpha_{312} + \alpha_{322} & \alpha_{123} & \alpha_{234} \\ -\beta_{11} & -\beta_{12} & \beta_{13} & 0 \\ 0 & -\beta_{22} & -\beta_{23} & \beta_{24} \\ -\beta_{31} & -2\beta_{32} & 0 & \beta_{34} \end{pmatrix}. \quad (39)$$

Элементы столбца свободных членов имеют вид

$$\begin{aligned} x_{01} = \delta H/RT, \quad x_{0,n+1} = \{ T_{nG} \Delta_r \Phi_n^\circ(T_{nG}) + \\ + \Delta_r [H^\circ(T_{nH}) - H^\circ(0)]_n \}/RT. \end{aligned} \quad (40)$$

Второй нижний индекс при x_0 задает номер строки в матрице X , а n , как и ранее, задает номер реакции. Результатами наших расчетов будут шесть значений $\Delta_r \tilde{H}_n^\circ(T_{nH})/RT$ и $\Delta_r \tilde{G}_n^\circ(T_{nG})/RT$ ($n = 1, 2, 3$) и четыре значения $\Delta \tilde{z}_m$ ($m = 1, 2, 3, 4$). Осталось выяснить, через какие линейные комбинации из этих 10 величин выражаются искомые значения $\Delta_r \tilde{H}_n^\circ(T)/RT$, $\Delta_r \tilde{G}_n^\circ(T)/RT$ и $\Delta_r \tilde{S}_n^\circ(T)/R$, так как тогда осуществим как расчет самих этих величин, так и их дисперсий (при использовании уравнения (29) из [2]). Сделаем это на примере $\Delta_r \tilde{H}_1^\circ(T)/RT$. Имеем:

$$\begin{aligned} \Delta_r \tilde{H}_1^\circ(T)/RT = \{ \Delta_r \tilde{H}_1^\circ(T_{1H}) + (H_3^\circ - H_2^\circ - H_1^\circ)_{\text{пост}} + \\ + (\tilde{H}_3^\circ - \tilde{H}_2^\circ - \tilde{H}_1^\circ)_{\text{вн}} \}/RT, \end{aligned} \quad (41)$$

где

$$H_m^\circ = \{ [H^\circ(T) - H^\circ(0)] - [H^\circ(T_{1H}) - H^\circ(0)] \}_m.$$

Каждая из величин $\tilde{H}_{\text{вн},m}^\circ/RT$ в соответствии с уравнением (23) представима в виде

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{\text{вн}, m}^{\circ}/RT &= H_{\text{вн}, m}^{\circ}/RT + \\ &+ \{ \partial(H_{\text{вн}, m}^{\circ}/RT)/\partial z_m \} \Delta \tilde{z}_m. \end{aligned} \quad (42)$$

Численное значение производных в правой части (42) легко подсчитывается заранее, таким образом поставленная цель достигнута.

Перейдем теперь к “смешанному” модельному примеру: от только что рассмотренного он будет отличаться тем, что для вещества АВ₂ (с номером $m = 4$) вместо функций $\Phi^{\circ}(T)$, $S^{\circ}(T)$ и $[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ известны данные по теплоемкости. В [2] мы считали типичной картину, когда исходные данные по $\Delta_r H_n^{\circ}$ и $\Delta_r G_n^{\circ}$ относятся к ограниченному высокотемпературному отрезку: T_{nH} , $T_{nG} \in [300 \text{ K}, 1500 \text{ K}]$. Будем считать теперь, что именно так и задан отрезок $[T_1, T_2]$, о котором говорилось выше. Для вещества АВ₂ исходные данные по теплоемкости обработаны посредством кусочной аппроксимации [4, 5], причем так что последний участок начинается от 300 К. Вычислены: абсолютная энтропия вместе с ее дисперсией и коэффициенты уравнения, описывающего температурную зависимость теплоемкости выше 300 К

$$C_p = \sum_{q=0}^{q=2} a_q f_q(T) = \sum_{q=0}^{q=2} b_q \varphi_q(T). \quad (43)$$

В уравнении (43) второй нижний индекс $m = 4$ всюду опущен для упрощения обозначений. Напомним, что коэффициенты перед ортогональными функциями (b_q), независимы и дисперсии их известны, детали см. [4]. Запись критериев согласия для рассматриваемого случая отличается от предыдущего только тем, что в уравнении (27) функции $\Delta_r [H^{\circ}(T_{nG}) - H^{\circ}(0)]_n$, $\Delta_r [H^{\circ}(T_{nH}) - H^{\circ}(0)]_n$ и $\Delta_r S_n^{\circ}(T_{nG})$ разлагаются на составляющие и производятся необходимые замены; например, для вычисления $\Delta_r S_2^{\circ}(T_{2G})$ вместо

$$\Delta_r S_2^{\circ}(T_{2G}) = S_4^{\circ}(T_{2G})_1 - S_3^{\circ}(T_{2G})_1 - S_2^{\circ}(T_{2G})_1 \quad (44)$$

будем использовать

$$\begin{aligned} \Delta_r S_2^{\circ}(T_{2G}) &= S_4^{\circ}(300)_{\text{III}} + \\ &+ \int_{300}^{T_{2G}} (C_{p4}/T) dT - S_3^{\circ}(T_{2G})_1 - S_2^{\circ}(T_{2G})_1. \end{aligned} \quad (45)$$

Аналогично в уравнениях (30), (31) величины h_m и s_m при $m = 1, 2, 3$ записываются как и выше, а при $m = 4$ – также, как в [2]. Расчет допустимых значений невязок здесь можно несколько улучшить за счет использования дисперсий двух первых членов в (45). Компоненты вектора исходных данных (\mathbf{L}) остаются теми же, что и в предыду-

щем случае за исключением компоненты Δz_4 . Последняя заменяется на четыре безразмерных величины (с заданными дисперсиями): $S_4^{\circ}(300)_{\text{III}}/R$ и $b_{q4} B_{q4}^{1/2}/R$ при $q = 0, 1, 2$; здесь B_{q4} – вес коэффициента b_{q4} . Поясним сказанное. Поскольку имеют место соотношения [4]: $b_q = [y\varphi_q]/B_q$, $B_q = [\varphi_q^2]$, то в (43) можно ввести безразмерные ортонормированные функции $\psi_q = \varphi_q B_q^{-1/2}$; остальное представляется достаточно очевидным. Чтобы уравнение (32) было применимо и в “смешанном” примере, необходимо определить, что мы понимаем под функциями $\Phi^{\circ}(T)$ и $[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ для вещества АВ₂ (с номером $m = 4$):

$$\Phi^{\circ}(T)_{4\text{III}} = \int_0^T (C_p/t)_4 dt - T^{-1} \int_0^T C_{p4} dt, \quad (46)$$

$$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]_{4\text{III}} = \int_0^T C_{p4} dt, \quad (47)$$

где t – переменная интегрирования, имеющая смысл абсолютной температуры.

Укажем изменения в матрице ΔZ , см. (39). Последний столбец в ней заменяется на матрицу $\Delta(\Delta Z)$

$$\Delta(\Delta Z) = \begin{pmatrix} 0 & J_0 & J_1 & J_2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_{2G}/T & I_{20} & I_{21} & I_{22} \\ T_{3G}/T & I_{30} & I_{31} & I_{32} \end{pmatrix}. \quad (48)$$

Здесь $I_{nq} = T^{-1} [T_{nG} \int_{300}^{T_{nG}} \{ \varphi_{q4}(T)/T \} B_{q4}^{-1/2} dT - \int_{T_{nH}}^{T_{nG}} \varphi_{q4}(T) B_{q4}^{-1/2} dT]$, $J_q = T^{-1} \int_{T_{2H}}^{T_{3H}} \varphi_{q4}(T) B_{q4}^{-1/2} dT$, T – температура, при которой проводится расчет. Элементы столбца свободных членов, как и ранее, определяются уравнением (40). Компонентами вектора решений $\tilde{\mathbf{L}}$, кроме указанных в предыдущем примере (за исключением Δz_4) будут величины $\tilde{S}_4^{\circ}(300)_{\text{III}}/R$, $\tilde{b}_{q4} B_{q4}^{1/2}/R$ (при $q = 0, 1, 2$). Все последующие операции подробно обсуждались выше.

Как мы только что видели, число величин, подлежащих согласованию, быстро растет, когда вместо функций $\Phi^{\circ}(T)$, $S^{\circ}(T)$ и $[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]$ задаются данные по теплоемкости. Чтобы уменьшить это число, можно обратиться к рассмотренному ранее приему [2], который позволяет в качестве исходных использовать не только независимые, как в рассмотренных выше примерах, но и заведомо закоррелированные данные. Так в последнем примере в качестве таковых могут вы-

ступать величины $\Delta_r H_n^\circ(T)$ и $\Delta_r G_n^\circ(T)$, которые тогда принимаются за компоненты вектора исходных данных \mathbf{L} . Элементы соответствующей этому вектору корреляционной матрицы $B_{\mathbf{L}}$ рассчитываются как описано в [2] при использовании, с одной стороны, известных дисперсий для величин l_1, \dots, l_6 и l_{10}, \dots, l_{13} , а с другой – дисперсий для l_7, \dots, l_9 , которые задаются произвольно. Когда последние заданы, с вычисленным пробным значением $B_{\mathbf{L}}$ проводятся расчеты при шести температурах T_{nH} и T_{nG} ($n = 1, 2, 3$). Если вычисляемые значения дисперсий для $\Delta_r \tilde{H}_n^\circ$ при T_{nH} и аналогично $\Delta_r \tilde{G}_n^\circ$ при T_{nG} не превышают дисперсий исходных величин, то пробное значение $B_{\mathbf{L}}$ принимается; в противном случае – отвергается, и подбор дисперсий для l_7, \dots, l_9 продолжается пока указанное условие не будет выполнено. Если найти эти дисперсии не удастся, значит набор исходных данных содержит несовместимые величины.

Очевидно, что описанная процедура является простым обобщением той, которая использовалась выше при использовании вектора \mathbf{L} с независимыми компонентами. К вопросу о том, какой из процедур следует отдать предпочтение в реальных (а не модельных) задачах мы вернемся в конце статьи.

В данной статье, как и в предыдущей [2], все рассмотрение велось с использованием, в сущности, одного модельного примера: варьировался только набор исходных данных, который для каждой реакции был комплектным. Прежде, чем перейти к рассмотрению некомплектных и избыточных наборов, сделаем терминологическое уточнение. Используемый нами модельный пример в одном отношении был избыточным: по числу реакций. Это необходимо подчеркнуть, потому что без избытка исходных данных нет проблемы их взаимного согласования.

Рассмотрим конкретный пример некомплектного набора данных. Пусть из эксперимента известны данные по теплоемкости для всех веществ-участников реакций и данные по $\Delta_r G_n^\circ(T_{nG})$ при $n = 1, 2, 3$; данные по $\Delta_r H_n^\circ$ для всех реакций отсутствуют. Здесь можно построить только один критерий согласия

$$\Delta_r G_1^\circ(T_{1G}) + \Delta_r G_2^\circ(T_{2G}) - \Delta_r G_3^\circ(T_{3G}) + \delta G = 0, \quad (49)$$

где $\delta G = I_1 + I_2 - I_3$ и $I_n = T_{nG} \Delta_r S_n^\circ(T_{nG})_{\text{пл}} + \int_{T_{nG}}^T (\Delta C_p)_n dt$.

Величина δG оказывается независимой от выбора температуры T в выражении для I_n . Чтобы в этом убедиться, достаточно принять во внимание тождество (11) для $(\Delta C_p)_n$ из [2] и равенство

$$\int_{a_1}^x F_1(x) dx + \int_{a_2}^x F_2(x) dx + \int_{a_3}^x F_3(x) dx = \int_{a_1}^x F_1(x) dx + \int_{a_2}^x F_2(x) dx, \quad (50)$$

которое имеет место, если задано условие

$$F_1(x) + F_2(x) + F_3(x) \equiv 0. \quad (51)$$

Для определения дисперсии величины δG последнюю необходимо представить как сумму независимых слагаемых; здесь в качестве таковых будут выступать интегралы от C_p и C_p/T для индивидуальных веществ, причем сами функции C_p и C_p/T дополнительно разлагаются в соответствии с уравнениями типа (43). После отмеченных преобразований уравнение (49) примет тот вид, который всегда имели уравнения связи, использовавшиеся нами ранее. В качестве компонент вектора \mathbf{L} можно принять значения $\Delta_r H_n^\circ(T)$ и $\Delta_r G_n^\circ(T)$, вычисляемые из исходных экспериментальных данных. Их высокая закоррелированность не будет помехой; необходимый аппарат уже анализировался выше. Здесь контрольные расчеты и сравнение дисперсий для экспериментальных и взаимно согласованных значений $\Delta_r G_n^\circ$ проводятся при температурах T_{nG} ($n = 1, 2, 3$).

Перейдем к рассмотрению избыточных наборов исходных данных. В рамках анализируемого модельного примера эта избыточность может выражаться в том, что исходные экспериментальные значения по $\Delta_r H^\circ$ (и/или $\Delta_r G^\circ$) для одной и той же реакции известны не при одной, а при нескольких температурах. Наша цель – найти способ заменить эти наборы одним значением $\Delta_r H^\circ$ (соответственно, $\Delta_r G^\circ$), другими словами, свести задачу с избыточным набором к исходной задаче с комплектным.

Рассмотрим вспомогательный пример. Пусть для некоторой реакции заданы m экспериментально найденных значений энтальпии ($\Delta_r H_i^\circ$) при температурах T_i и для каждого значения известна дисперсия σ_i^2 ($i = 1, 2, \dots, m$). Обработка по методу наименьших квадратов показала, что эти данные удовлетворительно описываются уравнением прямой в координатах $\Delta_r H_i^\circ - T$. Средневзвешенное значение $\Delta_r H_w^\circ$ лежит на этой прямой при температуре T_w и имеет минимальную – среди всех вычисляемых по уравнению прямой значений $\Delta_r H^\circ(T)$ – дисперсию σ_w^2 .

$$\Delta_r H_w^\circ = \sum_i \Delta H_i^\circ w_i / \sum_i w_i, \quad (52)$$

$$T_w = \sum_i T_i w_i / \sum_i w_i, \quad \sigma_w^{-2} = \sum_i \sigma_i^{-2}, \quad w_i = \sigma^2 / \sigma_i^2,$$

где σ^2 – размерная единица.

Пусть кроме величины ΔC_p , представляющей собой угловой коэффициент прямой, нам известна другая независимая оценка этой величины, вычисляемая из данных по теплоемкости. Сравнение этих двух оценок дает критерий непротиворечивости двух массивов указанных данных (по $\Delta_r H_i^\circ$ и по C_p). С другой стороны, это же сравнение покажет, что дисперсия второй величины во много раз меньше и поэтому вычисление значений $\Delta_r H^\circ(T)$ при температурах, отличных от T_w , следует проводить по уравнению

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_w) + I(T_w, T), \quad (53)$$

$$\text{где } I(T_w, T) = \int_{T_w}^T \Delta C_p dt.$$

Здесь подинтегральная функция задается с использованием уравнений типа (43) и соответственно имеем:

$$\sigma^2 \{ \Delta_r H^\circ(T) \} = \sigma_w^2 + \sigma^2 \{ I(T_w, T) \}. \quad (54)$$

Таким образом, как в рассматриваемом примере практически без потери информации заменить исходный массив данных по $\Delta_r H^\circ$ на одно значение $\Delta_r H^\circ(T_w)$, понятно. Этот прием после небольшой модификации можно сохранить и на тот случай, когда исходные данные по энтальпии реакции, строго говоря, не описываются уравнением прямой. Будем исходить из того, что выше стандартной температуры 298 К зависимость энтальпии реакции от температуры, если и не описывается уравнением прямой точно, то отличие от нее невелико. Найдем температуру T_w , как указано выше. Но изменим способ вычисления $\Delta_r H_w^\circ$: в формулу для этой величины вместо экспериментальных значений $\Delta_r H_i^\circ$ подставим значения $\Delta_r \hat{H}_i^\circ$, определяемые из соотношения

$$\Delta_r \hat{H}_i^\circ = \Delta_r H_i^\circ + \int_{T_i}^{T_w} \Delta C_p dT. \quad (55)$$

Если дисперсия для первого слагаемого в правой части последнего уравнения много больше, чем

дисперсия для второго, то взаимной корреляцией этих слагаемых можно пренебречь. (В функции второе слагаемое здесь рассматривается, как точная поправка). Тогда становится обоснованным и использование в дальнейшем уже приводившихся соотношений (53) и (54).

Заметим в заключение, что точное решение рассматриваемой задачи – совместная обработка данных по энтальпии реакции и данных по теплоемкости, – конечно известно: оно ничем не отличается от совместной обработки C_p и ΔH_{298}^T [5], но к нему следует обращаться только в тех (наверняка очень редких) случаях, когда зависимость энтальпии реакции от температуры сильно нелинейна. Иначе мы лишимся возможности решать задачу взаимного согласования термодинамических данных по частям и, как следствие, она станет неоправданно трудоемкой задачей высокой размерности.

Свертка данных по $\Delta_r G^\circ$ – при допущении о линейной зависимости этой функции от температуры – ничем не отличается от описанной выше для $\Delta_r H^\circ$. Если зависимость $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G^\circ(T)$ носит более сложный характер, можно использовать приемы, рассмотренные в [6].

Таким образом, мы завершили рассмотрение всего комплекса задач, который был запланирован. За рамками нашего анализа остался один принципиальный вопрос: какое место занимают предлагаемые нами приемы взаимного согласования при создании термодинамических банков данных. Этому вопросу мы хотим посвятить наше следующее сообщение. Работа выполнена при финансировании по Целевой программе поддержки междисциплинарных проектов, выполняемых в содружестве с учеными УрО РАН и СО РАН в 2003–2004 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1. М.: Наука, 1978. 495 с.
2. Корнилов А.Н., Титов В.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 12. С. 2131.
3. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. М.: Физматгиз, 1962.
4. Корнилов А.Н., Титов В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1159.
5. Корнилов А.Н., Титов В.А. // Там же. 1998. Т. 72. № 10. С. 1780.
6. Корнилов А.Н., Видавский Л.М. // Там же. 1969. Т. 43. № 9. С. 2224.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 539.192:536.7

СТРУКТУРИРОВАНИЕ N-(4-*n*-БУТИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-4'-*n*- ЭТИЛАНИЛИНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ НЕМАТИЧЕСКОГО ИЗОТРОПНОГО ПЕРЕХОДА: КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ

© 2005 г. Дурга Прасад Оджда

Центр исследования жидких кристаллов и образования, физический факультет,

Университет Нагарджуны, Индия

E.mail: durga_ojha@hotmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.

Проведен компьютерный анализ формирования жидкокристаллической структуры N-(4-*n*-бутилоксибензилиден)-4'-*n*-этиленанилина с применением методов квантовой механики и с учетом сил межмолекулярного взаимодействия. Проведена оценка атомных зарядов и дипольных моментов на каждом атомном центре с помощью метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием с учетом всех валентных электронов (ППДП/2). Для оценки энергии взаимодействий, осуществляющихся на длинных расстояниях, использована модифицированная теория возмущений Релея–Шредингера совместно с методом разложения по кратным мультиполям, а для сил, действующих на коротких расстояниях, принята потенциальная функция, состоящая из шести экспонент. Рассчитанные таким образом величины полной энергии взаимодействия использованы для расчета вероятности каждой конфигурации при комнатной температуре (300 К), температуре нематического изотропного перехода (337.8 К) и при более высокой температуре (450 К) с использованием формулы Максвелла–Больцмана. Разнообразные конфигурации, возникающие при различных типах межмолекулярного взаимодействия (т.е. стэкинг-, плоскостных и терминальных взаимодействиях) изучены в терминах вариаций вероятности при небольших отклонениях от наиболее вероятных конфигураций. Развита модель, описывающая отличительные черты жидкокристаллического состояния на основе сопоставления введенных молекулярных параметров.

В области физики мягких конденсированных материалов жидкие кристаллы представляют собой универсальную систему. Наиболее замечательные черты жидких кристаллов с точки зрения применения связаны с анизотропией их оптических свойств. Они привлекательны не только для физиков и химиков, но в равной степени и для их коллег, работающих на производстве и в обрабатывающей промышленности [1, 2]. Правильное понимание поведения жидких кристаллов требует адекватной теоретической основы как в качестве предшественника новых разработок, так и для учета необычных свойств этих материалов [3]. Жидкокристаллические материалы известны своими аномальными физическими свойствами вблизи фазового перехода, а также способностью поддерживать ориентационный порядок в мезофазе.

Большинство мезогенов состоит из ароматического ядра, к которому присоединены одна или две углеводородных цепи. Основная роль состоит в том, чтобы понизить точку кипения вещества. Присутствие алкильной цепи влияет на такие свойства жидких кристаллов как температура нематического изотропного перехода и энтропия перехода [4]. В природе жидкокристаллические фазы вязко-упруги, характеризуются дальним

ориентационным порядком и варьируемой степенью позиционного порядка. Делались попытки понять связь между жидкокристаллическим состоянием и химическим составом материалов с использованием разнообразных методов, что привело к появлению ряда моделей [5–7]. Определение потенциальной энергии взаимодействия двух молекул – первоначальное требование при теоретическом исследовании межмолекулярных взаимодействий. Эти взаимодействия определяют позиционный и ориентационный порядок мезоморфных веществ [8].

Роль сил межмолекулярного взаимодействия у мезоморфных веществ привлекает внимание ряда исследователей [8–11], использующих метод возмущений Релея–Шредингера. Эти исследования были направлены на установление анизотропной природы парного взаимодействия и, следовательно, на нахождение конфигурации пары молекул жидкокристаллического вещества, соответствующей минимуму энергии. Таким образом, основное значение придавалось нахождению минимума энергии для наблюдаемой кристаллической структуры. Было отмечено, что величина энергии взаимодействия для пары мезогенов указывает на преимущество определенной конфигурации по сравнению с другими. Эти величины, од-

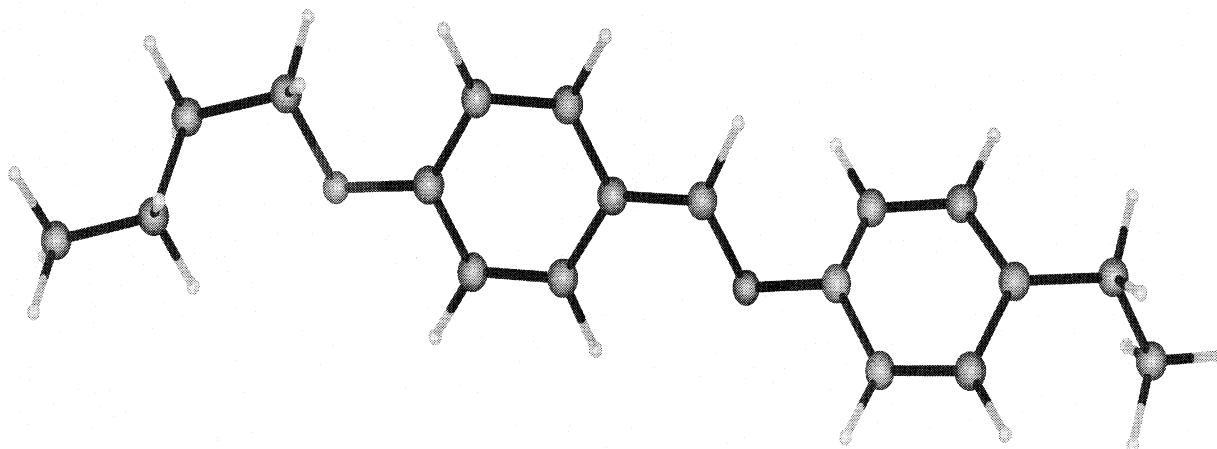


Рис. 1. Структура молекулы 4O.2.

нако, не отражают существующее в действительности относительное преимущество, которое может быть получено только из данных по вероятностям, соответствующим каждой конфигурации. Кроме того, трудно провести прямую корреляцию между энергией пары молекул и жидкокристаллическим состоянием. Эта связь не столь проста, даже если принять во внимание относительные вероятности. Следовательно, необходимо определить отличительные черты жидкокристаллического состояния, основываясь на энергии пары или конфигурационной вероятности. Так как мезогенные свойства связаны с молекулярной агрегацией специфическим образом, то расчеты вероятности, основанные на результатах по распределению энергии, могут предоставлять ценную информацию.

Выбор для данного исследования N-(4-*n*-бутилоксибензиден)-4'-*n*-этиленанилин (4O.2) принадлежит к гомологическому ряду N-(*n*-*n*-алкоксибензиден) *n*-*n*-алкиланилинов (обычно известных как соединения *nO.m*, где *n* и *m* соответствуют числу углеродных атомов в алкокси- и алкильной цепи соответственно), которые проявляют при обычной температуре не только сильно выраженный или едва уловимый полимезоморфизм жидких кристаллов, но и полезны в качестве модельных систем для изучения явлений фазового перехода. Эти системы были широко изучены различными экспериментальными методами [12–14]. Общая черта молекул – плоскости двух фенильных колец 4O.2, образующих мезогенное ядро молекулы, повернуты на 61.2° по отношению друг к другу, а в бутокси группе имеется *gash*-конформация [15]. Термодинамические данные показали, что 4O.2 образует нематик с изотропным переходом при 337.8 K [16].

Данная работа посвящена расчету энергии парного взаимодействия и вероятностей конфигураций, образованных парой молекул 4O.2 на

расстоянии 6 \AA для стэкинг-взаимодействий и расстоянием 8 \AA для плоскостных взаимодействий. Аналогичным образом расстояние в 22 \AA было выбрано для описания терминальных взаимодействий. Расстояние было выбрано таким образом, чтобы полностью исключить возможность ван-дер-ваальсовых взаимодействий и расположить молекулу в области, где проявляются взаимодействия, характерные для коротких и средних расстояний. Вместо поиска точной конфигурации, соответствующей минимуму энергии, предпринята попытка выяснить наиболее типичное поведение молекул, окружающих фиксированную молекулу в определенной системе отсчета.

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Геометрия молекулы 4O.2 была составлена на основе опубликованных кристаллографических данных по стандартным величинам длин связей и углов между связями [15].

Оценка распределения зарядов и атомных диполей, а также расчет энергий взаимодействия при различных конфигурациях и конфигурационных вероятностей осуществлялись по методике, описанной в [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структура молекулы 4O.2 приведена на рис. 1. Результаты по распределению вероятности, основанные на расчетах энергии взаимодействия при различных типах взаимодействий обсуждаются ниже.

Стэкинг-взаимодействия. Одна из пары взаимодействующих молекул зафиксирована в плоскости *X–Y*, в то время как другая расположена вдоль оси *Z* на расстоянии 6 \AA . Для конфигурации $X(0^\circ)Y(0^\circ)$ были определены изменения вероятности, связанные с вращением вокруг оси *Z*, при

комнатной температуре (300 К), при температуре перехода (337.8 К) и выше температуры перехода (450 К). Было замечено, что максимальная вероятность соответствует равновесному положению молекул 4O.2. Полученное таким образом значение минимальной энергии затем использовали в качестве отправной величины, и процесс полностью повторяли через маленькие интервалы. Величина энергии была минимизирована с учетом смещений молекулы и ее вращения вокруг осей X , Y и Z . При этом для смещений достигалась точность 0.1 \AA , а для вращения одной молекулы относительно другой – 1° . Следует отметить, что способ минимизации энергии строго зависит от объекта компьютерной обработки.

Графическое представление распределения вероятности, связанного со смещением молекулы вокруг ее длинной оси (X), соответствующее конфигурации $Y(0^\circ)Z(180^\circ)$, показано на рис. 2. Можно видеть, что для комнатной температуры, температуры нематического изотропного перехода и при более высокой температуре наблюдается отчетливое преобладание определенной конфигурации, соответствующей минимуму энергии. Колебание вероятности почти постоянно в области $-1.4 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Это указывает на то, что скольжение одной молекулы относительно другой энергетически допустимо в узком диапазоне расстояний, который может быть связан с текучестью вещества, обеспечивающей сохранение ориентации его молекул в мезофазе.

Кроме того, было рассчитано изменение вероятности, связанное с вращением молекулы вокруг оси X для конфигурации $Y(0^\circ)$ для комнатной температуры, температуры перехода и для более высокой температуры (рис. 3). Максимум вероятности соответствует равновесному положению молекул, что указывает на некоторое преимущество ориентированной структуры, соответствующей данной конфигурации. Отметим, что вращательная жесткость при вращении вокруг длинной оси молекулы меньше при температуре нематического изотропного перехода (337.8 К). Однако при комнатной температуре (300 К) наблюдается сильное связывание молекул, но при повышении температуры молекулы становятся достаточно свободными, чтобы вращаться вокруг длинной оси молекулы.

Плоскостные взаимодействия. Чтобы избежать полностью ван-дер-ваальсовых контактов, взаимодействующая молекула располагается по оси X на расстоянии 8 \AA относительно фиксированной молекулы. Аналогичные расчеты были проведены для плоскостных взаимодействий. На рис. 4 приведены результаты исследования влияния смещения молекулы вдоль оси X для конфигурации $Y(0^\circ)$ при комнатной температуре, температуре перехода и более высокой темпера-

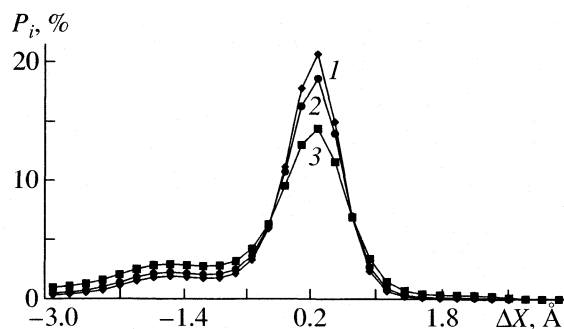


Рис. 2. Зависимости распределения вероятности, связанной со смещением вдоль оси X для стэкинг-взаимодействий при 300 (1), 337.8 (2) и 450 К (3).

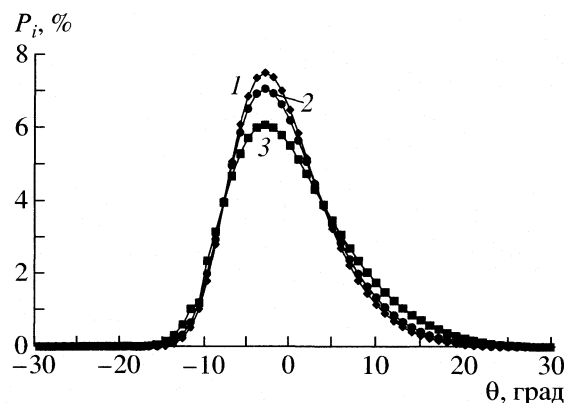


Рис. 3. Изменение вероятности, связанное с вращением вокруг оси X для стэкинг-взаимодействий; 1–3 – см. рис. 2, θ – угол вращения.

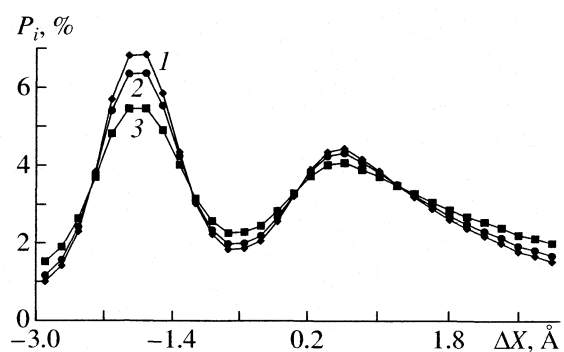


Рис. 4. Изменение вероятности, связанное со смещением вдоль оси X для плоскостных взаимодействий; 1–3 – см. рис. 2.

туре. Можно наблюдать, что в этом случае поступательная свобода заметно больше, чем для стэкинг-взаимодействий. В дальнейшем исследована вероятность взаимодействия при вращении вокруг оси X для конфигурации $Y(180^\circ)$. Очевидно, что не имеется существенного преимущества для структуры, в которой молекулы выровнены в

Энергии (E , ккал/моль) и относительные вероятности конфигураций, соответствующих различным уровням энергии, полученные для стэкинг-, плоскостных и терминальных взаимодействий между парой молекул 4O.2 при различных температурах

Конфигурация	$-E$	Вероятность, %		
		300 K	337.8 K	450 K
$X(0^\circ)Y(0^\circ)^*$	11.726	64.97	61.31	53.27
$Y(0^\circ)Z(180^\circ)^*$	11.033	20.27	21.82	24.50
$Y(0^\circ)^*$	10.829	14.35	16.06	19.49
$Y(0^\circ)^{**}$	8.214	0.12	0.30	1.01
$Y(180^\circ)^{**}$	8.103	0.12	0.24	0.90
$X(180^\circ)^{**}$	8.027	0.12	0.24	0.79
$Y(0^\circ)^{***}$	2.513	0.00	0.00	0.00

* Стэкинг-взаимодействия.

** Плоскостные взаимодействия.

*** Терминальные взаимодействия.

ряд. Плавное возрастание вероятности в равновесном положении указывает на существование упорядоченной структуры при низкой температуре, а термическая активация существенно не нарушает расположения молекул.

Был проведен расчет изменения вероятности для конфигурации $X(180^\circ)$, связанного с вращением вокруг оси Y для комнатной температуры, температуры перехода и температуры выше температуры перехода. Наблюдали, что вращение вокруг оси Y существенно не изменяет конфигурационной вероятности.

Терминальные взаимодействия. Взаимодействия между концами молекул – самые слабые, но они становятся важными, если молекулы имеют полярную группу на одном или двух концах или если существует возможность образования водородной связи. Чтобы изучить терминальные взаимодействия, взаимодействующая молекула сдвигалась вдоль оси X на 22 Å относительно фиксированной молекулы. Терминальные взаимодействия значительно слабее плоскостных и стэкинг-взаимодействий. Изучено вращение вокруг оси X , соответствующее конфигурации $Y(0^\circ)$. В этом случае молекулы совершенно свободно вращаются вокруг своей длинной оси. Были рассмотрены разнообразные возможные варианты взаимного расположения пары молекул, соответствующие различным типам взаимодействий, что предоставило информацию о молекулярной организации в объеме вещества.

В таблице приведены распределения вероятности конфигураций, соответствующих различным минимумам энергии, рассчитанные для пары молекул при стэкинг-, плоскостных и терминальных взаимодействиях. Можно видеть, что конфи-

гурация $X(0^\circ)Y(0^\circ)$ со стэкинг-взаимодействиями имеет максимальную относительную вероятность (~61%) при температуре нематического изотропного перехода (337.8 K) с величиной энергии 11.73 ккал/моль.

Далее из представленного выше обсуждения ясно, что обособленное рассмотрение любой отдельной степени свободы демонстрирует, в общем, преобладание ориентированных рядов молекул с некоторым допустимым отклонением от конфигурации, соответствующей минимуму энергии (или максимуму вероятности). Кроме того, каждая конфигурация имеет свой собственный минимум энергии для каждой степени свободы. Таким образом, в молекулярном ансамбле существует ряд конфигураций с локальными минимумами энергии. Каждая из них по-своему важна, так как в случае плотной молекулярной упаковки любая молекула, в зависимости от своего пространственного расположения, может быть вынуждена принять конфигурацию, соответствующую локальному минимуму энергии. Однако первостепенное значение имеет глобальный минимум, так как при переходе к низким температурам из области высоких температур, где молекулы полностью разупорядочены, он соответствует заполнению с максимальной вероятностью, а другие минимумы заполняются в последовательности, определяемой их индивидуальной относительной вероятностью.

Связь результатов расчета с нематическим характером жидкого кристалла. Исследование физических параметров ряда веществ полезно для понимания полиморфного поведения системы. Нематический характер жидкого кристалла обычно проявляется в поступательной свободе вдоль длинной оси молекулы. Поэтому для стэкинг- и плоскостных взаимодействий смещения допустимы в интервале 0.2 Å, а соответствующие им изменения величины относительной вероятности приведены выше.

На рис. 5 величина поступательной жесткости¹ приведена как функция температуры для стэкинг- и плоскостных взаимодействий. Видно, что при температуре нематического изотропного перехода (337.8 K) поступательная жесткость вдоль длинной оси молекулы составляет 0.61. При комнатной температуре (300 K) – 0.63, что указывает на сильное связывание молекул. Однако при увеличении температуры молекулы обладают достаточной свободой, чтобы скользить относительно длинной оси. Такая поступательная свобода значительно более заметна в случае плоскостных взаимодействий. Так, даже при комнатной темпе-

¹ Этот параметр был определен как отношение вероятностей, рассчитанных для точек, сдвинутых вдоль длинной оси молекулы на ± 2 Å относительно точки, соответствующей максимальному значению вероятности.

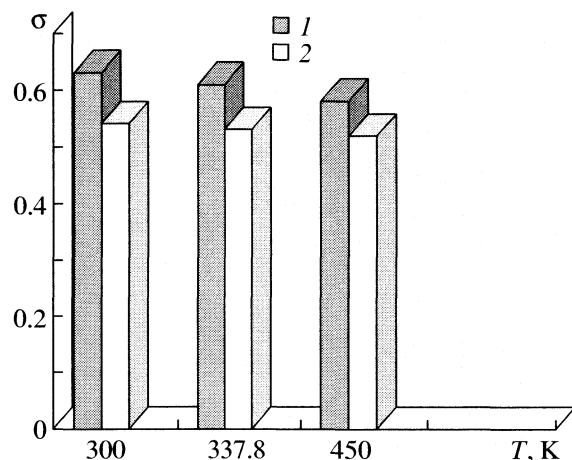


Рис. 5. Величина параметра σ , характеризующего поступательную жесткость при стэкинг- и плоскостных взаимодействиях, как функция температуры.

ратуре эта величина составляет 0.54, понижаясь до 0.53 при температуре нематического изотропного перехода (337.8 K).

Необходимо отметить, что, несмотря на значительную свободу, которой характеризуются относительно малые смещения молекул, более заметные сдвиги, в общем, недопустимы. Таким образом, в мезоморфной области возможны лишь небольшие перемещения молекул. Тем не менее, сравнительные значения, полученные для обоих случаев (т.е. для стэкинг- и плоскостных взаимодействий), указывают на то, что молекулы 4O.2 не проявляют необычной склонности к образованию многослойных структур; это и обуславливает нематический характер данного вещества.

Авторы благодарят Департамент науки и технологии (Нью Дели, Индия) за оказанную финансовую поддержку (грант № SP/S2/M-34/2000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demus D., Goodby J.W., Graw G.W. et al. // Handbook of Liquid Crystals. Wiley-VCH, Germany, 1998. V. 1.
2. Collings P.J., Hird M. Introduction to Liquid Crystals. L.: Taylor and Francis, 1997.
3. Gouchen Y., Suhua Z. // Liq. Cryst. 2002. V. 29. P. 641.
4. Loknath N.K., Sridhar M.A., Ravennaiddih D., Prasad J.S. // Ibid. 2000. V. 27. P. 767.
5. Luckhurst G.R., Satoh K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. V. 394. P. 153.
6. Wall D.G., Cleaver D.J. // Mol. Phys. 2003. V. 101. P. 1105.
7. Wilson M.R., Iinytskyi J.M., Stimson L.J. // Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 3509.
8. Yayloyan S.M., Bezhanova L.S., Yayloyan A.M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001. V. 365. P. 747.
9. Sarkar P., Paul S., Mandal P. // Ibid. 2001. V. 365. P. 535.
10. Ryzhov V.N., Guriev K.I., Nelnichenko N.N. // Ibid. 2001. V. 365. P. 803.
11. Ojha D.P. // Phase Transitions. 2000. V. 72. P. 211.
12. Kumar P.A., Madhumohan M.L.N., Pisipati V.G.K.M. // Liq. Cryst. 2000. V. 27. P. 727.
13. Potukuchi D.M., Rao N.V.S., Pisipati V.G.K.M. // J. Mol. Liq. 1990. V. 50. P. 1.
14. Pisipati V.G.K.M., George A.K., Srinivasu Ch., Murthy P.N. // Z. Naturforsch. 2003. B. 58a. S. 103.
15. Thyen W., Heinemann F., Zugenmaier P. // Liq. Cryst. 1994. V. 16. P. 993.
16. Flannery J.B., Haas W.J. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 3611.
17. Оджда Д.П., Писипати В.Г.К.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАЦИИ L-β-ФЕНИЛ-α-АЛАНИНА И ДИПЕПТИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2005 г. О. Ю. Зеленин

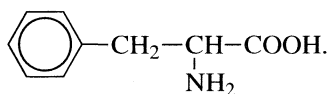
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Ивановская государственная архитектурно-строительная академия”

E-mail: zelenin212@hotmail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

На изотермическом калориметре при 298.15 К определены энтальпии растворения кристаллического L-β-фенил-α-аланина в воде и растворах гидроксида калия. Рассчитаны стандартные энтальпии образования водных растворов L-β-фенил-α-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе. На основании аддитивно-групповой схемы рассчитан энергетический вклад фенильного радикала в стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации аминокислот и дипептидов в водных растворах с учетом первичного атомного окружения. Получены стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации в водных растворах экспериментально не исследованных девяти дипептидов, в состав которых входит фенилаланин.

Ароматические аминокислоты представляют собой органические лиганды, в состав которых входят фенольное кольцо или другие функциональные группы на его основе. Они выполняют разнообразные функции в живых организмах и являются незаменимыми аминокислотами. Однако, несмотря на большую их распространенность в природе их термодинамические свойства изучены недостаточно. Ранее нами были определены стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации ряда алифатических аминокислот в водных растворах [1–3]. Настоящая работа является продолжением систематических исследований по определению ключевых величин в термодинамике природных биолигандов. В качестве объекта исследования выбран L-β-фенил-α-аланин (HPhе[±]), структурная формула которого имеет следующий вид:



В [4] приводятся данные по теплотам растворения кристаллического L-β-фенил-α-аланина в воде при 298.15 К и нескольких значениях молярности раствора. По данным [4] величина $\Delta_{\text{sol}}H$ имеет значение 7.699 кДж/моль. Значения по другим термодинамическим характеристикам в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования L-β-фенил-α-аланина и продуктов его диссоциации в

водном растворе по тепловым эффектам растворения аминокислоты в воде и водных растворах КОН при 298.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат L-β-фенил-α-аланина марки “хроматографически чистый” фирмы “Reanal” (Венгрия) без дополнительной очистки. Перед использованием препарат высушивался при температуре 378.15 К до постоянной массы. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [5].

Измерение теплот растворения кристаллического L-β-фенил-α-аланина в воде и в водных растворах КОН проводили на калориметре ампульного типа с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [6]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 60.02 мл. Навески аминокислот взвешивали на аналитических весах с точностью 0.00001 г. Экспериментальные данные представлены в табл. 1 и 2. Погрешность определена как стандартное отклонение от средней величины из трех-четырех параллельных опытов. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы “RRSU” [7].

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения L-β-фенил-α-аланина в воде при 298.15 К (кДж/моль)

<i>q</i>	<i>m</i> × 10 ³	<i>n</i>	Δ _{sol} <i>H</i>	-Δ _f <i>H</i> ^o
0.00912	0.9198	60380	7.83	451.17
0.02156	2.1745	25520	7.78	451.22
0.03055	3.0813	18010	7.92	451.08
0.04241	4.2778	12970	7.90	451.10
0.04974	5.0168	11060	7.85	451.15
0.06168	6.2211	8920	7.75	451.25
0.07220	7.2821	7620	7.90	451.10
0.08042	8.1112	6840	8.01	450.99
0.09145	9.2237	6020	7.99	451.01
0.10505	10.5954	5240	7.85	451.15

Обозначения: *q* – масса навески L-β-фенил-α-аланина, г; *m* – моляльность, моль НРhe[±]/кг Н₂О; *n* – разведение, моль НРhe[±]/моль Н₂О; Δ_{sol}*H* – теплота растворения кристаллической аминокислоты, кДж/моль; Δ_f*H*^o ≡ Δ_f*H*^o(НРhe[±], р-р, *n*Н₂О, гип. недис., 298.15К).

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения L-β-фенил-α-аланина в растворе КОН при 298.15 К (кДж/моль)

<i>q</i>	-Δ _{sol} <i>H</i>	<i>q</i>	-Δ _{sol} <i>H</i>	<i>q</i>	-Δ _{sol} <i>H</i>
<i>c</i> _{кон} ^o = 0.00497		<i>c</i> _{кон} ^o = 0.01489		<i>c</i> _{кон} ^o = 0.02484	
0.02458	4.60	0.07381	4.54	0.12414	4.51
0.02464	4.60	0.07405	4.57	0.12548	4.55
0.02473	4.59	0.07458	4.57	0.12604	4.53
<i>c</i> _{кон} ^o = 0.00993		<i>c</i> _{кон} ^o = 0.01987			
0.04923	4.58	0.09825	4.56		
0.04972	4.56	0.09852	4.55		
0.05082	4.57	0.09873	4.54		

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения L-β-фенил-α-аланина в воде можно представить схемой:



Стандартные энтальпии образования L-β-фенил-α-аланина при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^o(\text{НРhe}^{\pm}, \text{р-р}, n\text{Н}_2\text{О}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^o(\text{НРhe}^{\pm}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) + \\ + \Delta_{\text{sol}} H(\text{НРhe}^{\pm}, \text{к}, 298.15 \text{ К}), \end{aligned} \quad (2)$$

где Δ_f*H*^o(НРhe[±], к, 298.15 К) = -459.0 ± 1.2 кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристаллического L-β-фенил-α-аланина [8]; Δ_{sol}*H*(НРhe[±], к, 298.15 К) – теплота растворения кристаллического L-β-фенил-α-аланина в воде при различных разведениях. Данные по теплотам растворения кристаллической аминокислоты в воде приведены в табл. 1.

Результаты расчета энтальпий образования цвиттер-иона аминокислоты при различных разведениях приведены в табл. 1. Как видно, стандартные энтальпии образования L-β-фенил-α-аланина в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения.

Стандартная энтальпия образования L-β-фенил-α-аланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечных разведениях находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^o(\text{НРhe}^{\pm}, \text{р-р}, n\text{Н}_2\text{О}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^o(\text{НРhe}^{\pm}, \text{р-р}, n\text{Н}_2\text{О}, 298.15 \text{ К}) - \end{aligned} \quad (3)$$

$$- \alpha(\text{Н}_2\text{Phe}^+) \Delta_{\text{ass}} H^o(\text{НРhe}^{\pm}) + \alpha(\text{Phe}^-) \Delta_{\text{ass}} H^o(\text{Phe}^-),$$

где α(Н₂Рhe⁺) и α(Рhe⁻) – доли частиц Н₂Рhe⁺ и Рhe⁻ соответственно; Δ_{ass}*H*^o(Рhe⁻) и Δ_{ass}*H*^o(НРhe[±]) – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частицы Рhe⁻. Значения Δ_{ass}*H*^o(Рhe⁻, 298.15 К) = -1.56 ± 0.21 кДж/моль и Δ_{ass}*H*^o(НРhe[±], 298.15 К) = -43.78 ± 0.30 кДж/моль определены ранее в [9]. Расчет равновесного состава показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (3) составлял не более 0.1 кДж/моль и практически не изменялся в исследованном концентрационном интервале.

Стандартную энтальпию образования L-β-фенил-α-аланина в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (3), на нулевое значение моляльности *m* (рис. 1). Оптимальное положение прямой на графике было найдено с использованием метода наименьших квадратов. В результате экстраполяции по МНК найдено значение: Δ_f*H*^o(НРhe[±], р-р, Н₂О, ст. с., гип. недис., 298.15 К) = -451.2 ± 1.2 кДж/моль. Следует отметить, что значение энтальпии растворения кристаллического L-β-фенил-α-аланина в воде при бесконечном разведении Δ_{sol}*H*(∞ НРhe[±]) = 7.81 ± 0.17 кДж/моль хорошо согласуется с данными, полученными в [4].

Стандартная энтальпия образования анионной частицы L-β-фенил-α-аланина в стандартном состоянии в водном растворе определяли, используя также данные по теплотам растворения аминокислоты в растворах КОН (при соотношении эквивалентов не менее чем 1:2). Процесс растворе-

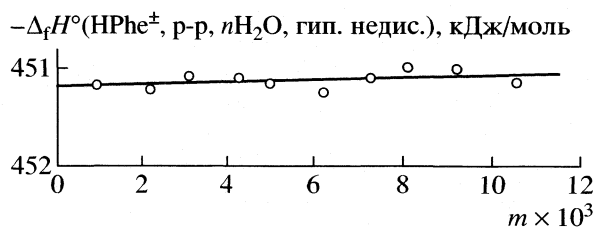


Рис. 1. Графическое определение величины $-\Delta_f H^0(\text{HPh}e^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K})$ в водном растворе.

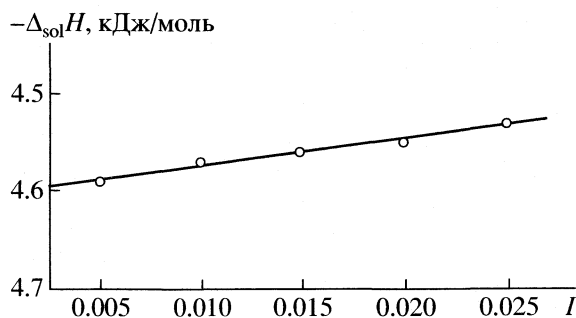
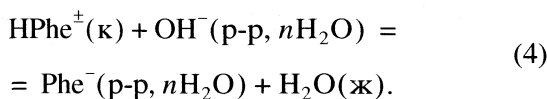


Рис. 2. Определение стандартного теплового эффекта растворения кристаллического L-β-фенил-α-аланина в водном растворе КОН при бесконечном разведении.

ния L-β-фенил-α-аланина в растворе КОН можно представить схемой



Расчет по универсальной компьютерной программе "RRSU" с известными общими концентрациями реагентов показал, что полнота протекания реакции (4) составляла не менее 99.9%. Значения теплот растворения кристаллической аминокислоты в растворе КОН представлены в табл. 2.

Поскольку в реакции (4) $\Delta_z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислот при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [10]

$$\Delta_r H_{(4)} = \Delta_r H_{(4)}^\circ + bI, \quad (5)$$

где $\Delta_r H_{(4)}$, $\Delta_r H_{(4)}^\circ$ – тепловые эффекты процесса (4) при конечном и нулевом значениях ионной силы; b – эмпирический коэффициент.

Используя величины, рекомендованные справочником [11], и значения $\Delta_r H_{(4)}^\circ = -4.60 \pm 0.15$ кДж/моль, рассчитывали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона L-β-фенил-α-аланина

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Ph}e^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HPh}e^\pm, \kappa, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_r H_{(4)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (6)$$

После подстановки численных значений получили следующее значение: $\Delta_f H^\circ(\text{Ph}e^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -459.0 - 230.04 - 4.60 + 285.83 = -407.8 \pm 1.2$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования частицы $\text{HPh}e^\pm$ рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HPh}e^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{Ph}e^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HPh}e^\pm, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (7)$$

Значения стандартной энтальпии образования недиссоциированной молекулы L-β-фенил-α-аланина (для второй методики: $\Delta_f H^\circ(\text{HPh}e^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -451.6 \pm 1.2$ кДж/моль), полученные по двум методикам, в пределах погрешности хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HPh}e^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -451.4 \pm 1.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартную энтальпию образования частицы $\text{H}_2\text{Ph}e^+$ рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Ph}e^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HPh}e^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{Ph}e^+, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (8)$$

Для L-β-фенил-α-аланина имеем следующие значения: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Ph}e^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) = -451.4 - 1.56 = -453.0 \pm 1.2$ кДж/моль. Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования L-β-фенил-α-аланина и продуктов его диссоциации в водном растворе являются ключевыми величинами в термодинамике биологически активных соединений, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в растворах L-β-фенил-α-аланина.

С использованием расчетной схемы, предложенной в [12], и полученных в настоящей работе стандартных энтальпий образования продуктов диссоциации L-β-фенил-α-аланина был рассчитан энергетический вклад фенильного радикала, значение которого составило $\Delta_f H^\circ((\text{C})-\text{C}_6\text{H}_5) = -118.6 \pm 28.2$ кДж/моль. На основании аддитивной группыовой схемы рассчитаны стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации 9 дипептидов, содержащих в своем составе фенильный радикал. В табл. 3 приведены стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации дипептидов в водном растворе, не исследованных до

Таблица 3. Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования некоторых ароматических дипептидов при 298.15 К (кДж/моль)

Название, структура		Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ$
Фенилаланил-фенилаланин (Phe-Phe)				
		H_2L^+	I	1419.9
		HL^\pm	I	1417.2
		L^-	II	1371.3
Глицил-фенилаланин (Gly-Phe)		Фенилаланил-глицин (Phe-Gly)		
		H_2L^+	I	844.2
		HL^\pm	I	841.5
		L^-	II	795.6
Аланил-фенилаланин (Ala-Phe)		Фенилаланил-аланин (Phe-Ala)		
		H_2L^+	I	886.9
		HL^\pm	I	884.2
		L^-	II	838.3
Валил-фенилаланин (Val-Phe)		Фенилаланил-валин (Phe-Val)		
		H_2L^+	I	939.9
		HL^\pm	I	937.2
		L^-	II	891.3
Лейцил-фенилаланин (Leu-Phe)		Фенилаланил-лейцин (Phe-Leu)		
		H_2L^+	I	950.2
		HL^\pm	I	947.5
		L^-	II	901.6

Обозначения: I – p-p, H_2O , гип. недис., 298.15 К; II – p-p, H_2O , 298.15 К.
 Погрешность в величинах $\Delta_f H^\circ(Y)$ находится в пределах $\pm(20-25)$ кДж/моль.

настоящего времени. Кроме того, следует отметить, что накопление надежных термохимических данных приводит к увеличению числа фрагментов, вводимых в расчетную схему, увеличивая тем самым точность оценки энергетических вкладов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочергина Л.А., Зеленин О.Ю., Соловьева И.Н. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 81.
2. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 780.
3. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А., Черников В.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 4. С. 583.
4. Rodante F. // Thermochim. Acta. 1989. V. 149. P. 157.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 398.
6. Зеленин О.Ю. Дис... канд. хим. наук. Иваново: ГОУВПО "ИГХТУ", 2003. 127 с.
7. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
8. Cox J., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Academic press, 1970. V. 1. P. 310.
9. Зеленин О.Ю. // Журн. общ. химии. В печати.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
11. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1-6.
12. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии, 2004. Т. 78. № 9. С. 1713.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

КИНЕТИЧЕСКИЙ “ХАОС”, ИНДУЦИРОВАННЫЙ ШУМОМ

© 2005 г. В. И. Быков*, Л. С. Троценко**

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт вычислительного моделирования, Красноярск

**Красноярский государственный технический университет

Поступила в редакцию 14.06.2002 г.

После доработки 29.12.2003 г.

Показано, что в малой окрестности критических условий даже малые флуктуации газовой фазы могут привести к хаотизации системы. Приведены математические модели каталитического реактора идеального смешения, которые дают основу для интерпретации возникновения кинетического “хаоса”, индуцированного шумом.

Поведение нелинейных химических систем в кинетической области весьма разнообразно [1–4]. Это и множественность стационарных состояний, приводящая к гистерезисам стационарной скорости реакции при изменении параметров, и автоколебания концентраций реагентов, и более сложные динамические режимы, называемые “хаосом” [5–10]. С математической точки зрения хаос в детерминированных системах характеризуется наличием странного аттрактора (притягивающего множества), который возникает в результате бесконечной последовательности бифуркаций удвоения предельного цикла. Строгое рассмотрение этого явления не входит в наши планы. Целью данной работы является построение достаточно простой математической модели проточного реактора, в которой “хаос” (в нашем понимании сложное аperiodическое поведение во времени химической системы) возникает при малых вариациях параметров. Используемая нами терминология теории устойчивости динамических систем уже активно используется в химии и химической технологии [11]. Физическая суть используемого термина “хаос” состоит в наличии у химической системы сложных нестрого периодических изменений концентраций реагентов во времени.

Одним из важных факторов, определяющих возможность сложной динамики, является размерность фазового пространства. При числе степеней свободы больше трех поведение траекторий динамической системы может носить достаточно сложный характер [12–14]. Локальная неустойчивость траекторий в этом случае приводит к тому, что притягивающее множество может иметь сложную структуру (странный аттрактор). В физике хорошо известен еще один механизм возникновения “хаоса” – это взаимодействие нелинейной системы с осциллятором или источником многомодовых колебаний, в том числе с бе-

лым шумом [15, 16]. Именно этот механизм нами и реализован.

В данной работе впервые показано, что кинетический “хаос”, т.е. сложное динамическое поведение в кинетической области, для гетерогенных каталитических реакций может быть получен за счет взаимодействия малых флуктуаций газовой фазы и существенно нелинейных процессов на поверхности катализатора, находящихся в окрестности критических условий. Приведен ряд кинетических моделей, иллюстрирующих этот механизм возникновения сложного нестационарного поведения кинетических процессов. Результаты имеют принципиальное значение для исследования нелинейной динамики гетерогенных каталитических реакций.

Математическая модель проточного каталитического реактора идеального смешения имеет вид:

$$dc/dt = f(c, x) + v(c_0 - c), \quad (1)$$

$$dx/dt = g(c, x), \quad (2)$$

где c – вектор концентраций веществ в газовой фазе (наблюдаемые вещества), x – вектор концентраций веществ на поверхности катализатора (промежуточные вещества), c_0 – вектор концентраций веществ на входе в реактор, v – скорость потока газообразных веществ, f и g – функции кинетических зависимостей, t – время. Кинетическая подсистема (2) отвечает превращениям промежуточных веществ на каталитической поверхности.

Взаимодействие газовой фазы (1) с каталитической поверхностью (2) само по себе является нелинейным процессом и чревато критическими явлениями [17, 18]. Обычно при исследовании каталитической подсистемы (2) предполагается, что концентрации веществ в газовой фазе постоянны. Например, при достаточно высокой скоро-

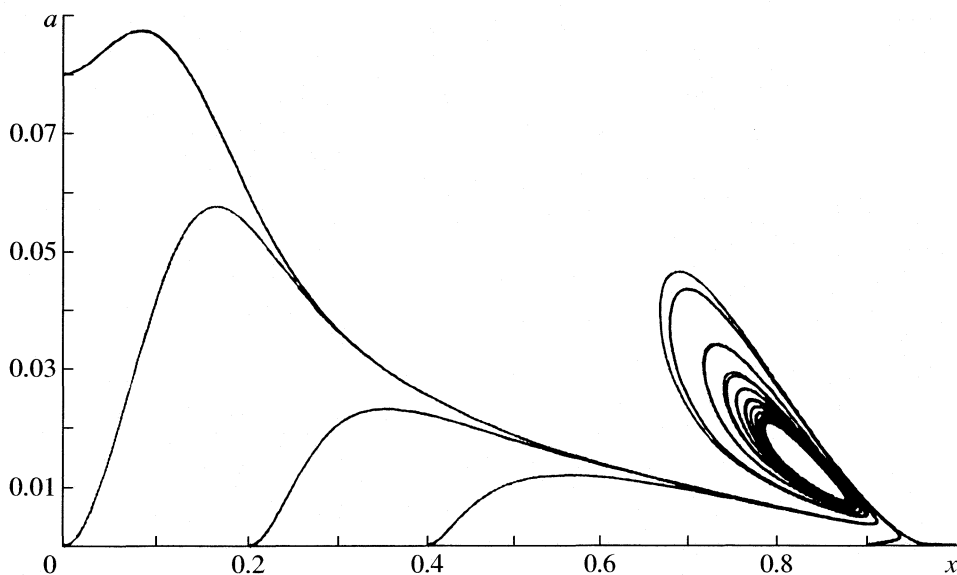
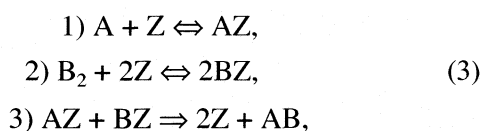


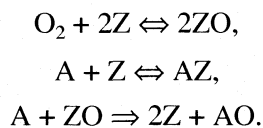
Рис. 1. Фазовый портрет системы (6), (7) с устойчивым предельным циклом; $k_1 = 0.3, k_{-1} = 0.0003, k_2 = 0.08, k_{-2} = 0.00025, k_3 = 1, v_1 = v_2 = 0.7 \times 10^{-2}, b_0 = 0.95, a_0 = 0.03$.

сти потока концентрация $c \approx c_0$. При этом неявно считается, что малые флуктуации газовой фазы являются несущественными. Однако, как мы покажем, даже малые флуктуации могут быть существенными, если каталитическая подсистема находится в окрестности критических условий. Более того, при определенных соотношениях параметров это может привести к “хаотизации” динамики системы (1), (2).

Рассмотрим следующую схему превращений:



где B_2, A, AB – наблюдаемые вещества; Z – активный центр поверхности катализатора; AZ, BZ – вещества на поверхности катализатора (промежуточные вещества). Схема (3) может быть проинтерпретирована, например, как схема каталитического окисления



Совокупности стадий (3) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} da/dt &= -k_1az + k_{-1}x + v_1(a_0 - a), \\ db/dt &= -k_2bz^2 + k_{-2}y^2 + v_2(b_0 - b), \\ dx/dt &= k_1az - k_{-1}x - k_3xy, \\ dy/dt &= 2k_2bz^2 - 2k_{-2}y^2 - k_3xy, \end{aligned} \quad (4)$$

где $a, b, z = 1 - x - y$, x, y – концентрации соответствующих наблюдаемых и промежуточных веществ; a_0, b_0 – концентрации на входе в реактор; v_i – скорость подачи реагентов в реактор; k_i – константы скоростей стадий (3). Схема (3) не содержит автокаталитических стадий. В предположении постоянства концентраций веществ в газовой фазе ее кинетическая модель является простейшим каталитическим триггером, т.е. системой, в которой может быть три стационарных состояния (два устойчивых и одно неустойчивое) [10, 17, 18]

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_1az - k_{-1}x - k_3xy, \\ dy/dt &= 2k_2bz^2 - 2k_{-2}y^2 - k_3xy, \end{aligned} \quad (5)$$

где $a, b \equiv \text{const}$. Система (5) имеет одно или три стандартных состояния, но автоколебания описывать не может. Если же $a(t), b(t)$ меняются в силу уравнений (4), то в системе в целом могут возникнуть автоколебания. На рис. 1 дана проекция фазового портрета на плоскость (a, x) для случая существования предельного цикла.

Автоколебания можно получить и в частных случаях, когда либо a , либо b поддерживаются постоянными.

При $a = \text{const}$ система (4) приобретает вид:

$$\begin{aligned} db/dt &= -k_2bz^2 + k_{-2}y^2 + v(b_0 - b), \\ dx/dt &= k_1az - k_{-1}x - k_3xy, \\ dy/dt &= 2k_2bz^2 - 2k_{-2}y^2 - k_3xy. \end{aligned} \quad (6)$$

В системе (6) наблюдаются незатухающие колебания при значениях параметров: $k_1 = 0.3, k_{-1} = 0.0003, k_2 = 0.08, k_{-2} = 0.0002, k_3 = 1, v = 0.65 \times 10^{-2}, b_0 = 1, a = 0.028$.

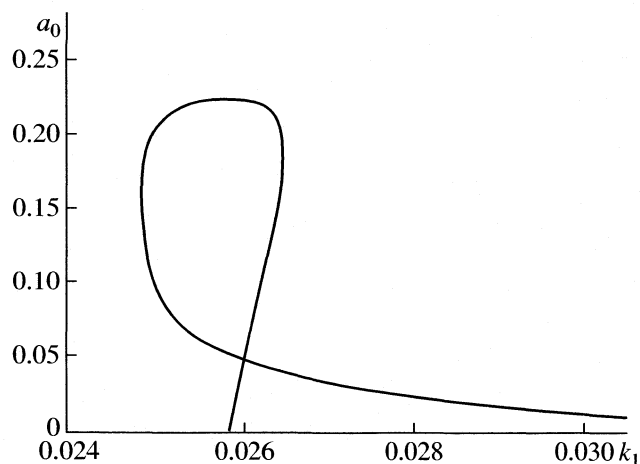


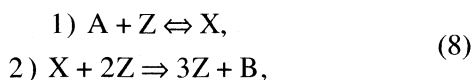
Рис. 2. Параметрический портрет системы (9), (10); $k_1 = 0.026$, $k_{-1} = 0.01$, $k_2 = 0.001$, $v = 0.135$, $a_0 = 0.1685$.

При $b = \text{const}$ математическая модель (4) имеет вид

$$\begin{aligned} da/dt &= -k_1az + k_{-1}x + v(a_0 - a), \\ dx/dt &= k_1az - k_{-1}x - k_3xy, \\ dy/dt &= 2k_2bz^2 - 2k_{-2}y^2 - k_3xy. \end{aligned} \quad (7)$$

При значениях параметров: $k_1 = 0.3$, $k_{-1} = 0.0003$, $k_2 = 0.08$, $k_{-2} = 0.00025$, $k_3 = 1$, $v = 0.7 \times 10^{-2}$, $b = 0.75$, $a_0 = 0.03$ система (7) имеет предельный цикл [17, 18].

Если предположить возможность автокаталитических стадий, то соответствующие модели становятся еще проще по сравнению с (4)–(7). Для схемы превращений



математическая модель записывается следующим образом:

$$da/dt = -k_1az + k_{-1}x + v(a_0 - a), \quad (9)$$

$$dx/dt = k_1az - k_{-1}x - k_2xz^2, \quad (10)$$

где $z = 1 - x$, x – концентрация веществ Z, X соответственно. При $a \equiv \text{const}$ (10) является простейшим автокаталитическим триггером [10]. В системе в целом (9), (10) могут существовать колебания. Параметрический портрет для системы (9), (10) дан на рис. 2. На плоскости параметров (a_0, k_1) петля на линии нейтральности выделяет область существования предельного цикла.

Если (8) дополнить буферной стадией, например



то математическая модель с учетом изменения газовой фазы записывается следующим образом:

$$da/dt = -k_1az + k_{-1}x + v(a_0 - a),$$

$$db/dt = k_2xz^2 - k_3zb + k_{-3}y + v(b_0 - b), \quad (12)$$

$$dz/dt = -k_1az + k_{-1}x - k_3zb + k_{-3}y + k_2xz^2,$$

$$dy/dt = k_3bz - k_{-3}y,$$

где $z = 1 - x - y$, y – концентрация вещества Y. Кинетическая подсистема в (12) относительно x , y сама по себе является осциллятором, и ее взаимодействие с газовой фазой может приводить к существенному усложнению динамики [17, 18].

Иллюстрирующие расчеты проводились для модели (12) при варьировании скорости потока v и входных концентраций реагентов a_0 , b_0 . Параметры были взяты из малой окрестности границы существования автоколебаний в кинетической подсистеме, а возмущающие воздействия были достаточно малой амплитуды и рассматривалось двух видов: гармоническое и белый шум. При гармоническом воздействии $v = v_0 + \alpha \sin(\omega t)$ белый шум моделировался с помощью датчика случайных чисел $v = v_0(\alpha_1 + (\alpha_2 - \alpha_1)\text{Random}())$. Результаты расчетов представлены на рис. 3, 4. При гармоническом воздействии динамика системы характеризуется чередующимися во времени пакетами быстрых осцилляций (рис. 3).

При наложении на систему белого шума колебания носят более сложный характер и близки к “хаотическим” (рис. 4). Такое поведение решений модели (12) объясняется тем, что значение средней скорости потока v_0 в расчетах задавались из малой окрестности их критических значений, т.е. таких значений v_0 , для которых стационарное состояние системы без учета малых пульсаций v теряет устойчивость, и бифуркация рождения предельного цикла является “жесткой” [10, 11]. Именно “жесткое” рождение автоколебаний (появление предельного цикла с большой амплитудой при малом изменении параметра) объясняет высокую чувствительность динамики системы при малых возмущающих воздействиях. Конечно, полученные сложные изменения концентраций реагентов при наличии малых флуктуаций скорости, строго говоря, нельзя назвать хаотическими. Так, расчет показателей Ляпунова, оценка мощности спектра Фурье и размерности притягивающего множества требуют проведения специального математического исследования и не были нашей целью. Однако, на физическом уровне строгости, такие сложные аperiodические движения часто называют хаотическими [16]. Кроме пульсаций v в расчетах варьировались и входные концентрации реагентов в газовой фазе a_0 , b_0 при соответствующем подборе их средних значений также наблюдался эффект “хаотизации” динамики.

Таким образом, показано, что в малой окрестности критических условий даже малые флуктуации газовой фазы могут привести к хаотизации системы. Это объясняется повышенной парамет-

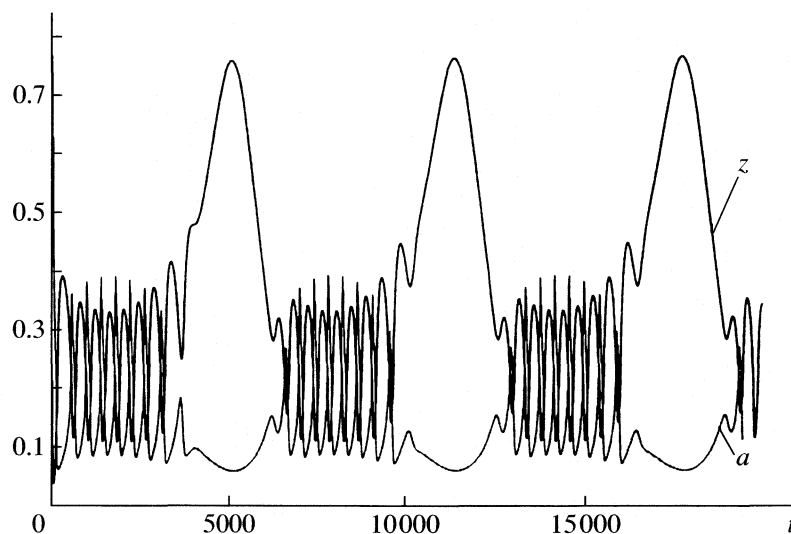


Рис. 3. Временные зависимости для модели (12) при $v = 0.007 - 0.007 \sin(0.001t)$, $k_1 = 0.11$, $k_{-1} = 0.01$, $k_2 = 1$, $k_3 = 0.0032$, $k_{-3} = 0.002$, $a_0 = 0.2$, $b_0 = 0.1$.

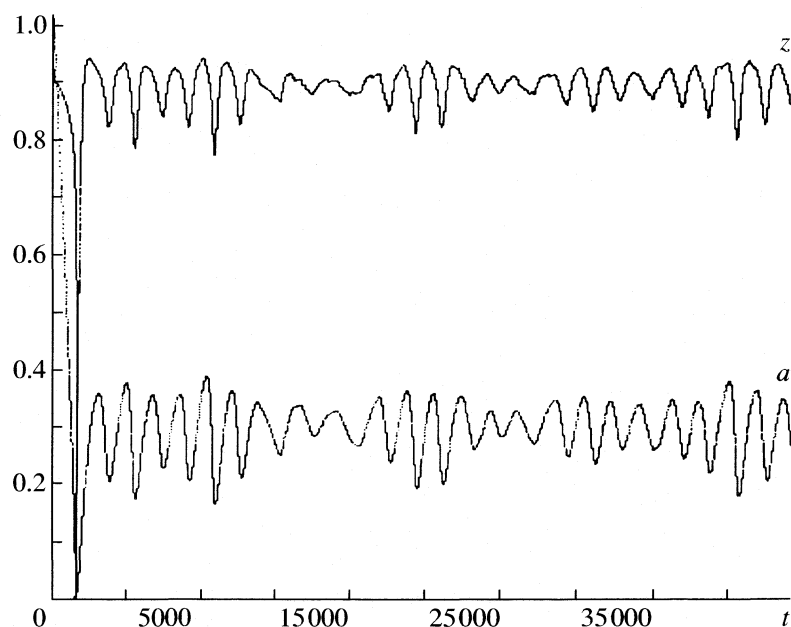


Рис. 4. Временные зависимости для модели (12) с учетом белого шума; $k_1 = 0.11$, $k_{-1} = 0.01$, $k_2 = 1$, $k_3 = 0.0032$, $k_{-3} = 0.002$, $a_0 = 0.2$, $b_0 = 0.1$.

рической чувствительностью динамической системы в окрестности бифуркационных значений параметров. Например, при бифуркации рождения предельного цикла (бифуркации Андронова–Хопфа [11]) действительные части собственных чисел равны, что и приводит к высокой чувствительности динамики системы к внешним воздействиям. Приведенные математические модели каталитического реактора идеального смешения (4), (6), (7), (12) дают основу для интерпретации воз-

никновения кинетического “хаоса”, индуцированного шумом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Imbihl R., Ertl G.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 697.
2. *Городецкий В.В.* Наблюдение и природа химических волн в реакциях окислительного катализа на платиновых металлах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2001. 36 с.
3. *Zhdanov V.P.* // Surface Sci. Repts. 2002. V. 45. P. 231.

4. *Zhdanov V.P.* // *Surfase Sci.* 2002. V. 500. P. 966.
5. *Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г.* // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 2. С. 21.
6. *Быков В.И., Цыбенова С.Б., Слинько М.Г.* // Там же. 2001. Т. 378. № 3. С. 355.
7. *Чумаков Г.А., Слинько М.М., Беляев В.Д., Слинько М.Г.* // Там же. 1977. Т. 234. № 2. С. 399.
8. *Чумаков Г.А., Слинько М.Г., Беляев В.Д.* // Там же. 1980. Т. 253. № 3. С. 653.
9. *Чумаков Г.А., Слинько М.Г.* // Там же. 1982. Т. 266. № 5. С. 1194.
10. *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 264 с.
11. *Кольцова Э.М., Гордеев Л.С.* Методы синергетики в химии и химической технологии. Учебное пособие для вузов. М.: Химия, 1999. 256 с.
12. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургер. М.: Мир, 1988. 720 с.
13. *Неймарк Ю.И., Ланда П.С.* Стохастические и хаотические колебания. М.: Наука, 1987. 424 с.
14. *Пригожин И., Стенгерс И.* Порядок из хаоса. М.: Прогресс, 1986. 431 с.
15. *Заславский Г.М.* Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 272 с.
16. *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.* Введение в нелинейную физику. От маятника до турбулентности и хаоса. М.: Наука, 1988. 368 с.
17. *Bykov V.I., Trotsenko L.S.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2002. V. 75. № 1. P. 15.
18. *Bykov V.I., Trotsenko L.S.* // *Ibid.* 2002. V. 76. № 1. P. 31.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

ФТОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ГЕЛИЕВЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2005 г. С. И. Кузина, А. В. Куликов, С. В. Демидов, А. А. Моравский, А. И. Михайлов

Российская академия наук, Институт проблем химической физики,

Черноголовка Московской области

E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.09.2003 г.

Методом ЭПР исследованы реакции фторирования ряда синтетических и природных полимеров, *пара*-диэтилбензола и этана при 20–77 К. Установлено, что низкотемпературный предел реакций взаимодействия молекулярного фтора с углеводородами – твердыми полимерами – находится в области 30–45 К, т.е. вблизи температуры плавления фтора (50 К), когда давление насыщенных паров галогена приближается к 1 Торр. Отмечено, что реакция лимитируется диффузией F₂, проходит безактивационно по механизму многоцентровых синхронных переходов, обеспечивающих общий экзотермический эффект. Стадия иницирования в криогенных условиях рассмотрена с участием молекулярного фтора. Установлено, что в иницировании термонеutralных реакций участвуют не менее двух молекул галогена, входящих в состав полимолекулярного комплекса, минимальный состав которого можно определить по структуре радикальных интермедиатов.

Среди галогенов фтор (F₂) является самым активным реагентом, который, независимо от агрегатного состояния вещества, взаимодействует практически со всеми типами химических связей как при комнатной, так и при низкой температуре. В случае углеводородов реакция протекает по цепному свободнорадикальному механизму с замещением водородных атомов на фтор и выделением фтористого водорода [1, 2]. При контакте с твердыми углеводородами фтор образует свободные радикалы, которые, стабилизируясь в поверхностном слое, сообщают поверхности повышенную реакционную способность. В этой связи метод прямого фторирования может успешно применяться для химического и физического модифицирования полимеров, а также использоваться в органическом и неорганическом синтезе [1].

Об образовании свободных радикалов при прямом фторировании полимеров и полиэфиров при комнатной температуре сообщается в [1–3]. Одними из первых по фторированию углеводородов при температуре жидкого азота являются работы [4, 5], в которых при пропускании фтора над замороженными низкомолекулярными углеводородами наблюдали слабые сигналы перекисных радикалов. В [6] при 77 К был профторирован целый ряд синтетических и природных полимеров с различными типами химических связей. При давлении фтора 30–40 Торр концентрации радикалов достигали значений 10¹⁷–10¹⁸ спин/г, что сравнимо с концентрацией R[•] в γ -облученных полимерах при дозах в несколько десятков (и сотен) Мрад. Высокие концентрации радикалов, способ-

ных окисляться при температуре жидкого азота, свидетельствуют об эффективности фторирования с образованием химически активных радикалов. В этой связи возникает вопрос о низкотемпературном пределе реакций взаимодействия фтора с углеводородами и механизме иницирования, т.е. механизме разрыва химических связей при столь низких (≥ 77 К) температурах. Выяснению этих вопросов посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали технический фтор с примесью кислорода ~0.1%. Давление фтора составляло 30–150 Торр и подбиралось таким образом, чтобы избежать перегрева реакционной системы и деструкции C–C-связей органических молекул. Твердые полимеры – ПЭ, ПП, ПС, сополимер этилена и окиси углерода (СПЛ), ПММА, ПЭТФ, целлюлоза, лигнин и SiO₂ (макропористое стекло МПС-2000, диаметр пор 2000 Å) – в виде высокодисперсных порошков или пленок (толщиной 10 мкм и 1 мм) подвергались прямому фторированию при 20–77 К. Из низкомолекулярных углеводородов исследовали *пара*-диэтилбензол (*n*-ДЭБ) и этан. Фторирование вакуумированных образцов (навески 0.05–0.01 г) и их последующий разогрев проводили в специально сконструированной кварцевой системе. Система позволяла напускать фтор в охлажденный (до азотной или гелиевой температуры) образец, находящийся в кварцевой ампуле, размещенной в резонаторе спектрометра ЭПР. Разогрев образцов от 20 до 77 К проводили в парах гелия непосредственно в резонаторе спе-

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

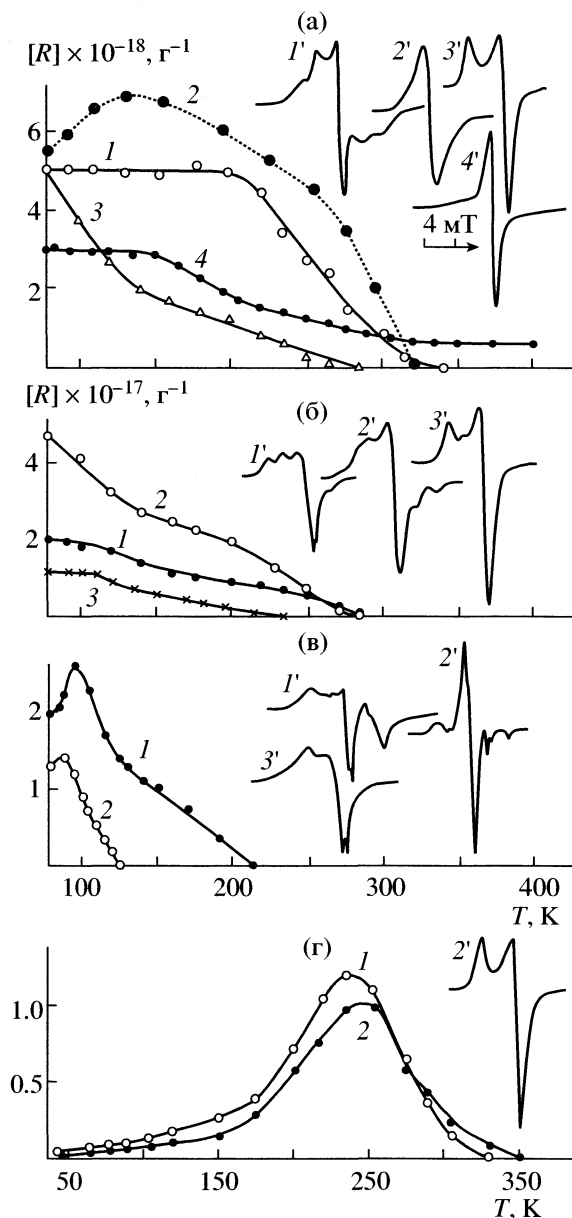


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных радикалов от температуры в системах молекулярный фтор и: а – лиофилизированный ПС (1), *n*-диэтилбензол (2), СПЛ этилена и СО (3), лигнин (4) и соответственно их спектры ЭПР (1'–4'); б – ПЭ (1), ПП (2), целлюлоза (3) и их спектры ЭПР (1'–3'); в – SiO₂ (1), этан (2) и их спектры ЭПР (1'–2'); (3') – спектр ЭПР этана, сорбированного на подложке SiO₂; г – ПЭТФ (1), ПММА (2) и спектр ЭПР ПММА после нагрева образца до 190 К (2'). Давление фтора 30–40 Торр, регистрация спектров при 77 К.

ктомметра, а выше 77 К – в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота.

Спектры ЭПР регистрировали на приборах ЭПР-21 и Radiopan SE/X 2544 при мощности СВЧ-поля $\sim 10^{-4}$ Вт и температурах 30–77 К.

При контакте фтора со всеми углеводородами и SiO₂ при 77 К наблюдали образование радикалов. На рис. 1 приведены кривые изменения концентрации радикалов в зависимости от температуры для всех полимеров, *n*-ДЭБ и этана. Все кривые пересекают ординату при 77 К, свидетельствуя о том, что фторирование начинается ниже температуры жидкого азота. Поэтому для определения низкотемпературного предела реакций взаимодействия фтора с углеводородами провели прямое фторирование полимеров в области гелиевых температур. Высокодисперсные порошки ПЭ, ПС, СПЛ и целлюлозу (в виде волокнистой массы), крупный порошок ПММА и толстую пленку ПЭТФ (размер частиц и толщина пленки ~ 1 мм) подвергали действию F₂ (80 Торр) при 15–20 К, а затем систему разогревали до температуры $\sim 20^\circ\text{C}$. Кривые термостабильности радикалов и спектры ЭПР приведены на рис. 2. Как видно, начало реакции фтора с полимерами с образованием измеримых (методом ЭПР) концентраций радикалов находится при 30–45 К, т.е. вблизи температуры плавления фтора (50 К), когда появляется молекулярная подвижность F₂ и давление насыщенных паров фтора над образцом приближается к 1 Торр. Отметим, что при гелиевых температурах, так же, как и при 77 К, не было замечено ярко выраженной селективности относительно природы фторируемых связей.

С повышением температуры процесс фторирования интенсифицируется вследствие увеличения скорости диффузии F₂ внутрь образца и концентрация R \cdot возрастает до тех пор, пока не начинают преобладать процессы гибели радикалов. Скорость фторирования и максимальные концентрации радикалов определялись не только температурой, но давлением фтора и величиной контактирующей поверхности, т.е. физическим состоянием образцов. При азотной температуре самые высокие концентрации R \cdot наблюдали для высокодисперсных порошков лиофилизованного ПС, лигнина и СПЛ в области 100–150 К. При давлениях фтора 30–40 Торр они составляли $(2\text{--}5) \times 10^{18}$ спин/г (рис. 1а). В случае более крупных частиц порошкообразного ПЭ, тонкой (10 мкм) пленки ПП, волокнистой массы целлюлозы и макропористого стекла (SiO₂) концентрации радикалов снижались более, чем на порядок (рис. 1б, 1в).

В крупном порошке ПММА и толстой пленке ПЭТФ (размер частиц и толщина пленки ~ 1 мм) реакция фторирования начиналась при ~ 45 К, концентрации радикалов составляли $(1\text{--}1.3) \times 10^{17}$ спин/г, а их максимум сдвигался до 220–250 К (рис. 1г). Температура, при которой радикалы исчезали, зависит от физического состояния полимеров и природы образующихся радикалов. В высокодис-

персных образцах активные радикалы исчезают ниже комнатной температуры, а в крупных – выше 300 К. В лигнине стабильные полиеновые радикалы в количестве ~25% сохраняются почти до 400 К (рис. 1а, кривая 4). В этой связи можно объяснить отрицательный результат, полученный в [2], по фторированию целлюлозы при комнатной температуре. В отличие от других полимеров, в целлюлозе не наблюдали образования радикалов, на основании чего был сделан вывод об устойчивости природных полимеров к фтору. Результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что целлюлоза эффективно фторируется даже в гелиевой области температур, но образующиеся активные радикалы, способные окисляться, сохраняются только до ~250 К (рис. 1б, кривая 3, спектр 3'; рис. 2, кривая 4, спектр 4').

При сравнении кривых фторирования одних и тех же полимеров (ПЭ, ПС, СПЛ, целлюлозы), полученных при разогреве образцов от гелиевой и азотной температуры, максимальные концентрации радикалов заметно отличались. При разогреве от гелиевых температур концентрации R^\cdot ниже, несмотря на более высокое давление фтора (80 Торр). По-видимому, такое отличие связано с неомогенным “ступенчатым” характером кинетики фторирования, обусловленной неоднородностью процессов диффузии газов в физически неоднородных полимерных матрицах [7].

В зависимости от структуры образцов и условий фторирования, в полимерах могут стабилизироваться как углеводородные, так и фторуглеродные радикалы и их кислородсодержащие аналоги. При фторировании ПЭ при 77 К и давлениях $F_2 \sim 30\text{--}40$ Торр на асимметричном сингlette перекисных радикалов заметна СТС с расщеплением линий, характерным для констант СТР алкильных и аллильных радикалов матрицы (рис. 3, спектр 1). По-видимому, в мягких условиях фторирования происходит отщепление фтором водородных атомов с образованием углеводородных радикалов, значительная часть которых превращается в RO_2^\cdot . При давлениях фтора 150 Торр кислород, находящийся во фторе в виде примеси, практически полностью “выгорает” при низких температурах (через образование и гибель RO_2^\cdot) и при 300 К происходит фторирование полиэтилена чистым фтором с образованием фторсодержащих радикалов, о чем свидетельствуют широкие сигналы в спектрах ЭПР (рис. 3, спектр 2). Величины расщепления линий с $\Delta H = 8.5\text{--}4.0$ мТ соответствуют константам СТР на α -, β -атомах фтора, подтверждая наличие в радикалах С–F-связей [8] и, следовательно, позволяют отнести полученный спектр к срединному фторалкильному радикалу $\sim CF_2-C^\cdot F-CF_2\sim$ (1). По-

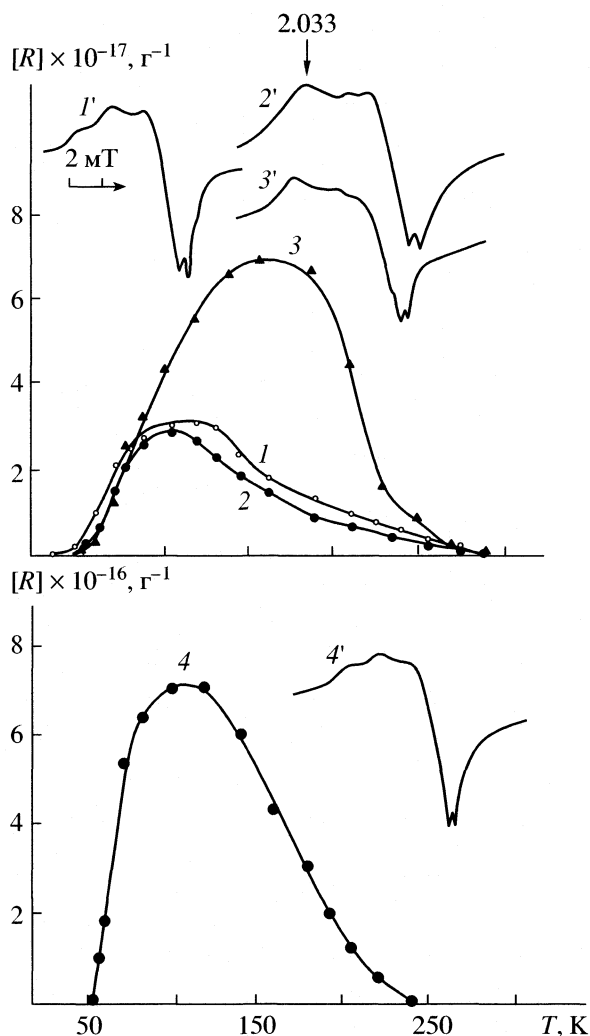


Рис. 2. Зависимости концентрации свободных радикалов от температуры при разогреве полимеров, смешанных с молекулярным фтором при 20–25 К: 1 – ПС, 2 – ПЭ, 3 – СПЛ этилена и СО, 4 – целлюлоза и соответственно их спектры ЭПР (1'–4'). Давление фтора 80 Торр, регистрация спектров при 50–65 К.

скольку в спектре есть еще СТС с расщеплением 2.3, 3.0 и 1.1 мТ (характерным для констант СТР на α -, β -атомах водорода), то спектр 2 может быть суперпозицией сигналов радикалов (1), алкильных и аллильных радикалов ПЭ, либо частично фторированных алкильных и аллильных радикалов: $\sim CF_2-C^\cdot H-CF_2\sim$ (2); $\sim CH=CH-C^\cdot F-CHF\sim$ (3). При длительном (в течение 3-х сут) выдерживании фторированного ПЭ при температуре ~20°C водородсодержащие радикалы, как менее стабильные, исчезают и в спектрах ЭПР остается малоинтенсивный сигнал радикала (1) (рис. 3, спектр 3).

Для ПС, в зависимости от строения образцов (лиофилизированный, порошкообразный, пленочный полимер), при давлении фтора 30–40 Торр и

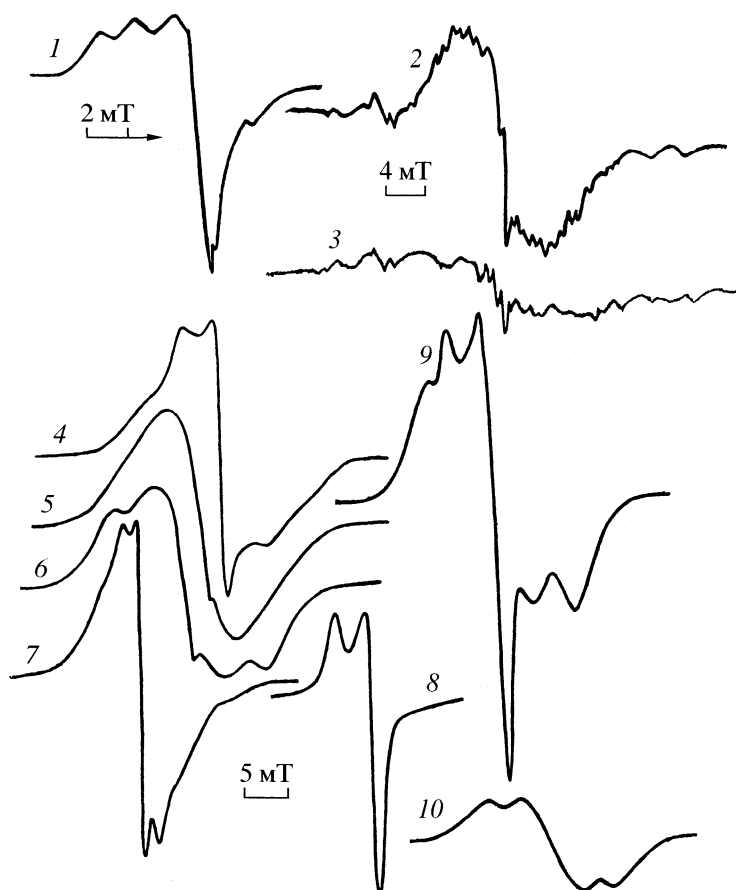


Рис. 3. Спектры ЭПР фторированных ПЭ (1–3) и ПС (4–10): давление фтора 30–40 Торр при 77 К (1,4–8); давление фтора 80 (9) и 150 Торр (2) при 300 К; 3 – после хранения образца 2 в течение 3-х сут при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$; 10 – после нагрева образца 9 до $\sim 440\text{ K}$.

77 К получено несколько сложных спектров, связанных с фторсодержащими радикалами (рис. 3, спектры 4–7). В спектре 4 заметен сигнал от пероксидного радикала. Синглет с $\Delta H = 7.8\text{ мТ}$ (спектр 5) можно отнести к фторсодержащим радикалам аллильного типа. Расщепление линий триплетного спектра 6 с $\Delta H = 8.4\text{--}7.8\text{ мТ}$ свидетельствует о присутствии α -атомов фтора; СТ-структура с расщеплением $\Delta H = 1.8\text{ мТ}$ (спектр 7) соответствует константе СТР для триплетного спектра углеводородного радикала ПС со свободной валентностью на β -углеродном атоме полимерной цепи. Все полученные радикалы активны и в присутствии достаточного количества кислорода превращаются в RO_2^\cdot (спектр 8). В более жестких условиях (80 Торр F_2 , 300 К) получен спектр 9, представляющий собой суперпозицию сигналов перекисного и фторалкильного радикалов. При нагреве этого образца до 440 К в спектрах ЭПР остается изотропный триплет (спектр 10) с расщеплением линий ($\Delta H \cong 6.2\text{ мТ}$), не зависящим от температуры регистрации. Триплет принадлежит стабильному радикалу со свободной валентнос-

тью во фторсодержащем циклогексановом кольце [9], который сохраняется до температуры размягчения полимера ($\sim 550\text{ K}$).

На ранних стадиях фторирования (при гелиевой или азотной температуре) для всех полимеров (за исключением лигнина) в спектрах ЭПР наблюдали сигналы RO_2^\cdot , свидетельствующие об эффективном окислении первичных радикалов кислородом, содержащимся в техническом фторе. Спектры ЭПР фторированных при гелиевой температуре полимеров приведены на рис. 2, спектры 1'–4'. Окисление радикалов в высокомолекулярных матрицах при таких низких температурах является особенностью реакций фторирования. Экспериментальные факты свидетельствуют о том, что при действии фтора полимерная матрица подвергается значительному модифицированию, что отчетливо видно на примере фторирования целлюлозы. Известно, что при радиоллизе целлюлозы перекисные радикалы не были обнаружены по спектрам ЭПР. Большинство радикалов в γ -облученных образцах расположены в плотных кристаллических областях матрицы, где трехмерная

сетка водородных связей резко ограничивает подвижность O_2 и его доступ к радикалам. При фторировании целлюлозы пероксидные радикалы обнаружены как при 77 К (рис. 1б, спектр 3'), так и при более низкой температуре (рис. 2, спектр 4'). Очевидно, F_2 эффективно разрушает водородные и межмолекулярные связи этого полимера, способствуя диффузии O_2 и его свободному доступу к радикалам. При энергии активации реакции $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot \sim 3-5$ ккал/моль [10] процессы окисления алкильных углеводородных и фторуглеродных радикалов происходят в области гелиевой и азотной температур. Такого эффекта практически никогда не наблюдали для γ - и УФ-облученных в атмосфере O_2 полимеров даже при 77 К [7].

Фторирование пара-диэтинилбензола

При контакте *n*-ДЭБ со фтором при 77 К образец темнеет, а в спектрах ЭПР появляется синглетный спектр шириной $\Delta H = 4.2-4.4$ мТ и $g = 2.003$ (рис. 1а, спектр 2'). Зависимость концентрации ПМЦ от температуры (рис. 1а, кривая 2) свидетельствует о высокой термостабильности радикалов, сохраняющихся до $\sim 20^\circ C$. В отличие от первичных радикалов в полимерах, окисляющихся за счет кислорода в техническом фторе практически в момент генерации при 30–77 К, ПМЦ в *n*-ДЭБ химически инертны и не окисляются ни примесным кислородом, ни специально введенным при 77 К O_2 с последующим разогревом образца до 300 К. Все эти факты, как-то: химическая инертность ПМЦ, их высокая термостабильность, синглетный спектр ЭПР с g -фактором, близким к величине g свободного электрона, склонность сигнала к насыщению, а также окрашивание образца и его обесцвечивание при гибели ПМЦ, подтверждают появление радикалов с сопряженными связями. Это может быть циклогексеновая структура, возникшая в результате раскрытия фтором двойной связи бензольного кольца, в которой неспаренный электрон находится в сопряжении с диэтинильными группами.

Фторирование этана

Этан был профторирован в чистом виде и на поверхности подложки SiO_2 . При смешении этана с фтором при 77 К и повышении температуры до ~ 87 К концентрация радикалов достигала значений 1.2×10^{17} спин/г (рис. 1в, кривая 2). Спектр ЭПР является сложным многокомпонентным сигналом (спектр 2'), широкие компоненты которого с расщеплением $\Delta H = 4.6$ мТ, характерным для β -атома фтора, свидетельствуют об образовании C–F-связей, а расщепление $\Delta H = 2.2$ и 2.7 мТ совпадает с константами СТР для α -, β -атомов водоро-

да. По своим параметрам спектр 2' соответствует структуре фторалкильного радикала $CH_2F-C\cdot H_2$ [8, 10], исчезающего вблизи температуры плавления этана (~ 120 К). Интересно отметить, что по данным [1] этан не фторируется при 10 К. На основании данных, полученных в настоящей работе, можно предположить, что отсутствие эффекта фторирования связано с тем, что при 10 К молекулы фтора неподвижны, F_2 находится в замороженном состоянии и давление его насыщенных паров равно нулю.

При фторировании этана, сорбированного на поверхности кремнезема, в спектрах ЭПР был обнаружен сигнал пероксидных радикалов $RO_2\cdot$ (рис. 1в, спектр 3'), исчезающий в области 140 К. Концентрация ПМЦ (в пересчете на количество этана) составила $\sim 10^{18}$ спин/г. Низкая термостабильность частиц позволяет связать их с радикалами этана, образуемыми при действии молекулярного фтора и окисляющимися кислородом, растворенным во фторе или в матрице SiO_2 . Поскольку при фторировании системы этан + SiO_2 возможно образование парамагнитных центров в SiO_2 , то провели фторирование чистого кремнезема при 77 К. При этом были зафиксированы короткоживущие ПМЦ, сохраняющиеся до ~ 200 К (рис. 1в, кривая 1). Их появление наблюдается сразу при запуске фтора в охлажденный до 77 К образец, а максимальная концентрация при 95 К составила $\sim 2.7 \times 10^{17}$ спин/г. Спектр ЭПР фторированного МПС представляет собой широкий асимметричный сигнал с признаками СТС и средним значением g -фактора 2.003 (рис. 1в, спектр 1'). Широкий компонент в высоком поле с расщеплением $\Delta H \cong 4.0$ мТ, характерным для константы СТР на β -атоме фтора, может указывать на присутствие в радикале Si–F-связей. При повышении температуры до ~ 115 К в спектре остается сигнал, близкий к асимметричному синглету $RO_2\cdot$. ПМЦ, полученные при фторировании МПС, являются, очевидно, микрорадикалами, которые образуются при разрыве фтором $\rightarrow Si-O$ и $\rightarrow Si-OH$ связей матрицы, окисление которых может происходить за счет кислорода, содержащегося в техническом фторе.

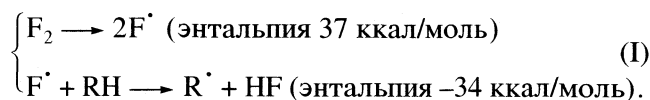
Инициирование фторирования

Согласно [2], фторирование полимеров протекает по радикально-цепному механизму в пределах граничного слоя, расположенного между полностью фторированным слоем и исходной частью полимера. Так, глубина фторированного слоя в пленке ПС толщиной 25 мкм, определенная методом интерференции [11], составила ~ 1 мкм. Такая глубина соответствует проникновению фтора не менее, чем на 100 молекулярных слоев и дает ос-

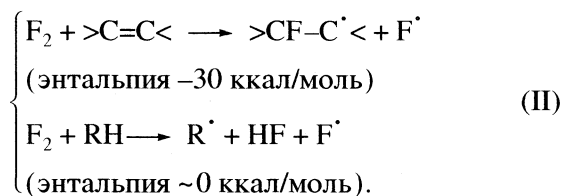
нование считать, что реакция фторирования происходит в гомогенной среде раствора газа в полимере. Отсутствие уширения спектров ЭПР, соответствующих локальным концентрациям радикалов $\sim 10^{19}$ спин/г, позволяет предположить, что и при низких температурах фтор проникает в полимер на глубину не менее 1 мкм. Для высокодисперсных порошков глубина проникновения F_2 может быть больше.

Центральным вопросом в цепных свободнорадикальных реакциях является стадия инициирования. В условиях низких температур эта стадия связана обычно с большой положительной энтальпией и энергией активации. Поэтому для проведения процесса при низкой температуре применяют физическое воздействие на систему, сообщая ей энергию, достаточную для разрыва ковалентных связей и образования свободных радикалов. В настоящей работе свободные радикалы обнаружены при прямом фторировании углеводородов, охлажденных до 30–77 К. Очевидно, что они образуются без всяких внешних воздействий за счет внутренней энергии системы. При этом возникает вопрос – как происходит инициирование, т.е. зарождение цепей при столь низких температурах.

При рассмотрении реакций со фтором возможны два варианта стадий инициирования: атомарным и молекулярным фтором. С участием атомов F и радикалов происходит инициирование фторирования в газовой фазе [1, 4]



Для жидкофазного фторирования углеводородов скорость инициирования, определенная в предположении участия атомарного фтора, не соответствовала реально наблюдаемым скоростям реакций и длинам кинетических цепей. Поэтому был постулирован (на основании анализа продуктов реакции) механизм инициирования посредством молекулярного фтора, легко реагирующего с молекулой углеводорода с образованием радикалов и атомов [12]:

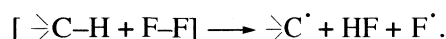


В настоящее время получены многочисленные доказательства инициирования фторирования углеводородов посредством молекулярного фтора с образованием свободных радикалов [6, 13, 14].

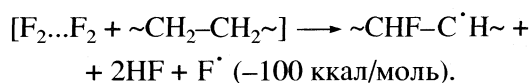
Реакции молекулярного фтора (стадия II) являются экзотермичными или термонеutralными, и тот факт, что они проходят с большими ско-

ростями при 30–77 К, указывает на очень низкий или даже нулевой активационный барьер. По данным [1] энергия активации реакции F и F_2 с углеводородами 0–0.1 ккал/моль, поэтому почти каждое столкновение F_2 с молекулой углеводорода завершается реакцией.

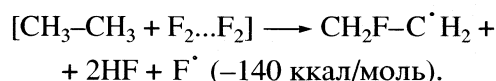
Таким образом, можно заключить, что фторирование полимеров в криогенных условиях иницирует молекулярный фтор. Реакция практически не имеет активационного барьера и начинается при температурах, когда размораживается молекулярная подвижность F_2 . Поскольку при температурах 30–77 К практически невозможен разрыв даже самой непрочной F–F-связи, то следует предположить, что процесс образования радикалов идет через стадию синхронных многоцентровых переходов. При этом в одном элементарном акте происходит диссоциация F_2 , разрывы C–H-связей и образование молекулярных и радикальных продуктов, а весь процесс характеризуется общим экзотермическим эффектом. В полимерах, содержащих кратные связи, стадию инициирования можно рассматривать как реакцию F_2 с группой $>C=C<$, сопровождаемую разрывом связи F–F, раскрытием двойной связи и образованием фторалкильных радикалов и атомарного фтора: $[>C=C< + F-F] \longrightarrow >CF-C^\cdot< + F^\cdot$ (энтальпия –30 ккал/моль). В полимерах, содержащих группы CH, CH_2 и CH_3 , реакция инициирования представляет собой взаимодействие F_2 с C–H-связями, в результате чего образуется HF, атом F^\cdot и алкильный радикал:



Энтальпия последней реакции зависит от характера разрываемой связи и находится в интервале от –18 ккал/моль для C–H до –12 ккал/моль для CH_3 . Для группы CH_2 реакция термонеutralна и для объяснения эффекта фторирования полимеров, содержащих CH_2 группы (например, ПЭ), стадию инициирования можно представить как многоцентровую синхронную реакцию в молекулярном комплексе, включающем две молекулы фтора на мономерное звено. При этом эндотермический эффект разрыва связей будет компенсироваться экзотермическим эффектом образования новых связей в продуктах реакции



При фторировании этана был обнаружен фторалкильный радикал $CH_2F-C^\cdot H_2$. Легко заметить, что для образования $CH_2F-C^\cdot H_2$ необходимо взаимодействие молекулы углеводорода, по крайней мере, с двумя молекулами фтора



Участие двух молекул F_2 в образовании молекулярного комплекса можно объяснить тем, что в конденсированном состоянии из-за повышенного межмолекулярного взаимодействия галогены склонны к образованию димеров. По данным [15] даже в условиях матричной изоляции в среде неона при 77 и 4.2 К фтор существует в виде димеров $\text{F}_2 \dots \text{F}_2$. Димеры могут способствовать организации комплексов и протеканию синхронных реакций. При низкотемпературном хлорировании углеводородов хлор, по-видимому, также входит в состав полимолекулярных комплексов в виде димеров $\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_2$ [16]. Следует отметить, что в литературе мало сведений, подтверждающих состав и свойства молекулярных комплексов. Не обсуждается и радикальный механизм их превращений, поскольку в пользу такого развития процесса не было экспериментальных данных и основное внимание уделялось молекулярному и ионному механизмам превращения [17]. Результаты, полученные в настоящей работе, подтверждают радикальный механизм твердофазных превращений полимолекулярных комплексов и позволяют по структуре радикальных интермедиатов (с учетом термодинамических параметров процесса) определить их минимальный состав.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33169).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lagow R.J., Margrave J.L.* // Progress in Inorganic Chemistry. 1979. V. 26. № 1. P. 162.
2. *Florin R.E.* // J. Fluor. Chem. 1979. V. 14. № 2. P. 253.
3. *Hayes L.J., Dixon D.D.* // Ibid. 1977. V. 10. № 1. P. 1.
4. *Капрлова Г.А.* Образование атомов и радикалов в реакциях молекулярного фтора: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1964.
5. *Шилов А.Е.* Исследование механизма иницирования и разветвления в цепных реакциях: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966.
6. *Кузина С.И., Харитонов А.П., Москвин Ю.Л., Михайлов А.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 7. С. 1714.
7. *Mikhailov A.I., Kuzina S.I.* // Europ. Polym. J. 1990. V. 26. № 1. P. 105.
8. *Bowles A.J., Hudson A., Jackson R.A.* // Chemical Physics Letters. 1970. V. 5. № 9. P. 552.
9. *Колпаков Г.А., Кузина С.И., Харитонов А.П. и др.* // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 10. С. 1382.
10. *Пижецкий С.Я., Котов А.Г., Милицук В.К. и др.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.
11. *Харитонов А.П., Москвин Ю.Л., Колпаков Г.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1985. А-27. № 3. С. 658.
12. *Miller W.T., Koch S.D., McLafferty F.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 24. P. 4992.
13. *Кузина С.И., Михайлов А.И., Гольданский В.И.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. № 5. С. 1022.
14. *Kuzina S.I., Mikhailov A.I., Gol'danskii V.I.* // Europ. Polym. J. 1995. V. 31. № 6. P. 513.
15. *Bressler C., Lawrence W.G., Schwentner N.* Modern Trends in Low Temperature Chemistry. Moscow University Publishing House. 1994. P.97.
16. *Кузина С.И., Демидов С.В., Денисов Н.Н., Михайлов А.И.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 2. С. 335.
17. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В.* Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 235 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.495, 541.127

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПИРТА НА СКОРОСТЬ АЛКОГОЛИЗА
N,N'-ДИФЕНИЛМОЧЕВИНЫ

© 2005 г. С. Н. Мантров, А. Л. Чимишкян

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

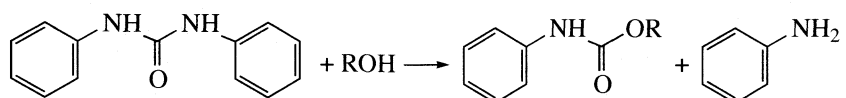
E-mail: Mantrovsn@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.04.2004 г.

Исследованы кинетика и механизм реакции симметричной дифенилмочевины с различными спиртами в отсутствие инертного растворителя. Определены активационные параметры, характеризующие алкоголиз. Установлено корреляционное соотношение, отражающее влияние природы спирта на скорость взаимодействия.

Биологическая активность карбаматов – эфиров N-замещенной карбаминовой кислоты – или уретанов хорошо изучена. Промышленный метод получения уретанов связан с использованием в качестве одного из реагентов фосгена. Эколо-

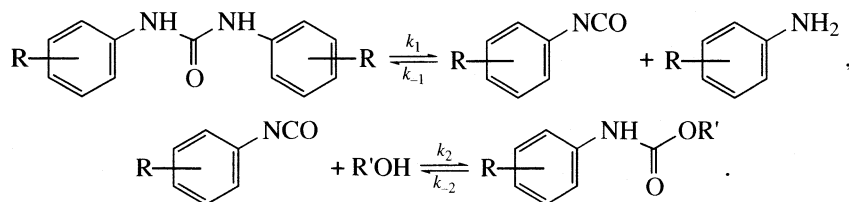
гические проблемы, обусловленные его применением, требуют поиска альтернативных путей синтеза карбаматов. Один из бесфосгенных вариантов производства эфиров карбаминовой кислоты основан на реакции мочевины со спиртами [1–6]:



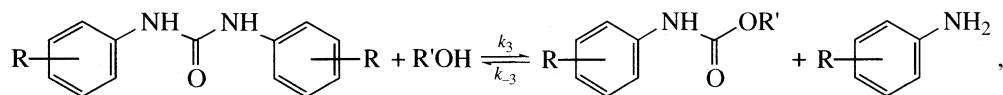
Это взаимодействие осуществляется как в инертных растворителях, так и без них. Наибольший практический интерес представляет исследование алкоголиза мочевины в спирте как в растворителе. Проведение реакции в таких условиях поз-

воляет сместить равновесный процесс в сторону целевого продукта.

В работах [7, 8] показано, что исследуемое превращение идет через распад исходной дифенилмочевины, который является скоростьюопределяющей стадией реакции:



При этом бимолекулярного взаимодействия, заключающегося в нуклеофильной атаке карбонила дифенилмочевины молекулой спирта:



не обнаружено. Исходная система дифференциальных уравнений, описывающая процесс, не имеет аналитического решения. В результате упрощений, связанных с лимитированием одной из стадий, может быть найдена интегральная форма уравнения. Однако оно мало пригодно для нахож-

дения искомым констант прямой реакции. Поэтому в работах [7, 8] предложено обрабатывать экспериментальные данные по начальным удельным скоростям.

Согласно [8], при проведении реакции в инертной среде скорость алкоголиза дифенилмочевин-

Активационные параметры реакции N,N'-дифенилмочевины с различными спиртами

Спирт	$\ln k_0$	E	ΔH	ΔS	r
Метанол	17.2 ± 1.0	85.3 ± 3.5	80.0 ± 3.4	-113.1 ± 8.2	0.997
Этиленгликоль	14.8 ± 1.0	75.5 ± 3.3	70.4 ± 3.3	-133.1 ± 8.0	0.996
Изопропанол	16.6 ± 0.9	84.4 ± 3.0	79.2 ± 2.9	-118.2 ± 7.2	0.998
Изопентанол	41.4 ± 0.6	166.5 ± 11.0	159.6 ± 2.1	88.0 ± 5.3	0.999
Циклогексанол	39.0 ± 2.1	164.1 ± 7.3	157.2 ± 7.2	68.8 ± 17.7	0.996
<i>n</i> -Октанол	24.9 ± 0.7	111.5 ± 2.3	105.8 ± 2.3	-48.5 ± 5.7	0.996

Обозначения: E – энергия активации, кДж/моль; ΔH – энтальпия активации, кДж/моль; ΔS – энтропия активации, Дж/(моль К); r – коэффициент корреляции.

ны не зависит от структуры спирта. Это означает, что константы скорости реакции при исследовании процесса в спирте-растворителе должны представлять константы диссоциации дифенилмочевины в данной среде. При этом влияние природы спирта на скорость алкоголиза должно ограничиваться только свойствами, характерными для него как для данного растворителя. Следует, однако, отметить, что такой вывод без проведения экспериментов не может быть однозначным. Все инертные растворители, в которых проводились эксперименты по алкоголизу симметричной дифенилмочевины [8], были апротонными. Спирты – протонные растворители. При проведении реакции в таких условиях может наблюдаться изменение маршрута алкоголиза, катализируемое наличием подвижного протона. Тем не менее, в работе [7] показано, что при алкоголизе дифенилмочевины в среде *n*-октанола изменения маршрута не наблюдается. С учетом изложенного выше был изучен алкоголиз дифенилмочевины в среде различных спиртов. Исследование кинетики осуществлялось с применением метода ВЭЖХ [7] и УФ-спектрофотометрии [8].

Для определения наблюдаемых констант алкоголиза симметричной дифенилмочевины в спиртах-растворителях была поставлена серия экспериментов в температурном интервале 120–155°C. По зависимости наблюдаемых констант от температуры были рассчитаны активационные параметры (таблица). Корреляция наблюдаемых констант алкоголиза со свойствами спирта-растворителя [9–13] при 100°C осуществлялась по уравнению Пальма–Коппеля [13].

Полученное корреляционное соотношение, отражающее связь свойств спирта-растворителя со скоростью реакции, имеет вид

$$\lg k = -0.118 \pm 1.69 - (19.5 \pm 5.0)P + (0.169 \pm 0.029)E. \quad (1)$$

Оказалось, что решающими параметрами, определяющими влияние среды на скорость реакции, являются поляризуемость и кислотность.

Следует отметить, что значение поляризуемости близко к таковому при описании влияния природы инертного растворителя на скорость алкоголиза дифенилмочевины [8]:

$$\lg k = 2.17 \pm 1.18 - (18.2 \pm 3.0)P + (0.0125 \pm 0.0011)B. \quad (2)$$

Данное обстоятельство подчеркивает общность процессов, протекающих при алкоголизе в спиртах и инертных растворителях. Отсутствие корреляции с основностью спирта-растворителя объясняется практическим равенством последней для разных спиртов. Согласно справочным данным [11], основность исследованных спиртов составляет 220–240. Поэтому изменение скорости, вызванное изменением основности, нивелируется ошибкой определения константы. При этом параметр в уравнении Пальма–Коппеля, ответственный за влияние основности, входит в $\ln k_0$. Если провести корреляцию с учетом основности спирта-растворителя, то получится следующая зависимость:

$$\lg k = 2.66 \pm 10.6 - (18.5 \pm 7.7)P - (0.012 \pm 0.046)B + (0.0150 \pm 0.083)E. \quad (3)$$

Корреляцию удалось провести при исключении данных по метанолу ($r = 0.960$). Полученное корреляционное уравнение (3) практически эквивалентно, с точки зрения численных значений коэффициентов, уравнению (2), описывающему влияние природы инертных растворителей на скорость алкоголиза, что позволяет сделать вывод об однородности протекающих процессов как в спиртах (протонных растворителях), так и в других средах. В случае изменения механизма реакции, а также при преобладании иного маршрута протекающего процесса, наблюдалось бы заметное несоответствие в коэффициентах предлагаемых уравнений.

С учетом общности процессов, протекающих в спиртах и инертных растворителях, была предложена общая корреляционная зависимость, описывающая влияние среды на скорость алкоголиза дифенилмочевины [8]. Общее изокинетическое

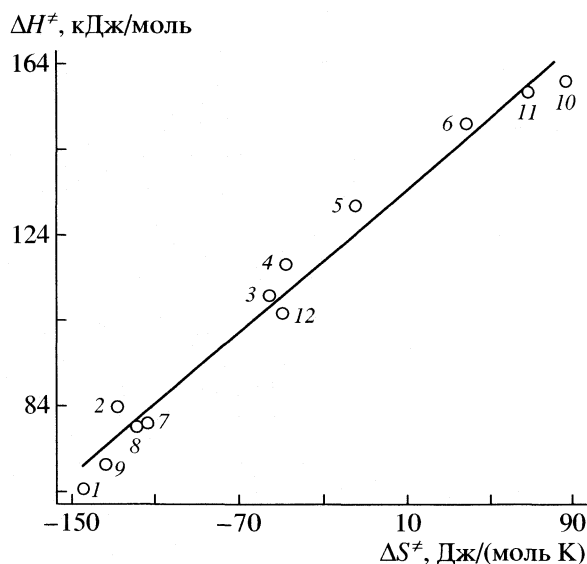


Рис. 1. Зависимость энthalпии активации от энтропии активации для алкоголиза N,N' -дифенилмочевины в различных растворителях: 1 – декан, 2 – n -ксилол, 3 – o -дихлорбензол, 4 – нитробензол, 5 – диглим, 6 – фенетол, 7 – метанол, 8 – этиленгликоль, 9 – изопропанол, 10 – изопентанол, 11 – циклогексанол, 12 – n -октанол.

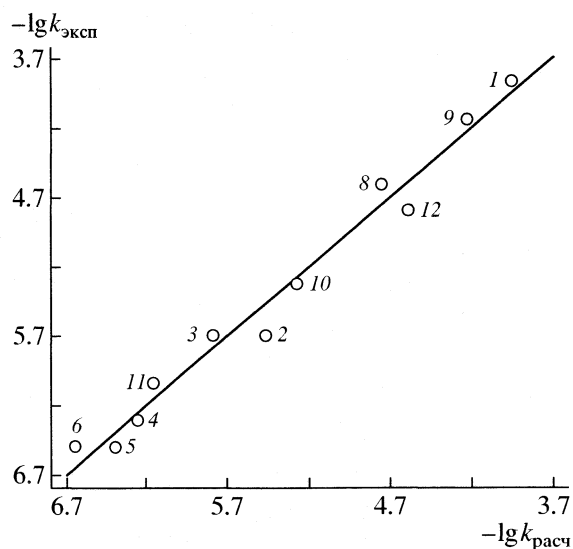
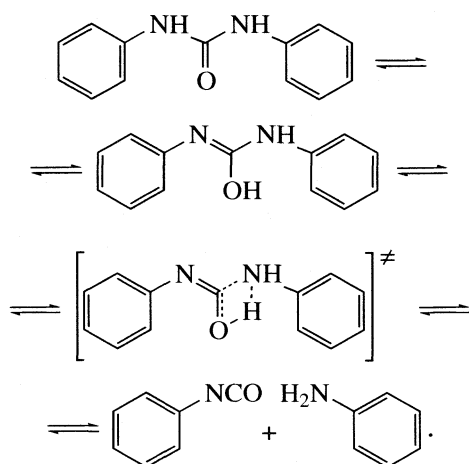


Рис. 2. Соответствие экспериментальных и рассчитанных по уравнению Пальма–Коппеля значений констант скорости алкоголиза N,N' -дифенилмочевины при 100°C в различных растворителях; 1–12 – см. рис. 1.

соотношение для всех растворителей, в которых исследован процесс, представлено на рис. 1. Искоинетическая температура равна $417 \pm 19 \text{ K}$, коэффициент корреляции составляет 0.979. Общее корреляционное уравнение по Пальму–Коппелю для инертных сред и спиртов имеет вид (см. рис. 2):

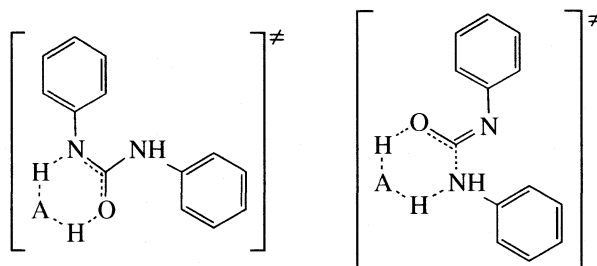
$$\lg k = 2.18 \pm 0.70 - (18.5 \pm 1.8)P - (0.0111 \pm 0.0008)B + (0.164 \pm 0.13)E. \quad (4)$$

Коэффициент корреляции составляет 0.977. Полученное соотношение хорошо объясняется с позиций диссоциативного маршрута взаимодействия замещенных симметричных дифенилмочевин со спиртами. Согласно данным [14], диссоциация дифенилмочевин происходит через таутомеризацию в изомочевину и ее дальнейший распад:



Причем показано, что при распаде симметричной дифенилмочевины в растворителях скоростьюопределяющей стадией процесса является вторая – перенос протона с синхронным образованием одних и разрывом других связей. В работе [8] сделан анализ влияния основности и поляризуемости на скорость данной реакции.

Заметное влияние кислотности на скорость распада дифенилмочевин объясняется взаимодействием кислотных фрагментов молекулы растворителя с переходным состоянием системы. Растворители, содержащие подвижный протон, могут непосредственно участвовать в его переносе как при изомеризации дифенилмочевины, так и при образовании переходного состояния:



В этом случае перенос протона облегчается и за счет образования шестичленного циклического переходного состояния, более выгодного по сравнению с четырехкоординационным. Следует отметить, что данные о положительном влиянии кислотности растворителя на скорость распада мочевин согласуются с результатами [15].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о единстве механизма алкоголиза при проведении реакции как в инертных средах, так и в избытке спиртов, и подтверждают диссоциативный характер взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 2943480 (ФРГ). Verfahren zur Herstellung von N,O-disubstituierten Urethanen, sowie Ihre Verwendung als Ausgangmaterial zur Herstellung von Isocyanaten / König K., Fauß R., Heitkämper P. – СА. 1981. V. 95. 186914.
2. Патент 58-157753 (Япония). Получение уретанов // Фукуока Н., Иобороно С. – РЖХим., 1984. Т. 16. н99 п.
3. Патент 58-157753 (Япония). Способ получения ароматических уретанов / Йосида Ю. – РЖХим. 1995. Т. 22. н 64 п.
4. Патент 5306842 (США). Способ получения ароматических уретанов / Йосида Ю. – РЖХим. 1995. Т. 15. н 51 п.
5. Патент 294380 (ФРГ). Verfahren zur Herstellung von niederen N-arylcarbaminsäureestern/ Dietz H. – СА. 1983. V. 99. 38242.
6. А.с. 1702640 (СССР). Способ получения алкил-N-фенилкарбаматов / Герсга В.Ф., Кормушечкин В.Д., Дергунов Ю.И., Гордеев А.С. и др. – РЖХим. 1997. Т. 14. н 65 п.
7. Мантров С.Н., Чимшикян А.Л. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 5. С. 834.
8. Мантров С.Н., Горбунова К.В., Чимшикян А.Л. // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2165.
9. Reichardt C. // Angew. Chem. 1965. V. 77. № 1. S. 30.
10. Reichardt C. // Ibid. 1979. V. 91. S. 119.
11. Коппель И.А., Паю А.И., Пухл В.О. // Реакц. способность орган. соединений. 1973. Т. 10. № 4. С. 921.
12. Коппель И.А., Паю А.И. // Там же. 1974. Т. 11. № 1. С. 121.
13. Коппель И.А., Пальм В.А. // Там же. 1971. Т. 8. № 1. С. 291.
14. Csüros Z., Soós R., Bitter I., Bende Z. // Acta Chim. Acad. Scin. Hung. 1971. V. 69. № 3. P. 373.
15. Hoshino T., Mukaijama T., Hoshino H. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 30970.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 577.150.3

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА
ГЛИКОЗИДНОЙ СВЯЗИ В АКТИВНОМ ЦЕНТРЕ
 β -ГАЛАКТОЗИДАЗЫ ИЗ *ESCHERICHIA COLI*

© 2005 г. О. М. Полтораки, Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякшева, О. С. Пилипенко
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

Предложен кислотно-основной механизм гидролиза гликозидной связи β -галактозидазой, включающий образование двух промежуточных фермент-субстратных комплексов ES1 и ES2 и соответственно с двумя ЦПС. Проведен кинетический анализ в рамках трехстадийной кинетической схемы, учитывающей образование гликозилированного фермента (E-Gal). С помощью кинетического анализа рассчитаны элементарные кинетические константы k_2 , k_3 и K_S для реакции с модельным субстратом – *o*-нитрофенил- β -D-галактопиранозидом.

Изучение механизма действия β -галактозидазы (КФ 3.2.1.23) представляет особый интерес по нескольким причинам. Во-первых, этот фермент находит широкое практическое применение, во-вторых, он обладает четвертичной структурой, стабилизированной конформационным замком и, в-третьих, – для бактериального изофермента из *Escherichia coli* имеются все необходимые сведения о структуре активного центра, полученные на основе анализа рентгеноструктурных данных. В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа [1] β -галактозидаза из *Escherichia coli* представляет собой плоский гомотетрамер с молекулярной массой протомера 116 кДа. Каждый мономер содержит 1023 аминокислотных остатка, образующих пятидоменную структуру, два иона Mg^{2+} , необходимых для построения активного центра, и 148 молекул воды. Каталитическими группами в активном центре β -галактозидазы являются карбоксильные группы Glu-537 и Glu-461, причем в нативном ферменте Glu-537 депротонирована, а Glu-461 – протонирована. Glu-537 и Glu-461 участвуют в расщеплении и возникновении гликозидной связи субстрата и гликозил-фермента, соответственно, по механизму кислотно-основного катализа, т.е. служат акцепторами и донорами протонов в акте катализа. Glu-537 в каталитическом процессе функционирует в качестве нуклеофила [2], который атакует углеродный атом гликозидной связи С–О с разрывом последней и образованием галактозилированного фермента (Gal-E). Glu-461 играет роль донора протона на стадии гликозилирования фермента для уходящего из активного центра фермента первого продукта реакции (РОН) [3]. Результаты исследований, проведенных в работе [4], показали, что карбоксильная

группа Glu-461 сильно ионизирована в промежуточном соединении (Gal-E). В реакции гидролиза галактозил-фермента она выступает акцептором протона, уходящего при разрыве О–Н-связи молекулы воды, активируя тем самым нуклеофильную атаку атома кислорода молекулы воды на атом углерода гликозидной связи в галактозил-ферменте. Реакция галактозил-фермента с молекулами воды протекает по механизму общего основного катализа. Применение теории ЦПС (цепей перераспределения связей) с учетом данных рентгеноструктурного анализа β -галактозидазы дает возможность обоснования химического механизма действия фермента и соответствующего ему кинетического механизма реакции.

Химический механизм и ЦПС
(цепи перераспределения связей)

На рис. 1 представлен механизм реакции гидролиза гликозидной связи субстрата в активном центре β -галактозидазы с учетом возникновения ЦПС [5, 6] на стадиях гликозилирования и дегликозилирования фермента. ЦПС – цепь перераспределения связей [5, 6] – это цепочка связей атомов в ES1 или ES2, затронутых элементарным актом химического превращения. Выделим в элементарном акте химического превращения те связи, которые изменяют свою кратность. Если отсутствию связи сопоставить кратность 0 [5], то можно заметить, что химические преобразования системы связаны с попеременным увеличением и уменьшением кратностей связей, образующих некоторую линейную последовательность. Подобная совокупность связей названа цепью перераспределения связей (ЦПС). Начальная (II) и конечная (III)

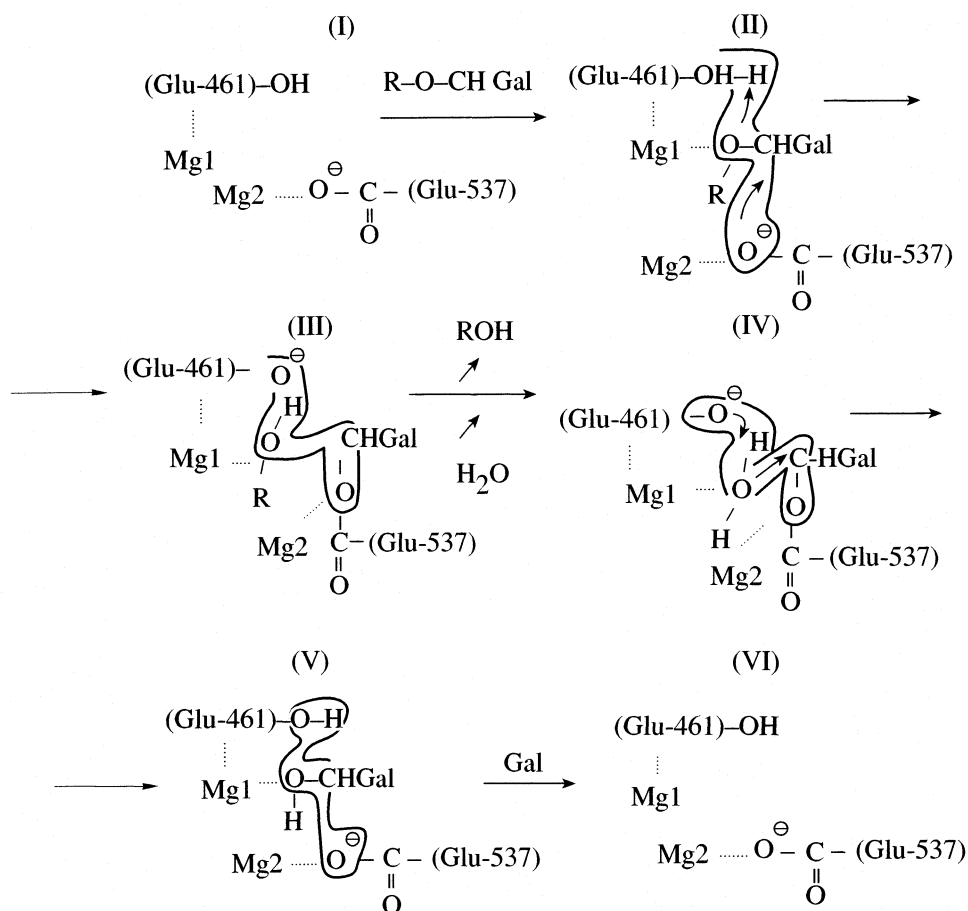


Рис. 1. Механизм реакции β -галактозидазы – дегликозилирование гликозил-галактопиранозида или его аналога R – галактопиранозида, обозначенного на схеме R–O–CHGal. I, II, III, IV, V, VI – различные состояния активного центра фермента: I – свободный активный центр. Glu-461 и Glu-537, соответственно, протонированная и депротонированная каталитические группы; Mg1 и Mg2 образуют координационные связи с субстратом, адсорбционными и каталитическими группами; II и III – ES1 – комплекс при гликозилировании β -галактозидазы: II – начальная ЦПС; III – конечная ЦПС; IV, V – ES2 – комплекс при дегликозилировании β -галактозидазы: IV – начальная ЦПС; V – конечная ЦПС; VI – возвращение активного центра фермента в исходное состояние I.

ЦПС для ES1 в реакции гликозилирования фермента субстратом представлены ниже. Здесь показаны последовательно атомы и их связи, изменяемые в элементарном каталитическом акте, которые участвуют в ЦПС (II); –H – протон одной из каталитических групп – глутаминовой кислоты (Glu 461), O–C – гликозидная связь субстрата реакции, ионизированный атом кислорода O⁻ – второй каталитической группы (Glu 537), атакующий углеродный атом гликозидной связи субстрата:



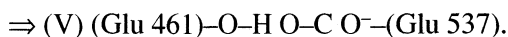
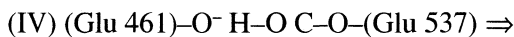
Переход от “исходного” (II) к “конечному” (III) состоянию в четырехзвенной ЦПС связан с попеременным увеличением и уменьшением кратностей связей на единицу ($\Delta = \pm 1$).

Физический смысл правила $\Delta = \pm 1$ весьма прост. Как результаты квантовохимических расчетов, так и опытный материал по механизмам реакций свидетельствует о том, что разрыв некоторой связи сопряжен с меньшей затратой энергии, если он сопровождается возникновением рядом с ней новой связи. Любая неизменная связь в ЦПС блокирует неактивированный перенос электрона вдоль ЦПС, но такой перенос возможен в системе изменяющихся связей. Правило $\Delta = \pm 1$ означает, что при перестройке химических связей в ЦПС не возникают свободные валентности. Все сказанное поясняет, почему в ЦПС записываются только те двухэлектронные связи (ковалентные, ионные или промежуточные), которые изменяются в данном элементарном акте, а координационным связям сопоставляется кратность “0”. Таким образом, координационным связям Mg1 и Mg2 с Glu 461, Glu 537, субстратами и про-

дуктами реакции в схемах на рис. 1, сопоставляется кратность "0". Они являются вспомогательными при активации каталитических групп и атакуемых связей, а также при фиксации субстратов, промежуточных и конечных продуктов реакции и не участвуют в образовании ЦПС.

Реакция, протекающая в активном центре β -галактозидазы, является двухстадийной: на первой стадии происходит гликозилирование фермента (E-Gal) по карбонильной группе G1и 537 и образование первого продукта реакции – спирта ROH, а на второй – реакция гидролиза гликозидной E-Gal связи с участием молекулы воды и образование второго продукта реакции – галактозы (Gal). Предполагают, что реакции, катализируемые β -галактозидазой, протекают с образованием двух переходных состояний оксокарбоний-иона [7], которые могут кратковременно существовать при переходе начальной ЦПС в конечную для двух переходных состояний при гликозилировании и дегликозилировании фермента.

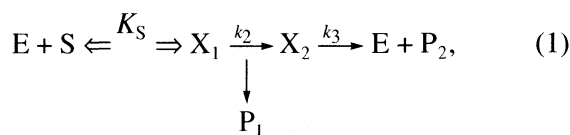
Начальная (IV) и конечная (V) ЦПС для ES2 в реакции дегликозилирования фермента с участием молекулы воды выглядит следующим образом



Здесь представлены последовательно участвующие в ЦПС (IV) атомы воды (H-O) и соответствующие атомы гликозидной связи (C-O) в гликозилированном по Glu 537 ферменте ($\Delta = \pm 1$).

Кинетический анализ и расчет констант

Рассмотренному механизму соответствует трехстадийная кинетическая схема с участием двух промежуточных соединений $ES1 \equiv X_1$ и $ES2 \equiv X_2$ и образованием двух продуктов реакции на второй и третьей стадиях, соответственно, $ROH \equiv P_1$ и $Gal \equiv P_2$. В уравнении



E – это фермент (в данном случае β -галактозидаза), а S – субстрат реакции (здесь – *o*-нитрофенил- β -D-галактопиранозид). Эта схема детально проанализирована в литературе, поскольку такая трехстадийная схема описывает механизм катализа многих ферментов, в том числе и α -химотрипсина [8].

$$d[X_2]/dt = k_2[X_1] - k_3[X_2], \quad (2)$$

$$[X_1] = [E][S]_0/K_S, \quad (3)$$

$$d[P_1]/dt = k_2[X_1], \quad (4)$$

$$d[P_2]/dt = k_3[X_2], \quad (5)$$

$$[E]_0 = [E] + [X_1] + [X_2]. \quad (6)$$

Система уравнений описывает кинетику процесса в предстационарном режиме.

Решая систему уравнений (2), (3) и (6), получаем уравнения для концентрации промежуточных соединений и свободного фермента

$$[X_1](t) = \frac{[E]_0[S]_0}{K_S + [S]_0} \times \left\{ 1 - \frac{k_2[S]_0}{(K_S + [S]_0)(k_3 + k_2[S]_0/(K_S + [S]_0))} \times \right. \\ \left. \times \left\{ 1 - \exp \left[- \left(k_3 + \frac{k_2[S]_0}{K_S + [S]_0} \right) t \right] \right\} \right\}, \quad (7)$$

$$[X_2](t) = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{K_S + [S]_0(k_3 + k_2[S]_0/(K_S + [S]_0))} \times \left\{ 1 - \exp \left[- \left(k_3 + \frac{k_2[S]_0}{K_S + [S]_0} \right) t \right] \right\}, \quad (8)$$

$$[E]_0 = \frac{[E]_0}{1 + ([S]_0/K_S)} \times \left\{ 1 - \frac{k_2[S]_0}{(K_S + [S]_0)(k_3 + k_2[S]_0/(K_S + [S]_0))} \times \right. \\ \left. \times \left\{ 1 - \exp \left[- \left(k_3 + \frac{k_2[S]_0}{K_S + [S]_0} \right) t \right] \right\} \right\}, \quad (9)$$

Уравнения (7)–(9) представляют собой достаточно сложные выражения, причем показатель экспоненты одинаков для всех компонентов реакции. Функции $[P_1](t)$ и $[P_2](t)$ также представляют собой одноэкспоненциальные уравнения, которые находим, подставляя (7) и (8) в (4) и (5) и интегрируя полученные дифференциальные уравнения с разделяющимися переменными. Ниже приведены получаемые при этом выражения для концентраций P_1 и P_2

$$[P_1] = \frac{k_2 k_3 [E]_0 [S]_0}{k_2 [S]_0 + k_3 (K_S + [S]_0)} t + [E]_0 \frac{(k_2 [S]_0)^2}{[k_2 [S]_0 + k_3 (K_S + [S]_0)]^2} \times \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{k_2 [S]_0}{K_S + [S]_0} + k_3 \right) t \right] \right\}, \quad (10)$$

$$[P_2] = \frac{k_2 k_3 [E]_0 [S]_0}{k_2 [S]_0 + k_3 [K_S + [S]_0]} t + \frac{k_2 k_3 [E]_0 [S]_0 (K_S + [S]_0)}{[k_2 [S]_0 + k_3 (K_S + [S]_0)]^2} \times \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{k_2 [S]_0}{K_S + [S]_0} + k_3 \right) t \right] \right\}. \quad (11)$$

Изменение во времени компонентов реакции согласно уравнениям (7), (8), (10) и (11) описывается одноэкспоненциальной функцией, показатель которой связан с элементарными константами скорости соотношением

$$\tau^{-1} = k_3 + \frac{k_2 [S]_0}{K_S + [S]_0}. \quad (12)$$

При достаточно больших временах реакции (при $t \gg \tau$) процесс переходит в стационарный режим (13), когда

$$(d[P_1]/dt)_{ст} = (d[P_2]/dt)_{ст} = \frac{[E]_0 [S]_0 k_2 k_3 / (k_2 + k_3)}{K_S k_3 / (k_2 + k_3) + [S]_0}. \quad (13)$$

Отсюда легко получить выражения, связывающие каталитическую константу и эффективную константу Михаэлиса с элементарными константами

$$k_{кат} = k_2 k_3 / (k_2 + k_3), \quad (14)$$

$$K_M^{эфф} = K_S k_3 / (k_2 + k_3). \quad (15)$$

Уравнение $[P_1](t)$ (10) с точностью до постоянных может быть записано в виде

$$[P_1](t) = At + B(1 - e^{-t/\tau})$$

или

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{t} \ln \left(1 - \frac{[P_1] - At}{B} \right). \quad (16)$$

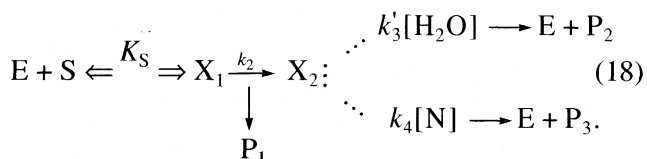
Параметры A и B определяются по экспериментальной кривой $[P_1](t)$. Соответственно величина τ может быть найдена из этого уравнения. Показатель одноэкспоненциальных уравнений функций $[P_1](t)$ и $[P_2](t)$ связан с элементарными константами скорости соотношением (12). Значение k_3 , согласно (12), определяется из экстраполяции экспериментально наблюдаемой функции к нулевому значению концентрации субстрата. Значения k_2 и K_S определяются по зависимости параметра $(\tau^{-1} - k_3)$ от концентрации субстрата в обратных координатах.

В зависимости от соотношения констант в уравнении (1) k_1 и k_2 кинетические уравнения для $[P_1](t)$ и $[P_2](t)$ трансформируются в ряд частных соотношений. Наибольший интерес представляет случай, когда $k_2 \gg k_1$ (при $[S]_0 \gg K_S$) и уравнение зависимости $[P_1](t)$ приобретает вид

$$[P_1](t) = k_3 [E]_0 t + [E]_0 (1 - e^{-k_2 t}). \quad (17)$$

Этот случай особенно важен, поскольку на кинетических особенностях протекания трехстадийной реакции в условиях $k_2 \gg k_1$, $[S]_0 \gg K_S$ основан метод определения концентрации активных центров ряда ферментов [9].

К настоящему времени в энзимологии сформировалось два принципиально отличных подхода к определению индивидуальных констант скоростей ферментативных реакций. Первый из них рассмотрен выше и основан на изучении стационарного периода реакций. Ко второй группе относятся методы, основанные на селективном обратимом ингибировании или активации ацилирования или гликозилирования ферментов, а также метод, использующий избирательное ускорение реакции деацилирования или дегликозилирования ферментов в присутствии добавленных в среду нуклеофильных агентов [10]. В процесс дегликозилирования β -галактозидазы может вмешаться любой нуклеофильный агент, конкурирующий с H_2O на стадии дегликозилирования фермента согласно схеме (см. ниже), участвуя в реакции трансгликозилирования



Если N – добавленный нуклеофил (например, спирт), то можно получить следующие выражения для каталитической константы и эффектив-

Кинетические константы реакции гидролиза *o*-нитрофенил-β-D-галактопиранозид β-галактозидазой из *E. coli* при 25°C и pH 7.5

Эффектор	$K_M^{\text{эфф}}$, мМ	$k_{\text{кат}}$, с ⁻¹	k_2 , с ⁻¹	k_3 , с ⁻¹	K_S , мМ
Нет	0.16	220	1670	256	0.77
0.1 М трис	0.45	108	1670	256	0.77
2 М этанол	0.23	175	1670	256	0.77

ной константы Михаэлиса для стационарных условий

$$k_{\text{кат}} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3 + k_4 [N]}, \quad (19)$$

$$K_M^{\text{эфф}} = K_S \frac{k_3 + k_4 [N]}{k_2 + k_3 + k_4 [N]}. \quad (20)$$

Для раздельного определения значения индивидуальных констант (k_2 , k_3 и K_S) можно использовать графический метод, который заключается в построении экспериментальных данных в координатах ($[E]_0/v$, $1/[S]_0$). Как следует из кинетического анализа уравнений (19) и (20), прямые, соответствующие различным концентрациям внешнего нуклеофильного агента, пересекаются в точке, лежащей в левом верхнем квадранте с координатами $(-1/K_S, 1/k_3)$ [9]. Если внешний нуклео-

фильный агент действует как формальный неконкурентный ингибитор, то стадией, лимитирующей скорость ферментативной реакции, является гликозилирование ($k_3 \gg k_2$). Элементарные константы в этом случае можно определить, используя соотношения (14, 15). Легко показать, что при $k_3 \gg k_2$, $k_{\text{кат}} = k_2$, а $K_S \cong K_M^{\text{эфф}}$. Конкурентно-ингибирующее действие нуклеофильного агента свидетельствует, что стадией, лимитирующей скорость, является дегликозилирование ($k_2 \gg k_3$).

Элементарные константы можно определить, используя те же соотношения (14, 15). При $k_2 \gg k_3$, $k_{\text{кат}} = k_3$, а $K_M^{\text{эфф}} = K_S k_3/k_2$. Если значения констант скоростей гликозилирования и дегликозилирования сравнимы по величине, их численные значения могут быть определены из координаты точки пересечения прямых. Эти координаты дают $-1/K_S$, $1/k_3$, если экспериментальные данные представлены в двойных обратных координатах ($[E]_0/v - 1/[S]_0$). Согласно уравнению (13) и полученному из него выражению для $k_{\text{кат}}$ (14) следует, что $1/k_2 = 1/k_{\text{кат}} - 1/k_3$; $1/k_{\text{кат}}$ – отрезок, отсекаемый на ординате прямой при $[N] = 0$. В качестве нуклеофильных агентов нами использованы 2 М этанол и 0.1 М трис(гидроксиметил)аминометан (в дальнейшем – трис), которые являются ингибиторами в реакции гидролиза *o*-нитрофенил-β-D-галактопиранозид β-галактозидазой. Экспериментальные данные представлены на рис. 2 в координатах $[E]_0/v - 1/[S]_0$. В таблице приведены рассчитанные кинетические константы реакции гидролиза *o*-нитрофенил-β-D-галактопиранозид β-галактозидазой.

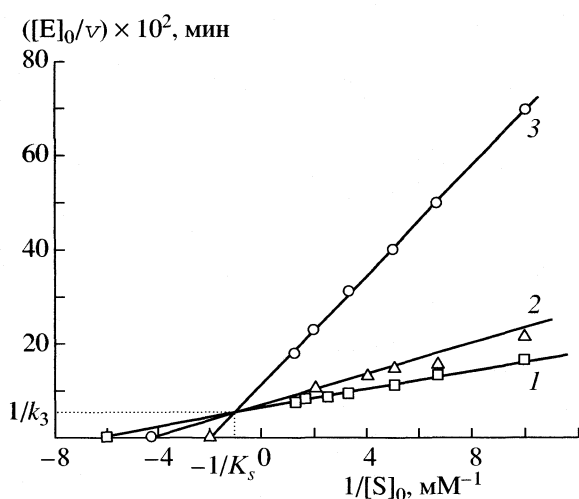


Рис. 2. Зависимости активности β-галактозидазы из *E. coli* от концентрации субстрата (*o*-нитрофенил-β-D-галактопиранозид в 0.1 М фосфатном буфере pH 7.5) в отсутствие (1) и в присутствии 2 М этанола (2) и 0.1 М трис(гидроксиметил)аминометана (3) в координатах $[E]_0/v - 1/[S]_0$. Координаты точки пересечения прямых $-1/k_3$ ($-1/K_S$) позволяют найти элементарные константы ($k_3 = 256 \text{ с}^{-1}$ и $K_S = 0.77 \text{ мМ}$).

Данные таблицы показывают, что элементарные константы скорости гликозилирования (k_2) и дегликозилирования (k_3) согласно схемам (1) и (18) в отсутствие и в присутствии нуклеофила – эффектора (N), соответственно, отличаются в 8 раз, т.е. лимитирующей стадией при данных условиях является дегликозилирование фермента. Субстратная константа превышает измеряемую на опыте эффективную константу Михаэлиса при

$[N] = 0$ приблизительно в 5 раз. Эффективные константы ($k_{\text{кат}}$ и K_M) данной реакции изменяются таким же образом под влиянием этиленгликоля и тетраэтиленгликоля [11].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32739), за что авторы выражают свою благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jacobson R.H., Zhang X.J., DuBose R.F., Matthews B.W.* // Nature. 1994. V. 369. P. 761.
2. *Yuan J., Martinez-Bilbao M., and Huber R.E.* // Biochem. J. 1994. V. 299. P.527.
3. *Cupples C.G., Miller J.H., Huber R.E.* // J. Biol. Chem. 1990. 265. V. 10. P. 5512.
4. *Richard J.P., Huber R.E., Heo C. et al.* // Biochem. 1996. V. 35. P. 12387.
5. *Полторак О.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. С. 635.
6. *Полторак О.М.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 1361.
7. *Березин И.В., Варфоломеев С.Д.* / Биокинетика. М.: Наука, 1979. С. 31.
8. *Bender M.L., Clement G.E., Gunter C.R., Kazdy F.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. С. 3697.
9. *Березин И.В., Казанская Н.Ф., Клесов А.А.* // Биохимия. 1971. Т. 36. С. 108.
10. *Клесов А.А., Березин И.В.* // Ферментативный катализ. М.: Из-во МГУ, 1980. С. 109.
11. *Irazoqui G., Villarino A., Batista-Viera F., Brena B.M.* // Biotechnology Techniques. 1998. V. 12. № 12. P. 885.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 534.6

**АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-БРОМСУКЦИНИМИДА
В СМЕСИ ВОДА–ДИОКСАН И N-ХЛОРСУКЦИНИМИДА
В СМЕСЯХ ВОДА–МЕТАНОЛ И ВОДА–ДИОКСАН ПРИ 303 К**

© 2005 г. Дж. Ишвара Бхат, Н.С. Шри Варасрад

Университет Мангалора, Индия

E-mail: bhatij@yahoo.com

Поступила в редакцию 18.05.2004 г.

Изучены скорость ультразвука и плотность при различных концентрациях N-бромсукцинимид (NBS) в смеси вода–диоксан, а также N-хлорсукцинимид (NCS) в воде и в смесях вода–метанол и вода–диоксан для различных объемных соотношений компонентов растворителя при 303 К. Полученные данные использованы для оценки адиабатической сжимаемости, кажущейся молярной сжимаемости, свободного межмолекулярного пробела, удельного акустического импеданса и относительной степени ассоциации. На основании этих результатов определена предельная молярная сжимаемость ϕ_k^0 . Показано, что для NBS в диоксане и NCS в метаноле выполняется соотношение Гукера. Для NBS в 20%-ном диоксане и 20%-ном метаноле, а для NCS в 40%-ном диоксане установлено образование комплекса. Эти данные использованы для качественного описания существующих в системе взаимодействий ион–ион и ион–растворитель.

Изучение скорости ультразвука является одним из способов осмысления межмолекулярных взаимодействий в растворах [1, 2]. При исследовании сольватационного поведения частиц электролитов использовали теорию [3]. Ультразвуковые исследования, направленные на определение нескольких акустических параметров, предоставляют достаточную информацию, касающуюся влияния растворенного вещества и растворителя на структуру раствора [4]. Природа и глубина межмолекулярных взаимодействий в различных растворителях зависит от нескольких факторов, таких, как природа растворителя, структура растворенного вещества, а также степень сольватации в растворе. Эти аспекты и составляют основу химии растворов.

N-бромсукцинимид (NBS) и N-хлорсукцинимид (NCS) являются производными 2,5-пирролидиндиона (сукцинимид) и принадлежат к группе N-галогенимидов. Эти соединения служат в качестве галогенирующих агентов, поставляя электрофильные частицы галогена для галогенирования [5]. Хотя указанные галогенирующие агенты основательно использовались в нескольких случаях [6], не проводилось ни одного исследования их акустических свойств. Поэтому для более глубокого понимания взаимодействий растворенного вещества с растворителем, а также между молекулами растворителя в водных и смешанных растворителях было предпринято изучение основных акустических свойств NBS и NCS в воде и

водно-органических растворителях с различным объемным составом раствора при 303 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления растворов использовали коммерческие препараты NBS (Loba Chemie, Индия) и NCS (Lancaster, Англия), растворы готовили по мере необходимости. Вследствие светочувствительности растворов их хранили в темных бутылках. Приготовленные растворы охарактеризовывали йодометрическим методом [7], затем их разбавляли до требуемой концентрации. В течение всего исследования использовали трижды дистиллированную воду, а соразтворители (метанол, диоксан) очищали по методике [8].

Для определения скорости ультразвука использовали ультразвуковой интерферометр (M-81, Mittal Enterprises, Нью Дели), который характеризовался частотой 2 МГц с отклонением $\pm 0.03\%$. Вода циркулировала вокруг измерительной ячейки, поступая из термостата с требуемой температурой. Колебания температуры составляли ± 0.01 К. Точность прибора проверяли путем сопоставления экспериментальной скорости звука в свежеполученной трижды перегнанной дистиллированной воде (1501 м/с) с теоретической величиной скорости звука при 298 К [9] (1496 м/с). Измерения скорости звука проводили для шести растворов с различной концентрацией веществ в воде и смешанных водно-органических растворителях с различным составом (по объему). В каждом слу-

Таблица 1. Экспериментальные значения плотности растворов ($d \times 10^{-3}$, кг/м³) при различных концентрациях NBS и NCS (c , моль/л) в смесях вода–диоксан и вода–метанол (указаны концентрации соразтворителя)

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0	0.996	0.999	1.004	1.011	1.030	1.033	0.996	0.979	0.971	0.939	0.929	0.858	0.999	1.004	1.011	1.023	1.032	1.033
0.01	0.999	1.003	1.007	1.012	1.030	1.035	0.995	0.981	0.971	0.945	0.931	0.855	0.999	1.004	1.013	1.026	1.031	1.034
0.02	1.000	1.003	1.008	1.015	1.032	1.036	0.996	0.981	0.970	0.945	0.932	0.857	1.001	1.004	1.014	1.027	1.032	1.034
0.03	1.001	1.004	1.009	1.015	1.032	1.036	0.996	0.982	0.972	–	0.932	0.854	1.001	1.006	1.015	1.028	1.034	1.035
0.04	1.002	1.005	1.010	1.015	1.036	1.037	0.996	0.983	0.972	0.946	0.933	0.856	1.001	1.006	1.015	1.028	1.034	1.035
0.05	1.002	1.007	1.011	1.017	1.036	1.037	0.997	0.984	0.973	0.948	0.934	0.857	1.002	1.007	1.015	1.029	1.036	1.036
0.06	–	1.007	1.012	1.021	1.037	1.038	0.997	–	–	0.947	0.933	0.857	1.001	1.008	–	1.029	1.036	1.037
0.07	1.006	1.008	1.012	1.019	1.037	1.040	0.998	0.985	0.975	–	0.933	0.866	1.003	1.007	1.019	1.031	1.041	–

чае опыты повторяли для согласованности результатов, и для дальнейшего обсуждения брали среднее значение. Плотности всех растворов также определяли с использованием двухрычажного пикнометра.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Акустические параметры, такие, как адиабатическая сжимаемость (β_{ad}), кажущаяся молярная сжимаемость (Φ_k), свободный межмолекулярный пробег (L_f), удельный акустический импеданс (Z) и относительная степень ассоциации (R_A) были рассчитаны для растворов NBS в воде и в смесях воды с диоксаном, а для NCS – в воде и в смесях воды с метанолом или диоксаном с различным составом (по объему) при 303 К; эти расчеты проводились на основании данных по измерению скорости ультразвука (u) и определению плотности (d) соответствующих растворов. Для расчета перечисленных выше параметров были использованы уравнения, приведенные в [1].

Плотность d в обоих случаях возрастала с увеличением концентрации как в идеальной системе. Это обусловлено, главным образом, увеличением числа ионов или частиц. Возрастание концентрации раствора приводит к возрастанию числа ионов или частиц в данном объеме, что обуславливает увеличение электрострикции и, следовательно, плотности. Изменение плотности с концентрацией для данного состава растворителя по мере возрастания концентрации NBS и NCS показано в табл. 1.

В случае NBS для данной концентрации вещества плотность возрастала по мере добавления диоксана к воде. Как при измерениях плотности, так и при ультразвуковых измерениях концентрация изменялась от 0.01 до 0.07 М. При более высоких концентрациях возникает проблема растворимости, но при используемых концентрациях она отсутствует. Отсюда понятно отсутствие зна-

чительных изменений величины любого из акустических параметров в обоих случаях – NBS и NCS. Более того, в определенных случаях величины оставались почти постоянными.

Возрастание плотности раствора при увеличении количества диоксана может быть обусловлено увеличением объема добавленного соразтворителя, которое приводит к большей координации с водой [10]. Плотность возрастает с повышением концентрации NCS в случае обоих растворителей, за исключением раствора с содержанием метанола 80%, в котором она сначала падает, а затем возрастает. Возрастание плотности с увеличением концентрации может также объясняться структурированием растворителя (усилением координации) вследствие добавления растворенного вещества, в то время как уменьшение плотности с ростом концентрации указывает на то, что растворенному NCS присуща разрушающая роль по отношению к растворителю (уменьшение координации).

При постоянной концентрации NCS плотность уменьшается при переходе от воды к воде с содержанием метанола до 80% (самое высокое содержание метанола среди изученных растворов), в то время как плотность возрастает при увеличении содержания диоксана в воде вплоть до 80%; так в системе проявляются взаимодействия ион–растворитель и растворитель–растворитель. Возрастание плотности при добавлении органического растворителя указывает на усиление взаимодействий растворенное вещество–растворитель и растворитель–растворитель. Уменьшение плотности может быть также обусловлено увеличением объема вследствие снижения электрострикции.

Скорость ультразвука (u). Для NBS и NCS в воде и в воде с различным содержанием растворителя при 303 К была определена скорость ультразвука из данных по измерению длины волны λ и частоты звукового генератора по формуле

$$u = \lambda F,$$

Таблица 2. Экспериментальные значения длины волны ($\lambda \times 10^{10}$, м) для различных концентраций NBS и NCS (c , моль/л) в смесях вода–диоксан и вода–метанол при 303 К

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0	0.751	0.766	0.774	0.786	0.779	0.719	0.751	0.773	0.777	0.777	0.768	0.651	0.766	0.774	0.786	0.789	0.767	0.719
0.01	0.755	0.765	0.773	0.786	0.779	0.718	0.756	0.760	0.783	0.779	0.766	0.618	0.766	0.773	0.786	0.791	0.767	0.721
0.02	0.755	0.765	0.774	0.784	0.779	0.719	0.756	0.770	0.781	0.777	0.765	0.646	0.768	0.774	0.786	0.794	0.767	0.719
0.03	0.754	0.765	0.773	0.784	0.778	0.718	0.756	0.770	0.782	–	0.765	0.648	0.766	0.774	0.785	0.792	0.766	0.719
0.04	0.756	0.764	0.774	0.784	0.779	0.719	0.755	0.768	0.780	0.779	0.763	0.647	0.766	0.775	0.782	0.792	0.765	0.718
0.05	0.756	0.765	0.773	0.784	0.778	0.718	0.755	0.767	0.779	0.779	0.764	0.647	0.765	0.775	0.782	0.791	0.763	0.718
0.06	–	0.765	0.774	0.784	0.779	0.719	0.754	–	–	0.777	0.762	0.650	0.765	0.773	–	0.790	0.762	0.717
0.07	0.755	0.766	0.773	0.784	0.779	0.718	0.748	0.766	0.778	–	0.761	0.645	0.764	0.769	0.779	0.790	0.761	–

Таблица 3. Расчетные значения скорости ультразвука (u , м/с) для различных концентраций NBS и NCS в смесях вода–диоксан и вода–метанол и NCS в водном диоксане и водном метаноле

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0	1501	1532	1548	1572	1558	1438	1501	1546	1554	1554	1536	1302	1532	1548	1572	1578	1534	1438
0.01	1510	1530	1546	1572	1558	1436	1512	1520	1565	1559	1533	1236	1532	1546	1573	1582	1534	1442
0.02	1510	1530	1548	1568	1558	1438	1512	1540	1563	1554	1530	1236	1536	1548	1572	1589	1534	1438
0.03	1508	1530	1546	1568	1556	1436	1511	1540	1563	–	1529	1236	1532	1548	1570	1584	1532	1438
0.04	1512	1528	1548	1568	1558	1438	1510	1536	1559	1558	1525	1236	1531	1550	1565	1584	1530	1436
0.05	1512	1530	1546	1568	1556	1436	1510	1534	1558	1558	1523	1236	1530	1549	1565	1582	1526	1436
0.06	–	1530	1548	1568	1558	1438	1508	–	–	1553	1525	1236	1530	1546	–	1579	1524	1434
0.07	1510	1532	1546	1568	1558	1436	1496	1532	1557	–	1521	1236	1529	1537	1558	1579	1522	–

где F – константа, эквивалентная 2 МГц. Это выражение подразумевает, что u зависит только от длины звуковой волны λ в рассматриваемом растворе. Полученные в работе значения длин волн λ и скорости ультразвука представлены в табл. 2 и 3. Видимо, вследствие малого интервала концентраций (причина, упоминавшаяся в начале статьи) заметных различий в величинах λ нет. Так как частота F является константой, произведение λF оказывается почти постоянной величиной, что проявляется в значениях скорости ультразвука u . При постоянной концентрации NBS скорость ультразвука возрастает по мере добавления диоксана и достигает максимального значения при его содержании 20%, а затем падает при увеличении содержания диоксана до 80%.

Как можно видеть, в случае NCS длина волны уменьшается с увеличением концентрации для раствора данного состава и при увеличении содержания органического растворителя для данной концентрации раствора. При содержании метанола или диоксана 80% длина волны падает до такой величины, что при содержании органического растворителя 100% невозможно ее изме-

рить; видимо, распространение звука на этом этапе происходит в наименьшей степени. Поэтому данные для 100% органического растворителя отсутствуют. Кроме того, скорость ультразвука не изменялась при изменении концентрации. Но для данной концентрации показано, что скорость ультразвука возрастает при добавлении органического растворителя, достигая максимального значения при содержании метанола 20% и содержании диоксана 40%. Далее при увеличении содержания органического растворителя до 80% она падает. За появление максимума скорости ультразвука, помимо взаимодействий растворенное вещество–растворитель и образования комплекса, ответственны усилившиеся взаимодействия растворитель–растворитель.

Метанол или диоксан, добавленный к раствору NBS или NCS в воде, вероятно, старается вытолкнуть некоторые молекулы воды из сольватной оболочки. Это приводит к уменьшению эффективного размера иона и увеличивает скорость звука, и данный процесс продолжается при увеличении содержания метанола в воде до 20% и содержания диоксана – до 40%. Уменьшение эффектив-

Таблица 4. Расчетные значения акустического импеданса ($Z \times 10^{-5}$, кг м²/с) для различных концентраций NBS и NCS в смесях вода–диоксан и вода–метанол и NCS в водном диоксане и водном метаноле

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0	14.95	15.30	15.54	15.89	16.04	14.86	14.95	15.14	15.08	14.59	14.26	11.17	15.30	15.54	15.89	16.14	15.83	14.86
0.01	15.08	15.34	15.56	15.92	16.04	14.86	15.05	14.91	15.20	14.72	14.27	10.57	15.30	15.52	15.93	16.23	15.82	14.91
0.02	15.10	15.35	15.59	15.91	16.08	14.89	15.05	15.11	15.16	14.68	14.25	11.07	15.37	15.54	15.95	16.32	15.84	14.87
0.03	15.09	15.36	15.59	15.91	16.06	14.88	15.05	15.12	15.19	–	14.26	11.07	15.34	15.58	15.93	16.28	15.84	14.88
0.04	15.15	15.36	15.63	15.92	16.14	14.91	15.03	15.09	15.15	14.71	14.22	11.07	15.33	15.59	15.88	16.29	15.82	14.87
0.05	15.16	15.40	15.63	15.95	16.11	14.90	15.05	15.09	15.16	14.76	14.22	11.08	15.33	15.59	15.89	16.27	15.81	14.88
0.06	–	15.41	15.65	16.00	16.15	14.92	15.04	–	–	14.70	14.22	11.15	15.32	15.58	–	16.26	15.79	14.87
0.07	15.20	15.44	15.65	15.98	16.16	14.93	14.93	15.09	15.17	–	14.19	11.17	15.33	15.48	15.88	16.28	15.84	–

ного ионного размера следует из рассчитанных значений сольватного числа S_n . Сольватное число уменьшается при увеличении количества органического растворителя. Видимо, эффективный ионный радиус настолько мал, что в системе не происходит распространения звука. Усиление взаимодействий растворитель–растворитель приводит к образованию объема, состоящего из смеси молекул растворителя, что служит причиной снижения скорости ультразвука. На указанной границе концентраций скорость звука оказывается максимальной, в то время как плотность – минимальна.

Акустический импеданс Z. Звуковая волна во время своего движения взаимодействует с частицами, присутствующими в растворителе. Следовательно, часть энергии звуковой волны идет через среду, а другая часть отражается. Известно, что параметром, характеризующим количество отраженной энергии, является удельный акустический импеданс (Z). Акустический импеданс рассчитан как для NBS, так и для NCS в воде и водно-органических смесях. Эти данные приведены в табл. 4. Расчет проводился по уравнению

$$Z = \rho u.$$

Как видно из табл. 4, акустический импеданс возрастает с увеличением концентрации NBS при заданном составе раствора, но для каждой концентрации возрастает при добавлении второго растворителя только до содержания 50% диоксана, а затем уменьшается. В случае NCS наблюдается постепенное увеличение импеданса в области, обогащенной водой, и уменьшение – в области с высоким содержанием органического растворителя. Максимальное значение импеданса указывает на присутствие в этой области максимального взаимодействия иона с растворителем. Для объяснения общего направления изменения акустического импеданса, который возрастает с ростом концентрации, может быть использовано понятие лиофобного взаимодействия. Леофобное взаимодей-

ствие увеличивает расстояние между двумя молекулами, что приводит к относительному расширению зазора между ними. Таким образом, лиофобное взаимодействие ответственно за расширение звуковой волны.

Адиабатическая сжимаемость β_{ad} . При добавлении иона к растворителю он может вырвать молекулу из объема растворителя [10] и притянуть к себе определенные молекулы растворителя, тем самым снижая доступность молекул растворителя для следующего иона. Если растворитель имеет рыхлую структуру, и к нему приложено давление, то структура будет разрушаться, и молекулы заполнят промежуточное пространство. Следовательно, растворитель приобретает более плотную упаковку, что приводит к уменьшению объема или возрастанию плотности. Оба эти процесса известны как сжимаемость. Сжимаемость уменьшается с увеличением концентрации раствора. Это идеальное поведение, и оно наблюдалось в данной работе.

Адиабатическая сжимаемость растворов NBS и NCS в воде и в смеси с органическим растворителем (с различным составом по объему) рассчитывалась по следующему уравнению, известному как уравнение Ньютона–Лапласа [11]:

$$\beta_{ad} = 1/\rho^2 d.$$

Полученные данные представлены в табл. 5. Как и ожидалось, адиабатическая сжимаемость уменьшается с увеличением концентрации растворов исследуемого состава. Это может быть обусловлено сольватацией ионов в растворе слоем молекул растворителя. Молекулы растворителя прочно связаны с центральным ионом и ориентированы по отношению к нему за счет электрического поля. В результате происходит возрастание внутреннего давления между ионом и взаимодействующим с ним растворителем, что приводит к уменьшению сжимаемости.

Таблица 5. Расчетные значения адиабатической сжимаемости ($\beta_{ad} \times 10^{10}$, м²/Н) для различных концентраций NBS и NCS в смесях вода–диоксан и вода–метанол и NCS в водном диоксане и водном метаноле

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0	4.458	4.266	4.158	4.004	4.002	4.681	4.458	4.273	4.267	4.412	4.567	6.878	4.266	4.155	4.004	3.926	4.119	4.681
0.01	4.391	4.260	4.156	3.996	4.000	4.686	4.395	4.413	4.203	4.359	4.572	7.653	4.266	4.168	3.992	3.895	4.121	4.652
0.02	4.386	4.258	4.142	4.009	3.992	4.669	4.395	4.299	4.221	4.382	4.586	6.991	4.236	4.157	3.989	3.857	4.117	4.677
0.03	4.393	4.254	4.147	4.008	4.002	4.681	4.398	4.294	4.209	–	4.587	6.972	4.256	4.146	3.999	3.879	4.121	4.674
0.04	4.365	4.261	4.132	4.007	3.997	4.666	4.406	4.313	4.232	4.363	4.610	6.982	4.260	4.135	4.026	3.873	4.131	4.684
0.05	4.364	4.243	4.138	3.999	3.989	4.675	4.401	4.319	4.232	4.348	4.616	6.969	4.262	4.139	4.023	3.885	4.146	4.679
0.06	–	4.243	4.125	3.985	3.975	4.66	4.410	–	–	4.379	4.612	6.902	4.266	4.152	–	3.895	4.155	4.689
0.07	4.358	4.229	4.133	3.991	3.973	4.665	4.476	4.326	4.234	–	4.634	6.937	4.267	4.202	4.042	3.889	4.148	–

Для данной концентрации NBS адиабатическая сжимаемость уменьшается при увеличении содержания диоксана вплоть до 50%, а затем увеличивается при его содержании 80%. Это также свидетельствует в пользу усиления в системе взаимодействий растворитель–растворитель. Взаимодействие такого рода приводит к уменьшению числа молекул растворителя в основном объеме системы, будь то диоксан или вода. Диоксан образует с водой комплекс диоксан · 2H₂O [10]. Комплексообразование продолжается при увеличении содержания диоксана до 50% (область средних значений). Здесь начинается область растворов, обогащенных диоксаном, где количество молекул воды минимально, и, следовательно, их взаимодействие также слабее. Таким образом, далее сжимаемость увеличивается при содержании диоксана 80%.

Максимум акустического импеданса и минимум адиабатической сжимаемости соответствуют содержанию диоксана 50%, относящемуся к области средних значений, где происходит образование комплекса. Эти данные показывают, что акустический импеданс и адиабатическая сжимаемость противоположным образом зависят от состава раствора.

В случае NCS адиабатическая сжимаемость уменьшается у растворов с содержанием метанола до 20% и диоксана до 40% и возрастает при дальнейшем увеличении содержания органического растворителя до 80%. Основной причиной такой тенденции изменений сжимаемости является усиление взаимодействия растворителя с растворенным веществом в растворах с содержанием метанола до 20% и диоксана до 40%, в дальнейшем при постоянной концентрации эти взаимодействия ослабевают.

Уменьшение адиабатической сжимаемости при первоначальном добавлении второго растворителя может быть также вызвано тем, что органический растворитель приводит к частичному разрушению структуры, образованной молекулами во-

ды, делая эту структуру менее организованной. Физические свойства смеси вода–соразтворитель изменяются при его постепенном добавлении к воде, что определяется характерными особенностями изменений, происходящих в структуре воды.

Длина свободного межмолекулярного пробега (L_f) – это расстояние, которое преодолевает звуковая волна, проходя между двумя молекулами. Как известно, длина свободного межмолекулярного пробега, главным образом, зависит от сил межмолекулярного взаимодействия [12], среди которых силы притяжения и отталкивания. Сила притяжения определяется взаимодействиями между центрами ионов, сила отталкивания – отталкиванием поверхностей молекул. Последняя имеет ясный физический смысл, и это приводит к использованию понятия длины свободного межмолекулярного пробега. Длина свободного межмолекулярного пробега может быть рассчитана из значений адиабатической сжимаемости по уравнению:

$$L_f = k\beta_{ad}^{1/2},$$

где k – константа Якобсона, зависящая от температуры.

При увеличении концентрации, как и ожидалось, длина свободного межмолекулярного пробега уменьшается. Это обусловлено возрастанием числа молекул в данном объеме. Следовательно, происходит уменьшение расстояния между молекулами, т.е. с увеличением концентрации плотность возрастает, а длина свободного межмолекулярного пробега уменьшается.

Согласно модели распространения звука, предложенной Эйрингом и Кинсайдом [13], скорость ультразвука и длина свободного межмолекулярного пробега находятся в обратной зависимости, т.е. если значение одного из этих параметров увели-

Таблица 6. Расчетные значения длины свободного межмолекулярного пробега ($L_f \times 10^{10}$ м) для различных концентраций NBS и NCS в смесях вода–диоксан и вода–метанол

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0	0.420	0.411	0.406	0.398	0.398	0.430	0.420	0.411	0.411	0.418	0.425	0.522	0.411	0.406	0.398	0.394	0.404	0.430
0.01	0.417	0.411	0.406	0.398	0.398	0.431	0.417	0.418	0.408	0.415	0.425	0.550	0.411	0.406	0.397	0.393	0.404	0.429
0.02	0.417	0.410	0.405	0.398	0.397	0.430	0.417	0.412	0.409	0.416	0.426	0.526	0.409	0.406	0.397	0.391	0.404	0.430
0.03	0.417	0.410	0.405	0.398	0.398	0.430	0.417	0.412	0.408	–	0.426	0.525	0.410	0.405	0.398	0.392	0.404	0.430
0.04	0.416	0.411	0.404	0.398	0.397	0.430	0.418	0.413	0.409	0.416	0.427	0.526	0.411	0.405	0.399	0.392	0.404	0.431
0.05	0.416	0.410	0.405	0.398	0.397	0.430	0.417	0.413	0.409	0.415	0.427	0.525	0.411	0.405	0.399	0.392	0.405	0.430
0.06	–	0.410	0.404	0.397	0.397	0.429	0.418	–	–	0.416	0.427	0.523	0.411	0.405	–	0.393	0.406	0.431
0.07	0.415	0.409	0.404	0.397	0.397	0.430	0.421	0.414	0.409	–	0.428	0.524	0.411	0.408	0.400	0.392	0.405	–

чивается, величина другого должна уменьшаться, и наоборот.

Рассчитанные значения длины свободного межмолекулярного пробега для растворов NBS и NCS представлены в табл. 6. Как можно видеть, для NBS длина свободного межмолекулярного пробега уменьшается до тех пор, пока содержание диоксана не составит 50%, и увеличивается при его дальнейшем добавлении до 80%, в то время, как в случае NCS начальное уменьшение длины свободного межмолекулярного пробега при добавлении диоксана к воде предполагает усиление взаимодействий ион–растворитель и растворитель–растворитель. Более того, уменьшение длины свободного межмолекулярного пробега способствует уменьшению когезионной способности. Это уменьшение может быть связано со склонностью растворенного вещества к разрушению структуры [4]. Также было отмечено, что вследствие скопления молекул растворителя вокруг иона зависимость длины свободного межмолекулярного пробега от концентрации раствора линейна (рисунок не приведен). Это также подтверждает наличие в системе взаимодействий между ионом и растворителем.

При постоянной концентрации длина свободного межмолекулярного пробега уменьшается и достигает своего минимального значения при содержании 20% метанола и 40% диоксана с ее последующим увеличением по мере добавления второго растворителя. Это начальное уменьшение длины свободного межмолекулярного пробега свидетельствует о том, что при указанных составах растворителя усиливаются взаимодействия растворенное вещество–растворитель и растворитель–растворитель. Наблюдаемое при последующем добавлении к воде совместного растворителя увеличение длины свободного межмолекулярного пробега предполагает ослабление взаимодействий растворитель–растворитель и растворитель–растворенное вещество. Все эти

результаты получены для заданного интервала концентраций. Они ожидаемы и подтверждают предположение о существенной роли взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества. Уменьшение адиабатической сжимаемости и длины свободного межмолекулярного пробега, наблюдаемое для растворов в одних и тех же областях составов, подтверждает указанный факт.

Относительная степень ассоциации R_A . Добавленный электролит разрушает связи между молекулами растворителя, и тогда относительная степень ассоциации с ростом концентрации уменьшается. С другой стороны, если происходит сольватация, величина R_A будет возрастать с концентрацией [14]. Величина R_A может быть рассчитана из величин плотности растворителя (d_0) и раствора (d_1), а также из скорости ультразвука в растворителе (u_0) и растворе (u) по соотношению

$$R_A = \frac{d_1 \left[\frac{u_0}{u} \right]^{1/3}}{d_0}$$

Рассчитанные значения R_A для NBS в воде и ее смеси с диоксаном и для NCS в воде и ее смесях с метанолом и диоксаном даны в табл. 7. Как видно, значение R_A возрастает с увеличением концентрации, что предполагает наличие сольватации.

Кажущаяся молярная сжимаемость ϕ_k для NBS и NCS в воде и ее смесях с метанолом и диоксаном была рассчитана при 303 К с помощью следующего уравнения.

$$\phi_k = \frac{1000}{d_1 d_0} (d_0 \beta_{ad} - d_1 \beta_{ad}^0) + \beta_{ad} \frac{M}{d_1}$$

где M – молекулярная масса растворителя. Полученные данные приведены в табл. 8. Согласно Гукеру, величина ϕ_k связана с концентрацией соотношением: $\phi_k = \phi_k^0 + S_k c^{1/2}$. За исключением адиабати-

Таблица 7. Расчетные значения относительной степени ассоциации (R_A) для различных концентраций (c , моль/л) NBS и NCS в смесях вода–диоксан и вода–метанол

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0.01	1.001	1.004	1.004	1.002	1.000	1.002	0.997	1.002	0.999	1.005	1.003	1.002	1.000	1.001	1.002	1.002	1.000	1.000
0.02	1.002	1.005	1.004	1.005	1.002	1.003	0.998	1.003	0.998	1.007	1.004	1.002	1.001	1.000	1.004	1.002	1.001	1.001
0.03	1.003	1.006	1.006	1.005	1.003	1.003	0.998	1.004	0.999	–	1.005	0.997	1.002	1.002	1.004	1.003	1.003	1.001
0.04	1.004	1.007	1.006	1.005	1.006	1.003	0.998	1.006	1.000	1.005	1.006	1.000	1.003	1.002	1.006	1.004	1.003	1.003
0.05	1.004	1.008	1.008	1.007	1.006	1.004	0.999	1.007	1.001	1.009	1.007	1.001	1.003	1.003	1.006	1.005	1.006	1.004
0.06	–	1.009	1.008	1.011	1.007	1.004	1.000	–	–	1.005	1.006	1.000	1.003	1.005	–	1.006	1.007	1.005
0.07	1.009	1.009	1.009	1.009	1.007	1.007	1.003	1.009	1.004	–	1.001	1.013	1.004	1.006	1.012	1.008	1.012	–

Таблица 8. Расчетные значения кажущейся молярной сжимаемости ($\phi_k \times 10^{12}$ м²/моль) для различных концентраций (c , моль/л) NBS и NCS в смесях вода–диоксан и вода–метанол

c	NBS в смеси вода–диоксан						NCS в смеси вода–метанол						NCS в смеси вода–диоксан					
	0	5	10	20	50	80	0	10	20	40	50	80	5	10	20	40	60	80
0.01	70.06	73.42	72.00	68.67	68.83	80.36	52.80	73.57	50.92	53.34	65.13	212.22	57.13	56.67	50.76	46.61	53.59	57.15
0.02	69.02	72.82	69.97	69.39	67.06	77.96	52.56	60.31	53.62	55.66	66.54	122.95	52.88	55.37	49.72	41.99	52.71	59.80
0.03	69.36	71.83	67.98	69.11	68.05	79.33	52.93	59.30	51.49	–	66.17	123.51	54.94	53.30	50.70	44.10	52.49	59.10
0.04	65.39	72.34	67.67	68.93	63.63	77.34	53.86	61.08	53.96	53.94	68.85	123.12	55.22	51.96	53.59	43.34	53.41	59.84
0.05	65.09	69.45	67.68	67.19	65.06	77.89	52.85	61.26	53.53	49.99	68.98	119.88	55.14	52.06	52.97	44.27	54.47	58.75
0.06	–	69.25	66.06	63.84	63.02	76.01	53.47	–	–	54.43	69.63	110.54	55.88	53.13	–	45.12	55.22	59.39
0.07	62.47	67.27	66.73	65.10	62.97	75.65	60.73	61.55	52.77	–	71.81	105.79	55.35	58.89	53.32	43.87	52.40	–1.296

ческой сжимаемости и плотности, в приведенном выше соотношении все остальные параметры для данной системы являются константами. Эти параметры связаны с концентрацией и, следовательно, величина ϕ_k связана с концентрацией; ϕ_k^0 и S_k – предельная молярная сжимаемость и экспериментально наблюдаемый наклон кривой, который является мерой взаимодействий ион–ион и ион–растворитель. Величины ϕ_k^0 и S_k получают из графика зависимости ϕ_k от $c^{1/2}$, которая оказалась линейной для NBS. Но для NCS зависимость линейна для случая вода – метанол и нелинейна в случае вода – диоксан. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, дает значение ϕ_k^0 , а наклон – величину S_k . Полученные таким образом значения приведены в табл. 8. Величина ϕ_k^0 положительна, а S_k – отрицательна. Возросшая сжимаемость растворителя может быть причиной положительных значений ϕ_k^0 , а отрицательные значения S_k предполагают уменьшение ион–ионных взаимодействий с ростом концентрации. Когда ион внедряется в растворитель, он разрушает существовавшую структуру растворителя, приводя к образованию трех

областей [15], а именно, области A (с высокой электрострикцией), которая находится в первом сольватном слое, B (частично дезорганизованной области), которая представляет собой вторичный сольватный слой, и объемной области C (обыкновенный объемный растворитель). Отрицательные значения ϕ_k^0 соответствуют области A , а положительные значения ϕ_k^0 в модели Франка и Вена [15] относятся к областям B и C .

Кажущийся молярный объем ϕ_v . Молярный объем чистого растворителя можно определить из данных по измерению плотности как $V = M/d$, где V – молярный объем, M – молекулярная масса, $d = d_0$ или d_1 в зависимости от конкретного случая. Однако довольно трудно определить объем, приносимый в раствор при добавлении одного моля иона. Кажущийся молярный объем ϕ_v – практически доступный молярный объем растворенного вещества, т.е. молярный объем растворенного вещества, отнесенный к единице концентрации. Эта величина рассчитывается согласно уравнению:

$$\phi_v = \frac{M}{d_0} - \frac{1000}{c} \left[\frac{d_1 - d_0}{d_0} \right],$$

где все обозначения имеют обычное значение.

Таблица 9. Расчетные значения предельной кажущейся молярной сжимаемости ($\phi_k^0 \times 10^{12}$, м²/моль) и величины S_k для NBS и NCS в смеси вода–диоксан при 303 К (c_d – концентрация диоксана, об. %)

c_d	$\phi_k^0 \times 10^{12}$	$-S_k \times 10^{12}$	c_d	$\phi_k^0 \times 10^{12}$	$-S_k \times 10^{12}$
NBS			NCS		
0	75.77	48.26	0	48.29	30.5
5	77.78	35.68	10	72.93	-54.89
10	74.64	32.96	20	50.78	10.52
20	73.09	29.24	40	55.42	-10.71
50	72.81	37.89	50	60.91	37.66
80	82.71	25.55	80	147.28	-142.55

В приведенном выше уравнении все величины, за исключением концентрации и плотности, для данной системы постоянны. На основании этого Массон предложил уравнение $\phi_v = \phi_v^0 + S_v c^{1/2}$, где ϕ_v^0 – предельный молярный объем, а S_v – экспериментально определяемый наклон, являющийся мерой ион-ионных взаимодействий. Эти значения можно получить при построении зависимости ϕ_v от $c^{1/2}$. Если она линейна, отсекаемый отрезок даст величину ϕ_v^0 , а наклон позволит определить S_v . Но в данном случае зависимость нелинейна, следовательно, величины ϕ_v^0 и S_v нельзя определить. Кроме того, положительные значения ϕ_v

указывают на существование взаимодействий между положительным ионом и растворителем.

Авторы благодарят UGC (Нью Дели, Индия) за поддержку Главного исследовательского проекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishwara Bhat J., Shivakumar H.R.* // Ind. J. Pure and Appl. Phys. 2000. V. 38. P. 306.
2. *Aswar A.S., Rohankar P.G., Choudhari V.R.* // Ind. J. Chem. 2001. V. 40A. P. 860.
3. *Ragouramane D.* // Ibid. 1998. V. 37A. P. 659.
4. *Shipra Baluja* // J. Ind. Chem. Soc. 2002. V. 79. P. 142.
5. *Fujita H., Kobasi M.* // Jpn. Kokai Tokya Koho JP. 1997. P. 5.
6. *Ishwara Bhat J., Gaonkar S.G.* // Ind. J. Chem. 1997. V. 13. № 3. P. 233.
7. *Vogel A.I.* Qualitative Inorganic Analysis. L.: Longman, 1978.
8. *Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.* Purification of Laboratory Chemicals. N. Y.: Pergamon Press, 1966.
9. *Del Grasso V.A., Mader C.W.* // J. Acoust. Soc. Am. (USA). 1972. V. 52. P. 961.
10. *Sambashiva Rao, Nageshwara Rao G.N, Ravindra Babu A.* // Trends in Stabilities of Complex Equilibria in Aqua-organic Media. In press.
11. *Bockris J.O.M., Reddy A.K.N.* / Modern Electrochemistry. 2nd edn. N. Y.: Plenum Press, 1998.
12. *Jacobson B.* // Acta Chem. Scand. 1952. V. 6. P. 1485.
13. *Eyring H., Kincaid J.F.* // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 620.
14. *Jahagirdar D.V., Arbad B.R., Patil C.S., Shankarwar A.G.* // Ind. J. Chem. 2001. V. 40A. P. 815.
15. *Frank H.S., Wen W.Y.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 24. P. 133.

СТРУКТУРА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ХЛОРИДА НАТРИЯ В УСЛОВИЯХ ИЗОБАРИЧЕСКОГО НАГРЕВА

© 2005 г. Р. Д. Опарин, М. В. Федотова, В. Н. Тростин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mvf@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

В рамках метода интегральных уравнений исследованы особенности формирования структуры водных растворов NaCl : 10H₂O и NaCl : 18H₂O при 100 МПа в интервале температур 298–523 К. На основании полученных результатов установлено, что с ростом температуры в данных системах наблюдается разрушение тетраэдрической упорядоченности молекул растворителя; при 523 К и 100 МПа водородное связывание в растворах, хотя и сохраняется, но количество Н-связей заметно сокращается. Выявлено, что изобарический нагрев вызывает значительное ослабление координирующей способности ионов, причем в случае иона натрия влияние температуры выражено сильнее; в подобных условиях в растворах значительно увеличивается количество контактных ионных пар, а число гидраторазделенных пар сокращается.

Представляемая работа посвящена исследованию в рамках метода интегральных уравнений структуры концентрированных водных растворов хлорида натрия (NaCl : 18H₂O и NaCl : 10H₂O) в условиях нагрева при высоком давлении ($p = 100$ МПа, $T = 298$ – 523 К) и продолжает цикл работ по прогнозированию структурных свойств воды и водно-электролитных систем в экстремальных условиях (см., например, [1–7]). В этой серии исследований для расчетов структурных параметров систем нами используется атом-атомное интегральное уравнение Орнштейна–Цернике [8] в гиперцепном приближении, подробное рассмотрение которого в теории ионно-молекулярных систем и способ его численного решения приведены в [9]. В качестве модели для исследованных растворов была выбрана смесь из молекул воды и ионов с парными потенциалами ион–вода и ион–ион, описанными в [10]. Для растворителя была использована модифицированная SPC-модель воды [11], параметры которой приведены в работе [12].

В результате расчетов были получены парные корреляционные функции $g_{\alpha\beta}(r)$, анализ которых позволил определить межчастичные расстояния, наличие и вид ионных ассоциатов в растворах. Кроме того, нами были рассчитаны координационные числа частиц согласно следующей формуле:

$$n_{\alpha\beta}(r) = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^{r_{m_1}} g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr.$$

Здесь ρ_{β} – плотность частиц сорта β (\AA^{-3}), координируемых частицей сорта α , r_{m_1} – положение первого минимума функции $g_{\alpha\beta}(r)$. На основании от-

носительного изменения координационного числа частиц $\Delta n_{\alpha\beta}(r_{m_1})$ анализировались изменения в структуре растворителя, а также координирующая и ассоциативная способности ионов в зависимости от внешних параметров состояния:

$$\Delta n_{\alpha\beta}(r_{m_1}) = \frac{n_{\alpha\beta}^T(r_{m_1}) - n_{\alpha\beta}^{298}(r_{m_1})}{n_{\alpha\beta}^{298}(r_{m_1})} \times 100\%,$$

где $n_{\alpha\beta}^T(r_{m_1})$ – значение координационного числа частицы при температуре, отличной от стандартной, r_{m_1} – положение i -го минимума на парной корреляционной функции ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$. Точность при решении атом-атомного уравнения Орнштейна–Цернике составляла 10^{-3} , а при оценке координационных чисел частиц – 10^{-2} .

В силу близости характеристических значений на рис. 1–4 приведены функции $g_{\alpha\beta}(r)$ и $n_{\alpha\beta}(r)$ только для двух крайних температур (298 и 523 К). В табл. 1 и 2 представлены характеристические значения ряда функций во всем интервале температур.

Предыдущие исследования [6] показали, что рост давления до 1000 бар при стандартной температуре приводит к уменьшению тетраэдрической упорядоченности молекул растворителя в обоих растворах. При этом наблюдается увеличение числа взаимодействий между молекулами воды – ближайшими соседями. Также установлено, что сжатие оказывает незначительное влияние на ближнее окружение ионов и практически не влияет на количество водородных связей и контактных ионных пар в системах. Однако в условиях

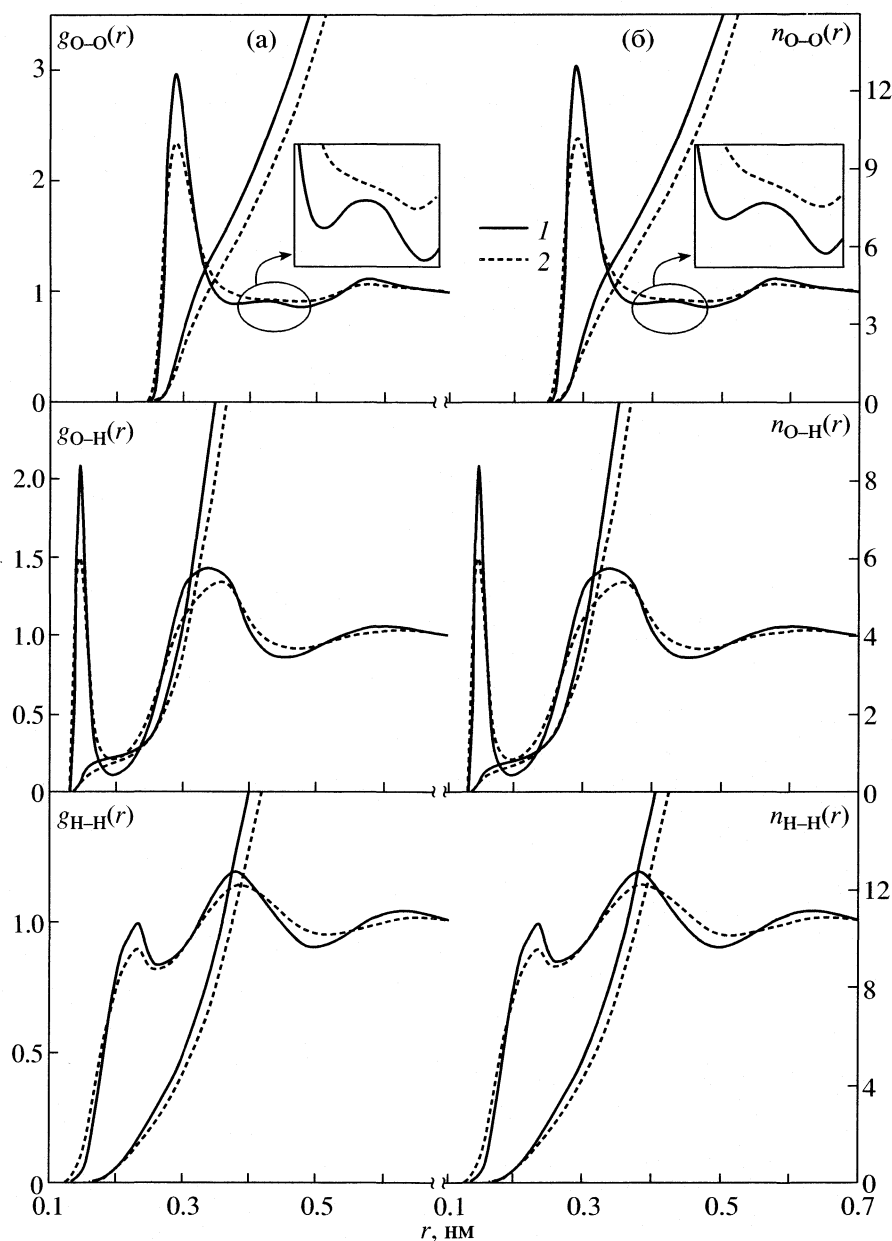


Рис. 1. Парные корреляционные функции $g_{W-W}(r)$ и функции $n_{W-W}(r)$ для растворов NaCl : 18H₂O (а) и NaCl : 10H₂O (б) при 100 МПа, $T = 298$ (1) и 523 К (2).

сжатия вероятность образования гидраторазделенных ионных пар в растворах увеличивается.

Корреляции вода–вода (W–W). Как видно из рис. 1, нагрев раствора NaCl : 18H₂O при 100 МПа приводит к заметному снижению высоты основного пика на функции $g_{O-O}(r)$. При этом положение первого максимума незначительно смещается в область меньших расстояний. Анализ полученных данных при пошаговом изменении температуры (табл. 1) показывает, что нагрев до 373 К приводит к заметному смещению положения первого минимума на данной функции в область больших r .

В результате значение $n_{O-O}^I(r_{m1})$ увеличивается на 5.9%. Одновременно происходит уменьшение интенсивности второго пика на $g_{O-O}(r)$, а положение его максимума и положение второго минимума незначительно смещаются в сторону меньших расстояний. Как следствие, значение $n_{O-O}^{II}(r_{m2})$ уменьшается на 15.9%.

С дальнейшим ростом температуры первый минимум на парной функции $g_{O-O}(r)$ исчезает, что сопровождается размытием второго пика. Образовавшееся на его месте плато в интервале темпе-

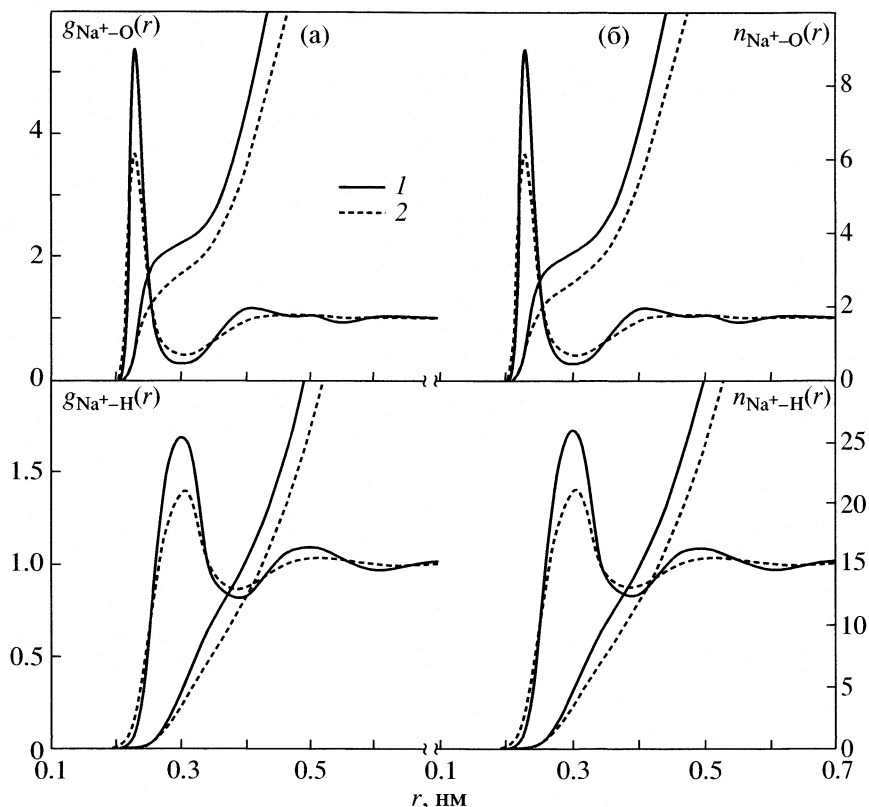


Рис. 2. Парные корреляционные функции $g_{\text{Na}^+-\text{W}}(r)$ и функции $n_{\text{Na}^+-\text{W}}(r)$ для растворов NaCl : 18H₂O (а) и NaCl : 10H₂O (б); обозначения см. рис. 1.

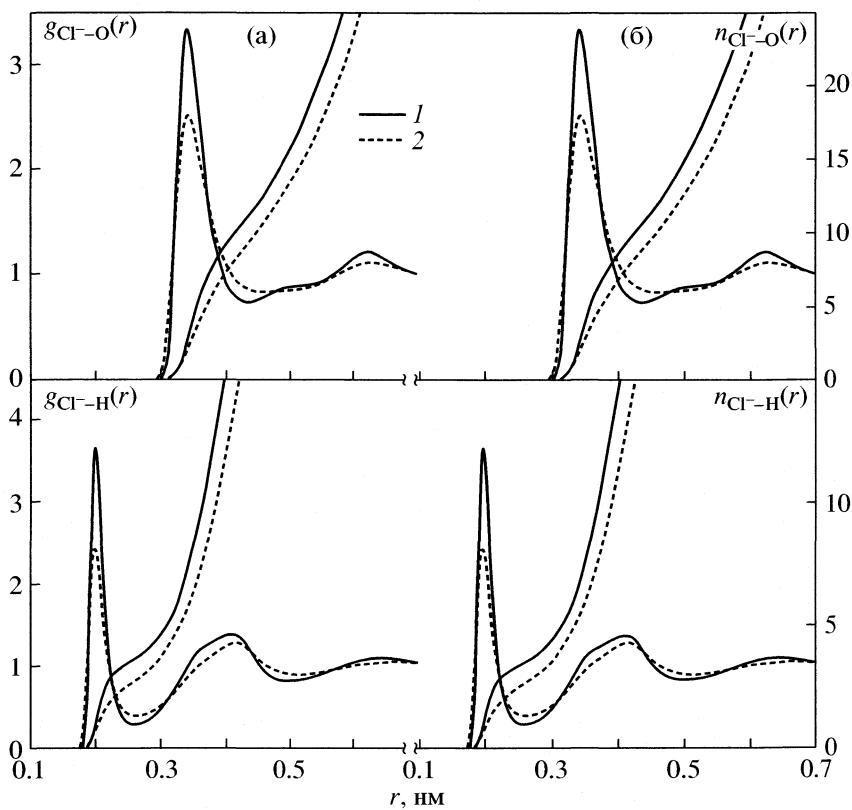


Рис. 3. Парные корреляционные функции $g_{\text{Cl}^--\text{W}}(r)$ и функции $n_{\text{Cl}^--\text{W}}(r)$; обозначения см. рис. 1.

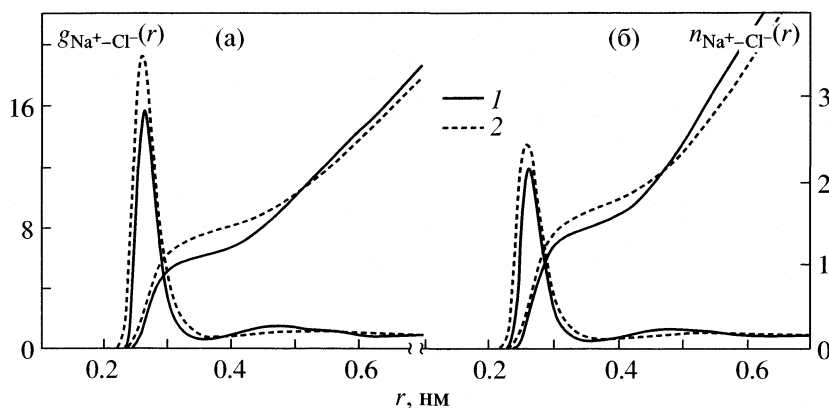


Рис. 4. Парные корреляционные функции $g_{\text{Na}^+\text{-Cl}^-}(r)$ и функции $n_{\text{Na}^+\text{-Cl}^-}(r)$; обозначения см. рис. 1.

ратур 423–523 К смещается вверх. При этом положение второго минимума продолжает незначительно сдвигаться в область больших r . Поскольку в данном интервале температур на функции отсутствует первый минимум, разделить взаимодействия между молекулами воды – ближайшими соседями и между молекулами воды, расположенными в узлах ее тетраэдрической структуры, не представляется возможным. Поэтому для описания функциональных изменений мы использовали величину $n_{\text{O-O}}^{\text{I+II}}(r_{\text{m2}})$, взятую на расстоянии, соответствующем положению второго минимума парной функции $g_{\text{O-O}}(r)$, которое представляет собой сумму значений $n_{\text{O-O}}^{\text{I}}(r_{\text{m1}})$ и $n_{\text{O-O}}^{\text{II}}(r_{\text{m2}})$. Для раствора $\text{NaCl} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ значение $n_{\text{O-O}}^{\text{I+II}}(r_{\text{m2}})$ в интервале температур 373–523 К уменьшается на 12.8%.

Аналогичные тенденции в поведении $g_{\text{O-O}}(r)$ наблюдаются и для раствора $\text{NaCl} : 10\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, табл. 2). Но в этом случае первый минимум и второй пик отсутствуют уже при 373 К. При этом значение $n_{\text{O-O}}^{\text{I}}(r_{\text{m1}})$ в интервале температур 298–323 К увеличивается на 1.8%, а $n_{\text{O-O}}^{\text{II}}(r_{\text{m2}})$ – уменьшается на 6.3%. Значение $n_{\text{O-O}}^{\text{I+II}}(r_{\text{m2}})$ в интервале температур 323–523 К уменьшается на 14.7%.

Из рис. 1 видно, что для обоих растворов на функции $g_{\text{O-O}}(r)$ при 523 К отсутствует пик, характеризующий тетраэдрическую структуру воды, а хорошо разрешены только два пика. Полученные результаты свидетельствуют, что в условиях изобарического нагрева раствора в объемной воде происходят значительные структурные перестройки, тетраэдричность ее структуры разрушается. Аналогичные выводы были сделаны авторами [13], исследовавшими структуру чистой воды в интервале температур 277–473 К, а также авторами [14] на основании анализа результатов МД-моделирования сверхкритической воды.

Во всех растворах рост температуры при давлении 100 МПа приводит к значительному уменьшению интенсивности первого пика на функции $g_{\text{O-H}}(r)$ и его уширению. При этом его положение незначительно смещается в сторону меньших расстояний, а глубина первого минимума уменьшается (табл. 1, 2). Согласно расчетам, в интервале температур 298–523 К в системе $\text{NaCl} : 18\text{H}_2\text{O}$ значение $n_{\text{O-H}}(r_{\text{m1}})$ уменьшается на 16.7%, а в $\text{NaCl} : 10\text{H}_2\text{O}$ – на 13.3%.

Ранее при исследовании влияния температуры на структуру чистой воды в рамках метода интегральных уравнений нами было также показано [15], что, несмотря на значительные структурные перестройки, происходящие в растворителе с нагревом, водородное связывание в воде сохраняется, но количество Н-связей заметно сокращается. Это также подтверждается и данными МД-моделирования [14].

Корреляции катион–вода ($\text{Na}^+\text{-W}$). Представленные на рис. 2 и в табл. 1, 2 данные показывают, что в растворах с ростом температуры при 100 МПа происходит значительное уменьшение высоты первого пика на функции $g_{\text{Na}^+\text{-O}}(r)$. Вместе с этим наблюдается незначительное смещение положения первого максимума в область меньших r , а первого минимума – в область больших. Координационное число иона катиона $n_{\text{Na}^+\text{-O}}(r_{\text{m1}})$ уменьшается на 21.6% в растворе $\text{NaCl} : 18\text{H}_2\text{O}$ и на 22.7% – в растворе $\text{NaCl} : 10\text{H}_2\text{O}$.

В случае $g_{\text{Na}^+\text{-H}}(r)$ в обоих растворах нагрев также приводит к уменьшению высоты первого пика. Но в отличие от функции $g_{\text{Na}^+\text{-O}}(r)$, положение первого максимума смещается в сторону больших r , а положение первого минимума остается неизменным. В этом случае значение $n_{\text{Na}^+\text{-H}}(r_{\text{m1}})$ уменьшается на 20% для менее концен-

Таблица 1. Характеристические величины парных корреляционных функций для системы NaCl : 18H₂O в условиях нагрева ($p = 100$ МПа, $T = 298$ – 523 К)

Параметр	298 К	323 К	373 К	423 К	473 К	523 К
$g_{O-O}(r_1)$	2.961 (0.292)	2.876 (0.290)	2.723 (0.290)	2.582 (0.290)	2.452 (0.290)	2.334 (0.290)
$g_{O-O}(r_{m1})$	0.882 (0.378)	0.888 (0.384)	0.897 (0.392)	нет	нет	нет
$n_{O-O}^I(r_{m1})$	7.30	7.52	7.73	–	–	–
$g_{O-O}(r_2)$	0.905 (0.424)	0.901 (0.422)	0.900 (0.420)	нет	нет	нет
$g_{O-O}(r_{m2})$	0.856 (0.482)	0.861 (0.482)	0.871 (0.480)	0.880 (0.478)	0.889 (0.476)	0.898 (0.476)
$n_{O-O}^{II}(r_{m2})$	6.98	6.60	5.87	–	–	–
$n_{O-O}^{I+II}(r_{m2})$	14.28	14.12	13.60	13.02	12.39	11.86
$g_{O-H}(r_1)$	2.083 (0.146)	1.972 (0.146)	1.797 (0.144)	1.672 (0.144)	1.575 (0.144)	1.497 (0.144)
$n_{O-H}(r_{m1})$	0.84 (0.196)	0.82 (0.196)	0.80 (0.196)	0.77 (0.196)	0.74 (0.196)	0.70 (0.196)
$g_{Na^+-O}(r_1)$	5.381 (0.230)	5.062 (0.230)	4.546 (0.230)	4.170 (0.230)	3.882 (0.228)	3.652 (0.228)
$n_{Na^+-O}(r_{m1})$	3.66 (0.300)	3.55 (0.300)	3.37 (0.302)	3.19 (0.302)	3.04 (0.304)	2.87 (0.304)
$g_{Na^+-H}(r_1)$	1.686 (0.302)	1.639 (0.302)	1.559 (0.304)	1.497 (0.306)	1.445 (0.308)	1.398 (0.308)
$n_{Na^+-H}(r_{m1})$	13.82 (0.388)	13.55 (0.388)	12.97 (0.388)	12.36 (0.388)	11.71 (0.388)	11.04 (0.388)
$g_{Cl^-O}(r_1)$	3.333 (0.344)	3.218 (0.344)	3.010 (0.344)	2.831 (0.344)	2.667 (0.344)	2.519 (0.344)
$n_{Cl^-O}(r_{m1})$	10.93 (0.436)	10.91 (0.438)	10.82 (0.442)	10.67 (0.446)	10.57 (0.452)	10.28 (0.456)
$g_{Cl^-H}(r_1)$	3.640 (0.200)	3.396 (0.200)	3.037 (0.198)	2.784 (0.198)	2.594 (0.198)	2.447 (0.198)
$n_{Cl^-H}(r_{m1})$	3.62 (0.260)	3.53 (0.262)	3.31 (0.262)	3.11 (0.262)	2.97 (0.264)	2.80 (0.264)
$g_{Na^+-Cl^-}(r_1)$	15.641 (0.266)	16.270 (0.264)	16.744 (0.264)	17.462 (0.262)	18.232 (0.262)	19.269 (0.260)
$n_{Na^+-Cl^-}^I(r_{m1})$	1.12 (0.364)	1.18 (0.366)	1.24 (0.372)	1.31 (0.378)	1.36 (0.384)	1.42 (0.388)
$g_{Na^+-Cl^-}(r_2)$	1.512 (0.472)	1.404 (0.474)	1.254 (0.480)	1.171 (0.488)	1.131 (0.500)	1.002–1.137* (0.450–0.520*)
	1.253–1.001* (0.530–0.580*)	1.215–0.992* (0.530–0.580*)	1.162–0.991* (0.530–0.580*)	1.135–1.004* (0.530–0.580*)	1.128–1.031* (0.530–0.580*)	1.149 (0.544)
$n_{Na^+-Cl^-}^{II}(r_{m2})$	1.73 (0.638)	1.66 (0.640)	1.57 (0.644)	1.52 (0.648)	1.51 (0.656)	1.55 (0.670)

Обозначения: r_m – положение минимума, $g_{\alpha\beta}(r_m)$ – значение функции в этой точке, $n_{\alpha\beta}(r_m)$ – количество частиц сорта β на расстоянии r_m от частицы сорта α . Звездочкой отмечены границы плеч и размытых пиков и соответствующие им значения функций. В скобках – расстояния, нм.

трированного раствора и на 21% – для раствора большей концентрации.

Корреляции анион–вода (Cl^-W). Изменение внешних условий приводит к значительному уменьшению высоты основного пика на функции $g_{Cl^-O}(r)$ (рис. 3). При этом положение первого максимума не изменяется, а положение первого минимума заметно смещается в область больших r . В результате значение $n_{Cl^-O}(r_{m1})$ уменьшается на 6% в случае раствора NaCl : 18H₂O (табл. 1) и на 5.0% – в случае NaCl : 10H₂O (табл. 2). Нагрев при 100 МПа также приводит к значительному уменьшению высоты первого пика на функции

$g_{Cl^-H}(r)$. При этом положение его максимума практически не изменяется, а положение первого минимума смещается в сторону больших r . С ростом температуры происходит уменьшение числа связей Cl–H. Так, в случае раствора NaCl : 18H₂O значение $n_{Cl^-H}(r_{m1})$ уменьшается на 22.7%, а в случае NaCl : 10H₂O – на 25%.

Кроме того, в данных условиях уменьшается глубина первого минимума на ПКФ $g_{Cl^-H}(r)$, а также исчезает плато на функции $n_{Cl^-H}(r)$, что также свидетельствует о значительном разрушении H-связей между ионом Cl⁻ и молекулами воды его первой гидратной сферы.

Таблица 2. Характеристические величины парных корреляционных функций для системы NaCl : 10H₂O в условиях нагрева ($p = 100$ МПа, $T = 298$ – 523 К)

Параметр	298 К	323 К	373 К	423 К	473 К	523 К
$g_{O-O}(r_1)$	3.043 (0.290)	2.965 (0.290)	2.805 (0.290)	2.656 (0.290)	2.518 (0.290)	2.388 (0.290)
$g_{O-O}(r_{m1})$	0.877 (0.382)	0.881 (0.386)	нет	нет	нет	нет
$n_{O-O}^I(r_{m1})$	7.21	7.34	–	–	–	–
$g_{O-O}(r_2)$	0.892 (0.422)	0.889 (0.420)	нет	нет	нет	нет
$g_{O-O}(r_{m2})$	0.843 (0.482)	0.849 (0.480)	0.859 (0.478)	0.869 (0.476)	0.879 (0.476)	0.889 (0.476)
$n_{O-O}^{II}(r_{m2})$	6.33	5.93	–	–	–	–
$n_{O-O}^{I+II}(r_{m2})$	13.54	13.27	12.79	12.26	11.81	11.32
$g_{O-H}(r_1)$	1.972 (0.146)	1.867 (0.146)	1.706 (0.146)	1.592 (0.144)	1.505 (0.144)	1.440 (0.144)
$n_{O-H}(r_{m1})$	0.75 (0.194)	0.74 (0.194)	0.72 (0.194)	0.69 (0.194)	0.67 (0.196)	0.65 (0.196)
$g_{Na^+-O}(r_1)$	5.307 (0.230)	4.979 (0.230)	4.455 (0.230)	4.064 (0.230)	3.764 (0.228)	3.523 (0.228)
$n_{Na^+-O}(r_{m1})$	3.44 (0.300)	3.33 (0.300)	3.13 (0.300)	2.97 (0.302)	2.80 (0.302)	2.66 (0.304)
$g_{Na^+-H}(r_1)$	1.727 (0.300)	1.674 (0.302)	1.587 (0.304)	1.517 (0.306)	1.459 (0.308)	1.409 (0.308)
$n_{Na^+-H}(r_{m1})$	13.42 (0.388)	13.14 (0.388)	12.55 (0.388)	11.92 (0.388)	11.28 (0.388)	10.62 (0.388)
$g_{Cl^-O}(r_1)$	3.303 (0.344)	3.196 (0.344)	3.002 (0.344)	2.830 (0.344)	2.675 (0.344)	2.531 (0.344)
$n_{Cl^-O}(r_{m1})$	10.34 (0.436)	10.34 (0.438)	10.27 (0.442)	10.14 (0.446)	9.95 (0.450)	9.82 (0.456)
$g_{Cl^-H}(r_1)$	3.646 (0.200)	3.371 (0.200)	2.987 (0.198)	2.716 (0.198)	2.515 (0.198)	2.361 (0.198)
$n_{Cl^-H}(r_{m1})$	3.45 (0.260)	3.34 (0.262)	3.11 (0.262)	2.91 (0.262)	2.76 (0.264)	2.59 (0.264)
$g_{Na^+-Cl^-}(r_1)$	11.858 (0.266)	12.182 (0.264)	12.546 (0.264)	12.760 (0.262)	13.054 (0.262)	13.402 (0.262)
$n_{Na^+-Cl^-}^I(r_{m1})$	1.47 (0.364)	1.53 (0.366)	1.61 (0.372)	1.66 (0.376)	1.70 (0.382)	1.73 (0.386)
$g_{Na^+-Cl^-}(r_2)$	1.300 (0.476)	1.217 (0.478)	1.104 (0.488)	0.920–1.041*	0.871–1.013*	0.841–0.997*
	1.136–0.961*	1.109–0.962*	1.069–0.963*	(0.450–0.510*)	(0.450–0.510*)	(0.450–0.510*)
	(0.530–0.580*)	(0.530–0.580*)	(0.530–0.580*)	1.048 (0.544)	1.048 (0.548)	1.048 (0.552)
$n_{Na^+-Cl^-}^{II}(r_{m2})$	2.66 (0.640)	2.59 (0.642)	2.48 (0.646)	2.40 (0.650)	2.36 (0.656)	2.40 (0.666)

Обозначения см. табл. 1.

Сравнивая относительные изменения значений $n_{Na^+-O}(r_{m1})$, $n_{Na^+-H}(r_{m1})$ и $n_{Cl^-O}(r_{m1})$, $n_{Cl^-H}(r_{m1})$ в условиях нагрева при постоянном высоком давлении 100 МПа, можно заключить, что координирующая способность иона Na⁺ в большей степени чувствительна к изменению температуры. Следует отметить, что аналогичные изменения в поведении функций $g_{Na^+-W}(r)$ и $g_{Cl^-W}(r)$ были описаны нами ранее [1, 2] при исследовании структуры водных растворов хлорида натрия близких концентраций в условиях нагрева при более низком давлении, а также растворов NaCl в сверхкритической воде. Данные результаты также подтверждаются выводами, сделанными в ряде экспериментальных работ (см., например, [16–18]).

Корреляции катион–анион (Na⁺–Cl⁻). Как видно из рис. 4, нагрев растворов приводит к увеличению интенсивности первого пика на парной корреляционной функции $g_{Na^+-Cl^-}(r)$ и значительному увеличению его ширины. При этом положение первого минимума заметно смещается в область больших r . Как следствие происходит значительное увеличение количества контактных ионных пар $n_{Na^+-Cl^-}^I(r_{m1})$: на 26.8% для раствора NaCl : 18H₂O (табл. 1) и на 17.7% – для раствора NaCl : 10H₂O (табл. 2). При этом расстояние между ионами Na⁺ и Cl⁻ уменьшается.

Из рис. 4 и табл. 1, 2 видно, что для обоих растворов на правом склоне второго пика функции

$g_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-}(r)$ имеется плечо. С ростом температуры интенсивность второго пика уменьшается. При этом положение его максимума заметно смещается в сторону больших расстояний. При 523 К (для NaCl : 18H₂O) и 423 К (для NaCl : 10H₂O) плечо на правом склоне исчезает, а второй пик становится плохо разрешенным, “размытым” пиком. Во всем интервале температур наблюдается значительное смещение второго минимума в область больших r . Такие функциональные изменения приводят в целом к сокращению количества гидраторазделенных ионных пар $n_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-}^{\text{II}}(r_{\text{m2}})$ в обеих системах: на 10.4% в случае NaCl · 18H₂O и на 9.7% – в случае NaCl · 10H₂O.

Сравнение величин $\Delta n_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-}^{\text{I}}(r_{\text{m1}})$ и $\Delta n_{\text{Na}^+-\text{Cl}^-}^{\text{II}}(r_{\text{m2}})$ позволило установить, что температура оказывает значительное влияние на образование контактных ионных пар в системах, при этом количество гидраторазделенных пар в меньшей степени чувствительно к подобному изменению внешних условий.

Таким образом, на основании изложенного можно заключить, что в условиях нагрева при 100 МПа структура объемного растворителя в растворах NaCl : 18H₂O и NaCl : 10H₂O по своим характеристикам приближается к структуре простой жидкости. Кроме того, в подобных условиях наблюдается значительное уменьшение числа водородных связей О–Н, причем этот эффект сильнее выражен в растворе меньшей концентрации. Рост температуры при высоком давлении влечет значительное уменьшение координирующей способности обоих ионов, причем катиона в большей степени. Вместе с тем в растворах значительно увеличивается количество КИП, а количество гидраторазделенных ионных пар уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 10. С. 1625.
- Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Там же. 2000. Т. 70. № 11. С. 1779.
- Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 10. С. 1881.
- Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Там же. 2001. № 6. С. 897.
- Опарин Р.Д., Федотова М.В., Тростин В.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 5. С. 873.
- Опарин Р.Д., Федотова М.В., Виноградов Е.В., Тростин В.Н. Структура концентрированных водных растворов хлорида натрия в условиях сильного сжатия из данных метода интегральных уравнений. М., 1999. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 8.02.99. № 414–В99.
- Федотова М.В., Грибков А.А., Опарин Р.Д. и др. Структурные свойства чистой воды в подкритической и критической областях из данных метода интегральных уравнений. М., 2000. 10 с. – Деп. в ВИНТИ 28.03.2000. № 800–В00.
- Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
- Калужный Ю.В., Федотова М.В., Головкин М.Ф., Тростин В.Н. // Препр. Ин-та физики конденсированных систем АН Украины. Львов, 1994. ИФКС–93–27Р. 25 с.
- Pettitt B.M., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 10. P. 5836.
- Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Van Gunsteren W.F., Hermans J. // Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry / Ed. by B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.
- Pettitt B.M., Rossky P.J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.
- Narten A.H. X-ray Diffraction Data on Liquid Water in the Temperature Range 4–200°C: ORNL–4578. Oak Ridge, Tennessee, 1970. 70 p.
- Kalinichev A.G., Bass J.D. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. № 50. P. 9720.
- Калужный Ю.В., Федотова М.В., Головкин М.Ф., Тростин В.Н. // Препр. Ин-та теоретической физики АН Украины. Киев, 1991. ИТФ–N91–19Р. 29 с.
- Yamaguchi T., Yamagami M., Ohzono H. et al. // Physica B. 1995. V. 213–214. № 1–4. P. 480.
- Balbuena P.B., Johnston K.P., Rossky P.J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 7. P. 2706.
- Oelkers E.H., Helgeson H.C. // Sci. 1993. V. 261. № 5123. P. 888.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.211+541.182

О ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ НАНОКРИСТАЛЛА

© 2005 г. М. Н. Магомедов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр,

Институт проблем геотермии, Махачкала

E-mail: mahmag@xtreem.ru

Поступила в редакцию 20.02.2003 г.

Получено выражение для поверхностной энергии (σ) как функции размера и формы n -мерного нанокристалла. Установлено, что нанокристалл имеет вид n -мерного параллелепипеда с квадратным основанием; отношение длины бокового ребра к длине ребра основания (f) определяет форму системы. Показано, что величина σ уменьшается при уменьшении числа атомов (N) в нанокристалле, причем, чем больше величина параметра формы f отклоняется от единицы, тем заметнее будет зависимость $\sigma(N)$. Получено, что при высоких температурах поверхностная энергия Гельмгольца уменьшается с температурой (T), величина $-(\partial\sigma/\partial T)$ тем больше, чем меньше (при данной форме) размер нанокристалла, либо чем больше (при данном N) форма нанокристалла отклоняется от наиболее термодинамически устойчивой формы n -мерного куба. Показано, что нанокристалл плавится, когда его поверхностная энергия уменьшится до определенной, независимой от размера и формы величины; при полиморфном фазовом переходе в менее плотную структуру поверхностная энергия уменьшается. Обсуждены условия, при которых реализуется неравенство: $\sigma(N, f; T, p) < 0$, т.е. может наблюдаться фрагментация размера или дендритизация формы кристалла.

Теоретическому изучению зависимости поверхностных свойств от размера конденсированной системы было посвящено много работ [1–4], тем не менее, задача эта (даже для жидкой фазы) актуальна и сегодня [4–6].

Рассмотрим систему из N одинаковых атомов при температуре T и давлении p . Изменение энергии Гельмгольца такой системы при вариации температуры, объема (V), числа атомов и площади поверхности (Σ) равно [7]

$$dF(T, V, N, \Sigma) = -SdT - pdV + \mu dN + \sigma d\Sigma. \quad (1)$$

Здесь S , μ и σ – энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная энергия Гельмгольца (для жидкой фазы функцию σ называют поверхностным натяжением), dV , dN и $d\Sigma$ – изменения объема, числа атомов и площади поверхности системы. Тогда функция $\sigma(T, V, N)$ определится выражением

$$\sigma(T, V, N) = (\partial F/\partial \Sigma)_{T, V, N}. \quad (2)$$

Основная проблема всех теоретических подходов заключалась в нахождении производной $(\partial F/\partial \Sigma)$ именно при постоянных значениях объема и числа атомов в системе. Жестко фиксируя форму системы аксиомами модели (как правило, это были либо сфера, либо куб), точно определить функцию (2) становилось проблематичным. Поэтому во всех предложенных ранее подходах функцию

$\sigma(T, V, N)$ находили, изучая изменение либо функции $F(V^{2/3})$, либо функции $F(N^{2/3})$. В данной работе эту проблему удалось решить, изучив изменение функции $F(\Sigma)$ при бесконечно малом изменении формы нанокристалла и при фиксированных значениях, как объема, так и числа атомов в конечном кристалле.

Рассмотрим нанокристалл в виде n -мерного прямоугольного параллелепипеда. Нанокристалл состоит из N атомов, из которых N_{po} лежат на ребре квадратного основания, а $N_{ps} = fN_{po}$ – на боковом ребре параллелепипеда. Число атомов в системе равно: $N = fN_{po}^n/\alpha_n$, где $f = N_{ps}/N_{po}$ – параметр формы. Параметр α_n введен для того, чтобы учесть отклонение микроструктуры от простой кубической (или квадратной) упаковки (ПКУ). Параметр α_n определим из выражений для N и объема V параллелепипеда: $N = fN_{po}^n/\alpha_n = Vk_y(n)/v_a$; $V = fN_{po}^n c^n$, где v_a – n -мерный объем сферического атома. Таким образом, для α_n получим

$$\alpha_1 \equiv 1; \quad \alpha_2 = \pi/4k_y(2); \quad \alpha_3 = \pi/6k_y(3). \quad (3)$$

Здесь $k_y(n)$ – коэффициент упаковки структуры. Если $n > 1$, тогда: $0 < k_y(n) < 1$; для одномерной структуры: $k_y(n = 1) \equiv 1$. Для регулярных двумерных решеток он равен [8]

$$k_y(2) = \begin{cases} \pi \times 3^{1/2}/6 = 0.9069 & \text{при } k_2 = 6, \\ \text{тогда } \alpha_2 = 0.866, \\ \pi/4 = 0.7854 & \text{при } k_2 = 4, \\ \text{тогда } \alpha_2 = 1.000, \\ \pi \times 3^{1/2}/9 = 0.6046 & \text{при } k_2 = 3, \\ \text{тогда } \alpha_2 = 1.299, \end{cases}$$

где k_n – первое координационное число внутри n -мерной упаковки атомов ($k_{n=1} \equiv 2$).

Для регулярных трехмерных решеток величина $k_y(3)$ имеет следующие значения [8]

$$k_y(3) = \begin{cases} \pi \times 2^{1/2}/6 = 0.7405 & \text{при } k_3 = 12, \\ \text{тогда } \alpha_3 = 0.707, \\ \pi \times 2/9 = 0.6981 & \text{при } k_3 = 10, \\ \text{тогда } \alpha_3 = 0.750, \\ \pi \times 3^{1/2}/8 = 0.6802 & \text{при } k_3 = 8, \\ \text{тогда } \alpha_3 = 0.770, \\ \pi/6 = 0.5236 & \text{при } k_3 = 6, \\ \text{тогда } \alpha_3 = 1.000, \\ \pi \times 3^{1/2}/16 = 0.3401 & \text{при } k_3 = 4, \\ \text{тогда } \alpha_3 = 1.540. \end{cases}$$

Отметим, что если $n > 1$, то представленный здесь формализм строго справедлив только для ПКУ-структуры, и будет несколько приближенным по мере отклонения k_2 от 4, либо k_3 от 6. Параметр α_n был введен, как для того чтобы сгладить данную приближенность (ибо $\alpha_n(\text{ПКУ}) = 1$), так и для того чтобы оценить влияние структуры нанокристалла на размерную зависимость среднего значения координационного числа ($\langle k_n \rangle$).

Как было показано в [9, 10], зависимости относительного значения среднего координационного числа ($k_n^* = \langle k_n \rangle / k_n$) от размеров и формы n -мерного нанокристалла в виде n -мерного параллелепипеда определяются выражениями

$$\begin{aligned} k_n^*(N, f) &= 1 - [F_n(f)\alpha_n^{n-1}/N]^{1/n}; \\ k_n^*(d, f) &= 1 - n^{1/(n-1)}L_d(f)\alpha_n(c/d), \end{aligned} \quad (4)$$

где функции формы определяются выражениями

$$F_n(f) = [(n-1)f + 1]/n^n f^{n-1},$$

$$L_d(f) = [(n-1)f + 1]/nf [(n-1 + f^{n-1})/n]^{1/(n-1)}.$$

Объем, площадь поверхности и диаметр (расстояние между наиболее удаленными атомами) для прямоугольного n -мерного параллелепипеда равны

$$\begin{aligned} V &= N_{\text{po}}^n f c^n = N\alpha_n c^n, \\ \Sigma &= 2N_{\text{po}}^{n-1} [1 + (n-1)f] c^{n-1} \alpha_s = \\ &= 2nc^{n-1} \alpha_s (N\alpha_n)^{(n-1)/n} Z_s(f), \\ d &= N_{\text{po}}(n-1 + f^{n-1})^{1/(n-1)} \alpha_d c = \\ &= n^{1/(n-1)} c \alpha_d (N\alpha_n)^{1/n} Z_d(f), \end{aligned} \quad (5)$$

где функции формы для площади и диаметра имеют вид

$$Z_s(f) = [F_n(f)]^{1/n} = [1 + (n-1)f]/nf^{(n-1)/n},$$

$$Z_d(f) = L_d(f)/Z_s(f) = f^{-1/n} [(n-1 + f^{n-1})/n]^{1/(n-1)}.$$

Здесь c – расстояние между центрами ближайших атомов, α_s и α_d – коэффициенты, учитывающие плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) и на ребре n -мерного нанокристалла. В первом приближении можно принять: $\alpha_s \equiv \alpha_n^{(n-1)/n}$ и $\alpha_d \equiv \alpha_n^{1/n}$. Таким образом, объем нанокристалла V не зависит от формы системы (т.е. от величины f). Заметим, что в двухмерном случае величина “площади поверхности” Σ равна длине периметра (при $n = 2$ имеем: $\alpha_s = \alpha_d = \alpha_2^{1/2}$), а в одномерном случае $\Sigma = 2$ (для $n = 1$ имеем: $\alpha_1 = \alpha_s = \alpha_d = 1$). В одномерном случае зависимость от формы системы (т.е. от величины f), исчезает, и все функции формы становятся равными единице.

Как показано в [9, 10], функции формы $F_n(f)$, $L_d(f)$, $Z_s(f)$ и $Z_d(f)$ достигают минимума (равного единице для всех четырех функций) при форме n -мерного куба (т.е. при $f = 1$). Для пластинчатых ($f < 1$), или стержневидных ($f > 1$) нанокристаллов значения этих функций формы больше единицы. Поэтому функция $k_n^*(f)$ при любом значении N (либо d) имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее термодинамически устойчивой формы n -мерного куба.

Проверка зависимости $k_n^*(N, f)$ из (4) путем сопоставления с результатами прямого численного вычисления значения $\langle k_n \rangle$ для нанокристаллов с квадратной ($n = 2$) и кубической ($n = 3$) решетками показала точное совпадение для различных форм поверхности. Это позволяет утверждать, что формула (4) справедлива при любых значениях $N \geq 1$. Но при этом нужно учесть, что при $N \leq 3$ для величины размерности возможны значения $n \leq 2$ (ибо структура из трех атомов геометрически не может быть трехмерной), а при $1 \leq N \leq 2$ величина $n = 1$ (ибо структура из двух атомов всегда линейна). Тогда из (4) получаем очевидные результаты: $\langle k_{n=1} \rangle (N = 2) = 1$; $\langle k_{n=1} \rangle (N = 1) = 0$, которые также подтверждают корректность данного метода получения выражения (4).

В силу аксиом модели число атомов в n -мерном параллелепипеде равно

$$N = \text{INT}[fN_{\text{po}}^n/\alpha_n] = \text{INT}[N_{\text{ps}}^n/\alpha_n f^{n-1}],$$

где функция $\text{INT}[x]$ округляет величину x до целого значения, так как N целое по определению. Так как для стержня: $\min(N_{\text{po}}) = 2$, а для пластины: $\min(N_{\text{ps}}) = 2$, (т.е. минимальный (из n -возможных) размер равен двум атомам), то бездефектный параллелепипед может иметь минимально-возможное число атомов, которое зависит от n , f и параметра структуры α_n :

$$N_{\min}(n) = \begin{cases} \text{INT}[2^n/\alpha_n] & \text{для } n\text{-мерного куба,} \\ \text{INT}[2^n f/\alpha_n] & \text{для } n\text{-мерного стержня, где } f > 1, \\ \text{INT}[2^n/\alpha_n f^{n-1}] & \text{для } n\text{-мерной пластины, где } f < 1. \end{cases}$$

При этом: $N_{\min}(f=1) < N_{\min}(f \neq 1)$, т.е. в рамках аксиом модели минимальный нанокристалл имеет форму n -мерного кубика. Для трехмерного нанокристалла минимальный размер равен:

$$N_{\min}(3) = \text{INT}[2^3/\alpha_3] = \begin{cases} \text{INT}[8/0.707] = 11 & \text{для ГЦК-структуры } (k_3 = 12), \\ \text{INT}[8/1.000] \equiv 8 & \text{для ПКУ-структуры } (k_3 = 6), \\ \text{INT}[8/1.540] = 5 & \text{для алмазной структуры } (k_3 = 4). \end{cases}$$

Точные значения равны: $N_{\min}(\text{ГЦК}) = 13$, $N_{\min}(\text{ПКУ}) \equiv 8$, $N_{\min}(\text{Алмаз}) = 4-5$.

Для двухмерного случая (при $n = 2$) минимальный размер нанокристалла равен:

$$N_{\min}(2) = \text{INT}[2^2/\alpha_2] = \begin{cases} \text{INT}[4/0.866] = 5 & \text{для структуры, где } k_2 = 6, \\ \text{INT}[4/1.000] \equiv 4 & \text{для ПКУ-структуры, где } k_2 = 4, \\ \text{INT}[4/1.299] = 3 & \text{для структуры, где } k_2 = 3. \end{cases}$$

Точные значения $N_{\min}(2)$ равны: $N_{\min}(k_2 = 6) = 7$; $N_{\min}(k_2 = 4) \equiv 4$; $N_{\min}(k_2 = 3) = 3-4$.

Для одномерного случая (если $n = 1$) получаем точное значение: $N_{\min}(1) \equiv 2$.

Эти оценки ясно показывают, что точность предлагаемого метода вполне приемлема: даже при вычислении N_{\min} для трехмерных плотных структур максимальная ошибка $\approx 25\%$.

Параметр формы $f = N_{\text{ps}}/N_{\text{po}}$, в силу аксиом модели, может изменяться в пределах:

$$2^n/(N\alpha_n)^{1/(n-1)} \leq f \leq N\alpha_n/2^n,$$

где величина, стоящая слева, относится к биатомной n -мерной пластине, а справа – к n -мерному стержню биатомной толщины. Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе атомов, из которого можно построить бездефектный n -мерный куб: $N_{\text{cube}} = \text{INT}[N_{\text{po}}^n/\alpha_n]$, где $N_{\text{po}} = 2, 3, 4, \dots$. При “некубичном” значении числа атомов ($N \neq N_{\text{cube}}$) бездефектный параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем: $k_n^*(N \neq N_{\text{cube}}) < k_n^*(N_{\text{cube}})$.

Пусть атомы взаимодействуют между собой посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса [11]

$$\varphi(r) = [D/(b-a)]\{a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a\}. \quad (6)$$

Здесь D и r_0 – глубина и координата минимума потенциальной ямы, b и a – параметры, характеризующие жесткость и дальное действие потенциала.

Используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, энергию Гельмгольца нанокристалла в виде n -мерного параллелепипеда можно представить в виде [12]

$$F/Nk_Bk_n(N = \infty) = [k_n^*(N, f)/2](D/k_B)U(R) + n[\Theta/k_n(N = \infty)]\{0.5 + (T/\Theta)\ln[1 - \exp(-\Theta/T)]\}, \quad (7)$$

где k_B – постоянная Больцмана, функция потенциальной энергии $U(R)$ в приближении взаимодействия только ближайших соседей равна ($R = r_0/c$)

$$U(R) = (aR^b - bR^a)/(b-a). \quad (8)$$

Выражение для характеристической температуры Эйнштейна для n -мерного нанокристалла при межатомном потенциале (6) было получено в [13, 14] в виде

$$\Theta_0 = A_w \xi \{-1 + [1 + (8nD/(n+1)k_B A_w \xi^2)]^{1/2}\}; \\ \Theta(T) = \Theta_0 \lambda(T/\Theta_0); \\ A_w = K_R[(n+2)k_n(N, f)ab(b+1)/16n(n+1)(b-a)]R^{b+2}, \quad (9)$$

$$K_R = \hbar^2/k_B r_0^2 m, \quad \xi = 4n^2/(n+1)k_n(N = \infty),$$

где m – масса атома, \hbar – постоянная Планка, Θ_0 – температура Эйнштейна при $T = 0$ К. Как было

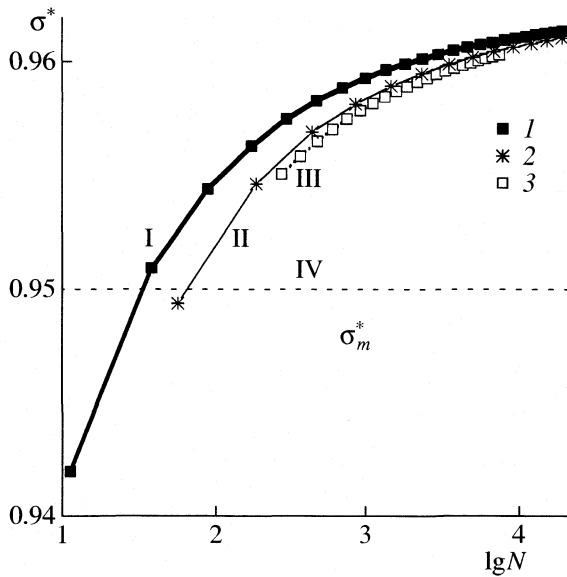


Рис. 1. Зависимости относительного значения поверхностной энергии Гельмгольца (σ^*) от числа атомов N и параметра формы f для трехмерного нанокристалла с ГЦК-структурой: I – расчет для кубических ($f = 1$), 2 – для стержневидных ($f = 5$), 3 – для пластинчатых ($f = 0.2$) изоморфных нанокристаллов; I – изоморфа кубических нанокристаллов ($f = 1$), II – изоморфа $f = 5$, III – изоморфа $f = 0.2$, IV – относительная поверхностная энергия $\sigma_m^*(R = 1) = 0.95$, при которой ГЦК кристаллы плавятся, независимо от размера либо формы (полагалось, что расстояние между центрами ближайших атомов равно координате минимума межатомного потенциала: $c = r_0$, т.е. $R = 1$).

показано в [14], функция $\lambda(T/\Theta_0)$ при $T = 0$ К и при высоких температурах ($T \gg \Theta_0$) равна единице. Заметные же изменения данной функции могут наблюдаться только в интервале: $0 < T \ll \Theta_0$. В этом интервале для функции $\lambda(T/\Theta_0)$ получено:

$$\lambda(T/\Theta_0) \cong 1 - \chi(T/\Theta_0)^{n+1},$$

$$\chi \cong n^2 n! \zeta(n+1) [k_B \Theta_0 / D k_n(N = \infty)].$$

Здесь $\zeta(n+1)$ – дзета-функция Римана: $\zeta(2) = \pi^2/6$ для $n = 1$; $\zeta(3) = 1.202$ для $n = 2$; $\zeta(4) = \pi^4/90$ для $n = 3$. Из этих выражений следует, что с уменьшением размера функция $\Theta_0(k_n(N, f))$ уменьшается, поэтому и величина λ уменьшается с уменьшением N .

Таким образом, зависимость энергии Гельмгольца (8) от размера и формы нанокристалла будет определяться только зависимостью среднего координационного числа: $k_n(N, f)$, которая входит также и в функцию (9). Отметим, что такой подход позволил получить хорошо согласующиеся с экспериментальными данными размерные зависимости для температуры Дебая, температуры плавления и температуры перехода в сверхпроводящее состояние нанокристаллов металлов [10].

В соответствии с вышесказанным, поверхностную энергию Гельмгольца n -мерного нанокристалла найдем из выражения

$$\sigma(T, V, N) = (\partial F / \partial k_n^*)_{V, T} \times$$

$$\times [(\partial k_n^* / \partial f)_{\alpha, N} / (\partial \Sigma / \partial F)_{\alpha, N, c}]. \quad (10)$$

Тогда, используя формулы (4), (5), (7), (9), получим:

$$\sigma(T, V, N) = -[k_n(N = \infty) / 4nc^{n-1} \alpha_s] \times$$

$$\times \{DU(R) + nk_B [\Theta / k_n(N, f)] E(\Theta/T) \times$$

$$\times [\Theta_0 / (\Theta_0 + A_w \xi)] \vartheta(T/\Theta_0)\}, \quad (11)$$

где $E(\Theta/T) = 0.5 + [\exp(\Theta/T) - 1]^{-1}$, $\vartheta(T/\Theta_0) = 1 - (T/\Theta_0) \{ \partial \ln[\lambda(T/\Theta_0)] / \partial (T/\Theta_0) \}$.

В случае высоких температур (т.е. при $T \gg \Theta_0$) данные функции упрощаются к виду: $E(\Theta/T \ll 1) \cong T/\Theta_0$; $\vartheta(T/\Theta_0 \gg 1) \cong 1$. Кроме этого, в случае малости энергии “нулевых колебаний” по сравнению с энергией химической связи, т.е. при $8nD \gg (n+1)k_B A_w \xi^2$ (это условие не выполняется только для “квантовых кристаллов” типа He и Ne) выражение (9) можно преобразовать к виду: $\Theta_0 \cong [8nDA_w / (n+1)k_B]^{1/2}$. Тогда для (11) можно получить

$$\sigma(T, R, N) = -[k_n(N = \infty) / 4nc^{n-1} \alpha_s] \times$$

$$\times \{DU(R) + [nk_B T / k_n(N, f)]\}. \quad (12)$$

Из (12) легко получить выражение для области высоких температур

$$(\partial \sigma / \partial T)_V = -k_B / 4c^2 \alpha_s k_n^*(N, f). \quad (13)$$

Заметим, что из (12) может последовать ошибочный вывод, что при $T = 0$ К функция σ не имеет зависимости от размера и формы. Это конечно не так: для случая $T = 0$ К, исходя из формулы (11), имеем

$$\sigma(T = 0 \text{ К}, V, N) =$$

$$= -[k_n(N = \infty) / 4nc^{n-1} \alpha_s] \{DU(R) +$$

$$+ (n/2)k_B [\Theta_0 / k_n(N, f)] [\Theta_0 / (\Theta_0 + A_w \xi)]\}. \quad (14)$$

Таким образом, при $T = 0$ К зависимость $\sigma(N, f)$ определяется вкладом “нулевых колебаний” и потому для “не квантовых” веществ (например, металлов) является очень слабой.

На рис. 1 представлены три изоморфных зависимости $\sigma^*(N)$ функции (12) (где $\sigma^* = 12\alpha_s \tau r_0 / k_3(N = \infty) D$) для трехмерных ГЦК-нанокристаллов (где $N \geq N_{\min}(f)$) при нулевом давлении (т.е. при $R = 1$) и относительной температуре $\tau = k_B T / D = 0.15$. Величина σ^* уменьшается при изоморфном (т.е. при $f = \text{const}$) уменьшении N либо при изомерном (при $N = \text{const}$) отклонении формы нанокристалла от кубической. Для трехмерных макрокристаллов ($N = \infty$) при температуре их плавления (T_m) функции (12) и (13) примут

вид (для величины α_s использовано выражение: $\alpha_s \cong \alpha_3^{2/3}$):

$$\sigma = (k_B/4r_0^2\alpha_3^{2/3})[k_3(N = \infty)(D/3k_B) - T_m], \quad (15)$$

$$(\partial\sigma/\partial T)_V = -k_B/4r_0^2\alpha_3^{2/3}.$$

Для изобарического изменения функции $\sigma(T)$ при $n = 3, N = \infty, R = 1$ получим

$$(\partial\sigma/\partial T)_p = (\partial\sigma/\partial T)_V + (\partial\sigma/\partial V)_T V \alpha_p \cong$$

$$\cong (\partial\sigma/\partial T)_V - (2/3)\sigma\alpha_p,$$

где α_p – коэффициент теплового расширения: $\alpha_p = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$.

В таблице представлены результаты расчетов величин из (15) и (16) для 46 макрокристаллов простых веществ с различной структурой. При этом величину α_p при температуре плавления оценивали из соотношения: $\alpha_p T_m \cong 0.08$ [23, 24]. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по величине $-(\partial\sigma/\partial T)_p$ для твердой фазы, но имеется обширный материал для жидкостей [24]. Расчеты показали, что величина $-(\partial\sigma/\partial T)_p$ для кристаллов несколько меньше аналогичного параметра, экспериментально полученного для жидкой фазы в точке плавления.

На рис. 2 представлена зависимость рассчитанных значений $\sigma(n = 3, N = \infty, R = 1, T_m)$ от величины $X = D/k_B$. Данные расчетов хорошо аппроксимируются кубическими полиномами: для ГЦК-кристаллов

$$\sigma = -69.70122 + 0.17889X + 1.32051 \times 10^{-5}X^2 -$$

$$- 8.37444 \times 10^{-10}X^3, \quad (I)$$

для ГПУ-кристаллов

$$\sigma = -0.30497 + 0.19785X - 9.5014 \times 10^{-6}X^2 +$$

$$+ 7.22836 \times 10^{-10}X^3, \quad (II)$$

для ОЦК-кристаллов кубическим полиномом вида

$$\sigma = -256.34962 + 0.16622X +$$

$$+ 1.06322 \times 10^{-6}X^2 - 8.32993 \times 10^{-11}X^3, \quad (III)$$

для кристаллов с алмазной структурой

$$\sigma = -1.68434 + 0.06263X - 2.7646 \times 10^{-6}X^2 +$$

$$+ 9.95688 \times 10^{-11}X^3. \quad (IV)$$

Для всех зависимостей начальная точка взята равной: $\sigma(D/k_B = 0) = 0$. Как видно из рис. 2, по величине D можно с хорошей точностью определить поверхностную энергию макрокристалла простого вещества, если известна его кристаллическая структура. Из рис. 2 также видно, что при полиморфном фазовом переходе вещества в менее плотную структуру: ГЦК или ГПУ \rightarrow ОЦК \rightarrow

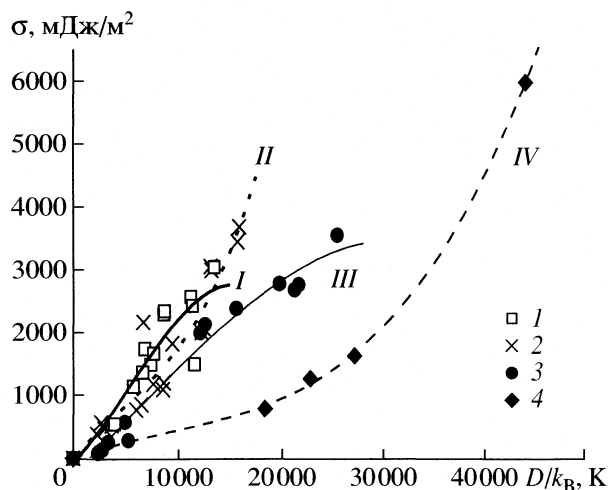


Рис. 2. Зависимости удельной поверхностной энергии от глубины межатомного потенциала для 46 макрокристаллов (таблица); I – аппроксимация данных для ГЦК-кристаллов (1) кубическим полиномом вида (I) ($X = D/k_B$), II – аппроксимация данных для ГПУ-кристаллов (2) полиномом вида (II), III – аппроксимация данных для ОЦК-кристаллов (3) кубическим полиномом вида (III), IV – аппроксимация данных для кристаллов с алмазной структурой (4) полиномом вида (IV).

\rightarrow алмазная структура, поверхностная энергия должна уменьшаться. Это хорошо согласуется с экспериментальными результатами из [16] для железа ($r_0 = 0.2478$ нм; $D/k_B = 12574.6$ К [11]):

$$\sigma_{\text{exp}}(\text{ГЦК} - \gamma\text{-Fe}) = 1950 - 2700 >$$

$$> \sigma_{\text{exp}}(\text{ОЦК} - \delta\text{-Fe}) = 1720 - 2100 \text{ [мДж/м}^2\text{]}.$$

Как видно из таблицы, согласие рассчитанных по (15) величин σ с экспериментальными оценками σ_{exp} достаточно хорошее. Это дает основание использовать выражения (11)–(16) для изучения зависимости поверхностной энергии нанокристаллов как от их размера, так и от их формы поверхности.

Из формул (4), (12) и (13) при $N \gg N_{\text{min}}(n, f = 1) = 2^n$ можно получить выражения

$$\sigma_N = \partial\sigma/\partial(1/N^{1/n}) \cong$$

$$\cong -(k_B T/4c^{n-1})Z_s(f) = \sigma_{TN} T = \quad (17)$$

$$= -(k_B T/4nc^{n-1})[(n-1)f^{1/n} + f^{-(n-1)/n}],$$

$$\sigma_d = \partial\sigma/\partial(c/d) \cong -(k_B/4c^{n-1}) \times$$

$$\times n^{1/(n-1)} \alpha_n^{1/n} L_d(f) = \sigma_{Td} T = -(k_B/4nc^{n-1}) \times \quad (18)$$

$$\times \alpha_n^{1/n} (n-1 + f^{-1})(n-1 + f^{n-1})^{1/(n-1)},$$

где $\sigma_{TN} = \partial(\partial\sigma/\partial T)_V/\partial(1/N^{1/n})$, $\sigma_{Td} = \partial(\partial\sigma/\partial T)_V/\partial(c/d)$.

Таким образом, исходя из (12)–(18), можно сделать следующие выводы:

Результаты расчетов поверхностной энергии (σ) для 46 макрокристаллов с различной структурой при температуре их плавления (T_m) (σ_{exp} – экспериментальная оценка)

Вещество	r_0 , нм [11]	D/k_B , К [11]	T_m , К [17]	$-(\partial\sigma/\partial T)_V$ (15)	$-(\partial\sigma/\partial T)_p$ (16)	σ (15)	σ_{exp} [1, 15, 16]
				мкДж/(м ² К)			
ГЦК							
Cu	0.2549	6841.19	1356	67.0	135.5	1741	1730 [1] 1690–1780 [15] 1450–1810 [16]
Ag	0.2876	5736.99	1234	53.0	102.4	1142	1205 [1] 1050–2250 [16]
Au	0.2875	7411.6	1336	52.6	112.1	1490	1410 [1] 1250–1530 [16]
Al	0.2854	6630.61	932	53.4	131.6	1366	1020 [1] 940–1340 [16]
β -Co	0.2491	8638.4	1765	70.0	139.4	2298	1800–2140 [15] 2465–2725 [16]
Rh	0.2685	11219.8	2233	60.3	121.7	2573	
Ir	0.2708	13498.2	2727	59.3	118.7	3040	
Pb	0.3477	3944.85	601	36.0	84.5	546	560 [1] 555–630 [16]
Ni	0.2478	8706.5	1728	70.8	143.2	2344	1725 [15] 1640–2500 [16]
Pd	0.2743	7667.0	1825	57.8	106.5	1667	
Pt	0.2789	11367.7	2042	56.0	119.4	2428	1600–1965 [16]
Th	0.3590	11569.5	2028	33.7	73.0	1493	
ОЦК							
Li	0.3008	4927.9	453.70	45.4	113.1	576	460 [1]
Na	0.3661	3303.3	370.97	30.7	67.9	259	230 [1]
K	0.4541	2730.6	336.40	19.9	41.8	138	130 [1]
Rb	0.4857	2506.6	312.00	17.4	36.4	111	104 [1]
Cs	0.5360	2360.0	301.80	14.3	29.5	86	80 [1]
Ba	0.4317	5225.1	983	22.1	37.5	286	
V	0.2606	15581.1	2193	60.5	118.4	2381	2300 [1]
Nb	0.2865	21716.3	2740	50.1	103.9	2762	2100 [15] 2000–2264 [16]
Ta	0.2865	21303.8	3250	50.1	94.1	2681	2480 [1] 2410–2550 [16]
δ -Fe	0.2478	12574.6	1809	66.9	129.5	2123	2170 [1] 1750–2150 [15] 1720–2100 [16]
Cr	0.2495	12128.9	2176	66.0	114.8	1991	2400 [15] 2070–2110 [16]
Mo	0.2720	19822.1	2890	55.5	106.7	2775	2100 [15] 1865–2680 [16]
W	0.2737	25589.0	3650	54.9	106.7	3543	2610–3190 [15] 2668–2712 [16]

Таблица. Окончание

Вещество	r_0 , нм [11]	D/k_B , К [11]	T_m , К [17]	$-(\partial\sigma/\partial T)_V$ (15)	$-(\partial\sigma/\partial T)_p$ (16)	σ (15)	σ_{exp} [1, 15, 16]
				мкДж/(м ² К)			
ГПУ							
Be	0.2249	6686.3	1556	86.0	160.2	2166	
Mg	0.3188	2985.3	923	42.8	70.1	472	688 [1]
Sc	0.3250	7638.8	1812	41.2	76.0	1183	
Y	0.3585	8548.7	1793	33.8	66.4	1096	
Ti	0.2930	9472.4	1940	50.7	100.7	1821	1700 [15, 16]
Zr	0.3199	12274.7	2125	42.5	92.6	1996	1850 [16]
Hf	0.3157	12451.8	2494	43.6	87.8	2065	
Tc	0.2710	13227.9	2413	59.2	125.3	2990	
Re	0.2746	15764.6	3453	57.7	110.7	3438	1900–2500 [16]
Ru	0.2669	13137.9	2583	61.1	124.0	3051	
Os	0.2680	15929.9	3045	60.5	124.9	3674	
Zn	0.2762	2678.1	693	57.0	100.9	571	830–880 [16]
Cd	0.3112	2286.9	594	45.0	79.5	384	696 [1] 665–685 [16]
Tl	0.3411	3654.8	577	37.4	85.9	525	556–568 [16]
Dy	0.3546	5994.2	1682	34.6	59.0	771	
Er	0.3503	6488.7	1795	35.4	60.9	856	
Lu	0.3430	8641.0	2000	37.0	69.0	1204	
Алмазная структура ^a							
C-diam	0.1544	44156.37	4100	108.6	185.9	5948	9300 [20], 9100 [21], 6513 [22] ^б
Si	0.2351	27285.70	1683	46.8	98.3	1625	2350 [20], 2085 [21], 2165 [22] ^б
Ge	0.2450	22840.67	1210	43.1	98.7	1261	1420 [16] 1900 [20], 1940 [21] ^б (1524)–1732 [22] ^в
α -Sn	0.2807	18368.80	505	32.9	116.0	788	961–1186 [16] 1161 [21] ^г , 1147 [22] ^б

^a Для элементов подгруппы углерода параметры потенциала r_0 и D/k_B взяты из [18], причем величина D/k_B , по причинам изложенным в [19], определена из энергии сублимации кристалла при $T = 0$ К и $p = 0$, с учетом энергии “нулевых колебаний”.

^б Теоретическая оценка для грани (100) при 298 К.

^в Теоретическое значение для грани (100) n -Ge (значение в скобках) и p -Ge при 298 К.

^г Теоретическая оценка для границы Sn/Sn $_{\alpha}$ при 298 К. Сведения о структуре взяты из [17].

Поверхностная энергия уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, причем зависимости $\sigma(N^{-1/n})$ и $\sigma(c/d)$ убывают линейно с ростом аргументов: $N^{-1/n}$ либо (c/d) .

Наклон функций $\sigma(N^{-1/n})$ и $\sigma(c/d)$ изменяется с изменением формы нанокристалла: функции $\sigma(N^{-1/n})$ и $\sigma(c/d)$ уменьшаются с ростом своих аргументов тем сильнее, чем больше форма нанокристалла отклоняется от наиболее термодинамически устойчивой формы n -мерного куба.

Функция $\sigma(T)$ уменьшается при изохорном нагреве, причем при высоких температурах – линейно с ростом T . Величина $-(\partial\sigma/\partial T)_V$ тем больше, чем меньше (при данном f) размер нанокристалла, либо чем заметнее (при данном N) форма нанокристалла отклоняется от формы n -мерного куба.

Так как при изобарическом нагреве межатомное расстояние увеличивается, то при изобарическом увеличении температуры функция $\sigma(T)$ уменьшается сильнее, чем при изохорном нагреве, т.е. по нелинейному закону: $-(\partial\sigma/\partial T)_p > -(\partial\sigma/\partial T)_V$.

Причем наклон $\sigma(T)$ растет при изоморфном (при $f = \text{const}$) уменьшении N , либо при изомерном (при $N = \text{const}$) отклонении формы нанокристалла от формы n -мерного куба.

Из (11) и (12) следует, что при определенных значениях: R , T , N (либо d/c) и f может реализоваться ситуация, когда выполнится “условие фрагментации размера и дендритизации формы”: $\sigma < 0$. При этом условии системе становится энергетически выгоднее увеличить площадь поверхности либо путем самораспада на составляющие части, либо путем перестройки формы поверхности в определенную ажурную структуру. Из (12) следует, что неравенство $\sigma < 0$ выполняется, если соблюдено условие

$$-k_n(N, f)U(R) < nk_B T/D. \quad (19)$$

Случай “холодной” (при $T = 0$ К) фрагментации и дендритизации, т.е. когда выполняется условие $U(R) < 0$, был изучен в [9] при рассмотрении энергии связи “холодного” нанокристалла. Из (4) и (8) видно, что достичь выполнимости (19) можно следующими способами:

барическим – за счет изменения R при $T, N, f = \text{const}$, термическим – за счет увеличения T при $R, N, f = \text{const}$, размерным – за счет уменьшения N при $R, T, f = \text{const}$, деформационным – за счет отклонения величины f от единицы при $R, T, N = \text{const}$, т.е. при изотермо-изохорической деформации кубической формы нанокристалла.

Экспериментальные работы, в которых обнаруживались эффекты барической фрагментации кристаллов, были обсуждены в статье [9]. Отметим также, что на возможность размерной фрагментации нанокристаллов указывалось и в некоторых теоретических работах. Например, на возможность “автодиспергирования” трехмерных нанокристаллов $3d$ -металлов размером менее 20 нм указывалось в [4], где рассчитывался электронный спектр, энергия связи и поверхностная энергия “холодного нанокристалла”. В [25] методом молекулярной динамики изучена одномерная цепочка из 100 атомов. Обнаружено, что при достижении определенной температуры цепочка начинает делиться на несколько фрагментов, длинна и положение которых флуктуируют случайным образом. Эффект этот обнаруживался также и в других работах, обзор которых представлен в [25].

Перепишем (19) в виде уравнения для определения области значений R , где имеем:

$$R^b - (b/a)R^a + [(b-a)/a]T^*/k_n^*(N, f) > 0, \quad R = r_0/c, \quad (20)$$

где $T^* = T/T_{fr}$; $T_{fr} = k_n(N = \infty)D/nk_B$. Из таблицы легко видеть, что $T_{fr} \gg T_m(N = \infty)$. Полагая соотношение: $b = 2a$, из (20) получим, что (19) может достигаться двумя путями: при всестороннем сжатии –

$R_{com}^a > 1 + \{1 - [T^*/k_n^*(N, f)]\}^{1/2}$, при всестороннем растяжении – $R_{str}^a < 1 - \{1 - [T^*/k_n^*(N, f)]\}^{1/2}$.

При этом, чем меньше величина $k_n^*(N, f)$, тем при меньшем сжатии, либо растяжении (т.е. при более близких к единице значениях R_{com} или R_{str}) может реализоваться процесс фрагментации нанокристалла ($\sigma < 0$) при $T \gg \Theta_0 > 0$ К.

Температура, при которой может наблюдаться распад кристалла ($\sigma < 0$), согласно (19), определится выражением ($R = r_0/c$)

$$T > T_{fr}(R, N) = [k_n(N, f)/n](D/k_B) \times \\ \times [(bR^a - aR^b)/(b - a)]. \quad (21)$$

Отсюда следует, что при нагреве массива изомерных ($N = \text{const}$) нанокристаллов в первую очередь будут распадаться те нанокристаллы, форма которых наиболее отклоняется от формы n -мерного куба. Если выполняется: $k_3(N, f)/3 < k_2(N, f)/2$, либо $k_3(N, f)/3 < k_1(N, f) \cong 2$, то трехмерные нанокристаллы при $T > T_{fr}(R, N)_{n=3}$ будут преобразовываться (особенно при деформированной форме поверхности) в двумерные, либо в одномерные наноструктуры с теми же значениями параметров R и N . Этот процесс более вероятен для веществ с малым значением $k_3(N = \infty)$, т.е. для алмазной структуры, где $k_3(N = \infty) = 4$. Можно полагать, что по этой причине вещества с алмазной структурой (C, Si, Ge) легко образуют нитевидные либо, пластинчатые нанокристаллы [26]. Именно углерод легко образует как трехмерный алмаз, так и двумерный графит, и одномерный карбин. Здесь необходимо отметить, что величина $T_m(R)$ растет $\sim \Theta(R)^2$ (увеличивается при увеличении R), т.е. при сжатии кристалла. Значение же $T_{fr}(R)$, как это видно из выражения (21), уменьшается при увеличении R . Поэтому достичь условия: $T_m(N = \infty) \geq T > T_{fr}(R, N)_{n=3}$ вполне реально при сжатии кристалла.

Допустим, что при плавлении n -мерного нанокристалла выполняется критерий Линдемманна [10, 27–29]: $R_m \cong \text{const} \cong (1.1)^{-1}$, и

$$T_m^*(N, f) = T_m(N, f)/T_m(N = \infty) \cong \\ \cong [\Theta_0(N, f)/\Theta_0(N = \infty)]^2 \cong k_n^*(N, f). \quad (22)$$

Тогда из (12) можно получить, что величина поверхностной энергии Гельмгольца нанокристалла любого размера и формы при температуре его плавления (которая меняется с N и f) есть величина постоянная, независимая от размера и формы нанокристалла:

$$\begin{aligned} & \sigma_m(k_n(N, f), T_m(N, f)) = \\ & = \sigma_m(k_n(N = \infty), T_m(N = \infty)) = \sigma_m; \\ & \sigma_m = (R_m/r_0)^{n-1} (2n\alpha_s)^{-1} \{ [k_n(N = \infty)/2] \times \\ & \times D[-U(R_m)] - (n/2)k_B T_m(N = \infty) \}. \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, исходя из критерия плавления Линдемманна, получаем другой критерий: *нанокристалл плавится, когда его поверхностная энергия уменьшится до определенной в (23), независящей от размера и формы кристалла величины.*

Температура плавления макрокристалла является линейной функцией глубины потенциала [24]. Например, для ГЦК-кристалла имеем: $\tau_m(N = \infty) = k_B T_m(N = \infty)/D \approx 0.2$, тогда из (15) получим:

$\sigma_m^*(R = 1) = 12\alpha_s \sigma r_0^2 / k_3(N = \infty) D = 1 - [3\tau_m(N = \infty)/k_3] \approx 0.95$ (см. рис. 1). Поэтому величина поверхностной энергии при температуре плавления нанокристалла будет определяться только структурой и параметрами межатомного потенциала, т.е. $\sigma_m = \sigma_m(k_n, D, r_0)$. Величина $S_a(T_m) = 2n\alpha_s (r_0/R_m)^{n-1}$ — является площадью поверхности n -мерного кубика, вмещающего один атом при температуре плавления макрокристалла. Значение другого множителя из (23): $E_s(T_m) = [k_n(N = \infty)/2] D[-U(R_m)] - (n/2)k_B T_m(N = \infty)$, равно энергии сублимации (на атом) n -мерного макрокристалла при температуре плавления (второе слагаемое это средняя энергия, приходящаяся на трансляционные степени свободы атома при температуре плавления макрокристалла). Поэтому (23) можно переписать в виде:

$$\sigma_m = E_s(T_m)/S_a(T_m). \quad (24)$$

Таким образом, для веществ, у которых $T_m(N = \infty) \gg \Theta_0(N = \infty)$, поверхностная энергия кристалла (любого размера и формы) при температуре его плавления $T_m(N, f)$ равна энергии, необходимой для разделения кристалла на отдельные атомы (при $T_m(N = \infty)$), отнесенной к площади, созданной таким образом (при $T_m(N = \infty)$), поверхности свободных атомов.

Экспериментальное значение поверхностной энергии на разных гранях кристалла бывает в общем случае разным [15]. Примем критерий плавления, согласно которому грань плавится, когда ее поверхностная энергия уменьшится до определенной в (22) и (23) величины. Тогда легко понять, что температура плавления на разных гранях кристалла также должна быть различной. Именно этот факт давно наблюдается в экспериментах на различных гранях Ge [30–32], Pb [33, 34], Al [35, 36], Cu [37].

Согласно (4), величина $k_n(N)$ при данных значениях N и α_n максимальна для нанокристалла с формой n -мерного куба. Тогда, из (12) следует,

что из массива “изомерных” ($N = \text{const}$) нанокристаллов, те, что имеют форму n -мерного куба, будут иметь максимальное значение поверхностной энергии. Это должно приводить к пяти эффектам:

а) Изобарно-изотермические зависимости: $k_n(N)$, $\sigma(N)$, $T_m(N)$, температуры сублимации от N будут иметь “осциллирующий” вид (т.е. будут иметь отклонения от монотонно спадающей при $N \rightarrow N_{\min}$ “кубической изоморфы”) с максимумами в точках $N_{\text{cube}}(i)$, соответствующих такому числу атомов, из которых можно построить бездефектный куб ($N = N_{\text{cube}}$), и с минимумами при таких N , из которых можно собрать только бездефектный стержень биатомной толщины ($N \neq N_{\text{cube}}$), где отклонение f от единицы максимально.

б) “Некубичные” (при $N \neq N_{\text{cube}}$) нанокристаллы будут иметь температуру плавления (а также и температуру сублимации) меньшую, чем их “кубичные изомеры” (при $N = \text{const}$). Поэтому “некубичный” нанокристалл расплавившись (либо испарившись) может сразу же закристаллизоваться в более “жаростойкий изомер” с кубической формой поверхности.

в) “Некубичные” нанокристаллы будут иметь коэффициент теплового расширения и сжимаемость большие, чем их “кубичные изомеры”. Поэтому на их зависимостях от N будут наблюдаться осцилляции с максимумами, лежащими на “кубической изоморфе”.

г) “Некубичные” нанокристаллы будут легче слипаться с окружающими поверхностями, чем их “кубичные изомеры”. Причем более легко будут слипаться между собой два стежневидных нанокристалла биатомной толщины, где отклонение f от 1 максимально.

д) “Некубичные” нанокристаллы будут легче вступать в различные химические реакции, чем их “кубичные изомеры”.

Автор выражает благодарность А.Д. Филенко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за плодотворные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-03-33301) и Отделения ЭММПУ РАН (контракт № 7/067-095/050504-229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kornblit L., Ignatiev A. // Physica A. 1987. V. 141A. № 2–3. P. 466.
2. Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Дукаров С.В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 13.
3. Зубов В.И., Морохов И.Д., Третьяков Н.П. // Поверхность. 1990. № 3. С. 20.
4. Коробитин Д.В., Демиденко В.С., Нечаев И.А. и др. // Изв. вузов. Физика. 2000. № 9. С. 110.

5. *Русанов А.И.* // Тез. докл. XIV Межд. конф. по химической термодинамике (RCST – 2002). Россия, Санкт-Петербург, 1–5 июля 2002. С. 349.
6. *Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2057.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
8. *Lubachevsky B.D., Stillinger F.H., Pinson E.N.* // J. Statistic. Phys. 1991. V. 64. № 3/4. P. 501.
9. *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 5. С. 907.
10. *Магомедов М.Н.* // Там же. 2003. Т. 45. № 7. С. 1159.
11. *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2103.
12. *Магомедов М.Н.* // Там же. 1988. Т. 62. № 1. С. 58.
13. *Магомедов М.Н.* // Там же. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
14. *Магомедов М.Н.* // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 33.
15. *Скоров Д.М., Дашковский А.И., Маскалец В.Н., Хиожный В.К.* Поверхностная энергия твердых металлических фаз. М.: Атомиздат, 1973. 172 с.
16. *Kutikov V.K., Khokonov Kh.B.* // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 3. P. 1346.
17. *Шахпаронов М.И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976. 296 с.
18. *Магомедов М.Н.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 11. С. 2943.
19. *Магомедов М.Н.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 12. С. 2057.
20. *Задумкин С.Н.* // ФТТ. 1960. Т. 2. № 5. С. 878.
21. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1968. 487 с.
22. *Oshcherin B.N.* // Physica Status Solidi (a). 1976. V. 34. № 2. P. K181.
23. *Жуков А.А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 3. С. 562.
24. *Turkdogan E.T.* Physical Chemistry of High Temperature Technology. N. Y.: Acad. Press, 1980. 344 p.
25. *Жуков В.С.* // ФТТ. 1990. Т. 32. № 12. С. 3626.
26. *Гиваргизов Е.И.* Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977.
27. *Robbins M.O., Grest G.S., Kremer K.* // Phys. Rev. 1990. V. B 42. № 9. P. 5579.
28. *Min-Yao Zhou, Ping Sheng* // Phys. Rev. 1991. V. B 43. № 4. P. 3460.
29. *Иевлев В.И.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 5. С. 1610.
30. *Найдич Ю.В., Григоренко Н.Ф., Перевертайло В.М.* // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 11. С. 2984.
31. *Naidich Yu.V., Grigorenko N.F., Perevertailo V.M.* // J. Cryst. Growth. 1981. V. 53. № 2. P. 261.
32. *Нестеренко Б.А., Ляпин В.Г.* Фазовые переходы на свободных гранях и межфазных границах в полупроводниках. Киев: Наукова думка, 1990. 152 с.
33. *Frenken J.W.M.* // Vuoto: Sci. e tecnol. 1988. V. 18. № 1. P. 32.
34. *Breuer U., Bonzel H.P., Prince K.C. et al.* // Surface Sci. 1989. V. 223. № 1–2. P. 258.
35. *Жукова Л.А., Попель С.И., Разиков Н.И.* // Расплавы. 1989. Т. 3. № 3. С. 76.
36. *Denier van der Gon A.W., Smith R.J., Gay J.M. et al.* // Surface Sci. 1990. V. 227. № 1–2. P. 143.
37. *Hakkinen H., Manninen M.* // Phys. Rev. 1992. V. B 46. № 3. P. 1725.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.10;541.124.16

РЕДОКСОННЫЙ МЕХАНИЗМ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

© 2005 г. Д. В. Корольков, Ю. П. Костиков, Г. А. Скоробогатов

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: koral@DK8181.spb.edu

Поступила в редакцию 25.12.2003 г.

Описан редоксонный механизм высокотемпературной сверхпроводимости многокомпонентных керамических оксидов, который в отличие от других альтернативных моделей объясняет существование верхнего предела напряженности магнитного поля, выше которого сверхпроводимость исчезает. Отмечено, что дополнительным аргументом в пользу редоксонного механизма является экспериментально наблюдаемая корреляция между кристаллохимическими параметрами и критическими температурами для этих оксидов; эта корреляция непосредственно связана с туннелированием электронов в ходе колебательных редокс-процессов.

Явление высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) керамических многокомпонентных оксидов не может быть объяснено [1] традиционной фононной теорией сверхпроводимости Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) [2]. В течение ряда лет В.Л. Гинзбург разрабатывал экситонный механизм ВТСП и, как указывалось в [3], “мы не знаем никаких запретов общего характера, препятствующего действию экситонного механизма”. Тем не менее в 1997 г. В.Л. Гинзбург [3] констатировал, что “не ясен даже сам механизм сверхпроводимости в купратах, в частности в наиболее хорошо исследованном купрате $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с $T_c \sim 90$ К.” Ситуация не улучшилась и к настоящему моменту: интенсивно разрабатываемые альтернативные нефононные механизмы низкотемпературного спаривания электронов (экситонный, магнанный, поляронный [1], биполяронный [4]) обладают одним и тем же “дефектом” – они созданы для “газа” свободных электронов, которых нет в оксидных керамиках. С другой стороны, экспериментальным фактом является существование спаренных электронов во всех сверхпроводниках, в том числе и в ВТСП-керамиках.

Для преодоления вышеуказанных трудностей разрабатываются различные варианты химического механизма возникновения состояния сверхпроводимости в достаточно охлажденной керамике с перовскитоподобной структурой [5–9]. В настоящей работе мы не будем останавливаться на недостатках химических моделей ВТСП других авторов [5, 6], альтернативных нашей версии [7–9], так как истинная теория ВТСП будет создана наверняка в результате сочленения лучших сторон всех существующих подходов к теоретическому объяснению сверхпроводимости. Здесь мы ограничимся более узкой задачей, а именно: покажем,

что развитый в наших предыдущих работах [7–9] редоксонный механизм ВТСП в отличие от других альтернативных моделей объясняет очень важное явление – существование верхнего предела напряженности магнитного поля, выше которого сверхпроводимость исчезает. Это, действительно, серьезное преимущество редоксонного механизма ВТСП и весьма сильный аргумент в пользу этого механизма, поскольку объяснение наличия верхней границы напряженности магнитного поля для металлических (“классических”) сверхпроводников до сих пор остается сильнейшим аргументом в пользу теории сверхпроводимости Гинзбурга–Ландау для этих объектов.

Фононный механизм сверхпроводимости

Изложим в необходимом объеме основные положения теории Гинзбурга–Ландау сверхпроводимости металлов [3] для последующего обсуждения роли внешнего магнитного поля в редоксонном механизме ВТСП керамических оксидов [7–9]. Согласно Гинзбургу и Ландау исходным моментом теории сверхпроводимости является лагранжиан для плотности энергии Гиббса сверхпроводника

$$f_s = (1/2)a|\psi(\mathbf{r})|^2 + (1/4)b|\psi(\mathbf{r})|^4 + (1/2m)|(\hbar/i)\nabla - 2e\mathbf{A})\psi(\mathbf{r})|^2 + (1/2)\mu_0\mathbf{B}^2, \quad (1)$$

где m – масса электрона, e – заряд электрона, μ_0 – его магнитный момент, \mathbf{A} – вектор-потенциал, \mathbf{B} – индукция магнитного поля, $b = \text{const} > 0$, $a = \alpha(T - T_c)$, T – температура образца, T_c – температура перехода в сверхпроводящее состояние, $\alpha > 0$. Лагранжиан (1) после минимизации по $\psi^*(\mathbf{r})$ приводит к уравнению Гинзбурга–Ландау [10]

$$(1/4m)[(\hbar/i)\nabla - (2e/c)\mathbf{A}]^2\psi + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0. \quad (2)$$

Минимизация же лагранжиана (1) по \mathbf{A} приводит к уравнению Максвелла

$$\text{rot } \mathbf{B} = (4\pi/c)\mathbf{j},$$

где \mathbf{j} – плотность сверхпроводящего тока, равная

$$\mathbf{j} = (e\hbar/2im)(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - (4e\mu_0/\hbar)|\psi|^2\mathbf{A}. \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что уравнение (2) является стационарным вариантом более общего уравнения

$$i\hbar(\partial\psi/\partial t) = -(\hbar^2/4m)[\nabla - i(2e/c\hbar)\mathbf{A}]^2\psi + a\psi + b|\psi|^2\psi, \quad (4)$$

которое является в свою очередь нелинейным обобщением уравнения Паули [11]. (На принципиальную допустимость дополнения уравнения (2) производной по времени В.Л. Гинзбург указывал еще в 1951 г. [12].) В отсутствие внешних полей уравнение (4) сводится к нелинейному уравнению Шредингера [13]

$$1/2(\hbar/2m)\nabla^2\psi + i(\partial\psi/\partial t) - (b/\hbar)|\psi|^2\psi = 0. \quad (5)$$

Если положить $k_2 = \hbar/m$, $(k\varepsilon_2/2\varepsilon_0) = b/\hbar$, $x \equiv t$, $\tau \equiv t - (x/u)$, то (5) оказывается идентичным нелинейному уравнению Шредингера (4) в [14]. Поскольку $b > 0$, то, согласно [14], уравнение (5) имеет решение в виде уединенной волны

$$\psi(x, t) = \psi(0)[\text{th}(\tau/\tau_0)]^{-1} \exp(i\Gamma x), \quad (6)$$

где

$$\Gamma = (b/\hbar)|\psi(0)|^2, \quad \tau_0 = (\hbar/|\psi(0)|)(mb)^{-1/2}.$$

Уединенную волну (6) называют [13, 14] “темным солитоном”. Этот солитон обладает способностью без разрушения двигаться в бесконечном пространстве. В конечном образце солитон движется без диссипации энергии от стенки к стенке, что и обеспечивает нулевое электрическое сопротивление металлического образца. Действительно, подстановка (6) в (3) дает ток без диссипации энергии.

Теория Гинзбурга–Ландау лучше всего работает в условиях малого параметра ψ и медленности его изменения в пространстве. В предельном случае, когда $\psi \rightarrow 0$, в уравнении (2) можно пренебречь нелинейным членом

$$(1/4m)[(\hbar/i)\nabla - 2e\mathbf{A}]^2\psi = -a\psi. \quad (7)$$

Уравнение (7) эквивалентно уравнению Шредингера для свободного электрона (с удвоенной массой $2m$) в магнитном поле. Критическое поле H_{c2} равно наивысшему полю, при котором существует низшая собственная функция соответствующей задачи для гармонического осциллятора [15]. Осцилляторным решениям уравнения (7) соответствуют циклические движения электронов по замкнутым (почти циклическим) орбитам. Примечательно, что осцилляторные решения (7) су-

ществуют тогда и только тогда, когда не существуют солитонные решения нестационарного уравнения Шредингера (5). Следовательно, по мере возрастания величины магнитной индукции наступает момент, когда солитонные решения уравнения (4) исчезают и появляются циклические решения (7), которым соответствуют круговые движения электронов (вихри Абрикосова). Слишком сильное внешнее магнитное поле разрушает солитон. Напряженность соответствующего критического поля равна [15]

$$H_{c2} = m|\alpha|/e\hbar. \quad (8)$$

В обзоре [3] подчеркивается, что нелинейное уравнение (2) дает количественное описание экспериментальных фактов в очень узком диапазоне температур – не далее 0.1 К ниже точки сверхпроводящего перехода T_c . Поэтому позднее для более адекватного описания сверхпроводимости В.Л. Гинзбург предложил [16, 17] вместо (2) уравнение с еще более высокой нелинейностью

$$(1/4m_k)[(\hbar/i)\nabla_k - (2e/c)\mathbf{A}_k]^2\psi + (-a\Theta^{4/3} + b\Theta^{2/3}|\psi|^2 + g|\psi|^4)\psi = 0, \quad (9)$$

где $\Theta = 1 - (T/T_c)$ – безразмерная температура; $m_k = m/2$ в случае, когда анизотропией кристаллической матрицы можно пренебречь. Обобщенная Ψ -теория (по терминологии В.Л. Гинзбурга [3]), основанная на уравнении (9), позволяет объяснить многие факты, к которым обычная Ψ -теория [12] не могла быть применена.

И снова нетрудно видеть, что (9) является стационарным вариантом нелинейного обобщения уравнения Паули

$$i\hbar(\partial\psi/\partial t) = (1/4m_k)[(\hbar/i)\nabla_k - (2e/c)\mathbf{A}_k]^2\psi + (-a\Theta^{4/3} + b\Theta^{2/3}|\psi|^2 + g|\psi|^4)\psi = 0. \quad (10)$$

Уравнение (10) при полном отсутствии внешнего электромагнитного поля ($\mathbf{A}_k = 0$) называют [18] *квинтальным уравнением Гинзбурга–Ландау*. Установлено [18], что последнее имеет солитонное решение, выражающееся через гиперболические функции, но отличающееся от (6). Наложению внешнего магнитного поля соответствует появление оператора \mathbf{A} в правой части уравнения (10). Пока абсолютные значения вектор-потенциала \mathbf{A} малы, солитонное решение уравнения (10) существует, хотя и возмущено. Однако при некотором пороговом (критическом) значении \mathbf{A} солитонное решение исчезает, чему соответствует исчезновение в кристаллическом образце солитонов, переносящих заряды без диссипации энергии: электрическое сопротивление кристалла восстанавливается, сверхпроводимость исчезает. Естественно, формула (8) при этом видоизменяется.

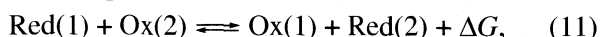
Таблица 1. Критическая температура (T_c), соответствующая ей тепловая энергия ($\langle E \rangle = (3/2)kT_c$), скорость ($\langle v \rangle = (2\langle E \rangle/m)^{1/2}$) и тепловая длина волны де-Бройля (Λ_T) электрона, параметры решетки (a_0 , c_0), критические значения магнитной индукции (B_{\perp} и B_{\parallel}) и радиусы кривизны ($\langle r \rangle$) движения теплового электрона в этих полях

Оксидная керамика	T_c , К	$\langle E \rangle$, эВ	$\langle v \rangle$, см/с	Λ_T , Å	$3c_0/3a_0$, Å	B_{\perp}/B_{\parallel} , Тл	$\langle r \rangle$, Å
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$	36	0.0047	4.0×10^6	124	40/11.3	6/83	383/28
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	85	0.0110	6.2×10^6	81	44/11.6	25/330	141/10.7
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	92	0.0119	6.5×10^6	78	35/11.8	28/140	131/26.3

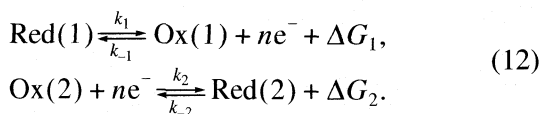
Редоксонный механизм ВТСП многокомпонентных оксидов

Отправным пунктом для разработки редоксонного механизма высокотемпературной сверхпроводимости многокомпонентных керамических оксидов послужила наша первоначальная концепция, согласно которой ВТСП таких оксидов обеспечивается твердофазной колебательной окислительно-восстановительной реакцией; за счет ее протекания осуществляется безактивационный перенос электронов в твердом теле [7, 8]. Далее для детальной интерпретации явления ВТСП оксидной керамики была разработана модель, описывающая механизм квантового туннелирования электронов в твердофазной колебательной окислительно-восстановительной реакции [9].

Для реализации редоксонного механизма ВТСП в твердом образце многокомпонентного оксида должны существовать по крайней мере два компонента, каждый из которых находится в двух валентных (окисленной Ox и восстановленной Red) формах, т.е. должны существовать условия для периодической в пространстве и во времени колебательной окислительно-восстановительной реакции

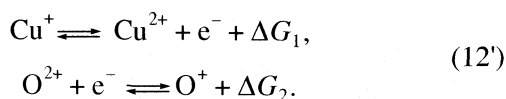
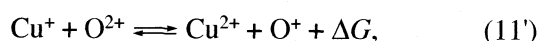


включающей две элементарные стадии



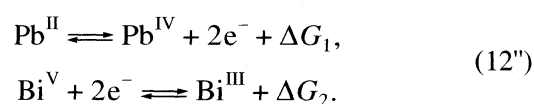
При этом суммарное изменение энергии Гиббса $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$ для таких редокс-реакций должно быть близким к нулю, что является своеобразным термодинамическим критерием реализации этих реакций.

Так, в оксидных керамиках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в роли реакций (11) и (12) выступают следующие процессы:



Еще один пример: в керамическом оксиде $\text{BaPb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_3$ согласно данным рентгенофотоэле-

ктронной спектроскопии [19] присутствуют разновалентные атомы висмута (Bi^V , Bi^{III}) и свинца (Pb^{IV} , Pb^{II}), и в этом сверхпроводящем оксиде реакции (11) и (12) имеют следующий вид:



Реакции (11), (12) осуществляются посредством обратимых электронных переходов. В некоторой элементарной ячейке кристаллической структуры многокомпонентного оксида происходит электронный переход от восстановленного атома $\text{Red}(1)$ к окисленному атому $\text{Ox}(2)$. Для обеспечения нулевой величины суммарного изменения энергии Гиббса ($\Delta G \approx 0$) в соседней элементарной ячейке симбатно происходит электронный переход от восстановленного атома $\text{Red}(2)$ к окисленному атому $\text{Ox}(1)$.

Но чем обеспечивается такая симбатность? В предыдущей работе [9] мы вычислили тепловую длину волны де-Бройля [20] свободных электронов:

$$\Lambda_T = h(2\pi mkT)^{-1/2}, \quad (13)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, m – масса электрона, T – температура кристаллической матрицы (табл. 1). Из данных табл. 1 видно, что для всех сверхпроводящих керамик при температуре порядка T_c длина Λ_T превышает утроенное значение постоянной решетки. Более того, даже если электрон не туннелирует [21] через потенциальный барьер в процессах (12), а преодолевает барьер, имея кинетическую энергию 2–3 эВ (в соответствии с известной моделью Маркуса [22]), то и в этом случае его дебройлева длина волны (~5 Å) превышает постоянную решетки (табл. 1). В результате оба электрона, участвующие в последовательных реакциях (12) в двух соседних ячейках, при температуре $T \leq T_c$ находятся в обменном взаимодействии друг с другом, а потому, в силу принципа Паули, находятся в состояниях с противоположными спинами, т.е. движутся симбатно с нулевым суммарным спином. Такая бозоноподобная пара электронов (“редоксон” [9]) имеет тепловую длину волны де-Бройля

Таблица 2. Антибатность между критической температурой (T_c) и длиной цепочки Cu–O–Cu (l) для медно-оксидных керамик

Керамика	$l, \text{Å}$	T_c, K
CuO (тенорит)	4.684	отсутствует
Cu ₂ O (кукприт)	4.270	отсутствует
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	3.863	80
Ba ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	3.854	85
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	3.850	115

($\Lambda_T/\sqrt{2}$), значительно превышающую постоянную решетки c_0 , а потому редоксоны из разных слоев испытывают бозе-конденсацию. Такой бозе-конденсат при наложении на кристалл внешнего электрического потенциала обеспечивает протекание тока без диссипации энергии, то есть обеспечивает нулевое электрическое сопротивление.

Оказывается, и для редоксонного механизма существует предельная величина магнитной индукции, выше которой сверхпроводимость оксидной керамики должна исчезать. Для доказательства этого утверждения ограничимся квазиклассическим приближением.

В целях выяснения того, что же произойдет, если кристалл ВТСП-керамики поместить в достаточно сильное магнитное поле, мы вычислили в классическом приближении радиус кривизны движения редоксона в магнитных полях с напряженностью, равной экспериментально измеренным критическим поперечным (\mathbf{B}_\perp) и продольным (\mathbf{B}_\parallel) магнитным полям для оксидных керамик, представленных в табл. 1. Для движения редоксона, обладающего средней скоростью $\langle v \rangle$, средний радиус кривизны равен [23]

$$\langle r \rangle = 2m\langle v \rangle / |2q|\mathbf{B}, \quad (14)$$

где q – заряд электрона. Полученные таким образом результаты представлены в той же табл. 1. Видно, что по достижении критической величины \mathbf{B}_\perp радиус кривизны $\langle r \rangle$ становится сравнимым с величиной тепловой дебройлевой волны Λ_T , а по достижении критической величины \mathbf{B}_\parallel радиус кривизны становится сравнимым с постоянными решетками. Это означает, что в поперечных магнитных полях при $\mathbf{B} > \mathbf{B}_\perp$ редоксоны теряют возможность образовывать бозе-конденсат. В продольных же магнитных полях при $\mathbf{B} > \mathbf{B}_\parallel$ электронная пара в реакции (12) теряет возможность симбатно преодолевать утроенное расстояние a_0 , в результате чего редоксон не образуется. Представленные выводы принципиально не изменяются, если вместо классической формулы (14) использовать строгую квантовую теорию.

Таким образом, как теория Гинзбурга–Ландау [3, 15, 16] правильно предсказывает влияние маг-

нитного поля на сверхпроводимость металлов (что и является самым убедительным доказательством справедливости этой теории), так и в случае оксидных ВТСП-керамик правильное (соответствующее эксперименту) описание влияния магнитного поля на их сверхпроводимость с позиций редоксонной модели служит веским аргументом в пользу корректности этой модели.

Дополнительным аргументом в пользу обсуждаемого редоксонного механизма является экспериментально наблюдаемая антибатность [24] между величиной постоянной решетки керамического многокомпонентного оксида (то есть длиной цепочки M–O–M в его структуре) и значением T_c , а именно: чем короче цепочка M–O–M, тем легче (при более высокой температуре) возникает сверхпроводимость оксидной керамики (табл. 2). В рамках редоксонного механизма эта антибатность легко объяснима. Действительно, ключевые для редоксонного механизма окислительно-восстановительные реакции (12) протекают тем эффективнее, чем легче происходят соответствующие электронные переходы. Этому, безусловно, способствует укорочение цепочки M–O–M, поскольку при этом экспоненциально увеличивается [21] вероятность туннелирования электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32721).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипьян Ю.А. // Природа. 1989. № 2. С. 3.
2. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. // Phys. Rev. 1957. V. 108. № 5. P. 1175.
3. Гинзбург В.Л. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 4. С. 429.
4. Панкратов С.Г. // Природа. 1987. № 9. С. 78.
5. Nakamura A. // Solid State Ionics. 1991. V. 49. P. 9.
6. Andersen P.W. // Science. 1987. V. 235. № 3. P. 1196.
7. Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. № 3. С. 360.
8. Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П. // Там же. 1995. Т. 65. № 5. С. 728.
9. Корольков Д.В., Костиков Ю.П., Скоробогатов Г.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1616.
10. Физическая энциклопедия / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. 475 с.
11. Фок В. Начала квантовой механики. М.: Наука, 1976. 376 с.
12. Гинзбург В.Л. // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 9. С. 979.
13. Новокшенов В.Ю. Введение в теорию солитонов. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2002. 96 с.
14. Ведерко А.В., Дубровская О.Б., Марченко В.Ф., Сухоруков А.П. // Вестн. МГУ. Сер. 3 (физика, математика). 1992. Т. 33. № 3. С. 4.

15. Сверхпроводимость в тройных системах. Т. 2. Сверхпроводимость и магнетизм / Под ред. М. Мейпла и Э. Фишера. М.: Мир, 1985. С. 83.
16. *Ginzburg V.L.* // Proc. 18th Intern. Conf. On Low Temp., Japan. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. Suppl. 26-3. P. 2046.
17. Будаевский Л.Н., Гинзбург В.Л., Собянин А.А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 356.
18. *Marcq P., Chate H., Conte R.* // Physica (D). 1994. V. 73. P. 305.
19. Костикова Г.П., Корольков Д.В., Костиков Ю.П. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 7. С. 1074.
20. Хуанг Г. Статистическая механика. М.: Мир, 1996. 520 с.
21. *Barzykin A.V., Frantsuzov P.A.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 1. P. 345.
22. *Onuchic J.N., Beratan D.N., Hopfield J.J.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 16. P. 3707.
23. Яворский Б.М., Демлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука, 1968. С. 443.
24. *Kishio K., Kitazawa K., Sugii N. et al.* // Chem. Lett. 1987. № 4. P. 635.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ МЕТАЛЛОВ
ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ

© 2005 г. С. С. Бацанов

Центр высоких динамических давлений, Московская область, Менделеево

E-mail: batsanov@gol.ru

Поступила в редакцию 13.02.2004 г.

Установлена универсальная зависимость силовых констант валентных колебаний атомов в молекулах и кристаллах от электроотрицательностей атомов. На этой основе из оптических силовых констант для молекул и упругих констант для кристаллических соединений и простых тел вычислены электроотрицательности 50 элементов в разных валентных состояниях и кристаллических структурах. Показано хорошее согласие спектроскопических и термохимических электроотрицательностей.

Исследование зависимости силовых констант валентных колебаний атомов в молекулах и кристаллах (f) от межъядерных расстояний (d) и природы химической связи (электроотрицательностей атомов, χ) имеет длительную историю, и основные результаты могут быть сформулированы следующим образом. Морзе [1], используя открытую им функциональную зависимость энергии связи (E) от d и учитывая, что силовая константа связи $f_b = \partial^2 E / \partial d^2$, предложил формулу

$$f_b = c/d^n,$$

где c – константа и $n \approx 6$, которая использовалась и уточнялась в [2–5].

Следующий крупный шаг был сделан Бэйджером [6], предложившим уравнение

$$f_b = A(d - B)^{-3},$$

где A и B константы. Параметры этой формулы также неоднократно модифицировались, однако, в большинстве работ по структурной и физической химии уравнение Бэйджера используется в оригинальном виде. Рассмотрение природы полярной связи М–Х в рамках ионной модели позволило Мареллу [7] вывести выражение

$$f_b = 2Z_M Z_X (1 - \sigma) / d^3,$$

где Z – ядерный заряд и σ – фактор экранирования.

Первая зависимость силовой константы связи М–Х в молекулах от χ атомов была установлена Горди [8]

$$f_b = aq(\chi_M \chi_X / d^2)^{3/4} + b.$$

В этом уравнении параметры a и b зависят от состава вещества, а q – кратность связи, равная отношению валентности к числу лигандов (координационному числу). Попытки улучшить зависимость f от χ совершались неоднократно, и их обзор дан в [9]. Из более поздней литературы от-

метим работу Пирсона [10], который для молекул типа МХ предложил соотношение

$$f_b d = aq(\chi_M \chi_X) + b$$

хорошо соответствующее экспериментальным данным; например, для щелочных галогенидов коэффициент корреляции равен 0.995, в случае же ковалентных молекул этот коэффициент только 0.88.

В настоящей работе сделана попытка сформулировать универсальную зависимость силовых констант от электроотрицательностей атомов в соединениях и простых телах.

*Силовые константы связей в молекулах
и электроотрицательности атомов*

Силовые константы двухатомных молекул непосредственно определяются из частот валентных колебаний и приведенной массы колеблющихся атомов (\bar{m}) по формуле гармонического осциллятора

$$f_b = 4\pi^2 c^2 \omega^2 \bar{m}. \quad (1)$$

Если c (скорость света) выражена в м/с, ω – в см⁻¹, \bar{m} – в г/моль, а f_b – в мдин/Å, то коэффициент пропорциональности равен 0.58916×10^{-6} . В случае многоатомных молекул задача вычисления f_b усложняется – для ее определения необходимо знать структуру и характер межатомного взаимодействия. Поэтому результат зависит от корректности модели и, как правило, разброс значений f_b для одинаковых связей у разных авторов достигает десятков процентов. В данной работе мы будем использовать новейшие экспериментальные данные по силовым константам и межатомным расстояниям, а для одинаковых по времени исследований – результаты наиболее авторитетных авторов.

Таблица 1. Силовые константы (мдин/Å), длины связей (Å) и электроотрицательности атомов в молекулярных галогенидах (MX_n)

M	f_r	d	χ	f_r	d	χ	f_r	d	χ	f_r	d	χ
	X = F (4.34)			X = Cl (3.35)			X = Br (3.10)			X = I (2.74)		
Li	2.48	1.564	0.94	1.415	2.021	0.92	1.19	2.170	0.91	0.962	2.392	0.92
Na	1.76	1.926	0.85	1.10	2.360	0.86	0.960	2.504	0.86	0.763	2.792	0.87
K	1.38	2.171	0.77	0.865	2.668	0.78	0.702	2.825	0.73	0.612	3.050	0.78
Rb	1.29	2.269	0.75	0.767	2.785	0.73	0.699	2.944	0.76	0.577	3.170	0.77
Cs	1.22	2.345	0.74	0.756	2.907	0.75	0.658	3.068	0.75	0.543	3.315	0.76
Cu(I)	3.34	1.747	1.38	2.31	2.051	1.46	2.07	2.173	1.50	1.74	2.338	1.55
Ag	2.51	1.983	1.20	1.855	2.281	1.33	1.66	2.393	1.36	1.465	2.545	1.44
Au	4.42	1.918	1.95	2.60	2.199	1.75	2.34	2.318	1.79	2.12	2.472	1.95
Tl(I)	2.33	2.084	1.18	1.43	2.485	1.15	1.25	2.618	1.15	1.04	2.814	1.17
Cu(II)				2.773	2.033	1.71						
Be	5.15	1.373	1.60	3.28	1.791	1.75	2.53	1.91	1.59	1.96	2.10	1.55
Mg	3.23	1.771	1.35	2.05	2.179	1.39	1.67	2.34	1.33	1.45	2.52	1.41
Ca	1.90	2.10	0.99	1.18	2.446	0.95	1.03	2.616	0.96	0.86	2.830	0.99
Sr	1.62	2.20	0.90	1.04	2.616	0.90	0.89	2.738	0.88	0.74	3.009	0.91
Ba	1.51	2.32	0.89	0.97	2.768	0.90	0.77	2.99	0.84	0.65	3.150	0.85
Zn	4.33	1.742	1.74	2.63	2.072	1.66	2.33	2.204	1.70	1.77	2.401	1.61
Cd	3.67	1.97	1.69	2.14	2.25	1.50	1.93	2.394	1.55	1.65	2.550	1.61
Hg	3.87	2.05	1.85	2.63	2.252	1.81	2.28	2.410	1.82	1.85	2.553	1.79
Sn(II)				1.90	2.347	1.40	1.72	2.510	1.47	1.72	2.704	1.77
Pb(II)	3.36	2.035	1.61	1.70	2.438	1.32	1.41	2.595	1.27	1.41	2.804	1.53
Cr(II)	3.28	1.796	1.39									
Mn(II)	3.75	1.812	1.59	2.21	2.184	1.50	1.72	2.328	1.36			
Fe(II)	4.04	1.770	1.66	2.18	2.128	1.44	1.99	2.272	1.52			
Co(II)	4.05	1.756	1.65	2.49	2.090	1.60	2.09	2.223	1.55			
Ni(II)	4.76	1.730	1.79	2.50	2.056	1.48	2.49	2.177	1.66			
B	7.41	1.311	2.13	3.74	1.742	1.93	3.20	1.896	1.95	2.20	2.118	1.74
Al	4.94	1.633	1.84	2.84	2.052	1.76	2.38	2.210	1.74	1.83	2.449	1.70
Ga	4.70	1.725	1.85	2.68	2.092	1.71	2.09	2.24	1.57	1.72	2.458	1.61
In				2.36	2.273	1.65	2.03	2.462	1.68	1.54	2.641	1.56
Sc	3.68	1.847	1.59	1.93	2.26	1.37	1.61	2.41	1.33	1.10	2.62	1.14
La				1.90	2.560	1.53						
As(III)	4.50	1.704	1.76	2.42	2.162	1.61	1.94	2.329	1.52	1.51	2.557	1.49
Sb(III)	4.73	1.876	2.03	2.20	2.328	1.59	1.81	2.490	1.53	1.438	2.710	1.51
Bi(III)	3.60	1.979	1.67	1.93	2.423	1.47	1.61	2.63	1.45	1.265	2.791	1.38
Cr(III)	4.67	1.720	1.84									
Co(III)	4.21	1.732	1.60									
Si	6.57	1.553	2.26	3.37	2.017	2.03	2.67	2.183	1.91			
Ge	5.57	1.670	2.09	2.92	2.113	1.86	2.41	2.272	1.81	1.75	2.515	1.67
Sn(IV)				2.63	2.275	1.82	2.12	2.423	1.72	1.60	2.651	1.63
Pb(IV)				2.14	2.373	1.58						
Ti	4.91	1.754	1.96	2.78	2.170	1.83	2.47	2.339	1.90	1.90	2.546	1.82
Zr	4.08	1.886	1.78	2.56	2.328	1.82	2.20	2.465	1.80	1.82	2.660	1.83
Hf	4.33	1.893	1.89	2.61	2.320	1.85	2.26	2.450	1.84	1.86	2.662	1.87
Th(IV)	3.24	2.087	1.60									
U(IV)	3.30	2.017	1.57	2.05	2.516	1.61	1.75	2.681	1.59			

Таблица 2. Силовые константы (мдин/Å), длины связей (Å) и электроотрицательности атомов в молекулярных пентахлоридах и гексафторидах

MCl _n	f _r	d	χ	MF ₆	f _r	d	χ	MF ₆	f _r	d	χ
Cl (3.35)				F (4.34)							
NbCl ₅	2.66	2.283	1.85	MoF ₆	4.81	1.825	2.00	RuF ₆	4.55	1.851	1.93
TaCl ₅	2.83	2.287	1.96	WF ₆	5.17	1.829	2.14	RhF ₆	4.25	1.855	1.82
UCl ₆	2.3	2.460	1.75	ReF ₆	5.14	1.829	2.13	OsF ₆	5.11	1.828	2.12
								IrF ₆	4.91	1.839	2.06
								PtF ₆	4.49	1.851	1.91

В табл. 1 приведены силовые константы (в мдин/Å) молекулярных галогенидов одновалентных металлов из [11] (кроме золота, где используются данные [12]), дигалогенидов щелочно-земельных металлов из [13], цинка, кадмия и ртути – из [14, 15], олова и свинца из [16], Mn, Fe, Co, Ni из [17], тригалогенидов металлов 3*b*-подгруппы из [18] (BBr₃ [19], SbI₃ и BiI₃ [20]), скандия из [21], кобальта из [22], галогенидов элементов 4 группы из [23–26], ThF₄ и UF₄ из [27], UCl₄ из [28], UBr₄ из [29].

Таблица 3. Силовые константы (мдин/Å), длины связей (Å) и электроотрицательности атомов в молекулярных монооксидах и монохалькогенидах

M ^{II}	f _r	d	χ	f _r	d	χ
	O (3.4)			S (2.6)		
Cu	3.08	1.724	1.56	2.16	2.051	1.70
Be	7.51	1.331	1.47	4.13	1.742	1.38
Mg	3.50	1.748	0.90	2.28	2.142	0.94
Ca	3.61	1.822	0.97	2.24	2.320	1.00
Sr	3.40	1.920	0.96	2.09	2.440	0.98
Ba	3.79	1.940	1.08	2.20	2.507	1.06
Sn	5.62	1.832	1.51	3.53	2.209	1.50
Pb	4.55	1.922	1.29	3.02	2.287	1.33
Cr	5.82	1.621	1.39	4.51	2.071	1.80
Mn	5.15	1.648	1.25	2.87	2.068	1.14
Fe	6.82	1.619	1.62	3.63	2.04	1.42
Pt	6.31	1.727	1.60	4.24	2.04	1.66
	Se (2.5)			Te (2.2)		
Cu	1.89	2.108	1.59	1.60	2.349	1.71
Sn	3.06	2.326	1.42	2.44	2.523	1.40
Pb	2.60	2.402	1.25	2.09	2.595	1.23

Валентности (*n*) металлов в MX_n указаны только в том случае, если элемент может иметь разные *n*.

Приведенные экспериментальные данные описываются зависимостью

$$f_b = q(\chi_M \chi_X / d)^{1.1}, \quad (2)$$

где все обозначения прежние. Для расчета χ_M по этой формуле необходимо знать электроотрицательности (ЭО) галогенов (χ_X), которые в настоящее время надежно определены (F – 3.8, Cl – 3.0, Br – 2.8, I – 2.5), а также длины связей, которые приведены в тех же работах, где определены силовые константы, или в книге [30]. Как видно из табл. 1, сходимость значений ЭО металлов, вычисленных из характеристик их связей с разными галогенами вполне удовлетворительная, а средние значения хорошо согласуются с термодинамическими χ_M.

В табл. 2 выписаны значения силовых констант и электроотрицательности металлов в молекулах NbCl₅, TaCl₅ [31], UCl₆ [32] и в гексафторидах Mo, W, Ru, Rh, Os, Ir, Pt [33, 34]. В табл. 3 приведены силовые константы, вычисленные из характеристических частот молекул MY, где Y – кислород и халькогены, по данным [11], а для молекул ZnO, CrO и FeS из [35–38].

Эти величины связаны с ЭО двухвалентных атомов уравнением

$$f_b = q(\chi_M \chi_X / d), \quad (3)$$

где ЭО неметаллов: O – 3.4, S – 2.6, Se – 2.5, Te – 2.2 [30]. Данная формула является частным случаем общего выражения

$$f_b = q(\chi_M \chi_X / d)^{(1.2-0.1\nu)} \quad (4)$$

(где ν – валентность), которое при ν = 1 переходит в уравнение (2), а при ν = 2 в (3).

Поскольку электроотрицательность характеризует полярность связи, строго говоря, приведенные уравнения не могут быть применены к ковалентным связям. Однако, в случае молекул металлов и их простых тел, электронное строение

можно удовлетворительно описать в рамках ионной модели, и тогда (4) преобразуется в формулу

$$f_b = q(\chi_M^2/d)^{1.1}, \quad (5)$$

по которой в табл. 4 рассчитаны ЭО атомов одновалентных металлов в молекулах M_2 с использованием экспериментальных данных из [11, 30]. Применение (5) к другим молекулам M_2 затруднено из-за неопределенности в значении кратности связи или совершенно другой природы сил, например типа Ван-дер-Ваальса в случае двухвалентных металлов. Вместе с тем, в молекуле Al_2 межатомное расстояние соответствует одинарной ковалентной связи [30], т.е. атом алюминия ведет себя как одновалентный металл, поэтому он помещен в эту таблицу и расчет по экспериментальным данным [39] дает значение ЭО, близкое к канонической характеристике этого элемента. Сравнение данных табл. 1–4 показывает удовлетворительное согласие, что позволяет использовать их в дальнейшем для усреднения значений ЭО.

Силовые константы связей в кристаллах и электроотрицательности атомов

Силовые константы кристаллов типа MX не могут быть вычислены просто по формуле гармонического осциллятора и известным валентным колебаниям атомов в кристаллах (решеточным колебаниям), так как требуют учета влияния кристаллического поля и знания поляризуемости и (или) эффективных зарядов колеблющихся атомов. Поэтому данные по оптическим силовым константам кристаллических соединений (особенно многоатомных) неполны и не обладают пригодной для расчетов ЭО точностью.

Принципиальное решение предложили Вэзер и Полинг [40], которые показали, что для кубических кристаллов силовые константы (f_c) можно определить из механических характеристик по формуле

$$f_c = \frac{9B_0V_0}{N_c d^2}, \quad (6)$$

где V_0 – мольный объем, B_0 – объемный модуль упругости и N_c – координационное число. Если объем выражен в см^3 , B_0 в ГПа, d в Å, то для получения f_c в мдин/Å это выражение необходимо умножить на 10^{-3} . В табл. 5 приведены силовые константы кристаллов типа MX по данным [41] (в случае $MgTe$ приведенные в этой работе значения B_0 и V_0 отвечают структуре $NiAs$, где $N_c = 6$ и $d = 2.88$ Å), а в табл. 6 соответствующие данные для кристаллических соединений MX_2 в структуре флюорита [30].

Вычисление спектроскопических ЭО атомов в кристаллах (χ^*) проводится по общему уравне-

Таблица 4. Силовые константы (мдин/Å), длины связей (Å) и электроотрицательности атомов в молекулах одновалентных металлов

M_2	f_b	d	χ	M_2	f_b	d	χ
Li_2	0.25	2.673	0.87	Cu_2	1.33	2.220	1.70
Na_2	0.17	3.079	0.78	Ag_2	1.18	2.530	1.71
K_2	0.10	3.924	0.70	Au_2	2.12	2.472	2.21
Rb_2	0.08	4.170	0.65	Al_2	0.65	2.701	1.35
Cs_2	0.07	4.648	0.64				

нию (4), но с учетом природы химических связей. Для кристаллических соединений, как показал Пирсон [42], ионная модель расчета силовых констант приводит к соотношению $f_c/f_b = k_M q$, где k_M – константа Маделунга. Таким образом, отличие кристалла от молекулы заключается в этой константе: в молекуле она равна 1, в кристалле k_M принимает различные значения: для структуры $CuCl$ значение $k_M = 1.638$, для $NaCl$ – 1.748, для $CsCl$ – 1.764 и т.д. [30]. Поэтому можно использовать общее выражение типа

$$f_c = k_M q \left(\frac{\chi_M \chi_X}{d} \right)^{(1.2-0.1\nu)}. \quad (7)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Кристаллы Li_2O и Li_2S имеют структуру антифлюорита (атомы лития играют роль фтора, кислород и сера – занимают место кальция). Следовательно уравнение (5) применимо и к ним. Объемные модули упругости этих соединений равны 88.7 и 52 ГПа, мольные объемы одной формульной единицы 14.85 и 28.06 см^3 [43, 44], длины связей 2.00 и 2.47 Å соответственно [30]. Отсюда упругие силовые константы Li_2O и Li_2S равны 0.37 и 0.27 мдин/Å и ЭО лития в этих кристаллах 0.56 и 0.72.

Эти данные можно дополнить оптическими силовыми константами кристаллов типа MX_2 [45–50], которые выписаны в табл. 7 вместе с межатомными расстояниями из [30] и ЭО галогенов. Данные значения находятся в качественном соответствии с упругими силовыми константами, хотя результаты разных авторов различаются по чисто методическим причинам и, в частности, из-за различия в расчетах приведенных масс атомов в соединениях типа MX_2 (в табл. 7 приведены силовые константы, где приведенные массы рассчитаны по уравнению $\bar{m} = \frac{m_M m_X}{m_M + 2m_X}$).

Усредненные значения спектроскопических ЭО атомов в молекулах и кристаллах представлены в табл. 8. Сопоставление с термодинамическими

Таблица 5. Упругие силовые константы (f_c , мдин/Å), межатомные расстояния (d , Å) и электроотрицательности атомов металлов (χ^*) в кубических кристаллах типа MX

M ^I	f_c	d	χ^*	f_c	d	χ^*	f_c	d	χ^*	f_c	d	χ^*
	F			Cl			Br			I		
Li	0.265	2.009	0.51	0.150	2.566	0.52	0.123	2.747	0.50	0.104	3.025	0.56
Na	0.201	2.307	0.45	0.129	2.814	0.49	0.113	2.981	0.51	0.096	3.231	0.55
K	0.153	2.664	0.40	0.103	3.139	0.45	0.094	3.293	0.47	0.078	3.526	0.50
Rb	0.141	2.815	0.40	0.099	3.285	0.45	0.087	3.434	0.46	0.075	3.663	0.50
Cs	0.136	3.005	0.41	0.068	3.566	0.45	0.061	3.720	0.46	0.050	3.956	0.48
NH ₄				0.117	3.300	0.53	0.103	3.437	0.54	0.098	3.630	0.64
Cu				0.397	2.345	0.86	0.403	2.464	1.02	0.383	2.624	1.24
Ag	0.272	2.465	0.64	0.220	2.774	0.82	0.212	2.887	0.91	0.239	2.812	0.82
Tl				0.082	3.327	0.50	0.078	3.443	0.54	0.077	3.64	0.67
M ^{II}	O			S			Se			Te		
Be	1.700	1.649	1.19	0.919	2.107	1.13	0.855	2.225	1.18	0.676	2.436	1.22
Mg	0.620	2.106	0.73	0.370	2.596	0.77	0.272	2.732	0.61	0.335	2.88	1.00
Ca	0.495	2.405	0.66	0.328	2.842	0.74	0.273	2.962	0.67	0.241	3.255	0.79
Sr	0.422	2.580	0.60	0.315	3.012	0.76	0.253	3.116	0.65	0.241	3.330	0.80
Ba	0.343	2.770	0.52	0.320	3.193	0.82	0.247	3.296	0.68	0.226	3.500	0.79
Zn	1.159	1.978	0.91	0.745	2.341	1.00	0.654	2.454	0.97	0.550	2.643	1.05
Cd	0.593	2.346	0.78	0.678	2.528	0.98	0.601	2.620	0.94	0.511	2.806	1.04
Hg				0.725	2.535	1.06	0.590	2.635	0.93	0.528	2.797	1.07
Sn				0.395	2.650	0.84	0.271	3.01	0.68	0.202	3.16	0.62
Pb				0.283	2.968	0.66	0.276	3.061	0.70	0.234	3.226	0.75
Mn	0.624	2.222	0.78	0.730	2.429	1.02				0.287	2.914	0.85
Th				0.745	2.842	1.20	0.665	2.945	1.17	0.353	3.314	1.20
U				0.521	2.744	0.76	0.382	2.878	0.60	0.267	3.076	0.52
M ^{III}	N			P			As			Sb		
B	2.482	1.566	1.72	1.234	1.965	1.80	1.276	2.068	2.07			
Al	1.578	1.891	1.08	0.846	2.358	1.23	0.778	2.451	1.26	0.621	2.657	1.11
Ga	1.527	1.948	1.08	0.870	2.360	1.29	0.766	2.448	1.22	0.616	2.639	1.09
In	1.297	2.158	0.98	0.773	2.541	1.19	0.639	2.623	1.04	0.541	2.805	1.00
Th	0.817	2.583	1.06	0.721	2.913	1.93	0.637	2.989	1.68	0.479	3.159	1.77
U	0.897	2.444	1.13	0.522	2.792	1.35	0.470	2.888	1.19	0.407	3.102	1.32

Таблица 6. Упругие силовые константы (f_c , мдин/Å) и электроотрицательности атомов металлов (χ^*) в кубических кристаллах типа MX₂

MX ₂	f_c	χ^*	MX ₂	f_c	χ^*	MX ₂	f_c	χ^*	MX ₂	f_c	χ^*
CaF ₂	0.423	0.63	PbF ₂	0.354	0.59	SrCl ₂	0.228	0.55	ZrO ₂	1.006	0.82
SrF ₂	0.374	0.58	MnF ₂	0.404	0.60	Li ₂ S	0.27	0.58	HfO ₂	1.316	1.07
BaF ₂	0.322	0.53	CoF ₂	0.453	0.64	Li ₂ O	0.37	0.51	ThO ₂	1.325	1.18
CdF ₂	0.516	0.77	NiF ₂	0.521	0.75	SnO ₂	0.952	0.72	UO ₂	1.022	0.87

Таблица 7. Оптические силовые константы (f_c , мдин/Å) и электроотрицательности атомов (χ^*) металлов в гексагональных кристаллах типа MX_2

MX_2	f_c	χ^*	MX_2	f_c	χ^*	MX_2	f_c	χ^*	MX_2	f_c	χ^*
BeF ₂	2.26	1.36	CdBr ₂	0.427	0.89	FeBr ₂	0.404	0.80	SiO ₂	4.90	1.86
MgF ₂	0.735	0.84	MnCl ₂	0.512	0.88	CoCl ₂	0.497	0.83	TiO ₂	0.924	0.72
MgCl ₂	0.270	0.55	MnBr ₂	0.487	0.98	CoBr ₂	0.458	0.89	MoS ₂	0.95	1.20
MgBr ₂	0.239	0.51	FeF ₂	0.695	0.83	NiCl ₂	0.591	0.96	MoSe ₂	0.83	1.14
ZnF ₂	0.698	1.13	FeCl ₂	0.470	0.80	NiBr ₂	0.536	1.03	WS ₂	1.035	1.30
CdCl ₂	0.533	0.94							WSe ₂	0.88	1.20

Таблица 8. Спектроскопические электроотрицательности атомов в молекулах и кристаллах (значения в скобках)

M ^I	M ^{II}		M ^{III}	M ^{IV}		M ^{VI}
Li	Cu	Sn	Sc	Ti	Th	Mo
0.91 (0.53)	1.65 (–)	1.50 (0.71)	1.28 (–)	1.88 (0.72)	1.60 (1.30)	2.00 (–)
Na	Be	Pb	La	Zr	U	W
0.84 (0.46)	1.55 (1.22)	1.35 (0.68)	1.33 (–)	1.81 (0.89)	1.60 (0.99)	2.14 (–)
K	Mg	Cr	B	Hf	M ^V	U
0.75 (0.45)	1.22 (0.72)	1.55 (–)	1.94 (1.86)	1.86 (1.16)		1.75 (–)
Rb	Ca	Mn	Al	Si	Nb	Re
0.73 (0.45)	0.99 (0.70)	1.37 (0.85)	1.76 (1.17)	2.07 (1.86)	1.85 (–)	1.93 (–)
Cs	Sr	Fe	Ga	Ge	Ta	Ru
0.73 (0.45)	0.92 (0.66)	1.53 (0.81)	1.68 (1.17)	1.86 (–)	1.96 (–)	1.93 (–)
Cu	Ba	Co	In	Sn		Rh
1.52 (1.04)	0.94 (0.67)	1.60 (0.86)	1.63 (1.05)	1.72 (0.78)		1.82 (–)
Ag	Zn	Ni	As	Pb		Os
1.41 (0.80)	1.68 (1.01)	1.64 (1.00)	1.60 (–)	1.58 (–)		2.12 (–)
Au	Cd	Th	Sb	Mo		Ir
1.96 (–)	1.59 (0.91)	– (1.19)	1.66 (–)	– (1.17)		2.06 (–)
Tl	Hg	U	Bi	W		Pt
1.16 (0.57)	1.82 (1.02)	– (0.63)	1.49 (–)	– (1.25)		1.91 (–)

ЭО по данным [51] указывает в большинстве случаев на близость значений, что говорит о правильности предложенного подхода. Различие в величинах ЭО атомов в ряде случаев связано не только с погрешностями экспериментальных данных, но и с различием структур, используемых для сравнения веществ, а также с различием или неопределенностью валентных состояний атомов. В принципе, используя механические характеристики полиморфных модификаций веществ с разными координационными числами, можно установить более подробную зависимость ЭО от N_c .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Morse P.M. // Phys. Rev. 1929. V. 34. № 1. P. 57.
- Clark C.H.D. // Phil. Mag. 1934. V. 18. P. 459.
- Ladd J.A., Orville-Thomas W.J. // Spectrochim. Acta. 1966. V. A22. P. 919.
- Zallen R. // Phys. Rev. 1974. V. B9. № 10. P. 4485.
- Hill F.C., Gibbs G.V., Boisen M.B. // Struct. Chem. 1994. V. 5. P. 349.
- Badger R.M. // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. № 3. P. 128, 131; 1935. V. 3. № 11. P. 710.
- Murell J.N. // J. Mol. Spectr. 1960. V. 4. P. 446.
- Gordy W. // J. Chem. Phys. 1946. V.14. № 5. P. 305.
- Харитонов Ю.А., Кравцова Г.В. // Координац. химия. 1980. Т. 6. С. 1315.
- Pearson R.G. // J. Mol. Struct. 1993. V. 300. P. 519.
- Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand, N. Y., 1979.
- Reynard L.M., Evans C.J., Gerry M.C.L. // J. Mol. Spectr. 2001. V. 205. № 2. P. 344.

13. *Spoliti M., De Maria G., D'Alesio L., Maltese E.* // *Ibid.* 1980. V. 67. P. 159.
14. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Ленинград: Химия, 1979.
15. *Spiridonov V.P., Gershikov A.G., Lyutsarev V.S.* // *J. Molec. Struct.* 1990. V. 221. № 1. P. 79.
16. *Гершиков А.Г., Засорин Е.З., Демидов А.В., Спиридонов В.П.* // *Журн. структур. химии.* 1986. Т. 27. № 3. С. 36.
17. *Hargittai M., Subbotina N.Yu., Kolonits M., Gershikov A.G.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 11. P. 7278.
18. *Ежов Ю.С.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 5. С. 1405.
19. *Martinsen K.-G., Vogt N., Volden H.V. et al.* // *J. Mol. Struct.* 1996. V. 385. № 3. P. 159.
20. *Molnar J., Kolonits M., Hargittai M.* // *Inorg. Chem.* 1996. Т. 35. № 26. P. 7639.
21. *Гурвич Л.В., Ежов Ю.С., Осина Е.А., Шенявская Е.А.* // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 3. С. 401.
22. *Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Краснова О.Г. и др.* // *Журн. структур. химии.* 1992. Т. 33. № 6. С. 84.
23. *Ежов Ю.С.* // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 5. С. 1000.
24. *Гиричев Г.В., Гиричева Н.И., Мальшиева Т.Н.* // Там же. 1982. Т. 56. № 7. С. 1833.
25. *Königer F., Müller A., Orville-Thomas W.* // *J. Mol. Struct.* 1977. V. 37. № 2. P. 199.
26. *Naaland A., Hammel A., Martinsen K.-G. et al.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992. № 14. P. 2209.
27. *Гиричев Г.В., Краснов А.В., Гиричева Н.И., Краснова О.Г.* // *Журн. структур. химии.* 1999. Т. 40. № 2. С. 251.
28. *Бажанов В.И., Комаров С.А., Ежов Ю.С.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 8. С. 2247.
29. *Ежов Ю.С., Бажанов В.И., Комаров С.А. и др.* // Там же. 1989. Т. 63. № 11. С. 3094.
30. *Бацанов С.С.* Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ, 2000.
31. *Ischenko A.A., Strand T.G., Demidov A.V., Spiridonov V.P.* // *J. Molec. Struct.* 1978. V. 43. № 2. P. 227.
32. *Ежов Ю.С., Комаров С.А., Севастьянов В.Г., Бажанов В.И.* // *Журн. структур. химии.* 1993. Т. 34. № 3. С. 134.
33. *Ricardson A.D., Hedberg K., Lucier G.M.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 13. P. 2787.
34. *Graudejus O., Wilkinson A.P., Chacon L.C., Bartlett N.* // *Ibid.* P. 2794.
35. *Kim J.H., Li X., Wang L.S. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2001. V. A105. № 23. P. 5709.
36. *Hübner O., Termath V., Berning A., Sauer J.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 294. № 1–3. P. 37.
37. *Gutsev G.L., Jena P., Zhai H.-J., Wang L.S.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 17. P. 7935.
38. *Willson S.P., Andrews L.* // *J. Phys. Chem.* 1999. V. A103. № 10. P. 1311.
39. *Fu Z., Lemire G.W., Bishea G.A., Morse M.D.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. № 12. P. 8420.
40. *Waser J., Pauling L.* // *Ibid.* 1950. V. 18. № 5. P. 747.
41. *Pearson R.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V. 99. № 15. P. 4869.
42. *Бацанов С.С.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1144.
43. *Hull S., Farley T., Hayes W., Hutchings M.* // *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 160. P. 125.
44. *Grzechnik A., Vegas A., Syassen K. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 154. № 2. P. 603.
45. *Bates J.B.* // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 5. P. 1910.
46. *Matsumoto M., Urabe K., Kanamori H.* // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1978. V. 16. P. 263.
47. *Morioka Y., Nakagawa I.* // *Spectrochim. Acta.* 1978. V. A34. № 1. P. 5.
48. *Anderson A., Lo Y.W., Todoeschuck J.P.* // *Spectrosc. Lett.* 1981. V. 14. P. 603.
49. *Anderson A., Lo Y.W.* // *Ibid.* 1981. V. 14. P. 603.
50. *Sekine T., Izumi M., Nakashizu T. et al.* // *J. Phys. Soc. Japan.* 1980. V. 49. P. 1069.
51. *Бацанов С.С.* // Неорганические материалы. 2001. Т. 77. № 8. С. 1532.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ ФТОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ

© 2005 г. А. В. Попов

Алтайский государственный университет, Барнаул

E-mail: andrey_popov@barnaul.ru

Поступила в редакцию 25.02.2004 г.

Физико-химические свойства и геометрические структуры малых кластеров фторидов $3d$ -переходных элементов рассчитаны на основе метода Хартри–Фока. Обсуждены свойства самых стабильных структур, т.е. обладающих наименьшими значениями полных энергий из всех полученных.

Для изготовления тонких пленок, для получения новых материалов, особенно таких, в которых кластеры внедрения образуют наноструктуры в исходной матрице, часто используют кластерные пучки [1]. Формирование кластеров в виде пучков удобно как при генерации, так и для их применения. Удобство обеспечивается высокой скоростью генерации и доставки кластеров в место, где они используются. Высокие скорости здесь важны, поскольку кластеры обладают высокой химической активностью, а цепь процессов является сложной и неравновесной. Следовательно, выходные параметры кластерных пучков сильно зависят от протекающих процессов при генерации и доставке, и могут быть существенно улучшены при изменении методики или даже самого режима кластерной генерации.

Методика лазерного испарения атомов с поверхности выгодно отличается от других методик тем, что не требует охлаждения и экранирования испаряемого образца. Кроме того, при помощи одного лазера можно с одинаковой эффективностью испарять как легколетучие, так и труднолетучие материалы для последующего формирования кластеров в потоке атомов буферного газа. В [2] описана современная установка лазерного испарения металлов для матричного синтеза. Получены и исследованы ИК-спектры продуктов реакции фтора с атомами переходных металлов, изолированных в аргоновых матрицах. Отмечено, что далеко не все полосы ИК-спектров удаётся идентифицировать по отношению к продуктам реакции, данные по которым практически отсутствуют в литературе. Восполнить этот пробел в данных по физико-химическим свойствам фторидов $3d$ -переходных элементов – цель настоящей работы.

Кластеры по своим физическо-химическим свойствам занимают промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и конденсированным веществом, с другой. Эволю-

ция кластеров ведет к образованию либо газовой фазы, либо конденсированной фазы, проходя ряд метастабильных возбуждений. Поэтому исследование промежуточных состояний имеет важное фундаментальное и прикладное значение для генерации кластерных пучков. При этом наиболее полное и глубокое понимание процессов, проходящих при переходе из одного промежуточного состояния в другое, может быть достигнуто, на наш взгляд, лишь на основе такой теории, которая позволила бы в рамках единой схемы рассчитать большую совокупность различных свойств материала, достаточно надежно подтвержденных экспериментом. Расчеты здесь важны и потому, что многие величины гораздо легче вычислить, чем измерить. С их помощью на основе хорошей теории уже сегодня можно получить весьма полное представление о свойствах вещества, даже еще не синтезированного. Достаточно точный количественный расчет важен еще и потому, что явления и процессы, происходящие в кластерных пучках, определяются большим количеством конкурирующих факторов, не позволяющих ограничиться качественными соображениями. При этом возникает вопрос о выборе метода расчета, его физической и математической точности.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящее время проходят апробацию методы расчета физико-химических свойств вещества, основанные на многочастичной теории возмущений [3]. Из них GW-приближение дает вполне надежное описание электронной структуры для многих материалов, включая кластеры [4]. Однако трудоемкая реализация этих методов остается основным сдерживающим фактором для их широкого применения.

Теорема Хоэнберга–Кона [5] позволила обобщить теорию функционала электронной плотности для точного описания свойств основного

Таблица 1. Физико-химические характеристики фторидов и дифторидов 3d-переходных элементов

Фторид	$-E_{\text{tot}}$	R	ω	I	E	ΔE	μ	μ_1	μ_2
ScF	1718.36	1.79	797	157	0.41	0.53	1.242	0.00	0.00
TiF	1895.60	1.86	672	157	0.40	0.53	2.171	0.99	0.01
VF	2084.27	1.77	2369	4895	0.16	0.62	2.267	0.00	0.00
CrF	2284.92	1.73	1281	85	0.11	0.60	3.972	1.00	0.00
MnF	2497.52	1.74	785	111	0.08	0.69	3.106	0.00	0.00
FeF	2723.11	1.73	613	74	0.23	0.68	4.223	1.02	-0.02
CoF	2960.84	1.80	590	150	0.12	0.55	6.616	0.00	0.00
NiF	3212.13	1.77	689	67	0.45	0.68	2.918	1.03	-0.03
CuF	3476.08	1.73	645	101	0.23	0.73	6.177	0.00	0.00
ZnF	3753.86	1.76	978	74	0.17	0.74	3.092	0.96	0.04
ScF ₂	1917.46	1.82 3.19	726 782	137 188	0.78	0.57	1.974	1.03	-0.03
TiF ₂	2094.67	1.80 3.47	724 969	359 566	0.74	0.64	1.454	0.00	0.00
VF ₂	2283.39	1.80 3.60	135 768	73 285	0.55	0.74	0.003	1.02	-0.02
CrF ₂	2484.18	1.80 3.56	604 709	28 279	0.64	0.99	1.580	0.00	0.00
MnF ₂	2697.05	1.79 3.58	75 782	66 208	0.72	0.97	0.001	1.01	-0.01
FeF ₂	2922.10	1.80 3.60	231 745	79 193	0.50	0.98	0.007	0.00	0.00
CoF ₂	3160.20	1.75 3.51	801 863	181 26	0.51	1.10	0.008	1.02	-0.02
NiF ₂	3411.04	1.74 3.48	118 862	68 131	0.64	1.15	0.003	0.00	0.00
CuF ₂	3675.19	1.73 3.45	128 848	68 119	0.61	1.12	0.003	1.01	-0.01
ZnF ₂	3952.84	1.72 3.44	151 819	69 111	0.42	1.21	0.012	0.00	0.00

Примечание. Обозначения см. текст.

состояния системы взаимодействующих частиц. На основе этой теории были разработаны несложные в реализации методы расчета электронной структуры различных материалов. Возникающие здесь трудности определяются в основном тем, что вид точного функционала не известен.

Более последовательным, на наш взгляд, приближенным методом расчета электронной структуры атомов и молекул является метод Хартри-Фока [6]. В нем четко сформулированы все сделанные приближения и, по крайней мере в принципе, ясно, что надо сделать, чтобы выйти за рамки использованного приближения и получить все более и более точные результаты. В рамках этого одноэлектронного подхода удается весьма удовлетворительно описывать как свойства основного состояния многоэлектронных систем, так и возбуждений. Переход к многоконфигура-

ционному приближению позволяет получать более точные результаты. Однако расчет здесь настолько трудоемок, что применяется, как правило, для вычисления свойств систем с небольшим числом электронов.

Для расчета энергетической структуры и физико-химических свойств малых кластеров фторидов 3d-переходных элементов мы использовали неограниченный по спину метод Хартри-Фока (НХФ). Решения неограниченных по спину уравнений Хартри-Фока не являются собственными функциями квадрата оператора спина. Несмотря на этот недостаток именно НХФ на практике используется чаще, чем ограниченный по спину метод Хартри-Фока (ОХФ). Это связано с тем, что именно НХФ проще реализовать. Этот метод обладает наибольшей вариационной свободой, значит, дает решения энергетически бо-

Таблица 2. Физико-химические характеристики четырехатомных фторидов 3d-переходных элементов

Фторид	$-E_{tot}$	R_a	R_b	ω	I	E	ΔE	μ	μ_1	μ_2
ScF ₃	2116.56	1.84	3.18	128	156	1.21	0.58	0.015	0.00	0.00
		1.84	3.18	174	29					
		1.84	3.18	174	29					
TiF ₃	2293.76	1.78	3.09	140	107	0.55	1.07	1.454	1.04	-0.04
		1.78	3.09	177	31					
		1.78	3.09	797	311					
VF ₃	2482.50	1.76	3.06	208	121	0.41	1.01	0.399	0.00	0.00
		1.77	3.06	802	264					
		1.76	3.05	960	180					
CrF ₃	2683.16	1.73	2.98	322	51	0.39	1.19	1.557	1.02	-0.02
		1.73	2.98	844	224					
		1.73	2.98	2004	1395					
MnF ₃	2895.91	1.72	2.82	649	227	0.43	1.19	1.560	0.00	0.00
		1.73	3.26	799	164					
		1.73	2.81	2935	148					
FeF ₃	3121.10	1.72	2.98	356	199	0.39	1.20	0.666	0.97	0.03
		1.72	2.98	580	165					
		1.72	2.98	804	236					
CoF ₃	3358.80	1.70	2.84	346	84	0.19	0.66	1.824	-0.02	0.02
		1.71	3.07	753	198					
		1.71	2.88	824	171					
NiF ₃	3609.59	1.77	2.55	295	16	0.23	0.70	3.014	1.02	-0.02
		3.06	3.45	433	253					
		3.25	2.54	1031	46					
CuF ₃	3873.81	1.68	2.89	235	76	0.21	1.03	1.396	0.00	0.00
		1.68	2.90	490	42					
		1.68	2.89	846	218					
ZnF ₃	4151.58	3.99	4.17	144	69	0.22	1.18	0.0192	0.00	1.00
		1.72	3.44	144	68					
		1.72	4.49	824	112					

Обозначения: R_a – равновесное расстояние между 3d-переходным элементом и фтором (Å), R_b – равновесное расстояние между атомами фтора (Å). Остальные обозначения см. текст.

лее стабильные, нежели в ОХФ. Другое преимущество НХФ состоит в том, что он позволяет получить решения с локально отрицательной спиновой плотностью, т.е. описать антиферромагнитное состояние.

В качестве базиса для решения неограниченных по спину уравнений Хартри–Фока мы использовали орбитали, построенные на функциях гауссова типа. Для описания орбиталей фтора выбрали шесть функций *s*-типа, четыре функции *p*-типа и одну функцию *d*-типа. Для 3d-переходных элементов – 22 функции *s*-типа, 16 функций *p*-типа и четыре функции *d*-типа. Конкретные вычисления показали, что увеличение длины базиса не меняет точности результатов, приведенных ниже в табл. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты расчета некоторых физико-химических характеристик фтори-

дов и дифторидов 3d-переходных элементов, определяемых их электронной структурой в равновесном состоянии при оптимизации геометрии кластера, так что величины полных энергий E_{tot} (в Ридбергах) минимальны и по R – расстояниям между атомами (Å). Изображения геометрических структур не представлены здесь потому, что они могут быть легко получены по значениям, приведенным в табл. 1. Заметим, что в некоторых трехатомных кластерах атомы не лежат на одной прямой. Для идентификации кластеров полезно знать значения ω – частот нормальных мод (cm^{-1}) и соответствующие этим частотам значения I – интенсивностей колебаний (отн. ед.). В табл. 1 приведены значения частот наиболее интенсивных нормальных мод. Параметры вращательных движений кластеров не приводятся здесь лишь по той причине, что они являются низкоэнергетическими и менее интенсивными. Также в табл. 1 приведены значения энергий диссоциации кластеров, одной из важнейших характеристик химиче-

ской активности. Обращает на себя внимание MnF – фторид, обладающий наименьшим значением энергии диссоциации из всех двухатомных фторидов $3d$ -элементов переходного ряда. В то же время, энергия диссоциации MnF_2 близка к максимальной энергии диссоциации из всех трехатомных фторидов $3d$ -элементов переходного ряда.

Для оценки величины минимальной энергии возбуждения кластера в оптическом диапазоне частот часто бывает полезно знать ΔE – значение энергетической щели между состояниями низшим свободным и наивысшим занятым (в Ридбергах). В целом значения ΔE возрастают с присоединением к фториду еще одного атома фтора. В табл. 1 приведены значения μ – дипольного момента (в Дебаях), характеризующего электрические свойства кластера (изменение этой величины во времени приводит к дипольному излучению электромагнитных волн), μ_1 и μ_2 – спиновых магнитных моментов, направленных “вверх” и “вниз” (в магнетонах Бора). Заметим, что μ_2 является при этом и количественной характеристикой антиферромагнитного состояния в кластерах. Величины μ_2 указывают на слабый антиферромагнетизм фторидов и дифторидов $3d$ -переходных элементов.

В табл. 2 приведены результаты расчета физико-химических свойств четырехатомных класте-

ров фторидов $3d$ -переходных элементов, значения параметров такого же типа, что и в табл. 1. Самосогласованные вычисления электронной структуры выполнены также при оптимизации геометрии кластера. Следует отметить, что для четырехатомных кластеров существенно больше метастабильных состояний, близких по энергии, нежели для трехатомных кластеров. Самые стабильные структуры, т.е. обладающие наименьшими значениями энергий E_{tot} из всех полученных нами, вероятнее всего на наш взгляд, образуются в кластерных пучках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.М. Генерация кластерных пучков // УФН. 2003. Т. 173. № 6. С. 609.
2. Внуков А.С., Давлятишин Д.И., Осин С.Б. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 3. С. 172.
3. Schindlmayr A. // arXiv: cond-mat/0206510v1 26 Jun 2002.
4. Ishii S., Ohno K., Kamazoe Y., Louie S.G. // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 24. P. 245109.
5. Hohenberg P., Kohn W. // Ibid. 1964. V. 136. P. 864.
6. Барановский В.И., Братцев В.Ф., Панин А.И., Третьяк В.М. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул / Под ред. Г.М. Веселова. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. 204 с.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛЯРНОСТИ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОПИРРОЛИДИНОВ

© 2005 г. Н. П. Евлампиева*, В. В. Зверев**, Т. А. Дмитриева*, Ю. Б. Пашков*,
В. П. Губская**, Л. Ш. Бережная**, Г. М. Фазлеева**, И. А. Нуретдинов**, Е. И. Рюмцев*

*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока

Санкт-Петербургского государственного университета

**Российская академия наук, Казанский научный центр

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru

Поступила в редакцию 16.03.2004 г.

Определены дипольные моменты и электрооптические постоянные Керра в растворах производных C_{60} , являющихся моноаддуктами метанофуллеренов и фуллеренопирролидинов с различной структурой присоединенных групп. Сопоставлением экспериментальных и расчетных характеристик моноаддуктов C_{60} , полученных квантово-химическими методами функционала плотности и полуэмпирическим PM-3, показано, что фуллерен оказывает координирующее влияние на содержащие ненасыщенные связи структурные единицы присоединенных к нему групп.

Поиск производных фуллерена C_{60} , пригодных для изучения биологической активности каркасных углеродных наночастиц, – одна из актуальных задач современной химии фуллеренов [1–3]. Недавно синтезированные фосфорилированные метанофуллерены и фуллеренопирролидины [4, 5] представляют собой одно из возможных направлений химической модификации фуллеренов с целью создания новых биоактивных соединений. Эти производные C_{60} содержат функциональные группы, способные, как и сам фуллерен, к проявлению биологической активности. Кроме того, методики синтеза фосфорилированных метанофуллеренов (МФ) [4] и фуллеренопирролидинов (ФП) [5] позволяют вводить в структуру аддуктов фуллерена разнообразные реакционноспособные группы, предоставляющие широкие возможности для дальнейшей модификации.

Отличительная особенность методов синтеза МФ и ФП – высокий выход (~80%) стабильных моноаддуктов C_{60} [6], что далеко не всегда удается реализовать при синтезе производных фуллеренов [7]. Анализ пространственной структуры моноаддуктов МФ квантово-химическими методами [8, 9] показал принципиальную возможность изомеризации этих производных фуллерена C_{60} в зависимости от пространственного расположения фосфорильных групп по отношению к каркасу фуллерена. В связи с этим была поставлена зада-

ча экспериментального изучения свойств молекул МФ и ФП в растворах.

В данной работе был осуществлен синтез трех образцов МФ с различными по структуре аддендами и двух образцов ФП, экспериментально определены дипольные моменты полученных соединений и исследован электрооптический эффект Керра [10] в их растворах. Квантово-химическими методами функционала плотности (DFT) [11] и PM-3 [12] были рассчитаны структура и молекулярные параметры стабильных конформеров МФ и ФП. Из сопоставления расчетных и экспериментальных величин дипольных моментов, а также из анализа полученных электрооптических характеристик молекул МФ и ФП сделаны выводы об особенностях их строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химическая структура исследованных соединений представлена на рис. 1. Синтез МФ проводили по методике [4] с осуществлением методами УФ- и ЯМР ^{31}P -спектрального контроля [4]. Синтез ФП проводили методом, описанным в [5], их строение подтверждали спектральными методами (ЯМР 1H , ^{13}C , УФ- и ИК-, масс-спектры MALDI-TOF), как и в работе [5].

Дипольные моменты исследованных образцов определяли в растворах в толуоле методом Гуггенгема–Смита [13]. Величины постоянных ди-

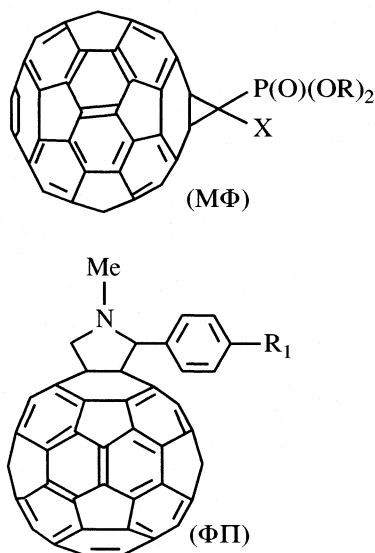
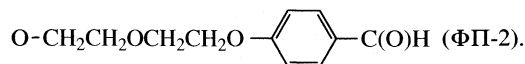
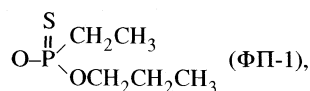


Рис. 1. Химическая структура исследованных образцов МФ и ФП; R = Me, X = COOMe (МФ-1); R = Et, X = C(O)CH(OEt)₂ (МФ-2); R = Pri, X = P(O)(OPri)₂ (МФ-3), Me – метил, Et – этил, Pri – пропил-изо; R₁:



польных моментов μ образцов вычисляли, согласно соотношению:

$$\frac{\mu^2}{M} = 27kT \left[\frac{(\epsilon - \epsilon_0)}{c} - \frac{(n^2 - n_0^2)}{c} \right] / [4\pi N_A (\epsilon_0^2 + 2)^2], \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N_A – число Авогадро, $(\epsilon - \epsilon_0)/c$ и $(n^2 - n_0^2)/c$ – величины инкрементов диэлектрической проницаемости и квадрата показателя преломления растворов, c – концентрация раствора, M – молекулярная масса исследуемого соединения, подстрочный индекс “0” относится к растворителю. На рис. 2 представлены концентрационные зависимости $(\epsilon - \epsilon_0)$ для исследованных в работе образцов, по которым определялись величины инкрементов $(\epsilon - \epsilon_0)/c$.

Диэлектрическую проницаемость растворов определяли методом нулевых биений [14] на частоте 700 кГц с использованием измерителя емкости Е12-1. Измерения проводили в цилиндрическом титановом конденсаторе с собственной емкостью 92.86 пФ.

Для измерения показателей преломления растворов использовали рефрактометр ИРФ-23, измерения производили при длине волны 578 нм ртутной лампы. Определенные из наклонов кон-

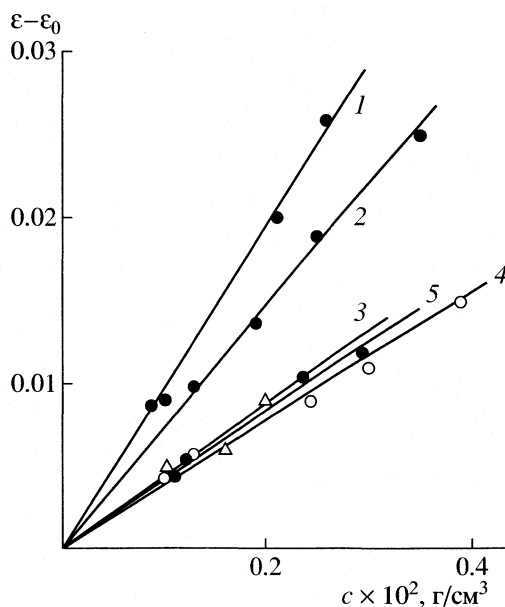


Рис. 2. Концентрационные зависимости разности диэлектрических проницаемостей раствора и растворителя $(\epsilon - \epsilon_0)$ для образцов МФ-1 (1), МФ-2 (2), МФ-3 (3), ФП-1 (4), ФП-2 (5) в толуоле.

центрационных зависимостей $(n^2 - n_0^2)$ инкременты квадрата показателя преломления $(n^2 - n_0^2)/c$ растворов исследованных производных C₆₀ представлены в табл. 1.

Электрооптический эффект Керра измеряли в импульсном электрическом поле при длительности прямоугольного импульса 2 мс. Для регистрации двойного лучепреломления Δn , возникающего в растворе под действием электрического поля, использовали компенсационную методику [10]. Регистрацию эффекта производили фотоэлектрическим способом. Источником света служил He-Ne-лазер (632.8 нм). Измерения проводили в стеклянной ячейке с параллельными полуцилиндрическими титановыми электродами, зазор между электродами составлял 0.05 см, длина ячейки по ходу луча лазера 2 см. Электрооптические свойства исследованных объектов характеризовали величиной удельной постоянной Керра K , которую определяли, согласно соотношению

$$K = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} (\Delta n - \Delta n_0) / E^2 c, \quad (2)$$

где $(\Delta n - \Delta n_0)$ – разность между величиной двойного лучепреломления раствора при концентрации c и растворителя соответственно, E – напряженность электрического поля. Данные рис. 3 и 4 демонстрируют оба этапа экстраполяции, входящих в соотношение (2), для растворов образцов МФ и ФП в толуоле и хлороформе.

Таблица 1. Молекулярная масса M , инкремент квадрата показателя преломления $(n^2 - n_0^2)/c$, дипольный момент μ , экспериментальные и расчетные величины удельной постоянной Керра (K , $\text{см}^5 \text{г}^{-1} (300 \text{В})^{-2}$) в толуоле и хлороформе для исследованных образцов

Образец	M	$(n^2 - n_0^2)/c$, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	μ , D	$K^{\text{э}} \times 10^{10}$	$K^{\text{р}} \times 10^{10}$	$K^{\text{э}} \times 10^{10}$	$K^{\text{р}} \times 10^{10}$
				толуол		хлороформ	
МФ-1	900	0.502	7.8 ± 0.4	6.3 ± 0.3	4.3	12 ± 1	10.0
МФ-2	1001	0.479	5.5 ± 0.3	3.2 ± 0.3	2.2	6.8 ± 0.5	5.1
МФ-3	1063	0.541	7.3 ± 0.3	5.3 ± 0.4	4.8	10.9 ± 0.5	11.1
ФП-1	1020	0.568	5.3 ± 0.3	–	2.1	4.8 ± 0.4	5.9
ФП-2	1061	0.563	5.4 ± 0.4	–	2.1	5.4 ± 0.4	5.8

Примечание. Молекулярная масса соответствует структурной формуле образцов. Постоянная Керра образцов ФП в толуоле не определялась, поскольку в доступной для измерений области концентраций величина электрооптического эффекта в растворе и растворителе недостаточно различались для надежного определения K .

Измерения диэлектрических проницаемостей, показателей преломления и двойного лучепреломления в электрическом поле проводили при постоянной температуре ($22.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Используемые растворители при температуре измерений имели следующие характеристики: толуол – плотность $\rho_0 = 0.866 \text{ г см}^{-3}$, $n_0 = 1.4973$, $\epsilon_0 = 2.376$; хлороформ – $\rho_0 = 1.489 \text{ г см}^{-3}$, $n_0 = 1.4401$, $\epsilon_0 = 4.798$.

Теоретические молекулярные характеристики соединений МФ и ФП-1 рассчитывали методом функционала плотности с неэмпирическим обменно-корреляционным потенциалом [15] и трехэкспонентным базисным набором DFT/PBE/TZ2P

по программе PRIRODA [11], а также полуэмпирическим методом PM-3 по программе GAMESS [12]. Вместо соединения МФ-2 рассчитывали более простое аналогичное соединение $\text{C}_{61}\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2\{\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{OCH}_3)_2\}$ (МФ-2а в табл. 2) с метильными группами вместо этильных. Методика и детали расчетов описаны в работах [8, 9], где обсуждались проблемы конформационного многообразия МФ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены вычисленные по формуле (1) из диэлектрических и рефрактометрических

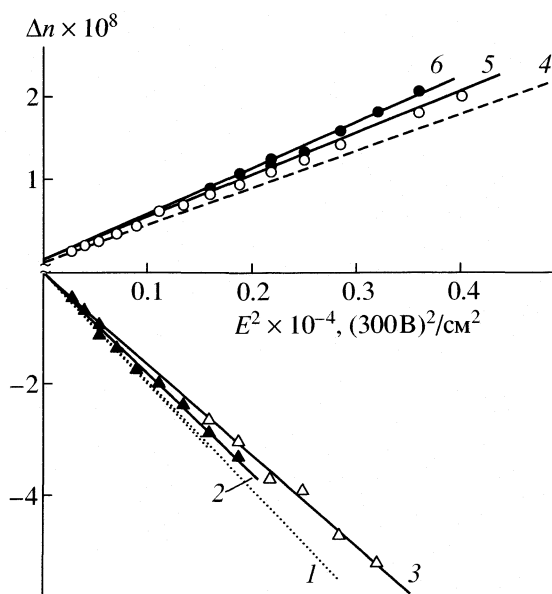


Рис. 3. Зависимости величины двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 для ФП-1 в хлороформе при концентрации раствора 0 (1), 0.202 (2), $3.34 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$ (3) и МФ-3 в толуоле при концентрации 0 (4), 0.101 (5), $2.03 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$ (6).

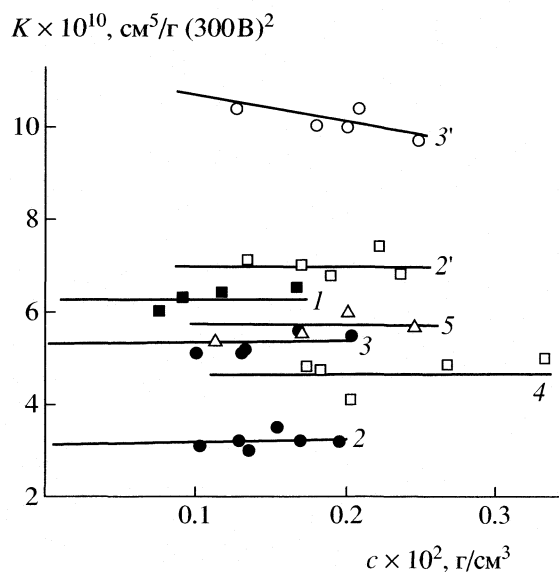


Рис. 4. Концентрационные зависимости постоянной Керра K для образцов МФ-1 (1), МФ-2 (2), МФ-3 (3) в толуоле и МФ-2 (2'), МФ-3 (3'), ФП-1 (4), ФП-2 (5) в хлороформе.

Таблица 2. Относительная энергия *транс*-(Т) и *гош*-(G) конформеров (ΔE , ккал/моль), анизотропия оптической поляризуемости (Δa , см³) и дипольные моменты образцов МФ и ФП-1, вычисленные методами DFT и PM-3

Образец	Конформер	ΔE (DFT)	ΔE (PM3)	$\Delta a \times 10^{24}$ (PM3)	μ , D (DFT)	μ , D (PM3)
МФ-1	Т	0.00	0.00	14.61	5.63	3.92
	G	2.06	0.10	13.77	3.17	2.70
МФ-2а	Т	0.00	0.00	16.57	5.63	2.97
МФ-3	Т	0.00	0.02	21.62	8.56	6.33
	G	–	0.00	17.46	–	1.71
ФП-1	Т	0.00	1.72	17.00	5.92	5.72
	G	2.45	0.00	22.84	3.89	3.63

Обозначения: $\Delta a = [(a_1 - a_2)^2 + (a_2 - a_3)^2 + (a_3 - a_1)^2]^{1/2}/2$, где a_1, a_2, a_3 – собственные значения тензора оптической поляризуемости.

данных дипольные моменты МФ и ФП, свидетельствующие о значительной полярности этих молекул. Самым полярным из исследованных МФ является образец МФ-1 с наиболее несимметричной структурой адденда. К увеличению полярности приводит замена этильной группы МФ-2 на изопропильную в составе адденда образца МФ-3.

В табл. 2 содержатся расчетные значения молекулярных характеристик для *транс*-(Т) и *гош*-(G) конформеров соединений МФ и ФП-1. В качестве примера на рис. 5 показаны Т- и G-конформации соединений МФ-3 и ФП-1.

Согласно расчетам методом РВЕ/TZ2Р, для МФ наиболее стабильна Т-конформация (угол внутреннего вращения (O)P–CC около 150°), в которой фосфорильная связь Р=О координируется с фуллереновой оболочкой, поскольку такой кон-

формации соответствует минимум полной энергии. Для G-конформеров МФ эта координация отсутствует, о чем свидетельствует отличие расчетных величин полной энергии и полярности G-конформеров по сравнению с Т-конформерами (см. табл. 2).

Различные квантово-химические (*ab initio*, DFT) и полуэмпирические методы (PM-3) обычно дают близкие, но несовпадающие значения молекулярных параметров даже в случае более простых соединений, чем рассматриваемые в данной работе. Так, например, экспериментальная величина дипольного момента соединения триметилфосфин-оксида (CH₃)₃P(O) составляет 4.29–4.45 D [16], тогда как квантово-химические расчеты для этого соединения дают 4.33 (метод DFT) и 3.92 D (PM-3). Величины дипольных моментов МФ и ФП, вы-

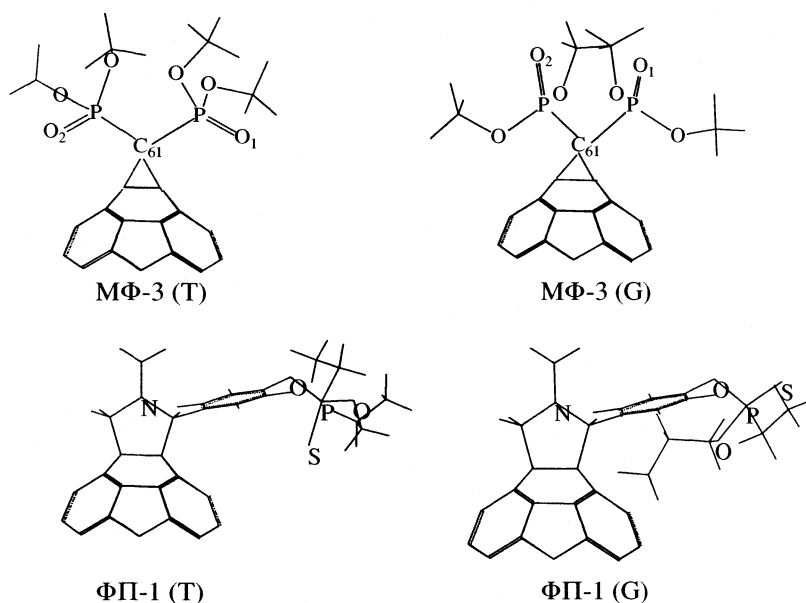


Рис. 5. *транс*-(Т) и *гош*-(G) конформеры МФ и ФП. Показаны различные положения фосфорильной группы Р=О относительно каркаса фуллерена в соединении МФ-3 и группы Р=S в соединении ФП-1.

численные методами DFT и PM-3 в данной работе, также различаются, но при этом, относительные изменения дипольных моментов, полученные в рамках каждого из методов в ряду сопоставляемых молекул и их конформеров, близки (см. табл. 2).

Сравнение расчетных (табл. 2) и экспериментальных (табл. 1) величин дипольных моментов позволяет сделать вывод о лучшем соответствии с экспериментом данных метода DFT для обсуждаемых производных фуллерена. Как известно, полуэмпирический метод PM-3 для производных фуллерена не в полной мере (по сравнению с DFT) учитывает взаимодействие функциональных групп между собой и с фуллереновой оболочкой, что отражается на величине как энергий, так и дипольных моментов конформеров [8]. В частности, очевидно, что в схеме метода PM-3 не реализуется взаимодействие фосфорильной группы с фуллереновой оболочкой, стабилизирующее T-конформер.

Экспериментальные значения дипольных моментов однозначно указывают на преимущественное образование T-конформаций МФ и ФП. Это свидетельствует о наличии дополнительного взаимодействия фуллеренового каркаса с ближайшими к нему группами C=O, P=O, P=S и подтверждает вывод квантово-химических расчетов, сделанный на основании небольшого отличия в энергиях образования различных конформеров, которое для полных энергий рассматриваемых T- и G-форм не превышает 2.5 ккал/моль (DFT).

Данные электрооптических исследований МФ и ФП показали обычный для полярных молекул характер поведения в электрическом поле. Для всех исследованных образцов в растворах обоих использованных растворителей в электрическом поле наблюдалось положительное по знаку собственное (за вычетом эффекта растворителя) двойное лучепреломление. Типичные зависимости величины двойного лучепреломления Δl от квадрата напряженности электрического поля E для образца МФ-3 в толуоле и ФП-1 в хлороформе приведены на рис. 3. В табл. 1 содержатся удельные постоянные Керра K^z образцов в толуоле и хлороформе, определенные при $c \rightarrow 0$ из концентрационных зависимостей, приведенных на рис. 4. Отличие постоянных Керра для одного и того же образца в разных растворителях связано с различиями величин ϵ_0 и n_0 , определяющих фактор внутреннего поля в их среде [10] (см. приведенную далее формулу (3)).

Более полярные образцы МФ-1 и МФ-3 обладают и большими по абсолютной величине постоянными Керра K , в полном соответствии с теоретическими представлениями о поведении в электрическом поле полярных молекул с явно выраженной дипольно-ориентационной природой электрооптических свойств [10]. Соотношение теории Ланже-

вена–Борна [10] для удельной постоянной Керра K в растворах молекул, моделируемых эллипсоидами вращения с одноосной симметрией свойств

$$K = \frac{\pi N_A (n_0^2 + 2)^2 (\epsilon_0 + 2)^2}{1215 k T n_0} \times \left[\frac{2\Delta a^2}{M} + \frac{\mu^2 \Delta a}{M k T} (3 \cos^2 \beta - 1) \right] \quad (3)$$

может быть использовано для анализа полученных экспериментальных и расчетных данных.

В (3) Δa – анизотропия оптической поляризуемости, β – угол между направлением оси наибольшей оптической поляризуемости и постоянного дипольного момента μ молекулы, остальные величины соответствуют введенным ранее в соотношении (1). При наличии у молекул постоянного дипольного момента, направление которого близко или совпадает с направлением оси симметрии ($\beta \sim 0^\circ$), что практически реализуется для МФ (по данным квантово-химического расчета), вклад второго слагаемого в соотношении (3) будет определяющим.

В табл. 1 приведены также расчетные значения K^p для образцов МФ и ФП, полученные с использованием экспериментальных величин дипольных моментов, расчетных величин анизотропии оптической поляризуемости Δa , соответствующих T-конформерам МФ и ФП (см. табл. 2), в предположении, что молекулы этих производных C_{60} обладают осью оптической и диэлектрической поляризуемости, совпадающей с направлением их постоянного дипольного момента ($\beta = 0$).

Как видно, величины K^p достаточно хорошо соответствуют K^z с учетом экспериментальной погрешности как для МФ, так и для ФП. Неполное соответствие может быть связано, например, с тем, что угол β , хотя и близок, но не равен нулю в точности, или же может быть следствием отличия реальной анизотропии поляризуемости этих молекул в среде растворителя от данных расчета. Но, тем не менее, очевидно, что несмотря на различия в химической структуре и способе присоединения аддендов, молекулы исследованных образцов МФ и ФП близки по полярности, анизотропии оптической поляризуемости и, как следствие, по электрооптическим свойствам.

Таким образом, МФ и ФП представляют собой полярные молекулы, поведение которых в растворах в электрическом поле хорошо согласуется с моделью эллипсоидальных наночастиц с одноосной симметрией свойств. Сопоставление экспериментальных характеристик полярности молекул с расчетными свидетельствует о преобладании *транс*-конформеров в составе метанофуллеренов и фуллеренопирролидинов, а, следовательно, о наличии координирующего влияния фуллерена

на содержащие ненасыщенные связи структурные единицы его аддендов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-32900, № 03-07-90092, № 03-07-90092) и Академии наук Татарстана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Da Ross T., Prato M.* // Chem. Comm. 1999. P. 663.
2. *Da Ross T., Spalluto G., Prato M.* // Croat. Chem. Acta. 2001. V. 74. № 4. P. 742.
3. *Рюмцев Е.И., Евлампиева Н.П., Назарова О.В. и др.* // ДАН РАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 212.
4. *Нуретдинов И.А., Губская В.П., Бережная Л.Ш. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 2083.
5. *Губская В.П., Коновалова Н.П., Нуретдинов И.А. и др.* // Там же. 2002. № 9. С. 1582.
6. *Нуретдинов И.А., Губская В.П., Шишикина Н.И. и др.* // Там же. 2002. № 2. С. 317.
7. *Hirsch A.* The chemistry of fullerenes. Stuttgart. N. Y.: Thieme, 1994.
8. *Зверев В.В., Губская В.П., Нуретдинов И.А.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 8. С. 1305.
9. *Zverev V.V., Nuretdinov I.A.* // Proc. Electrochem. Soc. 2002. V. 12. P. 788.
10. *Цветков В.Н.* Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. 380 с.
11. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
12. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
13. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А.* Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968.
14. *Эме Ф.* Диэлектрические измерения. М.: Наука, 1967. 232 с.
15. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 77. P. 3865.
16. *Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верецагина Я.А.* Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1998. С. 19.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193+539.194:547.298.1

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ ИЗОТОПОМЕРОВ ФОРМАМИДА
ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ СИЛОВОГО ПОЛЯ,
РАССЧИТАННОГО МЕТОДОМ MP2
С ВКЛЮЧЕНИЕМ В БАЗИС f -ФУНКЦИЙ

© 2005 г. Л. С. Хайкин, О. Е. Грикина, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: grikina@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.

Квадратичное силовое поле молекулы формамида рассчитано методами RHF и MP2(full) с базисными наборами от 6-31G(d) до 6-311G(3df,2p). В предположении молекулярной симметрии C_s впервые проведен анализ имеющихся в литературе ИК-спектров газовой фазы и матричной изоляции для шести изотопомеров формамида при использовании процедуры масштабирования Пулаи. Подгонка теоретических частот к набору 43 фундаментальных частот выполнена уточнением 11 масштабирующих множителей для семи моделей квадратичного силового поля. Показано, что надежная матрица силовых постоянных для формамида получается только при учете электронной корреляции и использовании расширенного базиса, содержащего поляризационные f -функции для атомов тяжелого остова; в то же время при описании неплоских колебаний учет электронной корреляции гораздо менее существен по сравнению с введением f -функций в базисный набор.

Формамид представляет большой интерес как простейшее из соединений, в которых аминная и карбонильная группы образуют важную для биологических процессов пептидную связь $-N(H)-C(O)-$. Возможность плоской равновесной конформации молекулы формамида с симметрией C_s , следующая из эксперимента [1–6], подтверждена квантово-химическими расчетами с высоким уровнем учета электронной корреляции и с использованием расширенных базисов, включающих поляризационные f -функции ([7–10] и наши данные, табл. 1). Самому низкочастотному (веерно-инверсионному) колебанию аминной группы ν_{12} (тип симметрии A'') отвечает движение большой амплитуды с существенно ангармонической потенциальной функцией [2–6]. Эту особенность необходимо учитывать при рассмотрении ИК-спектров изотопомеров формамида в состояниях, свободных от сильных межмолекулярных взаимодействий. Анализ ИК-спектров и получение надежного квадратичного силового поля – основная цель настоящего исследования.

Ранее при анализе очень насыщенной информацией низкочастотной части спектра возникала некоторая неопределенность, поскольку интенсивности фундаментальных, комбинационных и горячих полос в этой области сопоставимы. Нами использованы литературные данные об ИК-спектрах газовой фазы легкого изотопомера $HCONH_2$ (I) [4–6, 11–14] и одного из дейтерозамещенных $DCONH_2$ (II) [5], а также ИК-спектры молекул I, II, $HCOND_2$ (III) и $DCOND_2$ (IV), изолированных в

инертной Ar-матрице [13, 15]. Кроме того, использованы ИК-спектры газовой фазы шести изотопомеров (I–IV, $H^{13}CONH_2$ (V) и $HCO^{15}NH_2$ (VI)) в области частот валентного колебания $C=O$, очень чувствительного к влиянию окружающей среды [16].

В работе [17] была показана высокая эффективность решения обратной спектральной задачи для ненасыщенных аминопроизводных с использованием масштабирования квантово-химических силовых полей методом Пулаи [18–20]. В случае формамида подгонка теоретических частот к набору 43 фундаментальных частот при уточнении 11 масштабирующих множителей выполнена нами для семи вариантов квадратичного силового поля, рассчитанных методами RHF и MP2(full) в базисах от 6-31G(d) до 6-311G(3df,2p) (табл. 2). Квантово-химические расчеты проведены с помощью программы Gaussian 98 [21] в Будапештском техническом университете (Венгрия).

К недостаткам известных из литературы эмпирических силовых полей формамида [22–31], помимо различных упрощений, относится то, что их рассчитывали по экспериментальным спектрам конденсированных фаз. Использование квантово-химических квадратичных силовых полей в большинстве случаев ограничивалось предсказанием взаимного расположения фундаментальных полос в ИК-спектрах легкого изотопомера формамида без попыток адекватного воспроизведения частот при масштабировании [8, 9, 32–34]. В работе [35] масштабирование силового поля,

Таблица 1. Влияние расширения базиса и приближения учета электронной корреляции на равновесную конфигурацию (РК), гармоническую силовую постоянную $f(\text{NH}_2 \text{ wag})$ и частоту $\nu_{12}(\text{NH}_2 \text{ wag})$ веерно-инверсионного колебания в аминном фрагменте молекулы HCONH_2

Приближение расчета	Симметрия РК	β_{amino} , град	$f(\text{NH}_2 \text{ wag})$, мдин Å	$\nu_{12}(\text{NH}_2 \text{ wag})$, см^{-1}
RHF/6-31G(<i>d</i>)	C_s	0	0.0085	109
RHF/6-311G(<i>d,p</i>)	C_s	0	0.0095	129
RHF/TZ2P [10]	C_s	0	–	149
RHF/cc-pVTZ [10]	C_s	0	–	166
RHF/6-311G(3 <i>df</i> ,2 <i>p</i>)	C_s	0	0.0126	180
MP2(full)/6-31G(<i>d</i>)	C_1	12.0	0.0154	164
MP2(full)/6-311G(<i>d,p</i>)	C_1	22.7	0.0409	329
MP2(full)/6-311++G(<i>d,p</i>)	C_1	22.2	0.0504	390
MP2(full)/6-311++G(2 <i>d</i> ,2 <i>p</i>) [10]	C_1	неплоск.	–	–
MP2(full)/cc-pVTZ [10]	C_s	0	–	168
MP2(full)/6-311G(3 <i>df</i> ,2 <i>p</i>)	C_s	0	0.0136	187
CCSD/cc-pVTZ [10]	C_s	0	–	104
CCSD(T)/cc-pVTZ [10]	C_s	0	–	62
Эксперимент [1–6, 13]	C_s	0	(0.008–0.16 [22–31])	289

Примечание. Без указания ссылки приведены результаты наших расчетов. В приближении MP2(full)/6-311G(3*df*,2*p*) аналогичные данные получены авторами [8, 9]; β_{amino} – угол между связью N–C и ее проекцией на плоскость HNH.

полученного в приближении RHF/4-21G, не позволило воспроизвести частоты, прежде всего, неплоских колебаний типа A'' с участием аминной группы, т.е. частоты ν_{11} (торсионное колебание) и ν_{12} .

При уточнении общего масштабирующего множителя (0.77) для силовых постоянных всех неплоских внутренних координат формамида (в нашей классификации координаты с номерами 10–12, табл. 2) величина ν_{12} почти вдвое превысила экспериментальную частоту 289 см^{-1} [4, 6, 13]. Колебания ν_{11} и ν_{12} имели при этом сложную форму, что не позволило дать им однозначную интерпретацию. Вместе с тем авторы расчета ограниченным методом Хартри–Фока [32] отметили, что введение поляризационных *d*-функций в базисный набор 4-31G понижает гармоническую оценку частоты ν_{12} от 580 до 200 см^{-1} , а формы колебаний ν_{11} и ν_{12} становятся соответствующими экспериментальному отнесению.

В связи с сильной ангармоничностью веерно-инверсионного колебания аминной группы вызывают интерес величина и знак ангармонического вклада в фундаментальную частоту ν_{12} . При использовании данных расчета в приближении RHF/4-31G(*d*) показано [32], что теоретическое значение ν_{12} с учетом этого вклада должно значительно возрасти по сравнению с квантово-химической оценкой в традиционном гармоническом приближении. В работе [36] попытка ввести ангармонический потенциал для обоих неплоских колебаний с участием аминной группы привела к

более чем двукратному превышению экспериментальных частот ν_{11} и ν_{12} .

Авторы [37] значительно улучшили согласие с экспериментом при решении прямой ангармонической колебательной задачи с использованием результатов расчета методом MP2 в двухэкспонентном базисе, дополненном диффузными и поляризационными функциями, причем теоретическое значение ν_{12} составило $220\text{--}240 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со 136 см^{-1} в гармоническом приближении. Диагонализация колебательного гамильтониана была выполнена в этом случае вариационным методом в гармоническом базисе, полученном с использованием квантовой концепции фазовых интегралов [38].

Вариационный расчет в обычном гармоническом базисе, основанном только на вторых производных энергии, значительно завышает ν_{12} (657 см^{-1}), а расчет по теории возмущений второго порядка приводит к мнимому значению ν_{12} (-75 см^{-1}). Как показано авторами [37], диагональные ангармонические силовые постоянные, главным образом квартичный коэффициент, повышают частоту ν_{12} до 650 см^{-1} . Однако благодаря кубическим силовым постоянным взаимодействия, прежде всего с валентными колебаниями NH_2 , частота ν_{12} понижается до 220 см^{-1} . Это объясняет, почему расчеты [32, 36], не учитывавшие таких взаимодействий, оказались неудачными.

Таким образом, согласно [37], фундаментальная частота ν_{12} в спектре формамида вследствие ангармоничности потенциала может превышать

Таблица 2. Неизбыточный набор внутренних координат локальной симметрии молекулы формамида и масштабирующие множители для квантово-химических силовых полей (A–G)

№	Координата	Определение	A (C_s)	B (C_s)	C (C_s)	D (C_1)	E (C_1)	F (C_1)	G (C_s)
1	NC str		0.836	0.867	0.868	0.907	0.967	0.981	0.923
2	NH ₂ s.str	(NH _{trans} str + NH _{cis} str)/ $\sqrt{2}$	0.807	0.813	0.811	0.899	0.895	0.902	0.887
3	NH ₂ as.str	(NH _{trans} str – NH _{cis} str)/ $\sqrt{2}$							
4	C=O str		0.763	0.777	0.783	0.910	0.909	0.950	0.914
5	CH str		0.795	0.827	0.835	0.884	0.906	0.896	0.901
6	NH ₂ rock	(CNH _{trans} bend – CNH _{cis} bend)/ $\sqrt{2}$	0.809	0.817	0.821	0.915	0.908	0.918	0.993
7	HNH def	(2 H _{trans} NH _{cis} bend – CNH _{trans} bend – CNH _{cis} bend)/ $\sqrt{6}$	0.783	0.802	0.804	0.916	0.941	0.941	0.945
8	CH rock	(NCH bend – HC = O bend)/ $\sqrt{2}$	0.801	0.816	0.818	0.921	0.940	0.943	0.949
9	NCO def	(2 NC = O bend – NCH bend – HC = O bend)/ $\sqrt{6}$	0.842	0.837	0.825	1.008	1.008	0.995	0.971
10	NH ₂ wag	NC/H _{trans} NH _{cis} wag	(2.5)	(2.5)	2.800	(2.5)	0.765	0.534	2.550
11	CH wag	CH/NC = O wag	0.771	0.773	0.776	0.976	0.957	0.974	0.965
12	NC tors	[H _{trans} , H _{cis}]N–C[O, H] tors	0.744	0.760	0.734	0.776	0.913	0.985	0.784

Обозначения приближений расчета силовых полей: A, B и C – модели силового поля RHF соответственно с базисами 6-31G(d), 6-311G(d,p) и 6-311G(3df,2p); D, E, F и G – модели MP2(full) с базисами 6-31G(d), 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) и 6-311G(3df,2p). В круглых скобках приведена точечная группа симметрии равновесной конфигурации. Обозначения колебаний: str – валентное, bend – деформационное для валентного угла, def – деформационное колебание локальной симметрии в аминной или формильной группе, rock – маятниковое; wag – веерное, tors – торсионное (сумма движений в четырехатомных фрагментах); s. – симметричное; as. – антисимметричное. Для вариантов D, E и F с неплоской равновесной конфигурацией (C_1) проверялся набор внутренних координат с включением H_{trans}NH_{cis} bend вместо координаты 7 и (CNH_{trans}bend + CNH_{cis}bend)/ $\sqrt{2}$ вместо координаты 10, но это ухудшило согласие с экспериментом при масштабировании.

В скобках оптимальная величина фиксированного параметра при уточнении остальных множителей (см. текст).

гармоническую оценку на 80–100 см⁻¹. Вместе с тем, уровень использованного расчета влияет на величину ν_{12} не меньше, чем ангармонический вклад ([10] и наши данные, табл. 1).

В наших расчетах методом Хартри–Фока расширение базисного набора от 6-31G(d) до базиса, содержащего поляризационные *f*-функции 6-311G(3df,2p), увеличивает гармоническую оценку ν_{12} от 110 до 180 см⁻¹, и делает ее отклонение от фундаментальной частоты (289 см⁻¹) близким к теоретической величине ангармонического вклада [37]. Масштабирование в этом случае приводит к согласию со всеми фундаментальными частотами в спектрах изотопомеров I–VI (средняя ошибка 4–7 см⁻¹ или 0.2–0.7%). Большим ангармоническим вкладом в ν_{12} можно объяснить значительное увеличение масштабирующего множителя, отвечающего веерному колебанию аминной группы NH₂ wag (2.80, вариант C в табл. 2). При масштабировании RHF-моделей силового поля, рассчитанных в меньших базисах (6-31G(d) или 6-311G(d,p)), воспроизведение экспериментальных частот ν_1 – ν_{11} остается хорошим. Однако в случае ν_{12} расхождение не удается сделать меньше нескольких десятков см⁻¹. Объяснить это помогает сопоставление

силовых постоянных, отвечающих разным RHF-моделям до и после масштабирования.

Выполненные нами расчеты методом Хартри–Фока в различных базисах приводят, как и в работе [10], к плоской равновесной конформации формамида (симметрия C_s , табл. 1). Вследствие этого матрица силовых постоянных (табл. 3) разбивается на два блока, отвечающих плоским (9 × 9) и неплоским (3 × 3) координатам, причем на частоты ν_{10} – ν_{12} неплоских колебаний типа A'' влияют только постоянные меньшего из этих блоков (табл. 4). Отметим, что согласно расчету даже недиагональные элементы каждого из блоков (3 × 3) в 2–3 раза больше силовой постоянной веерного колебания аминной группы *f*(NH₂ wag). Эта постоянная возрастает в 1.5 раза при расширении базиса до 6-311G(3df,2p), что, как уже отмечено, благоприятно отражается на результатах масштабирования.

Расширение базиса, однако, практически не влияет на величину остальных элементов блока. Так как постоянная *f*(NH₂ wag), рассчитанная в базисах 6-31G(d) и 6-311G(d,p), требует большого увеличения масштабирующего множителя, то резко возрастают одновременно и недиагональ-

Таблица 3. Масштабированные силовые постоянные формамида во внутренних координатах по результатам расчетов в приближениях RHF и MP2 (A–G)

Силовая постоянная	RHF			MP2(full)			
	A (C_s)	B (C_s)	C (C_s)	D (C_1)	E (C_1)	F (C_1)	G (C_s)
NC str	6.89	6.93	6.90	6.84	6.93	6.93	6.83
/C=O str	1.27	1.32	1.34	0.96	1.01	1.10	1.04
/CH str	0.20	0.20	0.21	0.21	0.22	0.20	0.21
/HNH def	-0.11	-0.11	-0.12	-0.11	-0.09	-0.09	-0.12
/CH rock	0.21	0.22	0.22	0.24	0.24	0.26	0.25
/NCO def	0.21	0.23	0.22	0.17	0.20	0.20	0.18
/NH ₂ wag	0.	0.	0.	0.14	0.15	0.12	0.
NH₂ s.str	6.81	6.80	6.81	6.79	6.79	6.78	6.77
NH₂ as.str	6.85	6.86	6.86	6.89	6.89	6.89	6.90
/NH ₂ rock	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12
/NCO def	0.08	0.08	0.08	0.10	0.10	0.09	0.09
C=O str	12.04	12.12	12.18	11.88	11.93	12.14	11.99
/CH str	0.43	0.45	0.46	0.41	0.45	0.44	0.44
/CH rock	-0.27	-0.28	-0.28	-0.30	-0.31	-0.33	-0.30
/NCO def	0.26	0.27	0.28	0.29	0.30	0.30	0.30
CH str	4.53	4.54	4.54	4.53	4.54	4.54	4.54
/NCO def	-0.13	-0.14	-0.15	-0.14	-0.16	-0.15	-0.15
NH₂ rock	0.49	0.49	0.49	0.49	0.50	0.50	0.50
/NCO def	0.16	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.16
HNH def	0.44	0.44	0.43	0.46	0.47	0.47	0.45
CH rock	0.63	0.63	0.63	0.65	0.65	0.65	0.64
NCO def	1.06	1.05	1.05	1.13	1.12	1.09	1.08
NH₂ wag	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03
CH wag	0.43	0.43	0.43	0.45	0.44	0.44	0.44
NC tors	0.23	0.23	0.23	0.24	0.26	0.27	0.24

Примечание. Обозначения колебаний и A–G см. в табл. 2. Жирным шрифтом выделены диагональные силовые постоянные, за которыми следуют через косую черту постоянные взаимодействия между рассматриваемой и остальными координатами. Силовые постоянные для валентных колебаний и взаимодействий между ними выражены в мдин \AA^{-1} , для взаимодействий между валентными и деформационными колебаниями – в мдин, для деформационных колебаний всех типов и взаимодействий между ними – в мдин \AA . Не приведены внедиагональные постоянные, модули которых не превышают 0.1.

ные элементы блока (3×3), благодаря чему ухудшаются результаты для частот ν_{10} и ν_{11} . Поэтому масштабирование было проведено при фиксации множителя, отвечающего координате NH₂ wag, на оптимальной величине 2.5 (варианты A и B в табл. 2). Между моделями RHF-расчета A–C достигнуто примерное равенство остальных масштабированных силовых постоянных (табл. 3 и 4).

Как следует из работы [10], повышение уровня учета электронной корреляции от MP2(full) до CCSD(T) при неизменном базисном наборе, с одной стороны, усиливает тенденцию к пирамидальности аминного фрагмента формамида, а с другой стороны, при сохранении плоской равновесной конфигурации симметрии C_s приводит к

последовательному уменьшению гармонической оценки ν_{12} (в случае базиса cc-pVTZ, включающего f -функции, табл. 1). Во избежание связанных с этим ошибок расчета частот каждый уровень учета корреляции необходимо сочетать с соответствующим ему по полноте базисным набором.

Для использованного нами приближения MP2(full) минимально достаточное сочетание достигается введением в базис поляризационных f -функций для атомов тяжелого остова (или, по крайней мере, для атома азота аминогруппы [7]). Подтверждением тому служат полученная при этом плоская равновесная конфигурация молекулы формамида и соответствие отклонения гармонической оценки ν_{12} ($170\text{--}190\text{ см}^{-1}$, табл. 1) от фун-

Таблица 4. Силовые постоянные для неплоских колебаний формамида в случае равновесной конфигурации симметрии C_s , полученной при расчетах моделей RHF и MP2(full), молекулы до и после масштабирования

Силовая постоянная	RHF/6-31(d)	RHF/6-311(d,p)	RHF/6-311(3df,2p)	MP2(full)/6-311(3df,2p)
Квантово-химический расчет				
NH ₂ wag	0.0085	0.0095	0.0126	0.0136
/CH wag	0.0334	0.0334	0.0335	0.0341
/NC tors	0.0311	0.0299	0.0272	0.0251
CH wag	0.5550	0.5528	0.5516	0.4565
/NC tors	-0.0385	-0.0351	-0.0380	-0.0422
NC tors	0.3124	0.3054	0.3087	0.3054
Масштабирование (см. табл. 2)				
NH ₂ wag	0.0213	0.0236	0.0354	0.0348
/CH wag	0.0464	0.0464	0.0494	0.0534
/NC tors	0.0424	0.0412	0.0389	0.0355
CH wag	0.4281	0.4270	0.4279	0.4405
/NC tors	-0.0292	-0.0269	-0.0287	-0.0367
NC tors	0.2325	0.2319	0.2266	0.2395

даментальной частоты (289 см^{-1}) теоретическому значению ангармонического вклада [37] по величине и знаку, как и при расчете RHF/6-311G(3df,2p). Согласно нашим данным, расчет MP2(full) с недостаточно полным базисом искажает C_s -симметрию равновесной конфигурации до C_1 за счет отклонения от плоской структуры, вследствие чего оказываются значительно завышенными гармонические оценки частоты ν_{12} и $f(\text{NH}_2 \text{ wag})$ (табл. 1).

В этом основная причина резкого уменьшения масштабирующего множителя для $f(\text{NH}_2 \text{ wag})$ (как и, по-видимому, коррелирующего с ним небольшого увеличения множителя, отвечающего торсионному колебанию) при использовании таких вариантов расчета (табл. 2). Остальные масштабирующие множители возрастают при включении электронной корреляции, т.е. при переходе от приближения RHF к MP2(full), и мало зависят от базисного набора в рамках каждого из этих методов (табл. 2). Поскольку расчет MP2(full) с недостаточно полным базисом приводит к неплоской равновесной конфигурации, матрица вторых производных энергии по внутренним координатам не разбивается на блоки и содержит дополнительные ненулевые постоянные взаимодействия. Наибольшая из них отвечает взаимодействию NCstr/NH₂wag и составляет 0.12–0.15 мдин (табл. 3).

Масштабирование силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p) привело к хорошему согласию всех рассчитанных частот изотопомеров формамида I–VI (включая ν_{12}) с фундаментальными частотами в экспериментальных спек-

трах (табл. 5). Достигнутая сходимость заметно лучше, чем при использовании силового поля в приближении RHF/6-311G(3df,2p), и характеризуется средней ошибкой 3.5–5.5 см^{-1} (или 0.2–0.4%). Сопоставление показывает (табл. 3), что при расчете MP2(full) масштабирование с использованием процедуры Пулай [18] приводит к заметному уменьшению постоянной взаимодействия между валентными колебаниями связей N–C и C=O и некоторому расхождению значений диагональных силовых постоянных для этих связей по сравнению с вариантами RHF. Для остальных силовых постоянных, полученных в приближениях RHF и MP2(full) и отвечающих равновесной конфигурации симметрии C_s , имеет место примерное равенство масштабированных значений.

Таким образом, надежная структура матрицы вторых производных энергии для формамида достигается только при расчете MP2(full)/6-311G(3df,2p). В то же время сопоставление блоков (3×3) в матрицах вторых производных, отвечающих моделям RHF/6-311G(3df,2p) и MP2(full)/6-311G(3df,2p), свидетельствует о практическом равенстве их элементов как до, так и после масштабирования (табл. 4). Для неплоских колебаний молекулы формамида учет электронной корреляции гораздо менее существен по сравнению с введением в базисный набор поляризационных f -функций.

Как показал расчет ангармонического силового поля [37], квартичная составляющая потенциала веерного колебания заметно больше гармонического вклада. Согласно нашему расчету в прибли-

Таблица 5. Отнесение полос в ИК-спектрах HCONH₂ (I), DCONH₂ (II), HCOND₂ (III) и DCOND₂ (IV) при использовании масштабированного силового поля в приближении MP2(full)/6-311G(3df,2p)

Колебание			ν(расчет), см ⁻¹				ν(эксперимент), см ⁻¹			
Тип	№	Форма	I	II	III	IV	I	II	III	IV
A'	1	NH ₂ as.str (99)	3581	3581	2654	2654	3563.7	3563.2	2663	2665
	2	NH ₂ s.str (99)	3438	3438	2484	2484	3439.5	3437.8	2498	2499
	3	CH str (100)	2867	2125	2867	2123	2853.2	2135.0	2873	–
	4	C=O str (75)	1758	1737	1748	1727	1754.2	1739.6	1747.9	1734
	5	HNH def (89)	1584	1580	1087	1091	1578.2	1582.4	1086	1102
	6	CH rock (86)	1397	955	1401	1030	1390.7	955.0	1406	1031
	7	NC str (50) NH ₂ rock (24)	1261	1245	1306	1309	1258.1	1241.8	1306	1309
	8	NH ₂ rock (51) NC str (31)	1042	1119	886	864	1045.7	(1142.4)	–	864
	9	NCO def (75)	563	556	485	479	565.83	558	480	476
A''	10	CH wag (96)	1037	872	1029	865	1033.3	–	1033	864
	11	NC tors (84)	602	593	473	456	602.39	591.4	470	461
	12	NH ₂ wag (89)	288	287	221	220	288.98	(305)	221	221

Примечание. Для изотопомеров H¹³CONH₂ (V) и HCO¹⁵NH₂ (VI) известным из эксперимента частотам ν₄ = 1712.2 и 1752.0 см⁻¹ [16] соответствуют рассчитанные нами значения 1715 (V) и 1756 см⁻¹ (VI). В скобках – распределение потенциальной энергии для I. Для I, II и ν₄ (III) – экспериментальные значения частот в ИК-спектре газовой фазы [5, 6, 16]; для III, IV и ν₉ (II), ν₁₂ (II) – в ИК-спектре в Ag-матрице при 13 K [15].

жении MP2(full)/6-311G(3df,2p) потенциал верного колебания может быть представлен в виде

$$V(x), \text{ см}^{-1} = 56.1x^2 + 331.9x^4$$

(инверсионная координата [39] $x = r(\text{N-C})\beta_{\text{amino}}$, где $r(\text{N-C})$ – длина связи NC в ангстремах, β_{amino} – угол между связью N–C и ее проекцией на плоскость HNH в радианах). В случае гармонической аппроксимации этого потенциала частота ν₁₂, очевидно, окажется сильно заниженной.

Поэтому введение масштабирующих множителей, значительно превышающих 1, может служить лишь для оценки частоты ν₁₂ при четком осознании того, что адекватное представление потенциала требует выхода за рамки гармонического приближения. К тому же, как следует из изложенного выше, введение подобного рода масштабирующих множителей в рамках процедуры Пулаи приводит к сильному изменению недиагональных силовых постоянных. Это означает, что для соответствующих “нежестких” нормальных координат при более строгом подходе необходимо рассматривать потенциалы не гармонического приближения, а рассчитанные неэмпирически (и, быть может, также масштабированные) ангармонические потенциалы, например, квартичного типа.

Авторы признательны доктору А. Ковачу (Венгрия) за содействие в проведении квантово-химических расчетов. Данная работа выполнена при финан-

совой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32106) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurland R.J., Wilson E.B. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 585.
2. Hirota E., Sugisaki R., Nielsen C.J., Sorensen G.O. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 49. P. 251.
3. Brown R.D., Godfrey P.D., Kleibomer B. // Ibid. 1987. V. 124. P. 34.
4. Hansen E.L., Larsen N.W., Nicolaisen F.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 69. P. 327.
5. Sugawara Y., Hamada Y., Tsuboi M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1983. V. 56. P. 1045.
6. McNaughton D., Evans C.J., Lane S., Nielsen C.J. // J. Mol. Spectrosc. 1999. V. 193. P. 104.
7. Burton N.A., Chiu S.S.-L., Davidson M.N. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 2631.
8. Kwiatkowski J.S., Leszczynski J. // J. Mol. Struct. 1993. V. 297. P. 277.
9. Kwiatkowski J.S., Leszczynski J. // Ibid. 1994. V. 317. P. 305.
10. Fogarasi G., Szalay P.G. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 1400.
11. Evans J.C. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1228.
12. Evans J.C. // Ibid. 1959. V. 31. P. 1435.
13. King S.T. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 405.

14. *Brummel C.L., Shen M., Hewett K.B., Philips L.A.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1994. V. B11. P. 176.
15. *Rasanen M.* // *J. Mol. Struct.* 1983. V. 101. P. 275.
16. *Mortensen A., Faurskov Nielsen O.* // *Spectrochim. Acta.* 1995. V. 51A. P. 1345.
17. *Хайкин Л.С., Грикина О.Е., Крамаренко С.С.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 2. С. 285.
18. *Fogarasi G., Pulay P.* // *Vibrational spectra and structure.* Amsterdam: Elsevier, 1985. V. 14. P. 125.
19. *Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 2550.
20. *Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 3. С. 497.
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // *Gaussian 98, Revision A.11.3,* Pittsburgh: Gaussian Inc., 2002.
22. *Suzuki I.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1960. V. 33. P. 1359.
23. *Suzuki I.* // *Ibid.* 1962. V. 35. P. 540.
24. *Suzuki I.* // *Ibid.* 1962. V. 35. P. 1279.
25. *Uno T., Mashida K., Saito Y.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1969. V. 42. P. 897.
26. *Uno T., Mashida K., Saito Y.* // *Spectrochim. Acta A.* 1971. V. 27. P. 833.
27. *Попов Е.М., Цветова В.Н., Козан Г.А.* // *Журн. структур. химии.* 1970. Т. 11. С. 1053.
28. *Jakes J., Krim S.* // *Spectrochim. Acta A.* 1971. V. 27. P. 19.
29. *Itoh K., Shimanouchi T.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1972. V. 42. P. 86.
30. *Rey-Lafon M., Forel M.T., Garrigou-Lagrange C.* // *Spectrochim. Acta A.* 1973. V. 29. P. 471.
31. *Tanaka Y., Machida K.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. V. 63. P. 306.
32. *Sugawara Y., Hamada Y., Hirakawa A.Y. et al.* // *Chem. Phys.* 1980. V. 50. P. 105.
33. *Bock Ch.W., Trachtman M., George P.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1981. V. 89. P. 76.
34. *Florian J., Johnson B.G.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 3681.
35. *Fogarasi G., Balazs A.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* 1985. V. 133. P. 105.
36. *Ostergard N., Christiansen P.L., Faurskov Nielsen O.* // *J. Mol. Struct. Theochem.* 1991. V. 235. P. 423.
37. *Bour P., Bednarova L.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 5961.
38. *Блохинцев Д.И.* // *ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ.* М.: Наука, 1976. Гл. 6. С. 148.
39. *Laane J., Harthcock M., Killough P.M.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 91. P. 286.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 535.66;541.6

ВЫЯВЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИМЕРНЫХ АССОЦИАТОВ
В ЖИДКОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ
И СМЕСЯХ АЦЕТОН–УКСУСНАЯ КИСЛОТА

© 2005 г. С. В. Степанов*, В. М. Бяков*, Л. В. Ланшина**, П. М. Зоркий**, О. П. Степанова*

*Государственный научный центр Российской Федерации

“Институт теоретической и экспериментальной физики”, Москва

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

E-mail: Sergey.Stepanov@itep.ru

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

Построена теоретическая модель, описывающая концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и вероятности образования позитрония в смесях ацетон–уксусная кислота. Модель основана на предположении о сосуществовании в смесях сильно полярных мономеров и неполярных димеров уксусной кислоты.

Уксусная кислота (УК), подобно спиртам и воде, относится к ассоциированным жидкостям. В газовой фазе молекулы УК образуют циклические димеры [1]. Они наблюдались и в кристаллическом состоянии большинства карбоновых кислот, исключая муравьиную и уксусную [2–5]. Молекулы обеих этих кислот, кристаллизуясь, связываются водородными связями в цепочки. Теоретические расчеты показывают, что гипотетическая кристаллическая димерная структура и реальная цепочечная характеризуются близкими значениями энергии решетки [6]. Вопрос о том, какой тип ассоциации имеет место в жидком состоянии, а именно возникают ли там цепочечные фрагменты или циклические димеры, окончательно не решен. Данные ИК- и рамановской спектроскопии указывают на существование димеров и нескольких типов цепочечных олигомеров [7–9]. Результаты исследования ЯМР не противоречат предположению о наличии циклических димеров [10, 11]. К таким же выводам приводят данные по дифракции нейтронов: предположение о существовании циклических димеров допустимо, а гипотезу о цепочечных ассоциатах следует отвергнуть [12].

Изучение структуры жидких смесей – фундаментальная проблема физической химии жидкостей. Активные исследования в этом направлении продолжаются многие десятилетия, но проблема по-прежнему остается актуальной. В значительной степени это связано с дефицитом экспериментальных методов, позволяющих извлекать информацию о структуре на нанометровых масштабах. Позитронная аннигиляционная спектроскопия, использующая в качестве зондов структуры позитрон и атом позитрония (Ps), отчасти вос-

полняет этот пробел [13]. Для изучения вопроса о существовании в УК димерных циклических ассоциатов полезно привлечь данные о диэлектрической проницаемости жидких смесей ацетон–УК [14], а также о вероятности образования *o*-Ps [15] (рис. 1).

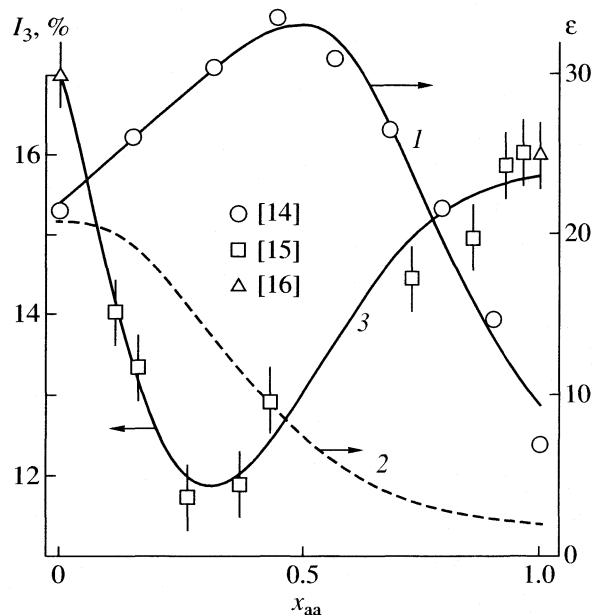


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и вероятности образования *o*-Ps в смеси ацетон–УК от мольной доли x_{aa} уксусной кислоты; 1 – зависимость получена на основе решения уравнения Онсагера (1), 2 – расчет по уравнению (16). В соответствии со спиновой статистикой образования Ps принято, что $I_3 = 3P_{Ps}/4$, соответствующая сплошная кривая 3 – расчет по уравнению (14). В [15] приведены значения относительных выходов *o*-Ps; здесь они умножены на величину (17%) абсолютного выхода *o*-Ps в ацетоне.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

При низкой концентрации молекулы УК находятся в среде в виде мономеров¹. Поскольку дипольный момент молекулы УК ≈ 3,9 D, а молекулы ацетона ≈ 2,9 D [17] (1 D = 0,208 e Å), при повышении концентрации УК диэлектрическая проницаемость (ε) смеси возрастает. При мольной доле УК x_{aa} ≈ 0,4, величина ε проходит через максимум и затем убывает. По-видимому, это связано с образованием димеров УК, характеризующихся практически нулевым дипольным моментом. Исследования системы вода–УК криоскопическим методом [19] и посредством релеевского рассеяния света [20] подтверждают, что при мольной доле УК в воде < 0,1 подавляющее большинство ее молекул присутствуют в виде мономеров, а при x_{aa} ≈ 0,4, наблюдается образование димеров, содержание которых растет по мере увеличения концентрации УК.

Концентрационную зависимость диэлектрической проницаемости ε(x_{aa}) смеси ацетон–УК можно интерпретировать с помощью формулы Онсагера [21, 22], которая позволяет рассчитать величину ε смеси заданного состава, состоящей из полярных и неполярных молекул. Смесь ацетон–УК мы будем рассматривать как трехкомпонентную систему, состоящую из молекул ацетона, мономеров и димеров УК. В случае, когда показатель преломления компонентов одинаков (а в рассматриваемом случае это как раз так: n_{Ac} = 1,37, n_{aa} = 1,36 [23]) формула Онсагера упрощается и может быть записана в следующем виде:

$$(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)/\epsilon = (v_{Ac}\xi_{Ac} + v_1\xi_1)(n^2 + 2)^2/3, \quad (1)$$

$$\xi_{Ac} = 4\pi\mu_{Ac}^2/3T\Omega_{Ac}, \quad \xi_1 = 4\pi\mu_1^2/3T\Omega_1.$$

Здесь мы приняли, что электрический дипольный момент димера УК μ₂ = 0; v_{Ac} и v₁ – объемные доли молекул ацетона и мономеров УК; Ω_{Ac} и Ω₁ – объемы молекул ацетона и УК (определяются молярной массой и плотностью), T – температура в энергетических единицах. Уравнение (1) можно легко разрешить относительно ε и выразить диэлектрическую проницаемость в явном виде:

$$\epsilon = \frac{n^2 + \phi}{4} + \left[\frac{(n^2 + \phi)^2}{16} + \frac{n^4}{2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

$$\phi = (n^2 + 2)^2 (v_{Ac}\xi_{Ac} + v_1\xi_1)/3.$$

Для вычисления ε(x_{aa}) необходимо знать объемные доли компонентов смеси. Их можно найти из условия равновесия, т.е. равенства скоростей процессов образования димеров и их распада:

$$kc_1^2 = c_2/\tau_2, \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции рекомбинации двух мономеров УК, а 1/τ₂ – скорость распада димера. Концентрации молекул ацетона, мономеров и димеров УК связаны условием, выражающим постоянство объема смеси:

$$c_{Ac}\Omega_{Ac} + c_1\Omega_1 + 2c_2\Omega_1 = 1 \quad \text{или} \quad v_{Ac} + v_1 + v_2 = 1, \quad (4)$$

так как v_{Ac} = c_{Ac}Ω_{Ac}, v₁ = c₁Ω₁ и v₂ = 2c₂Ω₁, где 2Ω₁ – объем димера УК, а v₂ – объемная доля димеров. Уравнения (3) и (4) можно рассматривать как систему уравнений для величин v₁ и v₂, которые можно выразить через объемную долю ацетона:

$$v_1 = \{ [1 + 8(1 - v_{Ac})\kappa]^{1/2} - 1 \} / 4\kappa, \quad (5)$$

$$v_2 = 2\kappa v_1^2, \quad \kappa = k\tau/\Omega_1.$$

В свою очередь объемная доля ацетона v_{Ac} с учетом (4) и (5) является однозначной функцией мольной доли УК

$$x_{aa} = \frac{c_1 + 2c_2}{c_{Ac} + c_1 + 2c_2}, \quad (6)$$

которая определяется как отношение концентраций ((c₁ + 2c₂) – полная концентрация молекул УК, а (c_{Ac} + c₁ + 2c₂) – суммарная концентрация всех молекул в смеси) или, что то же, как отношение числа молекул УК к общему числу молекул ацетона и УК в объеме смеси.

Поскольку мы рассматриваем смесь ацетона и УК как трехкомпонентную систему, следует отличать, например, величину x_{Ac} = 1 – x_{aa} = c_{Ac}/(c_{Ac} + c₁ + 2c₂), являющуюся мольной долей ацетона в двухкомпонентной системе ацетон–УК, от величины x'_{Ac} = c_{Ac}/(c_{Ac} + c₁ + c₂) – мольной доли ацетона в трехкомпонентной смеси. Аналогично не следует путать x_{aa} – мольную долю УК при двухкомпонентном описании с суммой мольных долей x₁ + x₂ = (c₁ + c₂)/(c_{Ac} + c₁ + c₂) мономеров и димеров УК. Очевидно, что x_{aa} ≠ x₁ + x₂, хотя, разумеется, все эти величины связаны друг с другом посредством уравнений (4)–(6) (рис. 2).

Таким образом, диэлектрическую проницаемость (2) можно рассматривать как функцию мольной доли УК, т.е. ε(x_{aa}). Однако прежде чем приступить к обработке соответствующих экспериментальных данных, необходимо учесть следующее. При вариации состава смеси существенно изменяется ее вязкость η (рис. 3 [24]), что, в свою очередь, приводит к зависимости константы скорости рекомбинации k и времени диссоциации димеров τ₂

¹ В отличие от паровой фазы в жидкой УК из двух возможных конформацией молекул (цис- и транс-форм) практически все молекулы находятся в транс-форме, отличающейся большим дипольным моментом (≈ 3,9 D) [17]. Карбоксильная группа >C = O молекулы ацетона образует менее прочную Н-связь с гидроксильной группой ОН уксусной кислоты, чем карбоксильная группа молекулы УК [18]. Тем не менее образование комплексов ацетон–УК препятствует димеризации молекул УК.

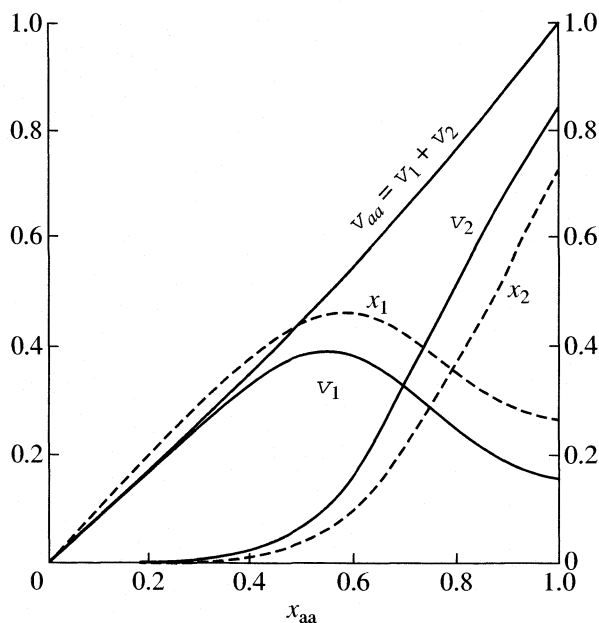


Рис. 2. Зависимости мольных долей мономеров $x_1 = c_1/(c_{Ac} + c_1 + c_2)$ и димеров УК $x_2 = c_2/(c_{Ac} + c_1 + c_2)$, а также соответствующих объемных долей от мольной доли УК в смеси с ацетоном x_{aa} .

от x_{aa} . В диффузионном приближении константа k пропорциональна коэффициенту диффузии мономеров УК, т.е. обратно пропорциональна η . Распад димеров также может быть активационным процессом, причем энергия активации оказывается пропорциональной вязкости среды, тем самым $\tau_2 \propto e^{\alpha\eta}$. В результате параметр k , скорее всего, зависит от вязкости следующим образом:

$$k = k\tau_2 = k_0 \frac{\exp(\alpha\eta)}{\eta}, \quad (7)$$

откуда с учетом зависимости $\eta(x_{aa})$, изображенной на рис. 3, можно получить зависимость $k(x_{aa})$.

Теперь мы готовы к описанию данных $\epsilon(x_{aa})$ на основе изложенной теоретической схемы. В качестве подгоночных параметров использовались k_0 и α . При этом допускалась небольшая вариация значений дипольных моментов молекул ацетона и УК вблизи их газофазных значений. Результатом подгонки явилась штрих-пунктирная кривая, показанная на рис. 1. Она соответствует следующим значениям параметров: $k_0 = 5.2 \times 10^{-5}$, $\alpha = 10.4$, $\mu_{Ac} = 3.1$ D, $\mu_{aa} = 4.5$ D. Такое согласие теории и эксперимента можно считать вполне удовлетворительным. Отметим, что если в качестве оценки константы k по порядку величины принять значение 10^9 M⁻¹ c⁻¹, близкое к константе скорости рекомбинации радикалов в низших спиртах, то среднее время жизни димеров τ_2 окажется порядка наносекунды.

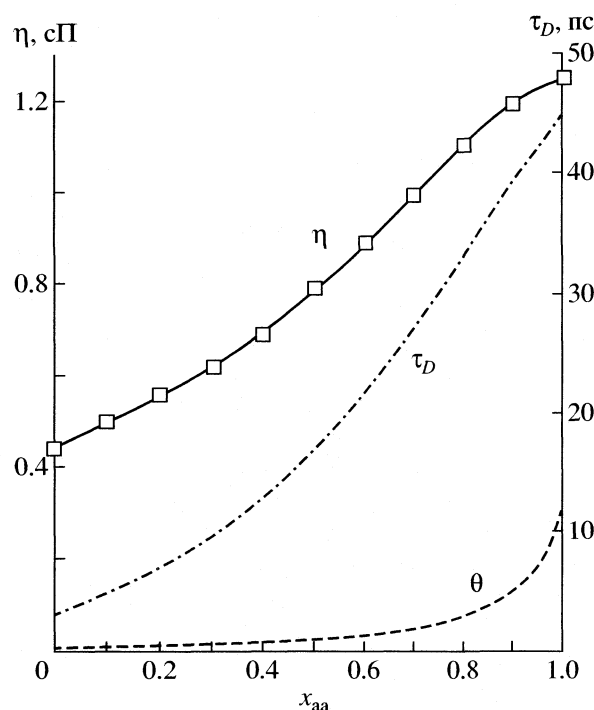


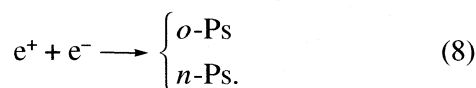
Рис. 3. Зависимость вязкости смеси ацетон–УК от x_{aa} при 20°C [24] (точки), кривая $\eta(x_{aa})$ – численная аппроксимация экспериментальных данных, использованная в расчете. Время дипольной релаксации среды $\tau_D(x_{aa})$ получено по формуле Дебая с учетом ее линейной по x_{aa} коррекции, позволяющей воспроизвести известные экспериментальные значения τ_D в чистом ацетоне и УК; $\theta(x_{aa})$ – по формуле (16).

В [25] методом спинового эха в чистой УК был найден коэффициент самодиффузии протонов. Отсюда была рассчитана средняя масса частиц, движение которых определяет перенос протонов; она оказалась равной 101 а.е. В рамках нашей модели, зная мольные доли мономеров и димеров ($x_1 = 0.27$, $x_2 = 0.73$; рис. 2), также можно рассчитать среднюю массу протононосителей. Она равна $60x_1 + 120x_2 = 104$ а.е., где 60 а.е. – молярная масса УК. Полученная величина находится в хорошем согласии с найденным в [25] экспериментальным значением.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЗИТРОНИЯ

Позитронная спектроскопия состоит в измерении аннигиляционных характеристик e^+ и Ps в исследуемой среде. Источником e^+ служит один из β -активных изотопов, например ^{22}Na . Быстрые позитроны за доли пикосекунды расходуют свою кинетическую энергию на ионизацию среды. Часть термализовавшихся e^+ может соединиться с внутритрековыми электронами, возникшими при ионизационном торможении e^+ , и образовать две

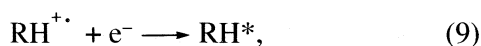
разновидности атома Ps, представляющего собой связанное состояние позитрона e^+ и e^- :



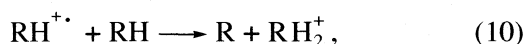
Это – либо короткоживущий (~ 0.1 нс) парапозитроний ($n\text{-Ps}$) с антипараллельными спинами позитрона, либо электрона и долгоживущий (2–3 нс) ортопозитроний ($o\text{-Ps}$), где спины частиц параллельны. Вероятность образования (выход) $o\text{-Ps}$ в 3 раза превышает выход $n\text{-Ps}$.

Чтобы выяснить, каким образом выход Ps оказывается связан со структурой среды, рассмотрим механизм его образования [16, 26, 27]. Благоприятные условия для протекания реакции (8), в результате которой возникает Ps, возникают на конечном участке трека быстрого позитрона. При этом реакция (8) конкурирует с другими химическими процессами:

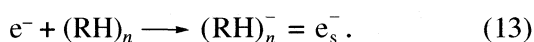
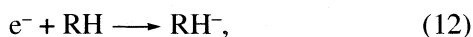
ион-электронной рекомбинацией



ион-молекулярной реакцией



а также захватом электронов отдельными молекулами растворенного вещества (S) или молекулами растворителя (RH), если они обладают положительным сродством к электрону, а иногда и совокупностью молекул растворителя с образованием сольватированного электрона e_s^- :



Очевидно, что реакция (11) захвата электрона подавляет образование Ps; напротив, акцептирование катион-радикалов ($RH^{\cdot+}$) способствует увеличению его выхода. Аннигиляционные характеристики самого атома Ps (его время жизни, ширина парапозитрониевой компоненты углового спектра) также чувствительны к локальным физико-химическим свойствам среды [13].

Хорошо известно, что многие полярные молекулы (например, спирты), будучи растворенными в неполярных жидких углеводородах, в достаточной концентрации образуют димеры, тримеры и т.д. Эти ассоциаты являются эффективными ловушками избыточных электронов, предшественников Ps. Поэтому по характеру ингибирования атомов Ps можно судить о существовании ассоциатов. Данный эффект изучался в смесях углеводород–спирт [28] и диоксан–вода [29].

Образование спиртовых кластеров в смеси углеводород–спирт отчетливо проявляется и при импульсном облучении быстрыми (≈ 1 МэВ) электронами [30]. Возникшие при ионизации молекул вторичные электроны после термализации захватываются спиртовыми ассоциатами и сольватируются. В результате появляется характерный оптический спектр поглощения света сольватированных в ассоциатах электронов.

Большой дипольный момент мономерной молекулы УК делает возможной локализацию в ее окрестности как позитрона, так и трекового электрона. Локализация завершается аннигиляцией для e^+ и химической реакцией для e^- . Поначалу рост концентрации УК, способствуя локализации e^+ и e^- , уменьшает вероятность их встречи и соответственно снижает вероятность I_3 образования $o\text{-Ps}$. Чем же обусловлено существование минимума $I_3(x_{aa})$ и максимума $\epsilon(x_{aa})$ при $x_{aa} \approx 0.3\text{--}0.4$ (рис. 1)? Естественное объяснение состоит в том, что молекулы УК попарно объединяются в циклические димеры посредством водородных связей. Рост доли циклических димеров, практически не обладающих дипольным моментом, приводит к снижению ϵ при $x_{aa} \longrightarrow 1$. Неполярные димеры вряд ли способны удерживать позитрон и электроны, скорее всего, и химически не реагируют с ними.² Поэтому при $x_{aa} > 0.4$ эти эффекты должны приводить к росту I_3 с достижением максимального значения в чистой УК.

При рассмотрении вероятности образования Ps следует принимать во внимание структуру конечного участка трека позитрона [27]. При энергиях позитрона < 500 эВ его ионизационные потери (точнее, линейная потеря энергии) проходят через максимум (брэгговский пик), достигая значений ~ 1 эВ/Å. При этом движение позитрона приобретает диффузионный характер. На этой завершающей стадии ионизационного торможения позитрон e^+ создает облако из нескольких десятков ион-электронных пар или блоб (от англ. blob – сгусток, капля), как его принято называть в радиационно-химической литературе.

Поскольку блоб электронейтрален (число ионов равно числу электронов), кулоновское взаимодействие между блобом и позитроном отсутствует. Вследствие этого в конце ионизационного торможения (в ходе которого и формируется блоб) позитрон может покинуть блоб и термализ-

² Необходимым условием протекания химической реакции между электроном и анионом кислоты является наличие у него свободной орбитали (как, например, у NO_3^-). Анион CH_3COO^- не обладает таковой. В реакции с нейтральной молекулой CH_3COOH электрон “замещает” атом Н. В циклическом димере УК мы имеем по существу два аниона CH_3COO^- , связанных осцилляциями двух протонов.

зоваться вне его. Для внутриблочных электронных ситуация иная. Если они попытаются выскользнуть из блока, то неизбежно возникающая кулоновская сила вернет их назад. Благодаря этому пространственное распределение термализованных позитронов оказывается, как правило, шире распределения внутриблочных электронов и ионов.

Позитроны, которые после завершения термализации оказались внутри блока, могут образовывать с одним из внутритрековых электронов слабосвязанную электрон-позитронную пару, которая, в свою очередь, может либо превратиться в атом позитрония (локализующийся в конце концов в нанопузырьке), либо распасться. Произведение этих трех вероятностей – попадания позитрона в блок, образования пары $e^+ \dots e^-$ и ее превращение в Ps – дает искомую оценку вероятности P_{Ps} образования позитрония:

$$P_{Ps} = \frac{V_{ie}}{V_{ep}} \frac{n_0}{1+n_0} (1 - e^{-r_c/b}), \quad r_c = \frac{e^2}{\epsilon T}. \quad (14)$$

Здесь V_{ie} – объем блока, где сосредоточены ион-электронные пары; V_{ep} – объем, охватывающий блок, в котором термализуется позитрон (отношение V_{ie}/V_{ep} есть вероятность попадания e^+ внутрь блока). Отношение $n_0/(1+n_0) \approx 1$ учитывает конкуренцию за электроны внутри блока между e^+ и положительно-заряженными ионами ($n_0 \approx 20-30$ – начальное число ион-электронных пар в блоке). Наконец, последний сомножитель дает вероятность рекомбинации электронпозитронной пары с образованием Ps [31]. Радиус Онсагера r_c при комнатной температуре может быть записан в виде $r_c = 577 \text{ \AA}/\epsilon$, а b – “начальный” размер пары e^+e^- . Формула (14) похожа на формулу Гао [32].

Формула (14) позволяет проследить изменение выхода Ps в зависимости от диэлектрической проницаемости среды, концентрационное изменение которой обсуждалось выше. Очевидно, что $\epsilon(x_{aa})$ влияет на вероятность рекомбинации пары e^+e^- и соответственно на P_{Ps} вследствие того, что величина ϵ входит в выражение для радиуса Онсагера, имеющего смысл радиуса “захвата” электрона позитроном. При этом следует также принять во внимание, что “начальное” расстояние между позитроном и электроном в блоке (b) различно в разных средах. Здесь мы воспользуемся простейшей (линейной) аппроксимацией:

$$b = b_A v_{Ac} + b_{aa}(v_1 + v_2), \quad (15)$$

где b_{Ac} и b_{aa} – соответствующие расстояния для чистых ацетона и УК, а v_i – по-прежнему, объемные доли компонентов. Величины b_{Ac} и b_{aa} наряду с множителем $\beta = (V_{ie}/V_{ep})n_0/(1+n_0)$ служили варьируемыми параметрами при обработке экспериментальных данных (рис. 1).

Такая подгонка данных приводит к следующим значениям параметров: $\beta = 0.28(1)$, $b^{Ac} = 11.5(7) \text{ \AA}$, $b^{aa} = 15(1) \text{ \AA}$, но теоретическая кривая не проходит через экспериментальные точки. Это служит указанием на то, что, образование Ps протекает за время t_{Ps} , соизмеримое с временем θ установления равновесной поляризации среды при мгновенном введении в нее постороннего электрического заряда. Очевидно, что при осуществлении столь быстрых процессов эффективность диэлектрического экранирования кулоновского притяжения e^+ и e^- падает. Это означает, что вместо статической диэлектрической проницаемости $\epsilon(x_{aa})$, мы должны использовать соответствующее выражение, зависящее от t_{Ps} [22]:

$$\frac{1}{\epsilon(x_{aa}, t_{Ps})} = \frac{\exp(-t_{Ps}/\theta)}{n^2} + \frac{1 - \exp(-t_{Ps}/\theta)}{\epsilon(x_{aa})}, \quad (16)$$

$$\theta(x_{aa}) = \frac{n^2}{\epsilon(x_{aa})} \tau_D.$$

Здесь τ_D – время дипольной (дебаевской) релаксации. Для оценки этого времени можно использовать формулу Дебая:

$$\tau_D = \frac{4\pi a^3}{k_B T} \eta \rightarrow \frac{3\bar{\Omega}}{k_B T} \eta(x_{aa}), \quad (17)$$

$$\bar{\Omega} = \Omega_{Ac} x_{Ac} + \Omega_1 x_1 + \Omega_2 x_2,$$

где a – радиус молекулы, η – динамическая вязкость жидкости. При вычислении времени релаксации в смесях объем $4\pi a^3/3$ молекулы естественно заменить на средний молекулярный объем $\bar{\Omega}$ молекул смеси. В чистых ацетоне и УК времена τ_D дипольной релаксации равны 3–3.2 и 45 пс соответственно [14]. Чтобы зависимость τ_D от x_{aa} соответствовала экспериментальным значениям, мы домножили (17) на произвольную линейную функцию x_{aa} , потребовав при этом, чтобы результирующее выражение для $\tau_D(x_{aa})$ точно воспроизводило экспериментальные значения времен дипольной релаксации в чистых ацетоне и УК. Полученные зависимости для $\tau_D(x_{aa})$ и $\theta(x_{aa})$ показаны на рис. 3.

Примечательно, что в отличие от $\epsilon(x_{aa})$ максимум на зависимости $\epsilon(x_{aa}, t_{Ps} \sim 1 \text{ пс})$ от мольной доли практически исчезает (рис. 1, кривая 2). Тем не менее использование именно $\epsilon(x_{aa}, t_{Ps})$ в выражении (14) для P_{Ps} приводит к успеху при обработке данных по вероятности образования Ps. Теоретическая кривая проходит через экспериментальные точки. Результат подгонки показан на рис. 1 линией 1, отвечающей следующим значениям параметров: $\beta = 0.23(1)$, $b_{Ac} = 7(2) \text{ \AA}$, $b_{aa} = 117(18) \text{ \AA}$, $t_{th} = 1.5(2) \text{ пс}$.

Таким образом, возможна единая интерпретация приведенных выше экспериментальных дан-

ных по диэлектрической проницаемости и вероятности образования Ps в смесях ацетон–УК. Этого удалось добиться с привлечением двух известных достижений, принадлежащих Онсагеру: уравнения для диэлектрической проницаемости смеси, содержащей молекулы, обладающие электрическим дипольным моментом [21], и выражения для вероятности парной рекомбинации заряженных ионов [31].

Для интерпретации концентрационной зависимости $\epsilon(x_{aa})$ в смесях ацетон–УК формулу Онсагера нам пришлось дополнить условием равновесия между мономерами и димерами УК, а также учесть зависимость константы равновесия от вязкости смеси. Вероятность образования Ps в этих смесях существенным образом опирается на зависимость $\epsilon(x_{aa})$. Кроме того, потребовалось учесть дебаевский эффект временного запаздывания поляризации среды при наложении внешнего электрического поля, определяемого вязкостью среды [33].

В целом проведенное исследование служит указанием на значительное количество неполярных (циклических) димеров в растворах уксусной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-32670 и № 01-03-32786).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Derissen J.L.* // J. Mol. Struct. 1971. Т. 7. С. 67.
2. *Holtzberg F., Post B., Fankuchen I.* // Acta Cryst. 1953. V. 6. P. 127.
3. *Jones R.E., Templeton D.H.* // Ibid. 1958. V. 11. P. 484.
4. *Joensson P.-G.* // Ibid. 1971. V. B27. P. 893.
5. *Nahringbauer I.* // Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 453.
6. *Derissen J.L., Smit P.H.* // Acta Cryst. 1976. V. A33. P. 230.
7. *Haurie M., Novak A.* // Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris) 1967. V. B264. P. 694.
8. *Гуливец Н.И., Луцкий А.Е.* // Журн. структур. химии. 1965. Т. 6. С. 27.
9. *Горбунова Т.В., Шилов В.В., Баталин Г.И.* // Там же. 1973. Т. 14. С. 424.
10. *Jenischura U., Lippert E.* // Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1971. V. 75. S. 556.
11. *Berg V., Hertz H.G., Tutsch R.* // Ibid. 1976. V. 80. P. 1078.
12. *Bertagnolli H.* // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 93(3). P. 287.
13. Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry / Ed. by Y.C. Jean, P.E. Mallone, and D.M. Schrader Singapore: World Scientific Publications, 2003.
14. *Ахатов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977, 400 с.
15. *Гольданский В.И., Колдаева О.В., Шантарович В.П.* // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. С. 124.
16. *Mogensen O.E.* Positron Annihilation in Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
17. *Шахпаронов М.И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976. 296 с.
18. *Крешков А.П., Сенецкая Л.П., Маликова Т.А.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42(3), С. 284.
19. *Мищенко К.П., Пономарева А.М.* // Термодинамика и строение растворов, М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 246.
20. *Шахпаронов М.И., Ланишина Л.В., Мержанов И.А.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1968. № 3. С. 5.
21. *Onsager L.* // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. P. 1486.
22. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960.
23. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition / Ed. by D.R. Lide. Boca Raton; N.Y.: CRC Press, 1998.
24. *Боховкин И.М.* // Журн. общ. химии. 1958. V. 28(4). P. 862.
25. *Неронов Ю.И., Дробкин Г.М.* // Структура и роль воды в живом организме. Т.1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1966. С. 132–137.
26. *Byakov V.M., Stepanov S.V.* // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1996. V.210(2). P. 371.
27. *Stepanov S.V., Byakov V.M.* // J Chem. Phys. 2002. V. 116(14). P. 6178.
28. *Бяков В.М., Ничипоров Ф.Г.* Внутритрековые химические процессы. М.: Энергоатомиздат, 1986. 152 с.
29. *Бяков В.М., Графутин В.И., Мамедов и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 1648.
30. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
31. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 554.
32. *Tao S.J.* // Appl. Phys. 1976. V. 10. P. 67.
33. *Дебай П.* Полярные молекулы. М.; Л., 1934.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.67

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И СТРОЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВЕКТОРНО-АДДИТИВНАЯ СХЕМА

© 2005 г. Э. А. Ишмаева*, Я. А. Верещагина*, **, А. Н. Пудовик*

*Казанский государственный университет

**Казанский государственный технологический университет

E-mail: Eleonora.Ishmaeva@ksu.ru

Поступила в редакцию 17.09.2004 г.

Обобщены, систематизированы в виде таблиц и проанализированы дипольные моменты связей фосфора разной координации. Обсуждены общая и “дробная” векторно-аддитивные схемы расчета дипольных моментов. Отмечено, что высокая электронная лабильность большинства связей фосфора требует осторожного использования их полярности при исследовании пространственного строения фосфорорганических соединений и реализующихся в них электронных взаимодействий. Установлено, что во всех случаях в качестве модельных соединений следует использовать молекулы с максимально близким окружением у атома фосфора. Показано, что достоверности результатов способствует сочетание метода дипольных моментов с дополняющими его электро- и магнетооптически, а также спектральными методами.

Метод дипольных моментов (ДМ) является одним из важных физических методов исследования строения органических и, в частности, фосфорорганических соединений (ФОС) в растворе. Справочники по ДМ [1–6], а также монография [7] сыграли огромную роль в развитии этого метода в приложении к исследованию строения органических веществ. В справочниках [8, 9] приведены экспериментальные ДМ более 2300 молекул ФОС. В сочетании с электро- и магнетооптическими (эффекты Керра, Коттона–Мутона, релеевское светорассеяние), а также со спектральными методами, метод ДМ оказался надежным и информативным как при конформационном анализе органических и элементоорганических соединений, так и при изучении в них внутримолекулярных электронных взаимодействий [10]. Систематическое изучение полярности и поляризуемости связей трех- и четырехкоординированного фосфора, соединений фосфора низкой координации показало существенное или даже определяющее влияние на пространственное строение и реакционную способность ФОС многих типов специфических внутримолекулярных взаимодействий, отсутствующих или играющих незначительную роль в классических органических системах. Так, в химии фосфора большое значение принадлежит эффекту гиперконъюгации (n, σ^* -взаимодействие), который имеет место во всех ФОС, содержащих по соседству с атомом фосфора гетероатом с неподеленной электронной парой (НЭП), выступающий в роли донора [11].

Цель данной работы – анализ полярности связей фосфора различной координации и возможностей векторно-аддитивной схемы в экспери-

ментальном конформационном анализе ФОС с помощью метода ДМ.

Известно, что теоретическое рассмотрение электрических (ДМ) и электрооптических (константы Керра) свойств молекул основано на предположении об их аддитивности [1–7]. Каждой связи или группе атомов можно приписать свойственные им значения вектора ДМ и тензора поляризуемости. В [8–9, 12–14] частично проанализированы аддитивные схемы расчета для соединений фосфора. Подчеркнем, что связевые параметры полярности и поляризуемости, найденные из модельных соединений, являются эффективными и отражают не только свойства самих связей, но и влияние на них соседних заместителей в модельных соединениях. В этом заключается недостаток аддитивной схемы, поскольку в молекулах с другим окружением это влияние может меняться; возникает неаддитивность свойств, которую, как правило, относят к внутримолекулярным электронным взаимодействиям.

Однако расчетный аппарат метода ДМ постоянно совершенствуется. Большую роль в этом процессе играет разработка препаративных методов химии, в результате чего стали доступными такие модельные соединения, как, например, бициклические ФОС с жестким каркасом и с атомами P^{III} и P^{IV} , простые соединения фосфора низкой координации и др., позволяющие с высокой степенью надежности определять связевые или групповые моменты. Бурно развилась область структурной химии, связанная с определением геометрических параметров ФОС, без знания которых конформационный анализ невозможен. Наконец,

в последние 20 лет наблюдается явное оживление в области неэмпирических квантово-химических расчетов ФОС с целью обоснования полученных экспериментальных результатов.

Развитие векторно-аддитивной схемы происходит в двух направлениях. Развивается общая аддитивная схема, параметры которой справедливы для достаточно широкого круга ФОС с различными заместителями у атома фосфора. Наличие неаддитивности полярности и поляризуемости рассматривается в них как мера внутримолекулярных электронных взаимодействий. Одновременно с этим происходит развитие так называемой “дробной” аддитивной схемы, справедливой для узкого класса соединений и в пределе стремящейся к определению свойств связи в каждой конкретной молекуле. Наблюдаемая в этом случае неаддитивность разносится по отдельным связям, что дает возможность в ряде случаев количественно оценить тонкие электронные взаимодействия в молекуле. При этом следует иметь в виду, что электрические параметры, найденные в рамках этой схемы, чаще всего непригодны для анализа соединений других классов. В качестве примера успешного использования дробной аддитивной схемы приведем работу [14]. Благодаря предложенным в ней методам осуществлено детальное совместное исследование конформаций и внутримолекулярных взаимодействий в 1,3,2-фосфинах с P^{III} и P^{IV} . Полученная автором система параметров полярности и поляризуемости для этого узкого ряда соединений, позволила согласовать данные о строении этих веществ, полученные различными методами (электронография, ЯМР спектроскопия, дипольные моменты, эффект Керра). Такой же подход использован в ряде случаев при нахождении ДМ связей фосфора низкой координации [11].

Если исследователь ставит перед собой задачу изучения конформаций и электронных взаимодействий, а также нахождения общих закономерностей в широком ряду соединений, следует использовать принципы общей аддитивной схемы. Первоочередным в этом случае является тщательный подбор модельных соединений с максимально близким к исследуемой молекуле окружением и отсутствием заметных электронных взаимодействий. Если же поставлена задача выяснения свойств связи в каком-то узком ряду соединений, установления взаимосвязи конформаций и электронных эффектов в этом ряду, методологически верным является использование дробной аддитивной схемы.

Основой для расчетов ДМ молекул является их геометрия и полярность связей. Геометрические параметры основных классов ФОС к настоящему времени хорошо известны и приведены в ряде обзоров [15–19]. Полярность основных связей с уча-

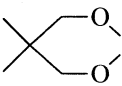
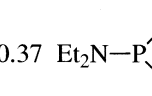
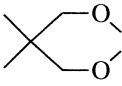
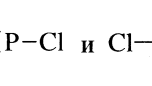
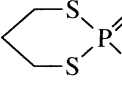
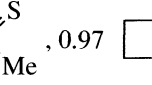
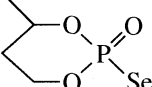
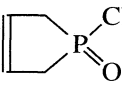
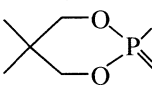
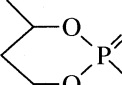
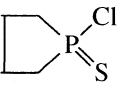
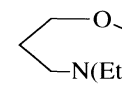
стием атома фосфора различной координации приведена в табл. 1 и 2. Следует подчеркнуть, что приведенные моменты связей являются эффективными, так как не учитывают момент НЭП атома фосфора в явном виде. Поскольку его абсолютное значение достоверно неизвестно (в любом случае оно зависит от окружения у атома фосфора), а имеющиеся литературные данные разноречивы (от 0.2 до 2.93 D), считается целесообразным использовать моменты связей фосфора без учета ДМ НЭП фосфора [12].

Суммируя и анализируя все данные о ДМ связях C–P, можно расположить их в следующий ряд: $m(C_{sp^3} \rightarrow P) \geq m(C_{sp^2} \rightarrow P) > m(C_{sp} \leftarrow P)$. В этом ряду имеются в виду, конечно, малосопреженные системы типа $CH_2=CHP(O)(OEt)_2$. Обращение знака момента связи $C_{sp}-P$ является закономерным (аналогичное явление наблюдается в органических соединениях – например, моменты связей $C_{sp}-Hg$ направлены в сторону углерода). Групповой момент $P-C \equiv N$ также направлен к sp -гибризованному атому углерода. Интересно, что замена кислородного окружения у атома фосфора связями $P-C_{sp^3}$ не влияет на величину $m(P-CN)$ (табл. 1), что свидетельствует о низкой чувствительности полярности этой группы к характеру заместителей у атома фосфора. Эти экспериментальные данные находятся в согласии с недавно опубликованными квантово-химическими расчетами [20].

В достаточно широких пределах изменяются моменты связей $P=Y$ ($Y = O, S, Se$) в зависимости от окружения у атома P (табл. 1). В тригалогенфосфинах PHg_3 ДМ связей $P-Hg$ закономерно уменьшаются в ряду: F, Cl, Br, I (0.68, 0.60, 0.43, 0.24 D).

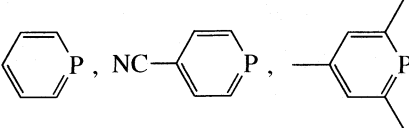
Из данных табл. 2 видно, что полярность связи $P \equiv C$ практически не зависит от заместителя у sp -гибризованного атома углерода и характеризуется величиной 0.7 ± 0.2 Д при направлении от фосфора к углероду, т.е. направление диполя этой связи противоположно направлению диполя связи $C \equiv N$. Проведенное в [11] сопоставление связей $P \equiv C$, $C \equiv C$ и $C \equiv N$ свидетельствует об их неформальном родстве – электронная природа этих связей одинакова, они построены по “классическому” принципу ($1\sigma + 2\rho\rho\rho$). Однако существуют и значительные различия: полярность связей $P \equiv C$ и $N \equiv C$ противоположна, поляризуемость связи $P \equiv C$ существенно выше, чем связей $C \equiv C$ и $N \equiv C$; слабее в фосфаалкенах и степень $\rho\rho\rho$ -перекрывания. Это, в свою очередь, находит проявление в ряде физико-химических свойств фосфалкинов, алкинов и нитрилов и приводит к различиям в реакционной способности: порядке присоединения электрофильных и нуклеофильных реагентов, направлении реакций комплексообразования и т.д.

Таблица 1. Дипольные моменты связей в соединениях трех- и четырехкоординированного фосфора

Связь (группа)	Дипольные моменты (D) и модельные соединения (PH ₃)	
H-P	0.36	
Me-P	0.83	Me ₃ P, 0.95 Me ₂ PH, 1.06 MePH ₂
Csp ³ -P	0.55	Me ₃ P, 0.81-0.83 Et ₃ P, 0.94 Et ₂ POEt
Csp ² (олефин)-P	0.2	CH ₂ =CHP(O)Et ₂ , 0.4 CH ₂ =CHP(O)Cl ₂
	0.52	CH ₂ =CHP(O)F ₂ , 0.56 CH ₂ =CHP(O)(OEt) ₂
	0.7	CH ₂ =CH-CH=CHP(O)(OEt) ₂
	0.8	C ₆ H ₅ CH=CHP(O)(OEt) ₂
	1.20	C ₆ H ₅ CH=CHP(O)Cl ₂
	1.37	4-ClC ₆ H ₄ CH=CHP(O)Cl ₂
	1.44	C ₆ H ₅ CH=CHP(O)F ₂
Csp ² (фенил)-P	0.39	Ph ₃ P, 0.7 PhP(O)(OEt) ₂ , PhP(O)Cl ₂
P-Csp	0.30	MeC≡CP(O)Et ₂
P-C≡N	2.97	PhP(CN) ₂
	3.62	 PCN, 3.69 Me ₂ PCN
P-N	0.26-0.31	(Me ₂ N) ₃ P, 0.37 Et ₂ N-P  P-NEt ₂
O-P	0.51	MeC(CH ₂ O) ₃ PO
O-P	0.72*	
P-Cl	0.92*	 P-Cl и Cl-P  P-Cl
S-P	0.80	 , 0.97 
Se-P	1.24	Z-изомер 
P=O	2.95	(RO) ₃ PO, 2.98 MeC(CH ₂ O) ₃ PO, 3.13-3.21 POCl ₃ , 3.24 MeP(O)F ₂ ,
	3.27	(Me ₂ N) ₃ PO, 3.40 Me ₃ PO, Et ₃ PO, 3.40 
(EtO) ₂ P(O)-	2.30	(m _x = 0.72, m _y = 0, m _z = 2.19)
P=S	2.29	PSCl ₃ , 2.62 MeC(CH ₂ O) ₃ PS
	2.62	(RO) ₃ PS, 2.80 
	3.11	
	3.15	 , 
	3.19	(Me ₂ N) ₃ PS, 3.77-3.88 Me ₃ PS
P=Se	2.50	MeC(CH ₂ O) ₃ PSe, 4.0 Et ₃ PSe
P=Te	4.10	<i>t</i> -Bu ₃ P=Te
P=N	3.4-3.6	Ph ₃ P=NH, Ph ₃ P=NPh, Ph ₃ P=N-SiMe ₃ , Ph ₃ P=NC ₆ H ₄ NO ₂ -4
P-F	0.68-0.72	PF ₃
P-Cl	0.56-0.60	PCl ₃
P-Br	0.43	PBr ₃
P-I	0.24	PI ₃

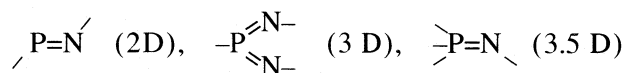
Примечание. Величины, отмеченные звездочкой, определены совместно из экспериментальных ДМ 2-хлор-5,5-диметил-1,3,2-фосфинана и его спирропроизводного.

Таблица 2. Дипольные моменты связей в соединениях фосфора низкой координации [$P^{I(3+)}$, $P^{II(3+)}$, $P^{III(5+)}$]

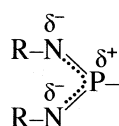
Связь (группа)	Дипольные моменты (D) и модельные соединения	
$P \equiv C$	0.7 ± 0.2	$H-C \equiv P$, $Me-C \equiv P$, $F-C \equiv P$, $NC-C \equiv P$, $CH_2=CH-C \equiv P$, $HC \equiv C-C \equiv P$, $t-Bu-C \equiv P$, $1-Ad-C \equiv P$
$P=C$	0.02	$H-P=CH_2$, $H-P=CF_2$
$H-P=$	0.64	
$C=P$	0.53	
$P=C$	2.2	$R-P=C(SiMe_3)_2$
$As=P$	1.2 ± 0.2	$2,4,6-t-Bu_3C_6H_2-P=AsN(SiMe_3)_2$
$Sb=P$	2.4 ± 0.2	$2,4,6-t-Bu_3C_6H_2-P=SbN(SiMe_2Bu-t)_2$
$P=N$	2.25*	$(Me_3Si)_2N-P=NBu-t$
$Ar-P=$	-0.26*	$(Me_3Si)_2N-P=NSiMe_3$
$Me_3Si-N=P$	1.67*	$(Me_3Si)_2N-P=N-C_6H_2(Bu-t)_{3-2,4,6}$
$t-Bu-N=P$	1.03*	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2-P=NBu-t$
$Me_3Si-N=P$	1.60*	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2-P=NSiMe_3$
$Ar-N=P-$	0.39*	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2-P=P-N(SiMe_3)_2$
$P=N$ ($P \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$)	3.14	$Me_3SiN=P[N(SiMe_3)_2]=NSiMe_3$ $t-BuN=P[(NSiMe_3)_2]=NBu-t$ $Me_3SiN=P[N(SiMe_3)_2]=NBu-t$ $2,4,6-t-Bu_3C_6H_2N=P[C_6H_2Me_3-2,4,6]=NBu-t$ $t-BuN=P[N(Bu-t)(SiMe_3)]=NBu-t$
$P=S$ ($P \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix}$)	1.95	$S=P[C_6H_2(t-Bu)_{3-2,4,6}]=S$
$P=S$ ($P \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}$)	2.05	$t-BuN=P[N(SiMe_3)_2]=S$
$P=N$ ($P \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}$)	3.10	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2N=P(C_6H_2Me_3-2,4,6)=S$
$P=Se$ ($P \begin{smallmatrix} N \\ Se \end{smallmatrix}$)	2.50	$t-BuN=P[N(Bu-t)SiMe_3]=Se$
$P=N$ ($P \begin{smallmatrix} N \\ C \end{smallmatrix}$)	2.64	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2N=P(Ph)=C(SiMe_3)_2$
$P=C$ ($P \begin{smallmatrix} N \\ C \end{smallmatrix}$)	1.93	$2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2N=P(C_6H_2Me_3-2,4,6)=C(SiMe_3)_2$ $2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2N=P(NMe_2)=C(SiMe_3)_2$ $2,4,6-(t-Bu)_3C_6H_2N=P(Bu-t)=C(SiMe_3)_2$

Примечание. Величины, отмеченные звездочкой, – совместное решение уравнений для экспериментальных ДМ этих соединений позволяет одновременно найти полярность связей и групп с участием атома P^{II} . Аналогичная методика использована и при нахождении полярности связей трехкоординированного пентавалентного фосфора.

Полярность связи P=N возрастает в следующем направлении:

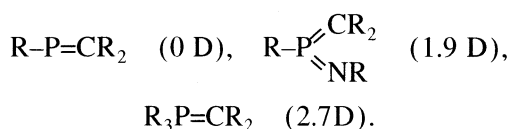


Такое изменение полярности связи P=N соответствует представлениям о различной природе кратных связей в этих классах ФОС. Связь P=N в производных P^{II} отвечает классическим представлениям о природе двойной связи в непредельных соединениях. Электронная структура $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоранов может быть описана как трехцентровая четырехэлектронная π -система, аналогичная гетероаллилуаниону



В иминофосфоранах R₃P=NR связь P=N имеет семиполярный, в ряде случаев троевязанный характер. Уменьшение полярности связи P=E (E = S, Se) с понижением координации атома фосфора при переходе от соединений X₃P=E к производным E=P(X)=E при одинаковых X и E соответствует ослаблению σ -составляющей кратной связи и возрастанию обратного π -донирования [(n_E - $\sigma_{\text{P-X}}^*$) + (n_E - $\pi_{\text{P-E}}^*$)] в $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоранах. Изменение полярности связи P=N в имино(метилен)фосфоранах по сравнению с бис(имино)фосфоранами может быть следствием некоторых нарушений четырехэлектронной трехцентрковой π -системы C=P=N вследствие высокой стерической перегруженности этих молекул: значительная “скрученность” связей P=C и P=N фиксируется при их рентгеноструктурном исследовании.

Направление изменения величины $m(\text{P}=\text{C})$ при варьировании валентного и координационного состояния атома фосфора аналогично таковому для связей P=N и P=Se – полярность связи P=C возрастает при переходе от производных P^{II(3+)} к соединениям P^{III(4+)} и P^{IV(5+)}.



Это соответствует изменению природы кратной связи P=C в указанных соединениях: классическая ($\sigma + \pi$)-связь в фосфаалкенах RP=CR₂ сдвигается в $\sigma^3\lambda^5$ -фосфоранах R₂C=P(R)=CR₂ от иленовой к илидной C^{δ-}...P^{δ+}...C^{δ-} и приобретает в метилен-

фосфоранах R₃P=CR₂ в значительной степени цвиттер-ионный характер R₃P⁺-C⁻R₂.

Таким образом, высокая электронная лабильность большинства связей фосфора требует осторожного использования их полярности при исследовании пространственного строения ФОС и реализующихся в них электронных взаимодействий. Во всех случаях в качестве модельных соединений следует использовать молекулы с максимально близким окружением у атома фосфора. Достоверные (часто уникальные для растворов) результаты можно получить, используя комплекс взаимодополняющих друг друга методов (с учетом их возможностей и недостатков) на основании непротиворечивого согласия полученных данных и руководствуясь методологией определения конформаций сложных молекул, сформулированной в работе [21].

Работа выполнена в рамках Программы “Ведущие научные школы” (код проекта НШ-750.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипов О.А., Минкин В.И., Клетеник Ю.Б. Справочник по дипольным моментам. Изд. 1. М.: Высш. школа, 1961. 251 с.
2. Осипов О.А., Минкин В.И. Справочник по дипольным моментам. Изд. 2. М.: Высш. школа, 1965. 264 с.
3. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3. М.: Высш. школа, 1971. 414 с.
4. McClellan A.L. Tables of Experimental Dipole Moments. V. 1. San Francisco; L.: Freeman W.H., 1963. 713 p.
5. McClellan A.L. Tables of experimental dipole moments. V. 2. Rahara Enterprises: 1974, 999 p.
6. McClellan A.L. Tables of experimental dipole moments. V. 3. Rahara Enterprises: 1989 (1981), 1455 p.
7. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.
8. Ишмаева Э.А., Тимошева А.П., Тимошева Н.В., Верещagina Я.А. Справочник по дипольным моментам фосфорорганических соединений. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1998. 120 с.
9. Ishmaeva E.A., Timosheva A.P., Timosheva N.V., Vereshchagina Ya.A. Tables of electric dipole moments of organo-phosphorus compounds. Second Edition. St. Petersburg: THESA, 2002. 71 p. (Internet Publication: <http://www.thesa-store.com>).
10. Ишмаева Э.А., Тимошева А.П. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 11. С. 1763.
11. Пацановский И.И., Ишмаева Э.А. // Там же. 1993. Т. 63. № 11. С. 2552.
12. Аришинова Р.П. // Успехи химии. 1977. Т. 46. Вып. 9. С. 1544.

13. *Ишмаева Э.А.* Полярность, поляризуемость и конформационный анализ органических производных фосфора и кремния: Дис. ... докт. хим. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1982. 374 с.
14. *Аршинова Р.П.* Конформационный анализ и электронные взаимодействия в гетероциклических системах с трех- и четырехкоординированным фосфором: Дис. ... докт. хим. наук. Казань: Казанск. гос. ун-т, 1979. 360 с.
15. *Хайкин Л.С., Вилков Л.В.* // *Успехи химии.* 1971. Т. 40. Вып. 12. С. 2174.
16. *Хайкин Л.С., Вилков Л.В.* // Там же. 1972. Т. 41. Вып. 12. С. 2224.
17. *Бокий Н.Г., Стручков Ю.Т., Калинин А.Е. и др.* // *Кристаллохимия (Итоги науки и техники).* 1977. Т. 12. С. 56.
18. *Чернега А.Н., Антипин М.Ю., Стручков Ю.Т.* // *Журн. структ. химии.* 1988. № 2. С. 122.
19. *Наумов В.А., Вилков Л.В.* Молекулярные структуры фосфорорганических соединений. М.: Наука, 1986. 319 с.
20. *Ишмаева Э.А., Катаев В.Е., Верецагина Я.А. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2003. Т. 73. Вып. 6. С. 939.
21. *Верецагин А.Н., Вульфсон С.Г.* // *Конформационный анализ элементоорганических соединений.* М.: Наука, 1983. С. 6.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.23:723

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ВОДОРОДА
В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ

© 2005 г. Д. В. Филиппов, М. В. Улитин, В. В. Черников, А. В. Барбов

Ивановский государственный химико-технологический университет

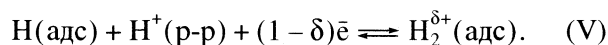
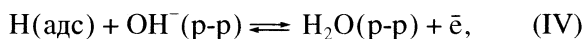
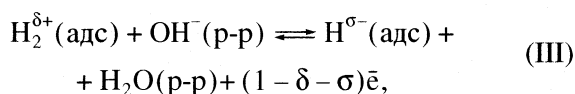
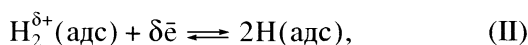
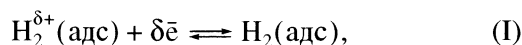
E-mail: dmitryfil@list.ru

Поступила в редакцию 10.02.2004 г.

Теоретически и экспериментально обоснована возможность применения метода потенциометрического титрования для исследования адсорбционных равновесий индивидуальных форм водорода в поверхностных слоях металлов в растворах. Установлено, что при титровании скелетного никеля на кривых потенциометрического титрования имеются скачки, которые соответствуют установлению равновесия между индивидуальными формами водорода, адсорбированного на поверхности катализатора.

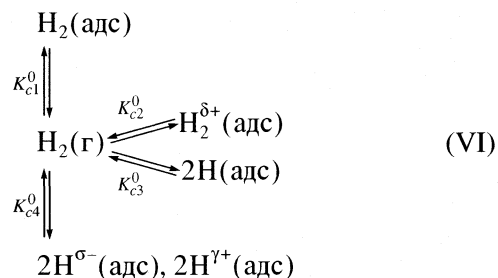
Известно, что адсорбция водорода на переходных металлах и катализаторах на их основе сопровождается образованием индивидуальных форм адсорбата, которые отличаются по типу и энергии связи с активными центрами поверхности [1–4]. Индивидуальные формы водорода на поверхности металлов находятся в состоянии равновесия [4–6]. Возможная схема равновесий форм водорода, связанных активными центрами поверхности переходных металлов в растворах, предложена Д.В. Сокольским [1, 7]. По данным [1, 7], энергии связи и величины адсорбции индивидуальных форм зависят от природы и состава растворителя. Положение о равновесии форм водорода, адсорбированного на металлах, достаточно часто используется при объяснении причин влияния растворителя на энергетическую неоднородность поверхности катализаторов и кинетические закономерности реакций гидрогенизации [1, 8–10]. Однако выводы авторов [1, 7] сделаны преимущественно на основании косвенных данных, а специальных исследований равновесий между индивидуальными формами водорода, связанного активными центрами поверхности переходных металлов в растворах, в последние годы не проводилось.

Анализ результатов исследований различных авторов [1, 6–11] свидетельствует о том, что реакции с участием индивидуальных форм водорода, протекающие в поверхностных слоях металлов в водных и неводных растворах, могут быть записаны в виде стехиометрических уравнений:



Реакции (I)–(V) протекают с участием свободных электронов металла, поэтому определяют закономерности изменения заряда двойного электрического слоя и потенциала поверхности границы раздела фаз.

Если все индивидуальные формы находятся в равновесии с газовой фазой, а в поверхностном слое протекают реакции (I)–(V), т.е. величины адсорбции форм зависят от концентраций ионов водорода или гидроксид-ионов в растворе, то состояние поверхности будет термодинамически эквивалентно системе с равновесием между различными адсорбционными состояниями водорода. Тогда равновесия индивидуальных форм с объемной фазой могут быть описаны схемой



Концентрационные константы равновесия K_{ci}^0 численно равны адсорбционным коэффициентам, описывающим адсорбцию водорода в модели поверхности с дискретной неоднородностью [12].

Согласно [1, 8, 9], природа и состав растворителя вызывает самопроизвольное перераспределение индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности переходных металлов. Так, из уравнений реакций (I)–(V) следует, что рост рН раствора вызывает повышение величин адсорбции прочносвязанных атомарных за счет снижения поверхностных концентраций слабосвязанных молекулярных форм. Очевидно, что такое самопроизвольное изменение состава поверхностных слоев под влиянием среды связано со смещением адсорбционного равновесия, а индивидуальные формы адсорбированного водорода могут рассматриваться как особые центры, способные принимать участие в реакциях кислотно-основного взаимодействия с ионами, содержащимися в объеме раствора. Поэтому для экспериментального доказательства существования поверхностного равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода могут быть использованы потенциметрические методы. В частности, авторы [13] успешно применили метод потенциметрического титрования для исследования состояния и свойств поверхностных слоев твердых адсорбентов с ярко выраженными кислотно-основными свойствами, таких как оксиды кремния и алюминия.

Цель настоящей работы – разработка потенциметрического метода исследования адсорбционных равновесий индивидуальных форм водорода в поверхностных слоях скелетных никелевых катализаторов.

Известно [3–5], что водород связывается поверхностью никеля и никелевых катализаторов в виде молекулярного иона $H_2^{\delta+}$ и двух атомарных форм H и H^- . Поэтому состояние поверхностного слоя будут описывать три концентрационные константы равновесия K_{ci}^0 , по физическому смыслу совпадающие с адсорбционными коэффициентами форм водорода. В рамках стехиометрической теории адсорбции [14] выражения для расчета адсорбционных коэффициентов для процессов адсорбции молекулярных b_i и атомарных b_j форм водорода могут быть записаны в виде уравнений:

$$b_i = \frac{a_i}{P_{H_2}(a_{mi} - a_i)} \frac{\gamma_{AZ}}{\gamma_Z},$$

$$b_j = \frac{a_j^2}{P_{H_2}(a_{mj} - a_j)^2} \frac{\gamma_{AZ}^2}{\gamma_Z^2},$$
(1)

где a_i , a_j и a_{mi} , a_{mj} – величины адсорбции и предельные адсорбции индивидуальных форм; γ_{AZ} и γ_Z – коэффициенты активности форм и активных центров поверхности; P_{H_2} – равновесное давление водорода.

Проведенный термодинамический анализ свидетельствует о том, что константы равновесия между индивидуальными формами водорода в поверхностном слое скелетного никеля K_{fi}^0 связаны с адсорбционными коэффициентами форм b_i и b_j . Так, величина K_{fi}^0 для поверхностной реакции гетеролитического распада молекулярных форм водорода в атомарные может быть найдена из соотношения:

$$K_{fi}^0 = \frac{b_j \gamma_{AZ}^2 \gamma_Z}{b_i \gamma_Z^2 \gamma_{AZ}}. \quad (2)$$

Концентрационные константы равновесия K_{ci}^0 отличаются от термодинамических K_{fi}^0 на произведение коэффициентов активности γ_{AZ} и γ_Z .

В буферных областях кривых потенциметрического титрования адсорбированного водорода зависимости рН раствора от количества титранта и параметры точек эквивалентности определяются значениями концентрационных констант равновесия K_{ci}^0 и величинами адсорбции индивидуальных форм. Таким образом, кривые потенциметрического титрования могут служить прямым доказательством существования равновесий между различными адсорбционными состояниями водорода в поверхностных слоях переходных металлов и катализаторов в растворах и экспериментальной основой для определения величин концентрационных констант равновесия поверхностных реакций с участием индивидуальных форм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментальных исследований адсорбционных равновесий индивидуальных форм водорода, связанных поверхностью металлов и катализаторов гидрогенизации, была разработана потенциметрическая установка, которая состояла из герметичного термостатируемого реактора с магнитной мешалкой, содержащего электрохимические цепи с переносом, составленные из стеклянного, платинового и насыщенного хлорсеребряного электродов. Значения ЭДС цепей измеряли потенциометром Р-363/3 с рН-метр-милливольтметром рН-340 в качестве нуль-инструмента. Точность измерения потенциала с помощью использованной схемы составляла ± 0.1 мВ. По показаниям стеклянного электрода рассчитывали значения рН раствора, а по потенциалам платинового электрода – величины потенциала катализатора, который представлял собой обратимый водородный суспензионный электрод [1, 7]. Конструкция реактора позволяла проводить титрование при высокой интенсивности перемешивания.

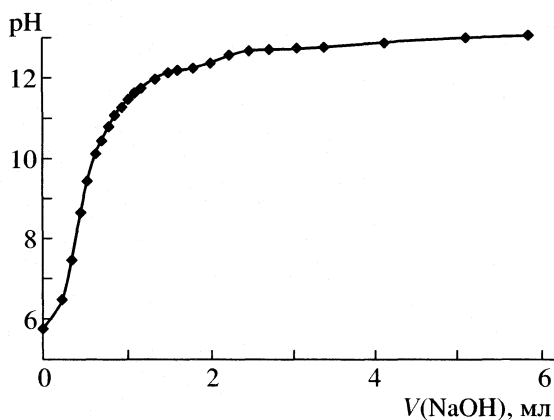


Рис. 1. Кривые титрования скелетного никелевого катализатора в среде аргона.

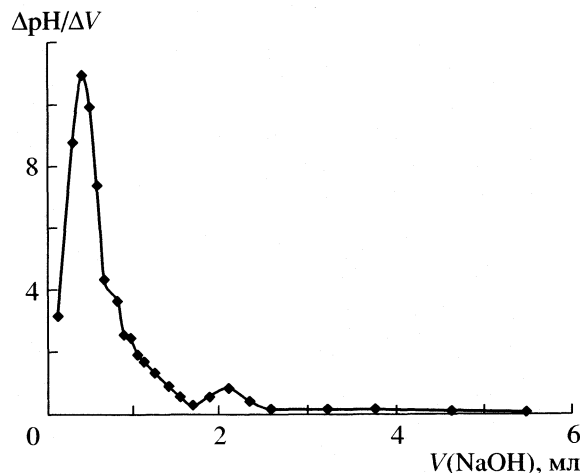


Рис. 2. Дифференциальная кривая титрования скелетного никелевого катализатора в среде аргона.

вания суспензии катализатора без нарушения герметичности системы как в атмосфере водорода, так и в инертной атмосфере, а также измерять количества выделившегося или поглощенного водорода волюмометрическим методом. Система термостатирования позволяла поддерживать температуру реактора постоянной с точностью до ± 0.1 К.

Для получения кривых потенциометрического титрования известное количество катализатора вместе с точным объемом растворителя помещали в реактор, систему герметизировали, продували водородом и термостатировали при температуре опыта. Далее катализатор насыщали водородом при перемешивании в течение 20–30 мин. Насыщение водородом заканчивали, когда потенциал платинового электрода, измеренный по показаниям платинового электрода, с точностью до ± 1 мВ соответствовал потенциалу обратимого водородного электрода в том же растворе. При проведении измерений в инертной атмосфере реактор продували аргоном и при перемешивании выдерживали систему до достижения равновесного значения потенциала катализатора. Затем начинали процесс титрования, в ходе которого в реактор вводили точно известные количества бескарбонатного раствора гидроксида натрия или серной кислоты в том же растворителе в таком количестве, чтобы значения pH реакционной среды изменялось не более, чем на 0.2 единицы. Каждый последующий ввод производили только после достижения состояния равновесия, которое считали установившимся, если измеряемый потенциал стеклянного электрода не изменялся в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин. Титрование проводили в области pH от 5.5 до 13.0. По результатам эксперимента рассчитывали потенциалы катализатора, pH реакционной среды, а затем равновесные концентрации ионов водорода или гидроксид-ионов в объеме раствора в ходе титрования.

В качестве катализатора при проведении исследования использовали скелетный никель, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава состава: 47.5 мас. % Ni, 50.2 мас. % Al, 0.3 мас. % Fe водным раствором гидроксида натрия по методике [15]. Активный катализатор отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и хранили под водой не более двух суток. Катализатор, полученный по данной методике, имел удельную поверхность и пористость, равные соответственно 90 ± 2 м²/г и 0.5 ± 0.06 см³/см³ Ni, а максимум распределения объема пор по радиусу отвечал среднему радиусу пор 2 нм. Необходимые количества катализатора для титрования взвешивали гидростатическим методом с точностью ± 0.001 г и отмывали используемым растворителем.

В работе получены кривые потенциометрического титрования скелетного никеля в воде при 303 К. В качестве титрантов использовали водные растворы серной кислоты марки “х.ч.” и растворы гидроксида натрия марки “х.ч.”, приготовленные по известным методикам. Исходные концентрации используемых растворов определяли титриметрически.

Проведенные экспериментальные измерения pH растворов при добавлении гидроксида натрия и серной кислоты к воде в отсутствие катализатора в атмосфере аргона показали, что найденные значения pH отличались от теоретически рассчитанных не более, чем на 0.5%. Это служит подтверждением достаточно высокой надежности используемого реактора и методик потенциометрических измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рис. 1 и 2 иллюстрируют основные результаты потенциометрических исследований процессов, протекающих в поверхностном слое ске-

летного никеля в кислой и щелочной областях рН водных растворов как в атмосфере водорода, так и аргона. Границей кислой и щелочной областей следует считать значение рН, равное 7,8, которое имеет вода, находящаяся в равновесии со скелетным никелем [8].

Результаты эксперимента показали, что во всем интервале значений рН водных растворов форма кривых титрования скелетного никеля в атмосферах аргона и водорода оставалась неизменной. Состав газовой атмосферы реактора оказывал влияние только на значения потенциала стеклянного электрода в области эквивалентности, что связано с влиянием равновесного давления на величины адсорбции индивидуальных форм водорода. Данный вывод подтверждают результаты измерений потенциала катализатора с помощью платинового электрода.

Из данных рис. 1 и 2 следует, что на кривых потенциометрического титрования скелетного никеля в водном растворе имеются два скачка, отвечающие областям рН 8–11 и 12–13, которые соответствуют равновесным переходам индивидуальных форм водорода в поверхностном слое катализатора. Очевидно, скачки титрования в областях рН 8–11 и рН 12–13 отвечают реакциям превращения молекулярного иона $H_2^{\delta+}$ и атомарных неионизированных в прочносвязанные атомарные формы соответственно. Таким образом, качественный вид кривых потенциометрического титрования скелетного никеля в воде хорошо согласуется с результатами исследований состояния водорода, связанного поверхностью никеля в газовой фазе [2–6], и подтверждает вывод о существовании равновесия между индивидуальными формами адсорбированного водорода [1, 7].

Для оценки надежности результатов потенциометрических исследований была проведена предварительная обработка щелочной ветви кривой титрования. Известно [1, 7–9, 11], что закономерности адсорбции водорода на поверхности никеля наиболее хорошо изучены именно в щелочной области рН водных растворов. На рис. 3 представлена зависимость изменения количества гидроксида натрия Δq_{NaOH} в ходе потенциометрического титрования, численно равная разности между количествами титранта, введенного в систему и рассчитанного из данных потенциометрических измерений, от рН раствора.

Из материального баланса закрытой системы, содержащей водный раствор и скелетный никель, следует, что удельные значения Δq_{NaOH} складываются из величин избыточной адсорбции гидроксид-ионов на поверхности катализатора Γ_{OH^-} и из-

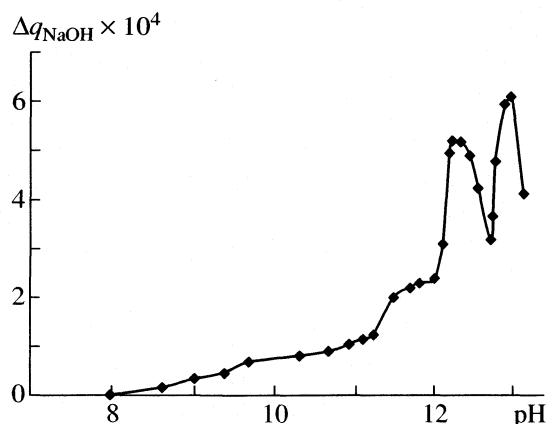


Рис. 3. Зависимость Δq_{NaOH} от величины рН среды в атмосфере аргона.

менений количеств гидроксида натрия за счет реакций, протекающих в поверхностном слое q_{NaOH}^r :

$$\Delta q_{NaOH} = \Gamma_{OH^-} + q_{NaOH}^r \quad (3)$$

Известно, что в области рН, близкой к нейтральной, интенсивность протекания поверхностных реакций с участием индивидуальных форм водорода невелика [1, 7]. Тогда величины избыточной адсорбции гидроксида натрия на поверхности скелетного никеля будут численно равны значениям Δq_{NaOH} в области рН от 7,8 до 9. Данные рис. 3 позволили получить изотермы избыточной адсорбции гидроксида натрия на скелетном никеле из воды при 303 К как в атмосфере водорода, так и аргона.

Проведенные расчеты показали, что полученные изотермы адсорбции хорошо описывает уравнение Ленгмюра. Термодинамические параметры экспериментальных изотерм адсорбции гидроксида натрия в атмосфере водорода и аргона соответственно равны: предельная адсорбция $a_m = 7.40 \times 10^{-5}$ и 7.26×10^{-5} , адсорбционный коэффициент $b_{NaOH} = 7.25 \times 10^4$ и 2.34×10^4 .

Как видно, предельные адсорбции гидроксида натрия на скелетном никеле как в атмосфере водорода, так и аргона совпадают в пределах погрешности измерений, что вполне физически обоснованно при неконкурентном характере адсорбции водорода и гидроксид-ионов. В то же время адсорбционный коэффициент в среде водорода в 3,5 раза превышает то же значение в аргоне. Такое различие связано с изменением энергии Гиббса процесса адсорбции в результате анодной поляризации катализатора: было экспериментально установлено, что при продувке реактора аргоном потенциал катализатора смещается в анодную область на 25–30 мВ. Такое смещение потенциала вызывает снижение энергии Гиббса

Величины количеств молей щелочи, пошедших на реакции в поверхностном слое, и содержание водорода в скелетном никелевом катализаторе при различных значениях рН

рН	$\Gamma_{\text{OH}} \times 10^5$, моль/г кат.	$q_{\text{NaOH}}^r \times 10^5$, моль	$a_m(\text{H}_2)$, см ³ /г кат. [8]	$a_m(\text{H}_2) \times 10^4$, моль/г [8]	$a_p(\text{H}_2)$, см ³ /г кат.	$a_m(\text{H}_2) \times 10^4$, моль/г кат.
7.8	0.3244	0	19.00	8.483	–	–
10.0	6.5068	1.1298	18.60	8.304	18.75	8.371
12.0	7.3923	8.4165	17.30	7.723	17.12	7.643
13.0	7.4015	17.149	16.40	7.321	15.16	7.768

на 3 кДж/моль, что соответствует уменьшению константы равновесия в 3.2–3.6 раза.

Результаты потенциометрических исследований позволяют прогнозировать возможные изменения “содержания водорода” в скелетном никелевом катализаторе с ростом рН раствора. По физическому смыслу величина “содержания водорода” совпадает с общим количеством водорода, которое реагирует с гидрируемым соединением в закрытой системе, содержащей активный катализатор гидрогенизации и растворитель, в инертной атмосфере [1, 8], и складывается из величин адсорбции водорода при его начальном парциальном давлении в опыте и количеств водорода, содержащихся в объеме раствора и газовой фазе закрытой системы. Поэтому “содержание водорода” следует считать формальной характеристикой адсорбционной способности катализатора и ее изменения в зависимости от природы и состава растворителя.

Из уравнений реакций (I)–(V) и выражения (3) следует, что величина “содержания водорода” в скелетном никеле в водных растворах будет изменяться симбатно количеству гидроксида натрия, вступившего в реакции в поверхностном слое q_{NaOH}^r . Результаты расчетов значений q_{NaOH}^r и величин “содержания водорода” в катализаторе $a_m(\text{H}_2)$ для водных растворов гидроксида натрия с использованием данных потенциометрических измерений, которые иллюстрирует рис. 3, представлены в таблице.

Из таблицы следует, что “содержания водорода” в скелетном никеле, рассчитанные из результатов титрований катализатора гидроксидом натрия, хорошо согласуются с данными, полученными методом адсорбционно-калориметрического титрования [8]. Данный факт служит доказательством возможности использования метода потенциометрического титрования для исследования равно-

весий форм водорода в поверхностных слоях катализаторов гидрогенизации, а также подтверждает обоснованность записи стехиометрических уравнений реакций (I)–(V) с участием индивидуальных форм адсорбированного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука, 1979. 436 с.
2. Попова Н.М. Влияние носителя и структуры металлов на адсорбцию газов. Алма-Ата: Наука, 1980. 132 с.
3. Christmann K.R. // Hydrogen Effects in Catalysis: Fundamentals and Practical Applications. 1988. P. 3.
4. Ertl G. // Z. Phys. Chemie (BRD). 1989. В. 175. № 2. S. 1115.
5. Kunz A.B., Guse M.R., Blint // U.S. Dep. Communs, Nat. Bur. Stand. Spec. Rubl. 1976. V. 455. P. 53.
6. Антонова Л.Г., Красильщикова А.М. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 7. С. 2230.
7. Сокольский Д.В., Танеева Г.В. Каталитическое гидрирование и окисление. Алма-Ата. 1971. С. 172.
8. Улитин М.В., Гостикин В.П. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2266.
9. Улитин М.В., Барбов А.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2223.
10. Christmann K.R., Penka V., Behm R.I. et al. // Solid State Communs. 1984. V. 51. № 7. P. 487.
11. Вотяков М.В., Улитин М.В., Логинов С.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 719.
12. Клячко А.Л. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 5. С. 1218.
13. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Матер. Всерос. семинара “Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции”. Иваново. 2003. С. 54–56.
14. Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 2022.
15. Гостикин В.П., Улитин М.В., Барбов А.В. / Способ удаления остаточного алюминия из скелетного никелевого катализатора: А.с. 1664398 Б.И. 1991. № 27.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ГИДРАТАЦИЯ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
цис-КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНА

© 2005 г. Г. Н. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Е. В. Остапова, О. Г. Альтшулер

Российская академия наук, Сибирское отделение,

Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии

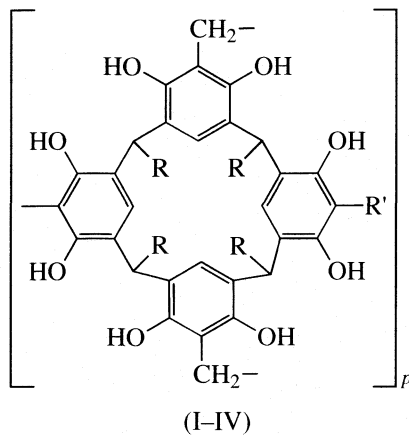
E-mail: sorbent@kemnet.ru

Поступила в редакцию 18.02.2004 г.

Гидратация Na-формы ионитов на основе *цис*-тетраметилкаликс[4]резорцинарена, *цис*-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена и их (2-фурил)-гидроксиметильных производных изучена изопиестическим и MNDO/PM3 методами. Адсорбция паров воды каликсареносодержащими ионитами описана II типом изотерм полимолекулярной адсорбции по классификации Брунауэра–Деминга–Деминга–Теллера. В рамках модели полимолекулярной адсорбции рассчитаны значения дифференциальной теплоты адсорбции для всех ионитов (–30 кДж на моль H₂O). Показано, что мономолекулярный адсорбционный слой формируется за счет ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий из 10–15 молекул воды в расчете на элементарное звено полимера.

Способность каликсаренов вступать в комплексообразующие стереоэлектронные взаимодействия с субстратами позволяет рассматривать их в качестве платформы для конструирования биомиметических систем [1]. В частности, для моделирования и изучения процессов, протекающих в жи-

вой природе, представляет интерес исследование взаимодействий иммобилизованных каликсаренов с молекулами воды. Ранее [2] нами синтезированы сетчатые полимеры I–IV, содержащие в структуре элементарного звена каликсрезорцинареновые макроциклы:



- I: R = CH₃, R' = H
- II: R = C₆H₅, R' = H
- III: R = CH₃, R' = CH(OH)Fur
- IV: R = C₆H₅, R' = CH(OH)Fur.

Показано [3], что полимеры I–IV, благодаря наличию в элементарном звене групп OH, являются слабокислотными катионитами и вступают в реакцию ионного обмена в щелочной среде. При этом в связи со значительными различиями в величинах констант ионизации OH-групп резорцина (pK_{a1} = 9.15, pK_{a2} = 11.33 [4]), в реакции ионного обмена с однозарядными катионами участвуют четыре протона элементарного звена полимера – по одному на каждый резорциновый фрагмент.

Известно [5], что на селективность, кинетику и механизм процессов ионного обмена существен-

ное влияние оказывает взаимодействие ионитов с водой. Ранее [6] рассмотрена сорбция воды неионизированными каликсареносодержащими ионитами I и II в H-форме. Показано [6], что первый адсорбционный слой формируется из трех–четырех молекул H₂O, приходящихся на элементарное звено полимера, за счет образования водородных связей с OH-группами каликсаренов.

На наш взгляд, несомненный интерес представляет изучение гидратации ионизированных каликсареносодержащих ионитов. В данной рабо-

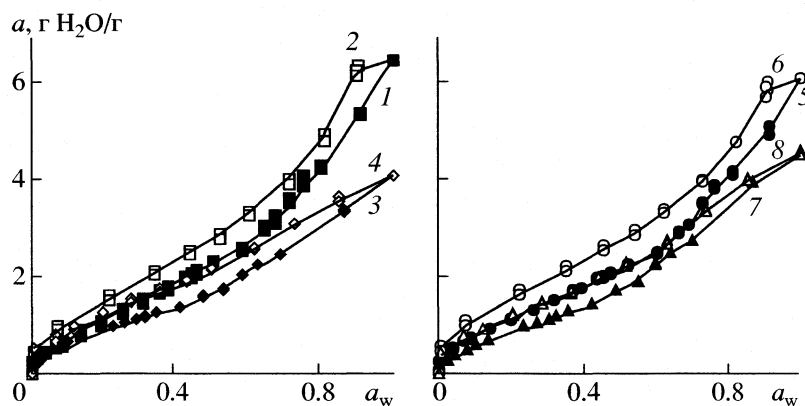


Рис. 1. Сорбция паров воды Na-формой ионитов I (1, 2); II (3, 4); III (5, 6) и IV (7, 8) при 298.15 К: 1, 3, 5, 7 – адсорбция, 2, 4, 6, 8 – десорбция.

те рассмотрено взаимодействие с водой ионизированных ионитов I–IV в Na-форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры I–IV синтезировали по методике [2], их ИК-спектры (KBr) соответствовали литературным данным [2]. Полимеры кондиционировали последовательной обработкой растворами NaCl, NaOH, HCl и H₂O в соответствии с известной методикой подготовки ионитов [7], переводили в ионизированную Na-форму в ионообменных колонках пропусканием 0.1 М водного раствора NaOH до равенства концентраций раствора на входе и выходе из колонки, сушили при 105°C до постоянной массы в течение 30 ч.

Сорбцию паров воды ионитами I–IV в Na-форме при 298.15 К изучали изопиестическим методом [8, 9]. Точные навески сухих ионитов приводили в равновесие с эталонными растворами серной кислоты разных концентраций в герметично закрытом вакуум-эксикаторе, помещенном в водяной термостат, снабженный электронагревателем, системой терморегулирования и механизмом, раскачивающим вакуум-эксикатор. По достижении “изопиестического” равновесия (10 сут) производили взвешивание образцов ионитов и эталонных растворов H₂SO₄ на весах модификации ВЛ-210 с точностью до 0.0001 г. Массу адсорбированной воды (*a*) рассчитывали на 1 г сухого ионита. Активность воды (*a_w*) определяли, исходя из равновесных концентраций растворов серной кислоты, путем интерполяции данных, приведенных в [10]. Экспериментальные данные по сорбции паров воды полимерами представлены на рис. 1. Полуэмпирические квантово-химические расчеты проводили методом MNDO/PM3 (комплекс программ MOPAC 5.0).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции воды Na-формой ионитов I–IV (рис. 1) могут быть отнесены по классификации Брунауэра–Деминга–Деминга–Теллера [11] ко II типу изотерм полимолекулярной адсорбции. В целом изотермы похожи, поскольку полимеры имеют одинаковый набор адсорбционных центров и аналогичную структуру. Отличия в форме и положении изотерм определяются различиями в строении элементарных звеньев полимеров. Вид изотерм (рис. 1) иллюстрирует большую адсорбцию воды ионитами I и III на основе тетраметилкаликс[4]аренов в сравнении с ионитами II и IV на основе тетрафенилкаликс[4]аренов, имеющих более гидрофобную матрицу.

Для всех ионитов наблюдается петля гистерезиса, принадлежащая в соответствии с классификацией [11], приведенной в рекомендациях ИЮПАК, к типу H3. Петли гистерезиса типа H3 характерны для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или состоящих из плоскопараллельных частиц [11]. Вероятно, иониты I–IV содержат элементы подобной топологии. Причем гистерезис при малых активностях воды (*a_w* < 0.3) может быть вызван пористостью, обусловленной размерами полости макроцикла. В данном случае возможны взаимодействия, приводящие к конфигурационным изменениям системы, на преодоление которых затрачивается дополнительная энергия при десорбции воды.

Для понимания специфики взаимодействия ионизированных каликсаренов с водой был выполнен квантово-химический расчет стандартной энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) натриевых солей производных *цис*-каликс[4]резорцинарена и их ансамблей, включающих от 1 до 16 молекул воды. Рассчитанная по этим данным энтальпия гидратации солей, образованных четырьмя катионами натрия и четырехзарядными анионами *цис*-каликс[4]резорцинарена, составляет $-(27-35)$ кДж

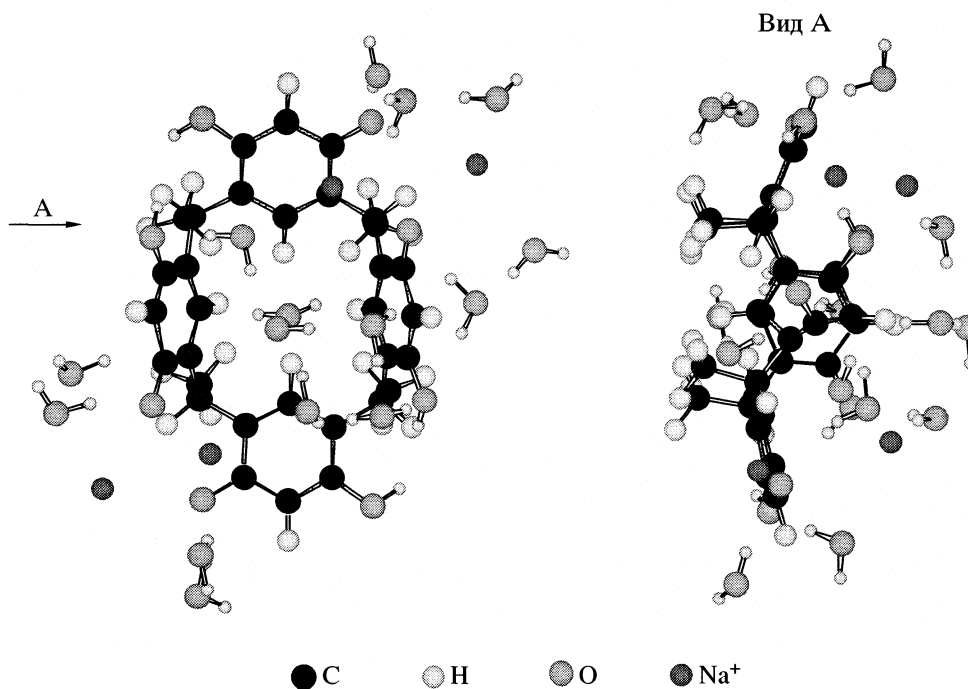


Рис. 2. Оптимизированная методом MNDO/PM3 структура ансамбля, содержащего четыре катиона Na^+ , четырехрядный анион – *цис*-тетраметилкаликс[4]резорцинарена и 15 молекул H_2O .

на один моль воды и практически не зависит от числа молекул воды в ансамбле.

На рис. 2 представлена оптимизированная методом MNDO/PM3 структура ансамбля, содержащего четыре катиона Na^+ , анион *цис*-тетраметилкаликс[4]резорцинарена и 15 молекул H_2O . Центрами “адсорбции” 11 молекул воды являются отрицательно заряженные атомы кислорода каликсарена и катионы натрия. Ближайшие расстояния от атомов кислорода молекул воды составляют: до заряженных атомов кислорода в каликсарене – 2.68–2.71 Å; до катионов натрия – 3.0–3.4 Å. Центрами “адсорбции” четырех молекул воды являются ранее адсорбированные молекулы воды. Ближайшие расстояния между атомами кислорода связанных молекул воды составляют 2.70–2.75 Å. Квантово-химическое рассмотрение показывает, что исследуемая адсорбционная система соответствует модели полимолекулярной адсорбции Арановича [12], в которой принято, что “фаза, находящаяся в контакте с адсорбентом, представляется вакансионным раствором”, в котором “никакие конфигурации расположения молекул и вакансий по узлам решетки априорно не запрещены” [12].

Экспериментальные данные по адсорбции паров воды Na-формой ионитов I–IV обработаны в рамках теории полимолекулярной адсорбции по

уравнению изотермы Арановича в линейной форме [12, 13]

$$a_w/(1 - a_w)^{1/2} a = 1/Ca_m + a_w/a_m, \quad (1)$$

где a_w – активность воды, a – масса адсорбтива в расчете на 1 г адсорбента, a_m – емкость мономолекулярного слоя; $C = [\exp(-\Delta q/RT) - 1]\rho_v/\rho_l$ [14], где Δq – дифференциальная теплота адсорбции при малом заполнении, ρ_v – плотность насыщенного пара воды, ρ_l – плотность жидкой воды, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Экспериментальные данные (рис. 3) хорошо описываются уравнением (1) в интервале значений активности воды от 0.06 до 0.75. Для всех случаев значение коэффициента линейной корреляции превышает 0.98. Наблюдается статистически достоверное различие коэффициентов линейного уравнения (1) для исследованных ионитов. Адсорбция воды ионитами I, II описывается уравнениями прямых с близким значением отсекаемого отрезка и различающимися угловыми коэффициентами. Изотермы адсорбции воды ионитами III, IV, элементарное звено которых содержит (2-фурил)-гидроксиметильный заместитель, имеют близкий угловой коэффициент и различающийся отсекаемый отрезок.

В таблице приведены результаты обработки экспериментальных данных по адсорбции паров воды ионитами I–IV в координатах уравнения (1) методом МНК с доверительной вероятностью

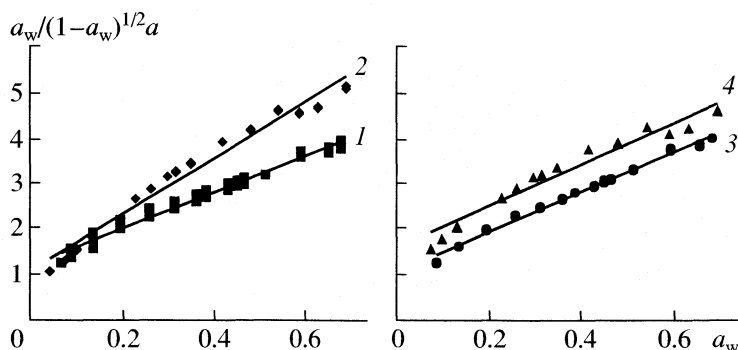


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды ионитами I (1), II (2), III (3) и IV (4) в координатах уравнения (1).

0.95. Значения дифференциальной теплоты адсорбции при малом заполнении одинаковы для всех ионитов (-30 кДж/моль H_2O) и попадают в интервал изменений энтальпий гидратации натриевых солей каликс[4]резорцинаренов, полученных по данным квантово-химических расчетов. Величина теплоты адсорбции свидетельствует о физическом характере адсорбции воды ионитами I–IV. Мономолекулярный адсорбционный слой формируется за счет ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий и состоит из 10–15 молекул воды в расчете на элементарное звено полимера.

Параметры изотермы (1) адсорбции воды Na-формой ионитов на основе производных *цис*-калик[4]резорцинарена при 298.15 К

Иониты	a_m , г H_2O /г	C	$-\Delta q$, кДж/моль H_2O	n_m
I	0.25 ± 0.03	3.2 ± 0.4	29.3 ± 0.3	12.6 ± 1.5
II	0.16 ± 0.03	5.6 ± 1.1	30.6 ± 0.5	10.0 ± 2.0
III	0.23 ± 0.02	4.3 ± 0.4	29.9 ± 0.2	14.4 ± 1.3
IV	0.22 ± 0.05	2.9 ± 0.7	29.0 ± 0.6	15.5 ± 3.0

Обозначения: n_m – количество адсорбированных молекул воды в монослое, рассчитанное на элементарное звено полимера, моль/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutsche C. D. // Acc. Chem. Res. 1983. V. 16. N. 161.
2. Altshuler H., Ostapova E., Fedyaeva O., Sapozhnikova L., Altshuler O. // Macromol. Symp. 2002. V. 181. № 1. P. 1.
3. Altshuler H., Sapozhnikova L., Ostapova E. et al. // Solv. Extr. Ion Exch. 2002. V. 20. P. 263.
4. Химическая энциклопедия. М.: БРЭ, 1994. Т. 4. С. 418.
5. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. 565 с.
6. Альтшулер Г.Н., Федяева О.Н., Остапова Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 11. С. 1314.
7. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Т. 1. С. 74.
8. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 643 с.
9. Кургинцев А.Н., Лукьянов А.В. // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 1. С. 233.
10. Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г.И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 417 с.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
12. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
13. Aronovich G.L. // J. Coll. Interface Science. 1991. V. 141. № 1. P. 30.
14. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 161.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.182.213:621.928.95

ДИФФУЗИЯ И ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ В НЕОДНОРОДНЫХ ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

© 2005 г. В. И. Ролдугин*, А. А. Кирш**, И. Б. Стечкина**

*Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

**Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва

E-mail: roldugin@phychе.ac.ru

Поступила в редакцию 15.05.2004 г.

Рассмотрено диффузионное осаждение частиц в пористой неоднородной среде. Перенос частиц описан уравнением конвективной диффузии, содержащим слагаемое, ответственное за сток частиц. Поле течения несущего газа найдено из решения уравнения Дарси, учитывающего флуктуации проницаемости пористой среды, с учетом корреляции между стоком частиц и проницаемостью. Найдены средние концентрации и поле флуктуаций концентрации частиц. Показано, что на выходе из пористого слоя средняя концентрация существенным образом зависит от корреляционной функции флуктуаций проницаемости среды. Получены выражения, связывающие перепад давления и эффективность фильтрующей среды с корреляционной функцией флуктуаций ее пористости. Конкретные результаты приведены для волокнистых аэрозольных фильтров. Показано, что неоднородности структуры сказываются на величине критерия качества фильтра тем сильнее, чем больше эффективность улавливания частиц.

Современные технологии предъявляют высокие требования к степени очистки газообразных и жидких сред от взвешенных частиц. Например, в так называемых "чистых комнатах", используемых для производства элементов микроэлектроники, необходима степень очистки газов и воздуха, составляющая 8–10 порядков. Для обеспечения такой высокой степени очистки требуется разрабатывать специальные приемы, обеспечивающие создание фильтрующих материалов с высокой однородностью. Так, при производстве фильтрующих материалов, состоящих из субмикронных стеклянных волокон, хаотично расположенных в параллельных плоскостях, фильтрующие слои создаются принудительным отсосом жидкости из дисперсии, способствующим выравниванию массы волокон по площади фильтрующего материала. Равномерность распределения волокон по площади должна обеспечить одинаковый проскок частиц через различные участки фильтра, что является свидетельством высокого качества фильтра.

Вместе с тем, независимые методы определения неоднородности структуры до сих пор не применяются для характеристики фильтрующих материалов. Оптические методы или метод поглощения бета-излучения для тонкослойных фильтров еще не разработаны, а методы, основанные на измерении флуктуаций скорости течения над поверхностью фильтра, малоинформативны, поскольку они характеризуют лишь последние слои фильтра, причем измерения в непосредственной близости от поверхности фильтра представляют

значительные трудности, а при удалении от поверхности резко теряется чувствительность метода. Измерения скорости вдоль поверхности современных высокоэффективных фильтров не выявили флуктуаций структуры, связанных с непостоянством толщины (H) или плотности упаковки слоя волокон (α) на площади, существенно превышающей толщину фильтра.

В то же время в некоторых недавних работах, проведенных методом отбора проб (сканирования) вдоль поверхности фильтра, отмечались заметные флуктуации проскока, превышающие пуассоновские, что свидетельствует о неоднородности внутренней структуры фильтров [1]. О неоднородности расположения волокон можно судить по фотографиям поверхности и поперечных срезов фильтров [2].

Вопросы, связанные с неоднородностью структуры фильтра на масштабе, соизмеримом со средним расстоянием между волокнами, называемой микронееднородностью, подробно рассмотрены в [3], где показано, что тщательное диспергирование волокон в суспензии является основным условием получения высокоэффективных фильтров. Влияние крупномасштабных неоднородностей масштабом ξ , простирающихся на расстояния $\xi \gg H$ и называемых макронееднородностью, не рассматривалось. Это влияние очевидно. Влияние крупномасштабных сквозных неоднородностей с $\xi \gg H$ сводится к перераспределению скоростей через фильтр. Но до сих пор не исследован вопрос об одновременном влиянии микро- и макронеедно-

родности, и только недавно начали рассматривать неоднородности с $\xi \approx H$ [4].

Следует отметить, что наиболее высокая степень макрооднородности присуща фильтрам ФП, получаемым электростатическим распылением растворов полимеров. Электрические заряды на волокнах практически полностью исключают их слипание, обеспечивая также микрооднородность внутренней структуры [5]. Эти фильтры, широко используемые в нашей стране на протяжении нескольких десятков лет, оказались непревзойденными для изготовления респираторов. Но в случае промышленной фильтрации они в последнее время заменяются на более надежные, с точки зрения пожарной безопасности, стекловолокнистые фильтры. Оценки влияния неоднородности структуры этих фильтров нужны для совершенствования технологии создания фильтрующего слоя и при выборе фильтров для сверхтонкого обеспыливания.

В результате многочисленных исследований модельных и реальных фильтров было установлено, что для сравнения между собой бездефектных фильтров, т.е. фильтров без трещин и дырок, применим так называемый критерий “качества”, представляющий собой отношение модуля логарифма проскока к перепаду давления (Δp), отнесенному к скорости (U) и вязкости (μ) газа

$$\gamma = -\ln(c/c_0)/(\Delta p/U\mu),$$

где c_0 и c – концентрация до и за фильтром. Малые флуктуации толщины или плотности упаковки различно влияют на сопротивление и эффективность фильтра, причем это влияние зависит от механизма осаждения частиц. В меньшей степени флуктуации будут сказываться в случае осаждения при действии зацепления, характерного для крупных частиц, при котором эффективность фильтра не зависит от скорости течения. Это влияние существенно для случая мелких частиц, когда диффузионное осаждение становится преобладающим.

В работе на феноменологическом уровне рассмотрено влияние неоднородностей фильтра и их пространственных корреляций на эффективность осаждения частиц. С этой целью проведен анализ переноса аэрозоля через неоднородную среду, способную захватывать частицы. Течение несущего газа в пористой среде описано уравнением Дарси с флуктуирующим коэффициентом проницаемости. Перенос аэрозольных частиц описан уравнением конвективной диффузии, содержащим слагаемое, ответственное за сток частиц. Поле течения несущего газа, определенное с учетом флуктуаций проницаемости пористой среды, использовано в уравнении конвективной диффузии частиц, при этом учтена корреляция между локальным коэффициентом захвата и проницае-

мостью. Найдены средние концентрации и поле флуктуаций концентрации диффундирующих частиц. Показано, что средняя концентрация частиц на выходе из фильтра существенным образом зависит от корреляционной функции флуктуаций проницаемости среды.

ИСХОДНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим течение в пористой среде аэрозоля, частицы которого могут совершать броуновское движение, при наличии стока частиц (их осаждения на волокна фильтра). Будем считать среду неоднородной: в ней имеют место флуктуации проницаемости фильтра и, соответственно, скорости течения несущего газа и коэффициента захвата частиц. Наша задача – оценить влияние флуктуаций на коэффициент проскока частиц через фильтр. Рассмотрение задачи проведем в приближении неограниченной среды, т.е. будем пренебрегать краевыми эффектами.

Динамическое уравнение переноса частиц имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{u}c + D\nabla c) = S, \quad (1)$$

где \mathbf{u} – скорость несущего газа, c – концентрация частиц, D – их коэффициент диффузии, t – время. Примем, что сток частиц S для волокнистых фильтров определяется выражением $S = -c\eta_l$, где η_l – локальный коэффициент захвата частиц (он связан, например, с коэффициентом захвата частиц волокном η соотношением $\eta_l = 2U_0a\eta \frac{\alpha}{\pi a}$, где

U_0 – скорость несущего газа, a – радиус волокон, α – плотность их упаковки).

Будем считать, что коэффициент захвата связан с обратной проницаемостью пористой среды линейной зависимостью. В то же время примем, что коэффициент диффузии не связан с флуктуациями проницаемости среды.

Примем, что течение газа в пористой среде определяется уравнением Дарси

$$\mu K\mathbf{u} = -\nabla p, \quad \nabla \mathbf{u} = 0, \quad (2)$$

где p – давление газа, μ – его вязкость, K – величина, обратная проницаемости пористого тела.

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ НА ГРАДИЕНТ ДАВЛЕНИЯ

Прежде всего установим связь между флуктуациями скорости течения газа (\mathbf{u}') и флуктуациями проницаемости пористой среды (K'). В приближении малости флуктуаций имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{u}'\mu\langle K\rangle + \mu K'\langle \mathbf{u}\rangle &= -\nabla p', \\ \nabla \mathbf{u}' &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где мы ввели обозначение $\langle \dots \rangle$ для усредненных характеристик и поместили штрихом флуктуирующие параметры.

Совершая преобразование Фурье уравнений (3), находим

$$\tilde{\mathbf{u}}' = -\langle \mathbf{u}\rangle(I - \mathbf{k}\mathbf{k}/k^2) \frac{\tilde{K}'}{\langle K\rangle}, \quad (4)$$

где знаком тильда обозначены фурье-образы соответствующих величин, I – единичная матрица, \mathbf{k} – вектор импульсного представления.

Возвращаясь к пространственному представлению, находим

$$\mathbf{u}' = -\frac{\langle \mathbf{u}\rangle}{\langle K\rangle} \left[K' - \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}} \int \frac{K'(\mathbf{R})}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{R} \right], \quad (5)$$

где \mathbf{r} , \mathbf{R} – векторы пространственных координат. Соотношение (5) устанавливает связь между флуктуациями проницаемости и скорости несущего газа. Видно, что эта связь носит тензорный характер.

Для функции стока используем феноменологическое соотношение

$$\eta_i = \Lambda K, \quad (6)$$

где Λ – коэффициент пропорциональности. Тем самым мы предполагаем, что флуктуации проскока практически полностью определяются локальными флуктуациями проницаемости фильтра, задаваемыми его структурой.

Рассмотрим сначала влияние флуктуаций проницаемости на сопротивление фильтра. Из уравнения (2) получаем для среднего градиента давления следующее выражение:

$$-\langle \nabla p \rangle = \mu \langle K \rangle \langle \mathbf{u} \rangle + \mu \langle K' \mathbf{u}' \rangle. \quad (7)$$

Подставляя выражение для \mathbf{u}' из (5), находим

$$\begin{aligned} -\langle \nabla p \rangle &= \mu \langle K \rangle \langle \mathbf{u} \rangle - \\ &- \mu \frac{\langle \mathbf{u} \rangle}{\langle K \rangle} \left[\langle K' K' \rangle - \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}} \int \frac{\langle K'(\mathbf{r}) K'(\mathbf{R}) \rangle}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d\mathbf{R} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

Для изотропной среды

$$\langle K'(\mathbf{r}) K'(\mathbf{r}') \rangle = g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (9)$$

тогда

$$-\langle \nabla p \rangle = \mu \langle K \rangle \langle \mathbf{u} \rangle - \mu \frac{\langle \mathbf{u} \rangle}{\langle K \rangle} \frac{2}{3} g(0).$$

Окончательно имеем

$$-\langle \nabla p \rangle = \mu \langle K \rangle \langle \mathbf{u} \rangle \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g(0)}{\langle K \rangle^2} \right]. \quad (10)$$

Из соотношения (10) видно, что неоднородность проницаемости приводит к уменьшению среднего градиента давления при заданной средней скорости течения газа. По абсолютной величине это уменьшение определяется относительной дисперсией проницаемости (точнее, ее обратной величины).

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИЙ НА ПЕРЕНОС ЧАСТИЦ

Перейдем к рассмотрению влияния флуктуаций проницаемости на перенос аэрозольных частиц в фильтре. Рассмотрим стационарный вариант уравнения (1), в котором будем считать постоянным коэффициент диффузии частиц D . Это предположение вполне оправдано ввиду малости плотности упаковки типичных аэрозольных фильтров.

Уравнение для концентрации имеет вид

$$\nabla(\mathbf{u}c) - D\Delta c = -\Lambda Kc. \quad (11)$$

Выделяя средние значения и вводя флуктуирующие добавки с нулевым средним, получаем из (11) после его усреднения следующее уравнение

$$\begin{aligned} \nabla(\langle \mathbf{u} \rangle \langle c \rangle) + \nabla(\langle \mathbf{u}' c' \rangle) - D\Delta \langle c \rangle &= \\ = -\Lambda \langle K \rangle \langle c \rangle - \Lambda \langle K' c' \rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

Это уравнение определяет влияние флуктуаций характеристик фильтра на среднее значение концентрации частиц. Для флуктуаций концентрации, как нетрудно видеть из (11), (12), имеет место уравнение

$$\begin{aligned} \nabla(\langle \mathbf{u} \rangle c') + \nabla(\mathbf{u}' \langle c \rangle_0) - D\Delta c' &= \\ = -\Lambda \langle K \rangle c' - \Lambda \langle c \rangle_0 K', \end{aligned} \quad (13)$$

где $\langle c \rangle_0$ – среднее значение концентрации частиц, рассчитанное в отсутствие флуктуаций проницаемости и определяемое уравнением

$$\nabla(\langle \mathbf{u} \rangle \langle c \rangle_0) + D\Delta \langle c \rangle_0 = -\Lambda \langle K \rangle \langle c \rangle_0. \quad (14)$$

Решение этого уравнения находится легко. Прежде чем записать его, оговорим постановку задачи. Мы рассмотрим течение газа по нормали к поверхности фильтра (ось x). Мы ограничимся приближением полубесконечного фильтра, на входе в который отсутствуют флуктуации концентрации частиц. Это позволит несколько упростить вид решения, которое может быть легко получено и для фильтра конечной толщины. Фактически мы пренебрегаем влиянием краевого эффекта, связанного с ограниченностью толщины фильтра, на обсуждаемые здесь эффекты. Это пренебрежение фактически не сказывается на полученных результатах, но позволяет заметно упростить формулы, именно поэтому мы и воспользуемся им.

В описанной постановке решение уравнения (14) находится следующим образом:

$$\langle c \rangle_0 = c_0 e^{\lambda x}, \quad (15)$$

где c_0 – концентрация частиц на входе в фильтр,

$$\lambda = \frac{\langle u \rangle}{2D} - \left[\left(\frac{\langle u \rangle}{2D} \right)^2 + \frac{\Lambda \langle K \rangle}{D} \right]^{1/2} = \lambda_+ - \lambda_- \quad (16)$$

Перейдем теперь к решению уравнения (12). Заметим, что средняя концентрация, очевидно, является функцией только x , поэтому уравнение имеет вид

$$D \frac{d^2}{dx^2} \langle c \rangle - \frac{d}{dx} \langle u \rangle \langle c \rangle - \Lambda \langle K \rangle \langle c \rangle = \nabla(\langle \mathbf{u}' c' \rangle) + \Lambda \langle K' c' \rangle. \quad (17)$$

Искомое решение представляет собой сумму частного решения неоднородного уравнения и общего решения однородного уравнения. Общее решение однородного уравнения таково

$$\langle c \rangle = C e^{\lambda x}, \quad (18)$$

где C – постоянная.

Для нахождения частного решения введем новую переменную через соотношение

$$\langle c \rangle = \tilde{c} e^{\lambda x}. \quad (19)$$

Тогда для переменной \tilde{c} получаем неоднородное уравнение

$$\frac{d^2}{dx^2} \tilde{c} - \left[\frac{\Lambda \langle K \rangle}{D} + \left(\frac{\langle u \rangle}{2D} \right)^2 \right] \tilde{c} = e^{-\frac{\langle u \rangle}{2D} x} [\nabla(\langle \mathbf{u}' c' \rangle) + \Lambda \langle K' c' \rangle]. \quad (20)$$

Формально будем считать правую часть известной функцией, тогда решение (20) легко находится стандартными методами [6] и мы получаем для средней концентрации выражение

$$\langle c \rangle = c_0 e^{\lambda x} + \int_0^{\infty} e^{\lambda_+(x-x')} \left(\frac{e^{-\lambda_-|x-x'|}}{\lambda_-} - \frac{e^{-\lambda_-|x+x'|}}{\lambda_-} \right) \times [\nabla(\langle \mathbf{u}' c' \rangle) + \Lambda \langle K' c' \rangle] dx', \quad (21)$$

где мы приняли, что $\langle c \rangle|_{x=0} = c_0$.

Теперь нам необходимо выразить c' через K' и \mathbf{u}' . Для этого обратимся к уравнению (13). Запишем его в виде

$$D \Delta c' - \langle \mathbf{u} \rangle \frac{d}{dx} c' - \Lambda \langle K \rangle c' = \Lambda \langle c \rangle_0 K' + u'_x \frac{d}{dx} \langle c \rangle_0, \quad (22)$$

где мы учли, что $\nabla \mathbf{u}' = 0$ и концентрация $\langle c \rangle_0$ зависит только от x .

Заметим, что $\nabla \langle c \rangle_0 = \lambda \langle c \rangle_0$, поэтому удобно ввести через соотношение $c' = \tilde{c}' \langle c \rangle_0$ новую переменную \tilde{c}' . Уравнение для нее принимает вид

$$D \Delta \tilde{c}' - 2D \lambda_- \frac{d \tilde{c}'}{dx} = \Lambda K' + \lambda u'_x. \quad (23)$$

Введем снова новую переменную через соотношение $\tilde{c}' = \hat{c} e^{\lambda_- x}$, тогда уравнение для \hat{c} принимает стандартный вид

$$\Delta \hat{c} - \lambda_-^2 \hat{c} = \left(\frac{\Lambda K'}{D} + \frac{\lambda u'_x}{D} \right) e^{-\lambda_- x}. \quad (24)$$

Решение этого уравнения также находится стандартными методами. Мы выберем решение, отвечающее условию $c'|_{x=0} = \hat{c}|_{x=0} = 0$.

$$\hat{c} = - \iint_0^{\infty} \left(\frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x - x')^2)^{1/2}]}{4\pi[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x - x')]^{1/2}} - \frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x + x')^2)^{1/2}]}{4\pi[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x + x')]^{1/2}} \right) \times \left(\frac{\Lambda K'(\mathbf{p}', x')}{D} + \frac{\lambda u'_x(\mathbf{p}', x')}{D} \right) e^{-\lambda_- x'} d\mathbf{p}' dx', \quad (25)$$

где \mathbf{p}, \mathbf{p}' – двумерные векторы в плоскости фильтра.

Возвращаясь к переменной c' , получаем окончательно

$$c' = - \langle c \rangle_0 \iint_0^{\infty} \left(\frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x - x')^2)^{1/2}]}{4\pi[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x - x')]^{1/2}} - \frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x + x')^2)^{1/2}]}{4\pi[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (x + x')]^{1/2}} \right) \times e^{-\lambda_-(x'-x)} \left(\frac{\Lambda K'(\mathbf{p}', x')}{D} + \frac{\lambda u'_x(\mathbf{p}', x')}{D} \right) d\mathbf{p}' dx'. \quad (26)$$

Воспользовавшись соотношениями (5), (9), (21) и (26) и принимая во внимание изотропность среды фильтра, после несложных преобразований находим

$$\langle c \rangle = c_0 e^{\lambda x} +$$

$$\int_0^{\infty} \langle c \rangle_0 \iint_0^{\infty} \left(\frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (\tilde{x} - x')^2)^{1/2}]}{4\pi[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (\tilde{x} - x')^2]^{1/2}} - \frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (\tilde{x} + x')^2)^{1/2}]}{4\pi[(\mathbf{p} - \mathbf{p}')^2 + (\tilde{x} + x')^2]^{1/2}} \right) \times$$

$$\begin{aligned} & \times e^{-\lambda(x'-x)} g[\left((\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2 + (\tilde{x}-x')^2\right)^{1/2}] d\mathbf{p}' dx' \times \\ & \times \left\{ \frac{\Lambda}{D} \left(\frac{\Lambda}{D} - \frac{2\lambda \langle u \rangle}{3D \langle K \rangle} \right) e^{\lambda_+(x-\tilde{x})} \right. \\ & \times \left(\frac{\exp[-\lambda_-|x-x'|]}{\lambda_-} - \frac{\exp[-\lambda_-|x+\tilde{x}|]}{\lambda_-} \right) + \\ & \left. + \frac{2 \langle u \rangle}{3 \langle K \rangle} \left(\frac{\Lambda}{D} - \frac{2\lambda \langle u \rangle}{3D \langle K \rangle} \right) \frac{d}{d\tilde{x}} \right\} \times \\ & \times \left[e^{\lambda_+(x-\tilde{x})} \left(\frac{\exp[-\lambda_-|x-\tilde{x}|]}{\lambda_-} - \frac{\exp[-\lambda_-|x+\tilde{x}|]}{\lambda_-} \right) \right] d\tilde{x}. \end{aligned} \quad (27)$$

Естественно, что основной смысл имеет отношение $(\langle c \rangle - \langle c \rangle_0) / \langle c \rangle_0$, для которого после проведения дифференцирования в (27) и некоторых преобразований можно получить следующее выражение:

$$\begin{aligned} & \frac{\langle c \rangle - \langle c \rangle_0}{\langle c \rangle_0} = \\ & = \int_0^\infty c_0 e^{\lambda(\tilde{x}-x)} \iint_0^\infty \left(\frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2 + (\tilde{x}-x')^2)^{1/2}]}{4\pi((\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2 + (\tilde{x}-x')^2)^{1/2}} - \right. \\ & \left. - \frac{\exp[-\lambda_-((\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2 + (\tilde{x}+x')^2)^{1/2}]}{4\pi((\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2 + (\tilde{x}+x')^2)^{1/2}} \right) \times \\ & \times e^{-\lambda(x'-x)} g[\left((\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2 + (\tilde{x}-x')^2\right)^{1/2}] d\mathbf{p}' dx' \times \\ & \times \left\{ \left(\frac{\Lambda}{D} - \frac{2\lambda \langle u \rangle}{3D \langle K \rangle} \right)^2 e^{\lambda_+(x-\tilde{x})} \right. \\ & \times \left(\frac{\exp[-\lambda_-|x-\tilde{x}|]}{\lambda_-} - \frac{\exp[-\lambda_-|x+\tilde{x}|]}{\lambda_-} \right) + \\ & \left. + \frac{2 \langle u \rangle}{3 \langle K \rangle} \left(\frac{\Lambda}{D} - \frac{2\lambda \langle u \rangle}{3D \langle K \rangle} \right) e^{\lambda_+(x-\tilde{x})} \right\} \times \\ & \times (2e^{-\lambda_-|x-\tilde{x}|} \theta(\tilde{x}-x) - 2e^{-\lambda_-|x+\tilde{x}|}) \} d\tilde{x}, \end{aligned} \quad (28)$$

где $\theta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда.

Дальнейшие преобразования требуют знания корреляционной функции $g(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$. Мы примем, что корреляционная функция имеет вид

$$g(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) = g(0) \exp(-|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\xi), \quad (29)$$

где ξ – корреляционная длина.

Примем также, что флуктуации проницаемости отличны от нуля только на участке, занимаемом фильтром, т.е. при $0 < x < H$, где H – толщина фильтра. Фактически это ограничение предполагает, что интегрирование в (29) по x идет не от 0 до ∞ , а от 0 до H .

В общем виде провести интегрирование в (28) не удастся, поэтому мы ограничимся двумя предельными случаями $\xi^{-1} \ll |\lambda|$ и $\xi^{-1} \gg |\lambda|$. Первое из этих неравенств означает, что флуктуации скоррелированы на достаточно больших расстояниях, превышающих характерную длину захвата частиц в фильтре. Второе неравенство, наоборот, предполагает малость корреляционной длины.

Прежде чем проводить конкретные расчеты, укажем на следующую характерную зависимость комбинации $(\langle c \rangle - \langle c \rangle_0) / \langle c \rangle_0$. При малых x это отношение линейно возрастает на отрезке порядка λ_-^{-1} до величины, определяемой толщиной фильтра. В дальнейшем изменение концентрации происходит достаточно слабо.

Использование неравенств $\xi^{-1} \ll |\lambda|$ и $\xi^{-1} \gg |\lambda|$ позволяет практически аналитически провести интегрирование в формуле (28). Для отношения $(\langle c \rangle - \langle c \rangle_0) / \langle c \rangle_0$ на выходе из фильтра при этом удастся получить достаточно простые выражения.

При $\xi^{-1} \ll |\lambda|$ получаем

$$\frac{\langle c \rangle - \langle c \rangle_0}{\langle c \rangle_0} \approx \left(\frac{\Lambda}{D} - \frac{2\lambda \langle u \rangle}{3D \langle K \rangle} \right)^2 \frac{\xi H}{2\lambda_-^2} g(0). \quad (30)$$

Если при этом $\xi > H$, то

$$\frac{\langle c \rangle - \langle c \rangle_0}{\langle c \rangle_0} \approx \left(\frac{\Lambda}{D} - \frac{2\lambda \langle u \rangle}{3D \langle K \rangle} \right)^2 \frac{H^2}{2\lambda_-^2} g(0). \quad (31)$$

В другом предельном случае

$$\frac{\langle c \rangle - \langle c \rangle_0}{\langle c \rangle_0} \approx \left(\frac{\Lambda}{D} - \frac{2\lambda \langle u \rangle}{3D \langle K \rangle} \right)^2 \frac{\xi^2 H}{2\lambda_-} g(0). \quad (32)$$

Поскольку параметр λ отрицателен, то из соотношений (30)–(32) видно, что средняя концентрация всегда превышает концентрацию, рассчитанную в отсутствие флуктуаций. Наибольший вклад флуктуаций имеет место в случае, соответствующем формуле (31). Этот случай соответствует крупномасштабным флуктуациям, которые можно представить как широкие сквозные “поры” в фильтре, характеризующиеся повышенной и пониженной проницаемостью в сравнении со средней проницаемостью фильтра. Такая система может быть просчитана более простым образом, путем подсчета переноса частиц через “поры”, и результат, как легко убедиться, соответствует формуле (31).

Наименьший эффект, как и следовало ожидать, дают мелкомасштабные флуктуации. Их вклад растет с толщиной фильтра по закону, отражающему флуктуационное “диффузионное” нарастание средней концентрации с коэффициентом флуктуационной “диффузии” $\sim \xi^2 g(0)$. Такая же закономерность соответствует формуле (30), но здесь коэффициент “диффузии” уже равен $\sim \xi \lambda_-^{-1} g(0)$.

Формальное “уменьшение” коэффициента “диффузии” связано с размытием флуктуаций за счет истинного диффузионного движения частиц.

ФЛУКТУАЦИИ И КРИТЕРИЙ КАЧЕСТВА ФИЛЬТРА

В заключение рассмотрим влияние флуктуаций пористости на величину критерия качества, который запишем в виде

$$\gamma = \frac{-\ln P}{\nabla p H / U_0 \mu}, \quad (33)$$

где $P = c/c_0$ – коэффициент проскока частиц через фильтр. Для однородного фильтра с плотностью упаковки $\alpha = \alpha_0$

$$(\nabla p H / U_0 \mu)_0 = K_0 H, \quad K_0 = K(\alpha_0),$$

причем

$$K_0 = F(\alpha_0) \frac{\alpha_0}{\pi a^2},$$

где $F(\alpha)$ – безразмерная сила, действующая на единицу длины волокна, которая для идеального веерного фильтра описывается формулой [3]

$$F(\alpha) = 4\pi(-0.5 \ln \alpha - 0.5 + 0.64\alpha)^{-1}.$$

Кроме того, $\ln \langle c \rangle_0 / c_0 = \lambda H$. Таким образом, для однородного фильтра

$$\gamma_0 = |\lambda| / K_0. \quad (34)$$

Для неоднородного фильтра величину γ можно определить на основе полученных выше формул (10), (30) и (31). Заметим, что для волокнистых фильтров в случае $Pe \gg 1$, $\lambda_- \approx U_0 / 2D$, $\lambda \approx -\Lambda K_0 U_0$, при этом мы положили $K(\alpha_0) \approx \langle K \rangle$, что, вообще говоря, является некоторым приближением.

Перепишем формулы (30), (31) в виде

$$\langle c \rangle / \langle c \rangle_0 \approx 1 + Q, \quad (35)$$

где

$$Q = (5/3)^2 \lambda^2 \xi H g(0) / K_0^2 \quad (36)$$

для $\xi |\lambda| \gg 1$, $\xi \ll H$ и

$$Q = (5/3)^2 \lambda^2 H^2 g(0) / K_0^2 \quad (37)$$

для $\xi |\lambda| \gg 1$, $\xi > H$.

Третий предельный случай для аэрозольных фильтров интереса не представляет. Коэффициент проскока частиц через неоднородный фильтр равен

$$P = P_0 \langle c \rangle / \langle c \rangle_0, \quad (38)$$

где $P_0 = \langle c \rangle_0 / c_0$ – коэффициент проскока через однородный фильтр с $\alpha = \alpha_0$. Используя формулу (10) для перепада давления в том же приближении $K_0 \approx \langle K \rangle$, получим следующее выражение для критерия качества:

$$\gamma = |\lambda| K_0^{-1} (1 - Q / (|\lambda| H)) / (1 - (2/3) g(0) K_0^{-2}). \quad (39)$$

Как видно из формул (30) и (31), $Q \sim \xi |\lambda| \gg 1$ и $|\lambda| H > 1$, последнее условие всегда соблюдается для волокнистых фильтров, так как в противном случае их эффективность ничтожно мала. Таким образом, в числителе флуктуационная поправка содержит большой коэффициент, а поправка в знаменателе, которая увеличивает γ за счет уменьшения сопротивления неоднородного фильтра, такого коэффициента не содержит, и ею можно пренебречь. Окончательно получаем

$$\gamma_0 = \gamma (1 - Q / (|\lambda| H)). \quad (40)$$

Заметим, что $Q / (|\lambda| H) \sim |\lambda|$, т.е. чем эффективнее однородный фильтр (чем больше $|\lambda|$), тем сильнее влияют флуктуации на его качество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Molter W., Fissan H.* // *Advances in Aerosol Filtration* / Ed. by K.R. Spurny. Boca Raton: CRC Press, 1998.
2. *Brown R.C.* *Aerosol Filtration*. Oxford: Pergamon Press, 1993.
3. *Kirsch A.A., Stechkina I.B.* // *Fundamentals of Aerosol Science* / Ed. by D.T. Shaw N. Y.: Wiley-Interscience, 1978. P. 165–256.
4. *Shapiro M.* // *J. Aerosol Sci.* 1996. V. 27. № 2. P. 263.
5. *Петрянов И.В., Кощеев В.С., Басманов П.И. и др.* “Лепесток” (легкие респираторы) М.: Наука, 1984.
6. *Владимиров В.С.* Уравнения математической физики. М.: Наука, 1971.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.54:547.973

УДЕРЖИВАНИЕ АНТОЦИАНОВ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ СИСТЕМЕ СО СМЕШАННЫМ ЭЛЮЕНТОМ АЦЕТОНИТРИЛ–МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА–ВОДА

© 2005 г. В. И. Дейнека*, А. М. Григорьев**

*Белгородский государственный университет

**ФГУП БГ “Белгородский государственный научно-исследовательский институт технологии медицинской промышленности”

E-mail: deyneka@belgits.ru

Поступила в редакцию 18.02.2004 г.

Исследовано удерживание антоцианов и производных кверцетина в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ в элюентах системы ацетонитрил–муравьиная кислота–вода. Высказана гипотеза об определяющей роли в удерживании неионной формы антоцианов, подтвержденная сопоставлением зависимости удерживания от концентрации ацетонитрила и муравьиной кислоты ряда антоцианов и производных кверцетина, и характером изменения полуширины пиков этих веществ.

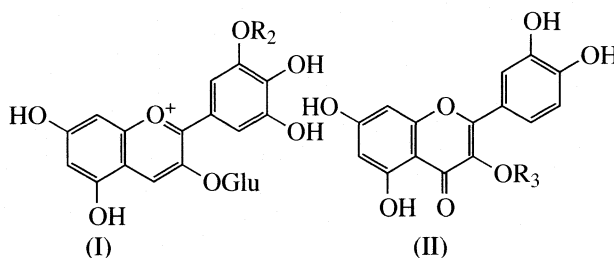
Для ВЭЖХ-анализа антоцианов известно использование нескольких систем элюентов [1–3]. Система ацетонитрил–муравьиная кислота–вода использована в предыдущей работе [4] для определения инкрементных зависимостей удерживания антоцианов как функции их строения и соотношения компонентов элюента. Настоящая работа посвящена исследованию механизма удерживания антоцианов в данной системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические исследования проводили на оборудовании Gilson с детектором Holo-chrome и Waters Millipore с детектором Lambda Max 481. Колонки: 250 × 4.0 мм Сепарон SGX C18 (7 мкм) (Элсико, Россия) и ReproSil-Pur C18-AQ (Dr. Maisch GmbH). Ввод пробы (20 мкл) осуществляли при помощи крана-дозатора Rheodyne 7125. Для регистрации и обработки хроматограмм использовали систему “ЮНИХРОМ 97” (ООО “Новые аналитические системы”). Все хроматографические исследования проводили при расходе элюента 1 мл/мин. Мертвый объем колонки определяли по нитрату натрия. Спектры записывали на спектрофотометре КФК-3-01.

Элюенты готовили добавлением требуемых объемов ацетонитрила (“ч.”) и муравьиной кислоты (“х.ч.”) в мерную колбу с последующим доведением до объема дистиллированной водой. Состав элюентов варьировали в диапазоне 3–18 об. % ацетонитрила и 3–10 об. % муравьиной кислоты на 100 мл элюента. В работе использован фармакопейный рутин (Qu-3-Rut), содержащий ~10% гиперозида (Qu-3-Gala), и экстракты нонеи черной,

антоцианы которой представлены в основном двумя компонентами – Dp-3-Glu и Pt-3-Glu [5]



I: R₂ = H (Dp-3-Glu), R₂ = CH₃ (Pt-3-Glu) II: R₃ = Rut (Qu-3-Rut), R₃ = Gala (Qu-3-Gala)

Для краткого обозначения антоцианов использовали систему аналогичную предложенной в [2]: Dp – дельфинидин; Pt – петунидин, Glu – глюкозид, Rut – рутинозид, Gala – галактозид, Qu – кверцетин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе использован метод сравнения хроматографического поведения антоцианов и производных кверцетина, как веществ, имеющих близкое строение скелета агликонов (при неизбежно различающихся заместителях), в двух сериях: 1) при варьировании концентрации ацетонитрила и постоянном содержании муравьиной кислоты; 2) при варьировании концентрации муравьиной кислоты и постоянном содержании ацетонитрила.

Удерживание выбранных соединений (*Igk*) в исследованных условиях хорошо описывается линей-

Таблица 1. Параметры зависимости $\lg k(i) = a + b \lg c$ для удерживания соединений (i) от концентрации ацетонитрила и муравьиной кислоты (s – среднеквадратичное отклонение при $n = 5$)

Соединение	a	$-b$	s
$c = [\text{CH}_3\text{CN}]$			
Qu-3-Rut	2.268	3.467	0.012
Qu-3-Gala	2.187	3.121	0.007
Dp-3-Glu	1.469	2.966	0.008
Pt-3-Glu	1.926	3.287	0.006
$c = [\text{HCOOH}]$			
Qu-3-Rut	0.622	0.602	0.009
Qu-3-Gala	0.730	0.623	0.005
Dp-3-Glu	0.152	0.761	0.013
Pt-3-Glu	0.491	0.710	0.013

ным уравнением Мураками [6], табл. 1. При этом изменение удерживания всех четырех веществ при варьировании концентрации ацетонитрила оказалась достаточно близким (для веществ различающихся даже по содержанию гидроксильных групп в молекулах) по углу наклона прямых, что подтверждает правильность выбора объектов.

Изменение концентрации муравьиной кислоты на удерживании производных кверцетина сказывается в значительно меньшей степени по сравнению с влиянием изменения концентрации ацетонитрила: $|b|$ примерно в 5 раз меньше; т.е. муравьиная кислота действует как органический модификатор более полярный, чем ацетонитрил.

Изменение удерживания антоцианов при варьировании концентрации кислоты также меньше, чем от концентрации ацетонитрила (но примерно

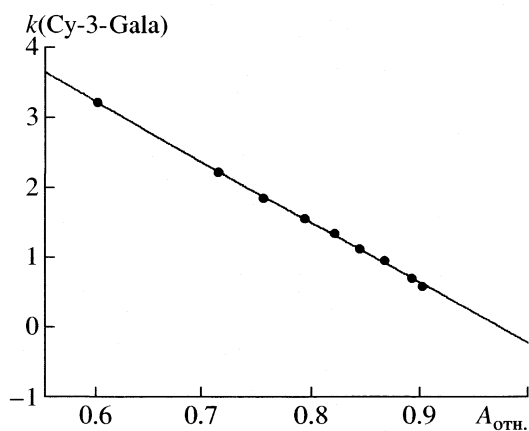


Рис. 1. Зависимость удерживания $k(\text{Cy-3-Gala})$ от относительной оптической плотности экстракта аронии $A_{\text{отн}} = (A_i/A_{\text{max}})$ при различных концентрациях муравьиной кислоты и 2.25 М концентрации ацетонитрила. Колонка 250 × 4 мм, Reprosil-Pur C18-AQ.

в 4 раза). И, что наиболее интересно, – углы наклона на 20–25% (по абсолютной величине) больше, чем для производных кверцетина. Это удивительно, поскольку при реализации ион-парного (или ионообменного) механизма удерживания флавилиевой формы антоцианов следовало бы ожидать увеличения удерживания при росте концентрации HCOOH (и противоионов – HCOO^-).

Для антоцианов хорошо известно существование равновесия, устанавливающегося между тремя формами, одна из которых имеет заряд (флавилиевая форма), и обуславливает красную окраску растворов антоцианов в кислых растворах ($\text{pH} \approx 1$). При изменении кислотности среды флавилиевая форма превращается в не имеющую заряда и бесцветную полуацетальную форму (псевдооснование) [2, 7]. При этом при увеличении pH от 1 до 4.5 доля последней формы возрастает до обесцвечивания раствора с последующим (при дальнейшем росте pH) появлением окраски за счет образования ангидросоединения с хиноидной структурой.

В таком случае относительное увеличение $|b|$ при переходе от производных кверцетина к антоцианам при варьировании концентрации HCOOH может быть связано с изменением равновесного соотношения форм антоцианов. А поскольку при уменьшении содержания кислоты увеличивается доля неионной формы (псевдооснования), то логично ожидать увеличения $|b|$ при участии именно этой формы в удерживании антоцианов.

Зависимость удерживания Cy-3-Gala , одного из основных компонентов экстракта клюквы, от оптической плотности экстракта аронии черноплодной, отличающейся высоким содержанием антоцианов, основным из которых является именно Cy-3-Gala (~70%), при варьировании концентрации HCOOH приведена на рис. 1. При экстраполяции $k(\text{Cy-3-Gala})$ падает до нуля (т.е. до мертвого времени) при максимальной оптической плотности, достигаемой в 6.75 М растворе муравьиной кислоты. Точнее, экстраполированное удерживание становится даже меньше нуля, что понятно, поскольку имеет место и простое вытеснение вещества с сорбента при росте содержания кислоты, наблюдаемое на примере производных кверцетина.

При вкладе неионной формы антоцианов в суммарное удерживание следует ожидать и других изменений в хроматографическом поведении соответствующих веществ. Если равновесие между формами устанавливается медленно, то это должно сказаться на уширении пика вещества на хроматограмме. Для анализа эффективности системы были использованы выводы работы [8], в которой на основе исправленной формулы для определения эффективности хроматографических систем (в рамках модели теоретических тарелок) в условиях ВЭЖХ (т.е. при относительно

небольших коэффициентах удерживания k) предложено использование анализа полуширины сигнала ($\Delta_{\text{экс}}$) как функции $(k(k+1))^{0.5}$.

При вариации концентрации CH_3CN и постоянстве концентрации HCOOH (т.е. при постоянстве соотношения форм антоцианов) получена линейная зависимость в предложенных координатах (табл. 2). Это может быть интерпретировано, как сохранение эффективности хроматографической системы в использованном интервале состава подвижной фазы по отношению к каждому из соединений. Параметры a полученных прямых статистически неразличимы внутри обеих пар веществ ($s_a \approx 0.006$).

Но особенно примечательно то, что при изменении концентрации HCOOH для Qu-3-Rut зависимость полуширины пика от использованного параметра удерживания практически такая же, как и при изменении концентрации CH_3CN , в то время как для Pt-3-Glu иной характер этой зависимости очевиден (рис. 2).

Указанные результаты были получены с использованием колонки, заполненной сорбентом Сепарон SGX C18. Аналогичный характер изменения (рис. 3) полуширины пика при варьировании концентраций компонентов подвижной фазы получен также при исследовании удерживания Су-3-Gala (в экстракте антоцианов клюквы), проведенного с использованием колонки, заполненной обращенной фазой ReproSil-Pur C18-AQ при термостатировании (25°C). Это свидетельствует об общности установленной закономерности, и, как следствие, невозможности добиться высокой эффективности (обычной для колонок данного класса) хроматографических систем по отноше-

Таблица 2. Параметры зависимости полуширины пика от параметра удерживания соединения $\Delta_{\text{экс}} = a + b(k(k+1))^{0.5}$ при изменении концентрации ацетонитрила (s – среднеквадратичное отклонение при $n = 5$)

Соединение	a	b	s
Qu-3-Rut	0.063	0.073	0.004
Qu-3-Gala	0.060	0.068	0.006
Dp-3-Glu	0.046	0.105	0.002
Pt-3-Glu	0.039	0.105	0.002

нию к антоцианам. Отметим, что вывод об уширении пиков антоцианов при $\text{pH} > 2$ вследствие медленных взаимных переходов между формами антоцианов был сделан авторами работы [9].

Относительное уширение пика антоциана может быть рассчитано следующим образом. Основываясь на результатах, полученных для производных кверцетина, можно воспользоваться зависимостью полуширины пика антоциана от параметра удерживания, $(k(k+1))^{0.5}$, полученной при вариации концентрации CH_3CN , для расчета “теоретической” полуширины пика, $\Delta_{\text{теор}}$, при данном k для ряда с вариацией концентрации HCOOH . Учитывая независимость обоих уширений и, используя экспериментальное значение $\Delta_{\text{экс}}$, можно вычислить дополнительное уширение ($\Delta_{\text{доп}}$) из соотношения

$$\Delta_{\text{экс}}^2 = \Delta_{\text{теор}}^2 + \Delta_{\text{доп}}^2.$$

Предполагая, что это уширение аналогично диффузионному и прямо пропорционально времени, разделив полученное $\Delta_{\text{доп}}$ на время нахож-

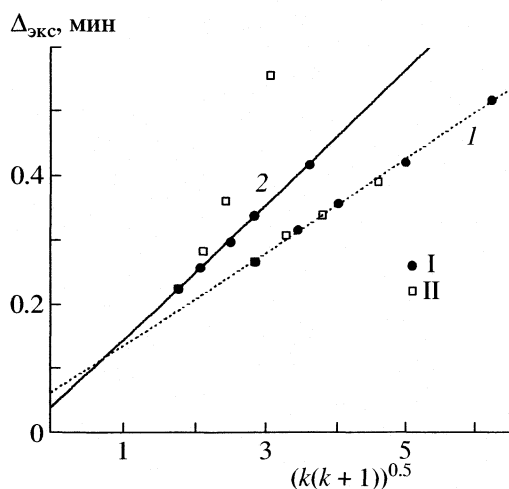


Рис. 2. Зависимости полуширины пика ($\Delta_{\text{экс}}$) от параметра удерживания $(k(k+1))^{0.5}$ веществ: кверцетина-3-рутинозида (1) и Pt-3-Glu (2) при изменении концентрации CH_3CN (I) и концентрации HCOOH (II); колонка 250×4 мм, Сепарон SGX C18.

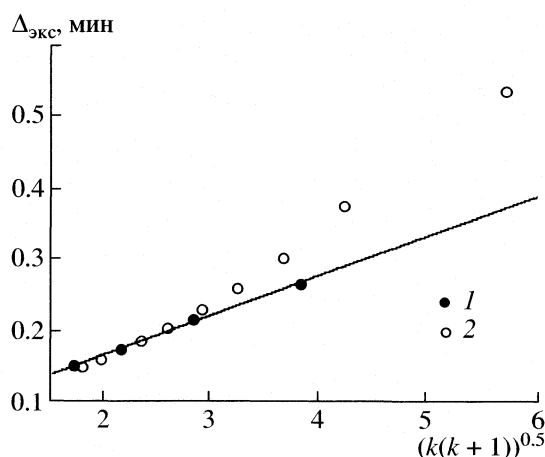


Рис. 3. Зависимость полуширины пика ($\Delta_{\text{экс}}$) от параметра удерживания $(k(k+1))^{0.5}$ для Су-3-Gala при изменении концентрации CH_3CN (1) и концентрации HCOOH (2); колонка 250×4 мм, Reprosil-Pur C18-AQ.

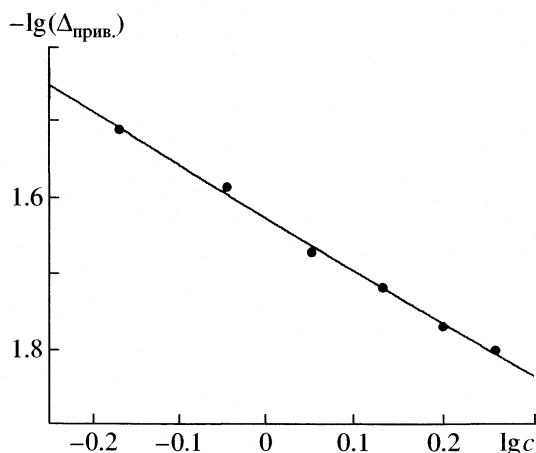


Рис. 4. Зависимость логарифма приведенной полуширины пика, $\lg(\Delta_{\text{прив}})$, Су-3-Gala от логарифма концентрации НСООН ($\lg c$) при постоянной концентрации CH_3CN ; колонка 250×4 мм, Reprosil-Pur C18.

дения вещества в колонке, получаем приведенное дополнительное уширение, $\Delta_{\text{прив}}$

$$\Delta_{\text{прив}} = \Delta_{\text{доп}}/t_R.$$

Приведенное дополнительное уширение интересно тем, что оно должно зависеть только от времени релаксации процесса установления равновесия между формами антоциана, если сорбция зависит от содержания одной из форм, или обратно пропорционально концентрации компонента, определяющего скорость релаксации, например, концентрации НСООН. Действительно, зависимость логарифма приведенной полуширины пика Су-3-Gala от логарифма концентрации НСООН (рис. 4) оказалась линейной $b = -0.700$ ($s = 0.007$, $n = 6$).

Полученные данные согласуются с гипотезой об участии неионной формы антоциана в удерживании в использованной системе элюентов. Относится ли это только к неионной форме, или соответствует известным процессам ассоциации или самоассоциации [7, 10] на поверхности сорбента

можно, вероятно, установить прямым спектроскопическим исследованием сорбированного состояния на обращенной фазе.

И, наконец, справедливость высказанной гипотезы подтверждается исследованием удерживания антоцианов в условиях обращенно-фазовой хроматографии в элюентах, в которых муравьиная кислота заменена на хлорную (и трифторуксусную). Исследования показали, что в этом случае удерживание соответствует ион-парному механизму: времена удерживания увеличивались при добавлении перхлората лития при неизменной концентрации хлорной кислоты. Снижение концентрации кислоты (уменьшение рН) приводило не только к уменьшению времен удерживания, но и к логичному уширению пиков, поскольку увеличивается доля несорбируемой (или существенно слабее сорбируемой) в этих условиях неионной формы. Исследования поведения антоцианов в данной системе продолжаются.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Администрации Белгородской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. da Costa C.T., Horton D., Margolis S.A. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 881. P. 403.
2. Goiffon J.-P., Brun M., Bourrier M.-J. // Ibid. 1991. V. 537. P. 101.
3. Lee H.S., Hong V. // Ibid. 1992. V. 624. P. 221.
4. Дейнека В.И., Григорьев А.М. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 1.
5. Deineka V.I., Grigor'ev A.M., Ermakov A.M. // Chem. Natur. Comp. 2003. V. 39. № 5. P. 503.
6. Murakami F. // J. Chromatogr. 1979. V. 178. P. 393.
7. Goto T. // Fortschr. Chem. org. Naturst. 1987. V. 52. P. 113.
8. Дейнека В.И. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 1. С. 144.
9. Hale M.L., Francis F.J., Ferguson I.S. // J. Food Sci. 1986. V. 51. P. 1511.
10. Ito F., Tanaka N., Katsuki A., Fujii T. // J. Photochem. and Photobiol. 2002. V. 150. P. 153.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 542.61:547.466

ЭКСТРАКЦИЯ ТРИПТОФАНА РАСТВОРОМ
ДИНОНИЛНАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ В ГЕПТАНЕ

© 2005 г. З. И. Куваева*, И. В. Гаврилюк*, В. С. Солдатов*,**

*Национальная академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

**Технический университет Люблина, Польша

Поступила в редакцию 14.05.2004 г.

Изучена экстракция триптофана из водно-солевых растворов жидким сульфокатионитом (раствором динонилнафталинсульфо кислоты в гептане) в широком диапазоне pH и концентрации аминокислоты. Рассчитаны количества триптофана, экстрагированного в виде катионной и цвиттер-ионной форм.

Основной способ получения триптофана – микробиологический синтез, который предполагает обязательные этапы выделения данной аминокислоты из ферментационных сред. Для этих целей наиболее эффективен ионный обмен с использованием различного типа ионитов. Имеющиеся в литературе данные в основном касаются взаимодействия триптофана с сильнокислотными и сильноосновными полимерными ионитами [1–6]. Альтернативой могут быть жидкие иониты, являющиеся растворами высших сульфокислот или аминов в не смешивающихся с водой растворителях. По химической сути процессы поглощения жидкими ионитами идентичны процессам, протекающим на твердых ионитах, по технологическому оформлению – жидкостной экстракции. Использование жидких ионитов может оказаться перспективным, так как снимает проблемы, связанные с недоступностью обменных групп, медленностью и необратимостью процессов сорбции–десорбции и других явлений, присущих ионитам с полимерной матрицей.

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия жидкого сульфокатионита, представляющего собой раствор динонилнафталинсульфо кислоты в гептане, с водными растворами триптофана в широком диапазоне pH, а также расчет вклада ионообменной составляющей и необменно поглощенного триптофана в общую величину экстракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве жидкого ионита использовали 0.1 н. гептановый раствор динонилнафталинсульфо кислоты (HD) фирмы “Kings Organic Chemical Ltd. Connecticut”. Кислотное число HD составляло

1.9 ммоль/г, его теоретическое значение 2.174 [7]. Исходные растворы триптофана (Trp) готовили на фоне 0.1 н. раствора NaCl.

Равновесие тройного обмена изучали следующим образом. В термостатируемый стаканчик ($20 \pm 0.5^\circ\text{C}$), установленный на магнитную мешалку, вносили необходимое количество растворов Trp и NaCl (объемы водной и органической фаз были постоянны и равны соответственно 30 и 20 мл). Стаканчик плотно закрывали крышкой с

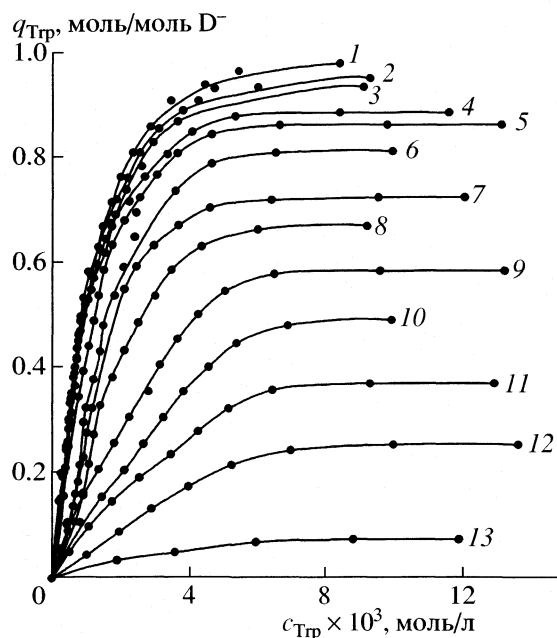


Рис. 1. Зависимости экстракции триптофана динонилнафталинсульфо кислотой q_{Trp} от равновесной концентрации триптофана c_{Trp} в водном растворе при различных значениях pH: 1 – 2.50, 2 – 2.10, 3 – 3.25, 4 – 3.75, 5 – 1.50, 6 – 4.30, 7 – 0.92, 8 – 5.70, 9 – 6.50, 10 – 7.45, 11 – 8.40, 12 – 9.40, 13 – 10.25.

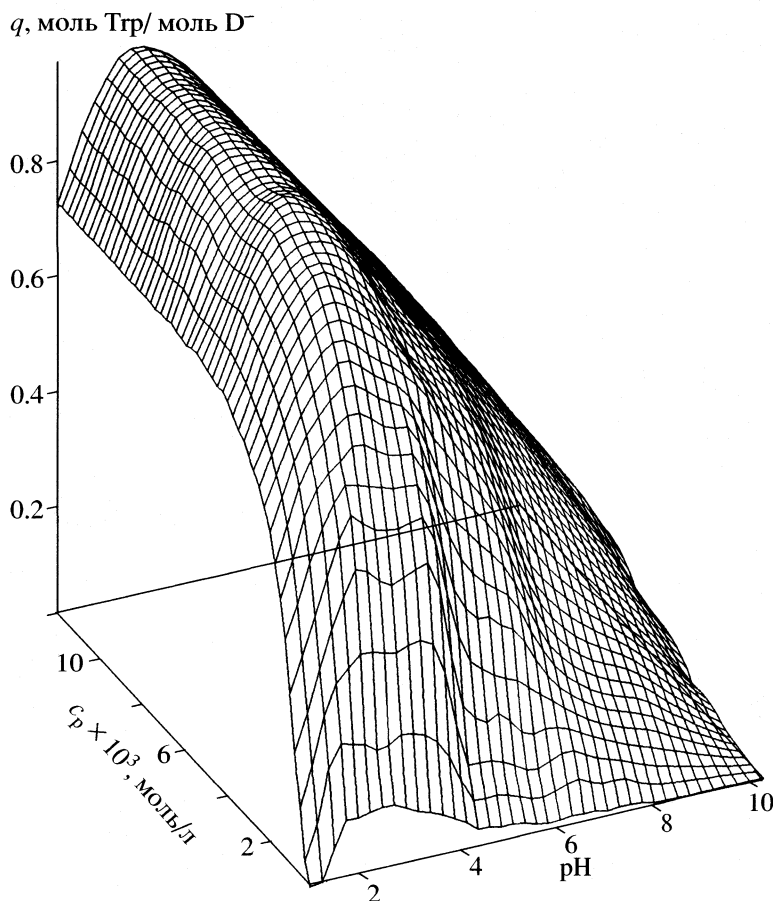


Рис. 2. Диаграмма зависимости экстракции триптофана от его равновесной концентрации в водной фазе и pH.

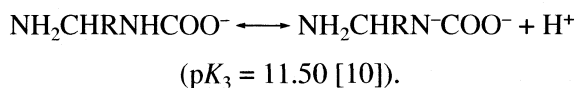
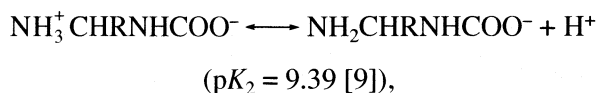
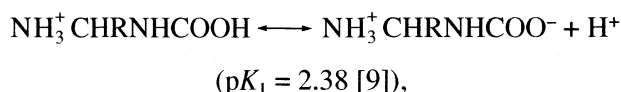
отверстиями для стеклянного электрода и солевого мостика. Корректировку pH системы осуществляли добавлением 1 н. HCl или NaOH. После установления заданного значения pH смесь перемешивали в течение 2 ч, что превосходило время, необходимое для наступления равновесия. После этого перемешивание прекращали, и фазы разделялись.

Концентрацию Trp в водной фазе определяли колориметрическим путем с нингидрином [8]. Количество Trp, поглощенное HD, находили по разности содержания аминокислоты в первоначальном и равновесном растворах.

ИК-спектры экстракционных комплексов (Na^+ , H^+ , Trp) D^- , приготовленных по описанной выше методике, записывали на ИК-фурье-спектрофотометре "Protege 460" (фирмы Nicolet). Толщина кюветы с окнами из стекла KRS-5 составляла 0.13 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрохимическое состояние Trp зависит от кислотности среды. Его диссоциация в водной фазе может быть записана следующими уравнениями:



В связи с изменением ионного состояния Trp, изучение процессов экстракции проводили при фиксированных значениях pH. Изотермы сорбции приведены на рис. 1. Видно, что для всех значений pH характерны возрастание величины сорбции Trp с увеличением его равновесной концентрации в водной фазе (c_p) и выход на плато при $c_p \geq 0.65$ ммоль/л.

Трехмерная диаграмма, представленная на рис. 2, иллюстрирует величину сорбции Trp в зависимости от двух переменных, характеризующих равновесный водный раствор: pH и концентрации аминокислоты. Зависимость экстракции Trp растворами HD от pH более наглядно демонстрируют данные рис. 3, на котором совместно с

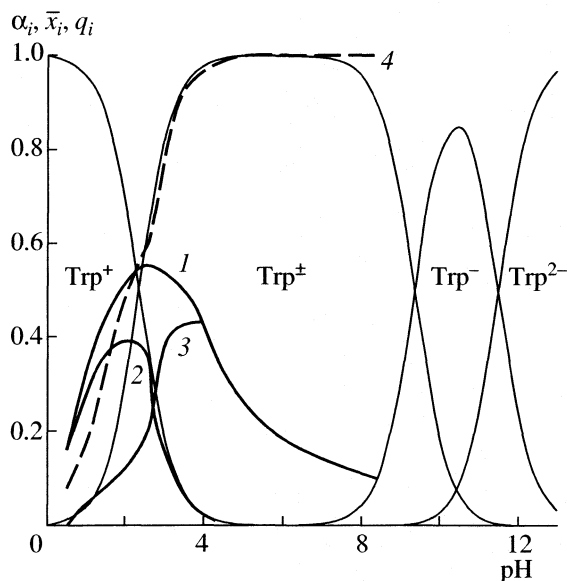


Рис. 3. Мольные доли различных ионных форм растворенного в воде триптофана α_i (тонкие линии) и мольное отношение триптофана q_{Trp} , моль Тгр/моль D^- (1), его цвиттер-ионной формы q_{Trp^\pm} (3), а также эквивалентные доли катионов Trp^+ \bar{x}_{Trp^+} (2) и Na^+ \bar{x}_{Na^+} (4) в фазе сульфоекстрагента в зависимости от pH. Концентрация триптофана в водной фазе 1 ммоль/л.

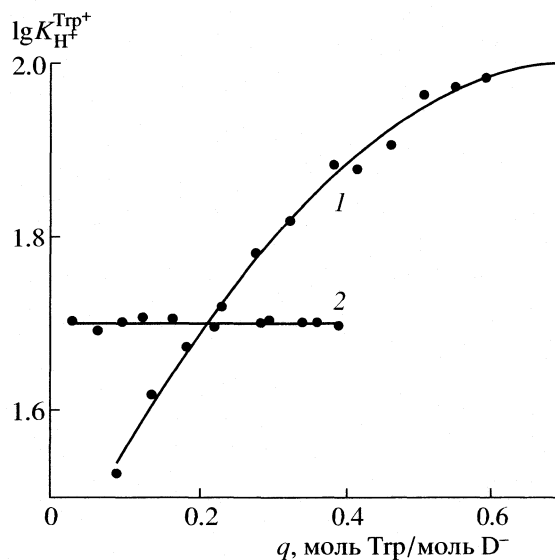
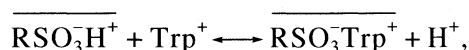


Рис. 4. Зависимости $\lg K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+} = f(q_{\text{Trp}})$ при pH 0.92 (1) и 0.50 (2).

В той области pH, где в водном растворе доминирует катионная форма Trp^+ , основным механизмом экстракции является ионообменный:



где чертой обозначена фаза экстрагента. Количественной характеристикой данного процесса служит коэффициент равновесия:

$$K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+} = \frac{\bar{x}_{\text{Trp}^+} c_{\text{H}^+}}{\bar{x}_{\text{H}^+} c_{\text{Trp}^+}}, \quad (3)$$

где \bar{x}_{Trp^+} и \bar{x}_{H^+} – эквивалентные доли Trp^+ и H^+ , c_{Trp^+} и c_{H^+} – их молярные концентрации в водном растворе. Величина c_{Trp^+} определяется по уравнению:

$$c_{\text{Trp}^+} = \frac{c_{\text{Trp}}}{(1 + K_1/c_{\text{H}^+} + K_1 K_2/c_{\text{H}^+}^2 + K_1 K_2 K_3/c_{\text{H}^+}^3)}. \quad (4)$$

Для расчета \bar{x}_{H^+} используется уравнение материального баланса фазы экстрагента:

$$\bar{x}_{\text{Na}^+} + \bar{x}_{\text{Trp}^+} + \bar{x}_{\text{H}^+} = 1. \quad (5)$$

Значение \bar{x}_{Na^+} определяется с использованием коэффициента равновесия обмена $\text{H}^+ - \text{Na}^+$:

$$K_{\text{H}^+}^{\text{Na}^+} = \frac{\bar{x}_{\text{Na}^+} c_{\text{H}^+}}{\bar{x}_{\text{H}^+} c_{\text{Na}^+}}, \quad (6)$$

диаграммой распределения ионных форм Тгр в водном растворе представлена изотерма общей сорбции триптофана при фиксированном значении c_p (кривая 1). Особенность данной зависимости – наличие значительной экстракции Тгр в той области pH, где превалирует цвиттер-ионная форма аминокислоты. Этот факт позволяет предположить, что значительный вклад в общую величину экстракции вносит необменно поглощенная цвиттер-ионная форма Trp^\pm . Величина ее сорбции может быть охарактеризована коэффициентом распределения:

$$K_D = q_{\text{Trp}^\pm} / c_{\text{Trp}^\pm}, \quad (1)$$

где q_{Trp^\pm} – мольное отношение содержания цвиттер-иона Trp^\pm к содержанию D^- в фазе ионита, c_{Trp^\pm} – молярность цвиттер-иона в равновесной водной фазе:

$$c_{\text{Trp}^\pm} = c_{\text{Trp}} / (1 + c_{\text{H}^+} / K_1 + K_2 / c_{\text{H}^+} + K_2 K_3 / c_{\text{H}^+}^2), \quad (2)$$

где c_{Trp} – аналитическая концентрация Тгр в равновесном водном растворе, K_1 , K_2 и K_3 – константы диссоциации ионогенных групп аминокислот.

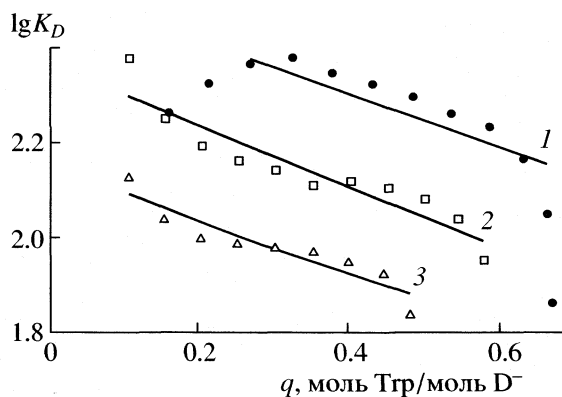


Рис. 5. Зависимости $\lg K_D = f(q_{\text{Trp}^+})$ при pH 5.7 (1), 6.5 (2) и 7.45 (3).

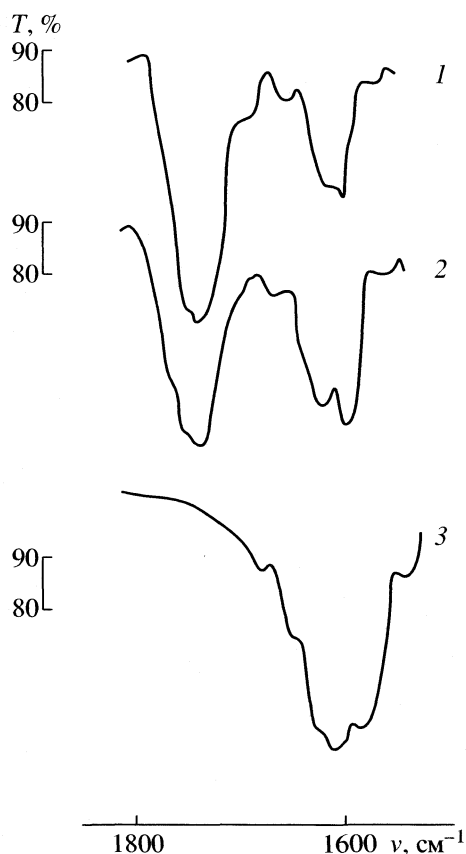


Рис. 6. ИК-спектры комплексов $(\text{Na}^+, \text{H}^+, \text{Trp}) \text{D}^-$ в гептане при различных значениях pH: 1 – 0.9, 2 – 2.5, 3 – 5.8.

где c_{Na^+} – молярность ионов Na^+ в равновесном водном растворе, которая рассчитывается из уравнения материального баланса:

$$S_{\text{Na}^+} = c_{\text{Na}^+}V + \bar{x}_{\text{Na}^+}q_0. \quad (7)$$

Здесь S_{Na^+} – суммарное содержание ионов Na^+ в системе, мг-экв; V – объем водной фазы, мл; q_0 – количество жидкого сульфокатионита, мг-экв.

Одно из условий определения коэффициента равновесия $K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+}$ обмена $\text{H}^+ - \text{Trp}^+$ – изучение экстракции в условиях, когда практически вся аминокислота находится в катионной форме. Нами рассчитаны величины $K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+}$ в тройной системе для равновесий при pH 0.50 и 0.92. Зависимости $\lg K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+} = f(q_{\text{Trp}})$ представлены на рис. 4. При расчете значений $K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+}$ предполагалось, что весь сорбированный Trp существует в катионной форме. Как видно из приведенных зависимостей, такое допущение правомерно лишь для pH 0.50. В данном случае наблюдается независимость $K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+}$ от состава фазы экстрагента. При pH 0.92 происходит существенное изменение значений $K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+}$ при увеличении количества сорбированной аминокислоты. Это свидетельствует о наличии в экстрагенте дополнительных взаимодействий, отличных от ионообменных.

На рис. 5 приведены зависимости $\lg K_D = f(q_{\text{Trp}^+})$. Обращают на себя внимание высокие величины $\lg K_D$, а также зависимости $\lg K_D$ от состава фазы экстрагента и pH.

Для наиболее полного описания механизмов экстракции Trp при $0.5 < \text{pH} < 5.7$, когда в равновесном водном растворе аминокислота существует одновременно в виде катиона и цвиттер-иона, необходимо рассчитать вклад каждой из составляющих в общую величину экстракции аминокислоты. Эквивалентная доля Trp^+ в экстрагенте может быть рассчитана путем решения системы уравнений (2)–(7).

Как было указано выше, величина $K_{\text{H}^+}^{\text{Trp}^+} = 50.0$ рассчитана из экспериментальных данных, полученных при pH 0.5. Коэффициент равновесия обмена $\text{H}^+ - \text{Na}^+$ также мало зависит от степени обмена и равен 0.4 [11]. Анализ приведенных на рис. 3 зависимостей: экспериментальной $q_{\text{Trp}} = f(\text{pH})$ (кривая 1), а также рассчитанных $\bar{x}_{\text{Trp}^+} = f(\text{pH})$ (кривая 2) и $q_{\text{Trp}^+} = f(\text{pH})$ (кривая 3) свидетельствует о том, что область максимума экстракции характеризуется приблизительно равным соотношением количеств катионной и цвиттер-ионной форм Trp.

На рис. 6 приведены ИК-спектры экстракционных комплексов (Na^+ , H^+ , Tgr) D^- , полученные при значениях pH 0.9, 2.5 и 5.8. Критерием существования Tgr в фазе экстрагента в катионной форме является наличие поглощения в области 1720–1740 см^{-1} , соответствующего валентным $\text{C}=\text{O}$ -колебаниям в недиссоциированной карбоксильной группе. Ионный карбонил поглощает при 1580–1600 см^{-1} . Как видно из приведенных ИК-спектров, в области максимума экстракции (pH \sim 2.5) наблюдаются приблизительно одинаковые интенсивности поглощения как ионизированной, так и неионизированной группы- COOH , что доказывает сосуществование в экстракционном комплексе практически равных количеств катионной и цвиттер-ионной форм Tgr . Уменьшение интенсивности поглощения при 1580–1600 см^{-1} (pH 0.9) указывает на увеличение содержания в фазе экстрагента катионной формы Tgr^+ . Для экстракционных комплексов, полученных при pH 5.8, характерны отсутствие поглощения в области 1720–1740 см^{-1} и наличие интенсивного поглощения в области 1580–1600 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии аминокислоты в экстрагенте только в виде цвиттер-ионной формы Tgr^\pm .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Озолин С.Э., Раминя Л.О., Озолин М.Я.* // Изв. Акад. наук Латв. ССР. 1970. № 11. С. 54.
2. *Раминя Л.О., Корольков Н.М., Озолин С.Э.* // Там же. 1973. № 11. С. 91.
3. *Озолин С.Э., Раминя Л.О., Корольков Н.М.* Химическая технология и химия. Рига, 1975. Вып. 3. С. 77.
4. *Селеменов В.Ф., Чиканов В.Н., Фрелих П. и др.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 64. № 12. С. 3330.
5. *Селеменов В.Ф., Орос Г.Ю., Огнева Л.А. и др.* // Там же. 1984. № 9. С. 2344.
6. *Карпов С.И., Матвеева М.В., Селеменов В.Ф.* // Там же. 2001. Т. 75. № 2. С. 323.
7. *Солдатов В.С.* Структура и свойства сульфоксидов на основе динонилнафталинсульфокислоты. Химия и технология экстракции. Т. 1: Сб. научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. 367 с.
8. *Кононова К.А., Фаворская И.А.* // Вестн. ЛГУ. Сер. хим. и физ. наук. 1962. Вып. 3. № 16. С. 135.
9. *Якубке Х.-Д., Ешкайт Х.* Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. С. 33.
10. *Владимиров Ю.А., Чинь-Го Ли* // Биофизика. 1962. Т. 7. № 3. С. 270.
11. *Солдатов В.С., Куваева З.И., Бычкова В.А., Водопьянова Л.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 146.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183.021:53.23+543.314

**СТРУКТУРА МИЦЕЛЛ TRITON N-42 ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ Pt(IV)
ИЗ КИСЛЫХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2005 г. А. И. Булавченко, Т. Ю. Подлипская, А. Т. Арымбаева

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
Новосибирск

E-mail: bulavch@che.nsk.su

Поступила в редакцию 21.05.2004 г.

С помощью разработанного ранее подхода, основанного на комбинации фотон-корреляционной спектроскопии и статического рассеяния света, исследованы закономерности изменения структуры обратных мицелл Triton N-42 при концентрировании Pt(IV) из кислых сульфатно-хлоридных растворов. Установлено, что увеличение кислотности исчерпываемой фазы приводит к формированию сфероцилиндрических мицелл с большими числами агрегации и сольубилизационной емкостью; при добавлении к кислым растворам сульфата натрия происходит трансформация сфероцилиндра в вытянутый эллипсоид. Отмечено, что мицеллы становятся более вытянутыми; числа агрегации при этом в начале увеличиваются, затем уменьшаются. Оптимальными для концентрирования анионных комплексов платины в условиях реализации анионообменного механизма экстракции признаны мицеллы с формой вытянутого эллипсоида, высоким поверхностным зарядом, низкими числами агрегации, отсутствием объемной воды и незначительным содержанием поверхностной воды.

Мицеллярное концентрирование анионных комплексов металлов является перспективным подходом, реализованным в рамках жидкостной экстракции [1]. Извлечение металлов на стадии экстракции осуществляется обратными мицеллами оксиэтилированных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в неполярных растворителях типа предельных углеводородов. Зависимость коэффициента распределения от кислотности среды, концентрации фонового электролита и комплексобразующих добавок аналогична полученным при извлечении анионных комплексов металлов кислородсодержащими экстрагентами [2, 3]. Однако при мицеллярном концентрировании взаимодействие с извлекаемым металлом происходит на более высоком уровне структурной организации по сравнению с традиционной жидкостной экстракцией. Наличие мицеллярной структуры и динамический характер образующихся агрегатов открывают новые возможности для эффективного концентрирования металлов и гидрофильных ПАВ [4, 5]. Сочетание процессов сольубилизации и десольубилизации позволило довести коэффициент абсолютного концентрирования анионных комплексов металлов до $\sim 1.5 \times 10^3$ за одну стадию [2], что значительно превосходит результаты традиционного экстракционного концентрирования [6].

Цель данной работы – исследование влияния мицеллярной структуры на эффективность концентрирования Pt(IV) из кислых сульфатно-хлоридных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве мицеллообразующего ПАВ использовали оксиэтилированный нонил-фенол со средней степенью оксиэтилирования 4 Triton N-42 (Sigma). Его исходная концентрация составляла 0.25 моль/л. Органическим растворителем служил *n*-декан квалификации “ч.”, который сушили над Al_2O_3 и дважды перегоняли в обеспыленной установке. Кислота (HCl) имела квалификацию “х.ч.”, в качестве фонового электролита использовали Na_2SO_4 квалификации “х.ч.”.

Мицеллярные системы, содержащие водную псевдофазу, готовили в условиях двухфазной (экстракционной) сольубилизации. Для этого водную и органическую фазы контактировали при мягком перемешивании пропеллерной мешалкой в течение двух часов; соотношение фаз вода/масло составляло 5 : 1.

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 структурных параметров обратных мицелл. Определение структурных параметров обратных мицелл проводили по методике, разработанной и описанной в нашей предыдущей работе [7]. Методика основана на комбинации фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) и статического рассеяния света. Гидродинамический радиус мицелл (r_h) определяли спектрометром ФКС, разработанным и изготовленным Ин-

ституте 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 [8]. Погрешность измерения составляла 10%. Интенсивность света, рассеянного мицеллярными системами, измеряли фотометром ФПС-2М при длине волны 450 нм и угле 90 град. Необходимые для расчетов инкременты показателей преломления *n*-декана и мицеллярных систем определяли с помощью рефрактометра Пульфриха (тип ИРФ-23). Расчеты относительной интенсивности рассеянного света ($I_{i,90}/I_{0,90}$) проводили для модели, в которой в качестве рассеивающего объема рассматривалась полярная полость мицеллы [7], включающая слой оксиэтильных групп и центральную часть (ядро) мицеллы.

Числа агрегации (N_{ag}) рассчитывали делением площади мицеллы на площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в плоском поверхностном слое. Содержание “объемной” (свободной) воды ($W_{об}$) определяли из объема полярной нанополости мицеллы, свободной от оксиэтильных групп. Для этого от большой и малой полуосей отнимали длину молекулы ПАВ (2.8 нм). Долю “поверхностной” (связанной) воды ($W_{пов}$) находили по суммарному объему пустот в поверхностном слое мицеллы.

Кинематическую вязкость мицеллярных систем (η) определяли по времени их истечения в капиллярных вискозиметрах (ВПЖ-2) с диаметром капилляра 0.34, 0.56 и 0.99 мм. Вискозиметры были откалиброваны по *n*-декану при $T = 298.0 \pm 0.2$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мицеллярная структура при экстракции из растворов HCl. Структурный анализ, проведенный на основе “геометрического” подхода [8], свидетельствует о том, что каждой комбинации экспериментальных значений гидродинамического радиуса мицелл и сольубилизационной емкости (V_s/V_0 – отношение объема водного раствора, сольубилизованного мицеллярной системой (V_s), к общему объему органической фазы (V_0)) – могут соответствовать мицеллы, имеющие формы вытянутого эллипсоида, сфероида и сфероцилиндра (таблица).

Из приведенных в таблице результатов следует, что для всех рассчитанных форм с увеличением концентрации кислоты в исчерпываемой фазе происходит увеличение чисел агрегации и “вытянутости” мицелл, также как и в случае инъекционной сольубилизации [7]. “Вытянутость” мицелл характеризуется отношениями a/b и $(L + 2h)/2h$

для эллипсоидов и сфероцилиндров, соответственно (a и b – большая и малая полуоси эллипсоидов, L – длина цилиндрической части, h – радиус сферического торца сфероцилиндрической мицеллы). При этом происходит увеличение содержания воды как в поверхностном слое мицеллы ($W_{пов}$), так и в ядре ($W_{об}$). Отметим, что полученные закономерности изменения мицеллярной структуры одинаковы для всех использованных моделей.

Измерение и расчет относительной интенсивности рассеянного света, проведенные в работе [7], свидетельствуют о предпочтительности образования в кислых средах мицелл сфероцилиндрической конфигурации. Далее в качестве исходных использовали растворы, содержащие 1 и 3 моль/л HCl.

Структурные переходы в кислотно-солевых системах. Добавление Na_2SO_4 к исходным растворам HCl приводит к снижению гидродинамического радиуса и сольубилизационной емкости мицелл. При этом для каждой рассчитанной формы происходит уменьшение чисел агрегации мицелл и их вытянутости (таблица); содержание воды в поверхностном слое и в ядре мицеллы также уменьшается (при этом в первую очередь “уходит” объемная вода). При больших концентрациях Na_2SO_4 объемное ядро мицеллы вообще исчезает, так как малая полуось мицелл становится равной и даже меньше длины молекулы ПАВ. Закономерности изменения структурных параметров мицелл практически одинаковы для всех рассчитанных форм.

Измерение относительной интенсивности рассеянного света, проведенные для системы, содержащей 3 моль/л HCl + xNa_2SO_4 , свидетельствует о трансформации исходной сфероцилиндрической конфигурации в вытянутый эллипсоид (рис. 1а) при увеличении концентрации Na_2SO_4 в исчерпываемой фазе. Рассмотрим изменение мицеллярной структуры при переходе от системы 3М HCl (сфероцилиндр) к системе 3М HCl + 0.25М Na_2SO_4 (вытянутый эллипсоид) – таблица. Числа агрегации при малых концентрациях Na_2SO_4 увеличиваются, и мицеллы становятся более вытянутыми (рис. 1б). При дальнейшем увеличении концентрации Na_2SO_4 в исчерпываемой фазе числа агрегации начинают уменьшаться и мицеллы становятся менее вытянутыми. В результате зависимости для обоих параметров проходят с уменьшением сольубилизационной емкости через максимум. В пользу формирования при низких концентрациях Na_2SO_4 более вытянутой (по сравнению с исходной сфероцилиндрической) конфигурации свидетельствуют результаты измерения кинематической вязкости органической фазы (рис. 2). Наличие максимума на зависимости вязкости от сольубилизационной емкости свидетельст-

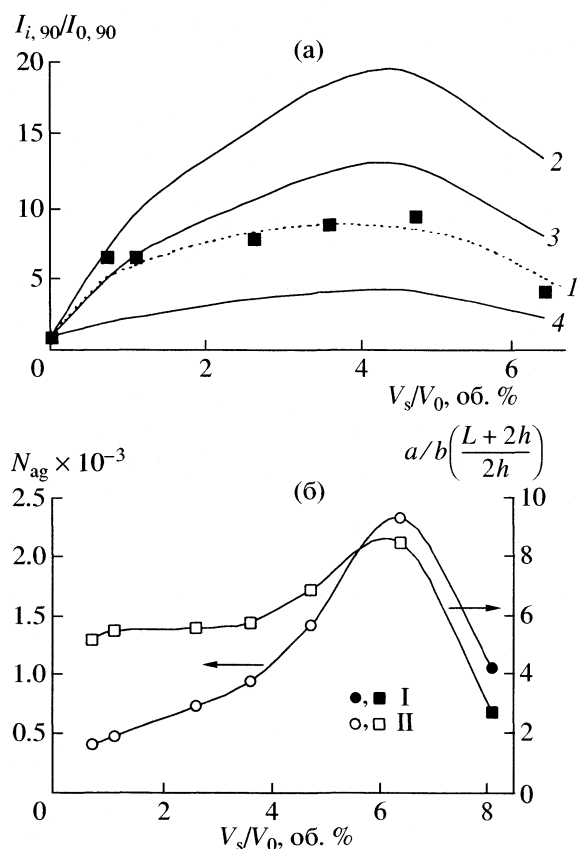


Рис. 1. Зависимости относительной интенсивности рассеянного света (а), чисел агрегации и вытянутости мицелл (б) от солюбилизационной емкости (мицеллярные системы получены экстракционной солюбилизацией из растворов 3.0 моль/л $\text{HCl} + x\text{Na}_2\text{SO}_4$): 1 – экспериментальные данные, 2–4 – рассчитанные зависимости (2 – сфероид, 3 – эллипсоид, 4 – сфероцилиндр); I – расчет структурных параметров для сфероцилиндра, II – для вытянутого эллипсоида.

вует о вытягивании мицелл при добавлении Na_2SO_4 . Вытянутые мицеллы оказывают большее сопротивление потоку (при малых скоростях истечения); в то же время уменьшение содержания дисперсной фазы (и вытянутости мицелл при больших концентрациях Na_2SO_4) приводит к падению вязкости: в результате зависимость проходит через максимум. Уменьшение диаметра капилляра (до 0.34 мм) приводит к резкому уменьшению скорости потока (время истечения в точке максимума увеличивается до часа); доля мицелл, большие полуоси которых ориентированы параллельно потоку, уменьшается. В результате вязкость увеличивается, и максимум становится более выжатым.

Связь мицеллярной структуры с эффективностью концентрирования. Анализ состава водной псевдофазы показал, что при экстракции из кислых сред в отсутствие солей составы истерпываемой фазы и мицеллярной водной псевдофазы

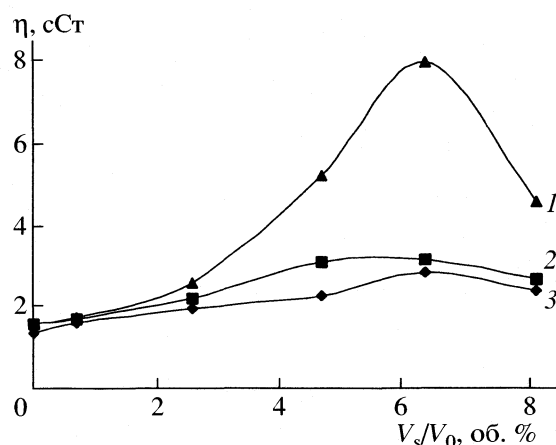


Рис. 2. Кинематическая вязкость мицеллярных систем (составы соответствуют рис. 1) в зависимости от солюбилизационной емкости. Диаметр капилляра: 1 – 0.34, 2 – 0.56, 3 – 0.99 мм.

практически совпадают [9]. В кислотно-солевых системах ситуация более сложная. Концентрации ионов H^+ и Cl^- увеличиваются, а Na^+ и SO_4^{2-} уменьшаются при росте концентрации Na_2SO_4 в истерпываемой фазе [4]. Коэффициент распределения PtCl_6^{2-} при экстракции из кислых растворов увеличивается, что связано с увеличением доли протонированной формы молекул ПАВ. Однако коэффициент абсолютного концентрирования (K) уменьшается, что обусловлено увеличением солюбилизационной емкости мицеллярной системы с увеличением концентрации кислоты. Увеличение концентрации Na_2SO_4 в истерпываемой фазе способствует росту и извлечения, и концентрирования [4].

Проведенный анализ мицеллярной структуры и информация о ионном составе мицелл позволяет связать мицеллярную структуру с эффективностью концентрирования. Из сопоставления ионного состава мицелл с распределением PtCl_6^{2-} между истерпываемой фазой и мицеллярной системой, можно сделать вывод, что ионный состав мицелл (в исследованном диапазоне) напрямую не влияет на эффективность извлечения [4]. Очевидно, увеличение экстракции платины обусловлено изменением мицеллярной структуры.

Сольватохромные исследования свидетельствуют о предпочтительной локализации PtCl_6^{2-} в поверхностном слое мицелл Triton N-42 [10]. Поэтому можно рассматривать мицеллярную экстракцию как процесс адсорбции анионов из водной фазы в поверхностный слой мицеллы. В этом случае коэффициент распределения следует рассчитывать как отношение концентрации комплексного аниона в поверхностном слое мицеллы

Размер и форма обратных мицелл при концентрировании Pt(IV) из растворов HCl и HCl + xNa₂SO₄

Состав фазы	$r_{\text{н}}$, нм	V_s/V_o , об. %	a , нм	b , нм	a/b	N_{ag}	$W_{\text{пов}}$	$W_{\text{об}}$	Вытянутый эллипсоид				Сферонд				Сфероцилиндр			
									a , нм	b , нм	a/b	N_{ag}	$W_{\text{пов}}$	$W_{\text{об}}$	a , нм	b , нм	a/b	N_{ag}	$W_{\text{пов}}$	$W_{\text{об}}$
H ₂ O	5.3	4.4	8.19	3.92	2.1	427	7.8	2.3	6.30	3.29	1.9	448	8.3	1.8	1.31	4.23	1.2	307	7.8	2.3
1 M HCl	7.6	5.4	16.00	4.11	3.9	911	8.9	3.7	9.99	3.19	3.1	1113	11.5	1.1	4.08	4.26	1.5	422	9.2	3.4
2 M HCl	9.6	6.0	23.23	4.27	5.4	1407	9.4	4.7	13.10	3.23	4.1	1936	13.2	0.9	6.31	4.31	1.7	524	10.1	4.0
3 M HCl	19.0	8.1	61.43	4.89	12.6	4512	10.9	8.5	27.63	3.54	7.8	8898	19.0	0.4	16.13	4.68	2.7	1054	12.4	7.0
1 M HCl + + 0.5 M Na ₂ SO ₄	5.8	3.5	10.85	3.55	3.1	494	6.7	1.3	7.31	2.85	2.6	568	6.6	1.4	2.50	3.73	1.3	266	6.7	1.3
1 M HCl + + 1 M Na ₂ SO ₄	5.0	1.9	9.56	3.04	3.1	343	4.1	0.2	6.36	2.46	2.6	405	4.3	0	2.27	3.16	1.4	174	4.1	0.2
1 M HCl + + 2 M Na ₂ SO ₄	4.7	1.1	9.20	2.78	3.3	286	2.4	0	6.01	2.26	2.7	348	2.4	0	2.26	2.87	1.4	137	2.4	0
1 M HCl + + 3 M Na ₂ SO ₄	4.3	0.3	8.43	2.55	3.3	224	0.8	0	5.49	2.09	2.6	277	0.8	0	2.08	2.62	1.4	105	0.8	0
3 M HCl + + 0.25 M Na ₂ SO ₄	13.0	6.4	36.98	4.37	8.5	2336	9.7	5.4	18.41	3.24	5.7	3868	14.5	0.6	10.08	4.28	2.2	667	10.7	4.4
3 M HCl + + 0.5 M Na ₂ SO ₄	10.1	4.7	26.79	3.86	6.9	1423	8.1	2.8	14.06	2.91	4.8	2200	10.2	0.7	7.35	3.82	2.0	448	8.7	2.2
3 M HCl + + 1 M Na ₂ SO ₄	8.2	3.6	20.29	3.52	5.8	940	6.8	1.4	11.21	2.70	4.1	1362	8.2	0	5.55	3.52	1.8	327	7.1	1.1
3 M HCl + + 2 M Na ₂ SO ₄	7.4	2.6	18.16	3.22	5.6	736	5.4	0.5	10.09	2.50	4.0	1077	5.9	0	4.97	3.22	1.8	255	5.5	0.4
3 M HCl + + 3 M Na ₂ SO ₄	6.2	1.1	15.02	2.75	5.5	474	2.4	0	8.40	2.18	3.9	712	2.4	0	4.12	2.74	1.8	162	2.4	0
3 M HCl + + 3.55 M Na ₂ SO ₄	5.8	0.7	13.82	2.64	5.2	407	1.6	0	7.82	2.11	3.7	605	1.6	0	3.78	2.64	1.7	141	1.6	0

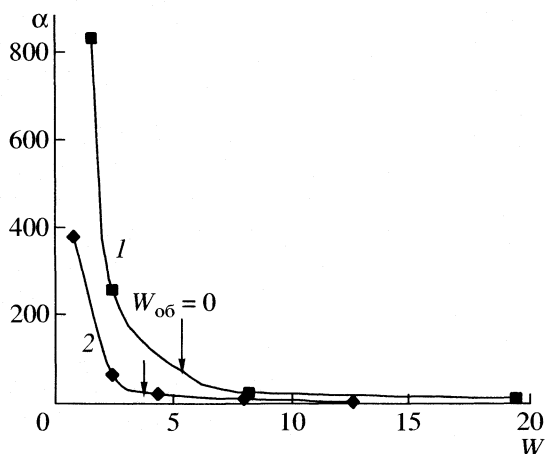


Рис. 3. Зависимости коэффициента распределения Pt(IV) от содержания воды в мицеллах (W) при экстракции из растворов состава: 1 – 3.0 моль/л HCl + x Na₂SO₄, 2 – 1.0 моль/л HCl + x Na₂SO₄.

c_s к равновесной концентрации в исчерпываемой фазе c_w :

$$\alpha = \frac{c_s}{c_w} \approx \exp \frac{\Delta H_r - \Delta A_{\text{кул}}}{RT} \quad (1)$$

Предполагается, что работа адсорбции (показатель экспоненты) определяется изменением энергии гидратации (ΔH_r) и электростатического взаимодействия ($\Delta A_{\text{кул}}$) при переходе аниона из водного раствора в поверхностный слой мицеллы, и делается допущение о равенстве соответствующих коэффициентов активностей и наличии в системе локальных и частичных равновесий [11]. Проведенные оценки свидетельствуют о незначительном вкладе $\Delta A_{\text{кул}}$.

В соответствии с принятым подходом, коэффициенты распределения PtCl₆²⁻ были пересчитаны на объем поверхностного слоя мицеллы, который определяли из структурных данных, приведенных в таблице. Резкий рост коэффициентов распределения и концентрирования PtCl₆²⁻ (рис. 3 и 4) начинается после исчезновения в полярной полости мицелл Triton N-42 объемной воды (соответствующие значения $W = W_{\text{пов}} + W_{\text{об}}$ помечены вертикальными стрелками) и уменьшения содержание поверхностной. В результате увеличение коэффициентов распределения и концентрирования платины (IV) с уменьшением содержания воды в мицеллах можно связать с ростом степени дегидратации обменивающихся ионов.

Оценки, проведенные по схеме, описанной в работе [12], на основе коэффициентов распределения для хлоридного, бромидного и иодидного комплексов платины (IV) с использованием уравнения (1), свидетельствуют о том, что максималь-

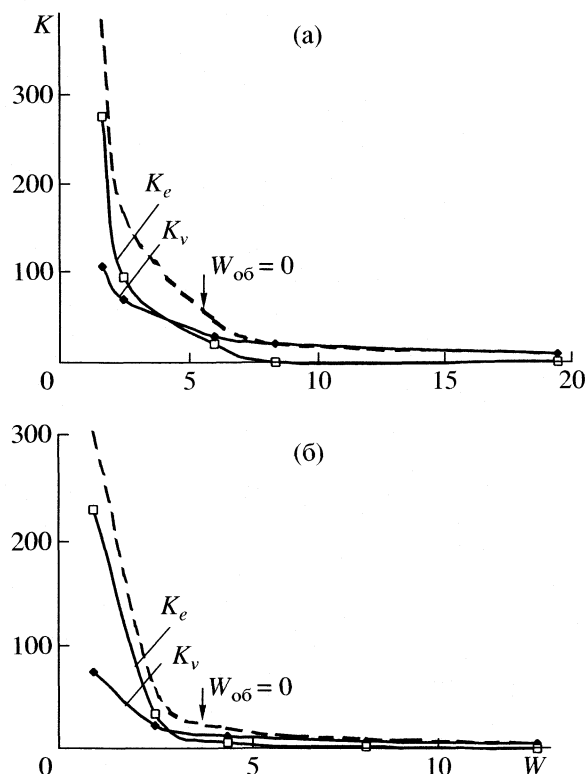


Рис. 4. Зависимости объемного (K_v) и энергетического (K_e) факторов концентрирования от содержания воды в мицеллах при экстракции Pt(IV) из растворов состава: 3.0 моль/л HCl + x Na₂SO₄ (а) и 1.0 моль/л HCl + x Na₂SO₄ (б). Пунктирной линией отмечено суммарное концентрирование.

ная дегидратация анионных комплексов платины в мицеллах достигает ~35% от полной (в системе 3 М HCl + 3.55 М Na₂SO₄).

Таким образом, экстракция анионных комплексов металлов мицеллами оксиэтилированных ПАВ протекает по анионообменному механизму с частичной дегидратацией обменивающихся ионов. Для эффективного извлечения анионных комплексов металлов из кислых сульфатно-хлоридных сред следует создавать мицеллы с низкими числами агрегации и незначительным содержанием воды (причем только в поверхностном слое). Такие мицеллы вызывают частичную дегидратацию анионов и “запускают” в действие анионообменный механизм экстракции.

Далее рассмотрим влияние мицеллярной структуры на коэффициент концентрирования, равный отношению концентрации комплекса платины в поверхностном слое мицеллы к исходной концентрации в исчерпываемой фазе. Здесь целесообразно выделить два фактора, влияющих на концентрирование: чисто “емкостной” (или “объемный”) – K_v , который определяется только сольбилизационной емкостью V_s/V_0 и “структурный” (или “энергетический”) – K_e , который зави-

сит от соотношения свободной и связанной воды в мицеллах и определяется разностью энергий гидратаций обменивающихся ионов. При оценке первого фактора будем считать, что содержание платины в мицеллах не изменяется относительно исходного состояния (кислый раствор без добавок соли), а роль Na_2SO_4 сводится только к “подсушиванию” мицелл и уменьшению их объема. Роль “энергетического” фактора заключается в дополнительном извлечении платины за счет изменения тонкой структуры мицеллы, которая влияет на степень дегидратации обменивающихся ионов. Как следует из рис. 4, первый фактор дает ~10-и кратный прирост концентрации, роль второго более значительна (причем резкое увеличение концентрации начинается с момента исчезновения объемной воды – на рисунках отмечено вертикальными стрелками). Отметим, что при тех же значениях W начинается резкий рост батохромного сдвига PtCl_6^{2-} в мицеллах [10].

Из сопоставления структурных характеристик с результатами концентрирования платины можно сделать вывод, что для эффективного извлечения следует создавать мицеллы с низким содержанием воды (причем в мицеллах должна присутствовать только поверхностная вода), высоким поверхностным зарядом (задается высокой концентрацией кислоты) и низкими числами агрегации. На данном этапе исследований оптимальными для концентрирования из кислых сульфатно-хлоридных сред следует признать мицеллы с формой вытянутого эллипсоида с $N_{\text{ag}} \sim 400$ и $W_{\text{пов}} \sim 1.6$.

Таким образом, “геометрический” подход оказался весьма продуктивным для анализа основных закономерностей изменения тонкой структуры мицелл и ее влияния на эффективность концентрирования платины из кислых сульфатно-хлоридных растворов. Несмотря на его простоту (при расчетах используется только минимальное число исходных параметров), результаты имеют четкий физический смысл и коррелируют с экс-

периментальными данными, полученными другими независимыми методами (сольватохромии и вискозиметрии).

В заключении отметим, что приведенные в таблице структурные параметры мицелл могут быть полезными для численного моделирования мицеллярной структуры, а также при использовании мицелл оксиэтилированных ПАВ для синтеза наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulavchenko A.I., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // Sep. Sci. Technol. 1995. V. 30. P. 239.
2. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // Analyst. 1997. V. 122. № 3. P. 227.
3. *Золотов Ю.А., Иофа В.З., Чучалин Л.К.* Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука, 1967. 379 с.
4. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 20. P. 4821.
5. *Булавченко А.И., Попова Т.Л., Торгов В.Г.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 291.
6. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
7. *Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2254.
8. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 2. С. 173.
9. *Булавченко А.И., Батищева Е.К., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г.* // Там же. 1996. Т. 58. № 2. С. 163.
10. *Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Батищева Е.К., Торгов В.Г.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1684.
11. *Белеванцев В.И.* // Там же. 2002. Т. 76. № 4. С. 608.
12. *Пецевичский Б.И., Белеванцев В.И., Храненко С.П.* // Изв. СО АН СССР. 1971. № 7. Вып. 3. С. 3.

**ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА
В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ГЕЛЕВОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРА Ф-42Л**

© 2005 г. В. С. Колосницын, Н. В. Кострюкова, М. В. Легостаева, С. Э. Мочалов

Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт органической химии

E-mail: kolos@anrb.ru

Поступила в редакцию 05.05.2004 г.

Исследованы транспортные процессы в гелевых полимерных электролитах (ГПЭ) на основе фторполимера Ф-42Л и 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане. Изучена взаимосвязь электропроводности ГПЭ со строением полимерной матрицы и свойствами электролитного раствора. Показано, что электролитный раствор в полимерной матрице размещен как в межструктурных областях, так и внутри полимерных глобул. Показано, что электропроводность ГПЭ определяется содержанием электролитного раствора в межструктурных областях.

Гелевые полимерные электролиты (ГПЭ), представляющие собой многокомпонентные системы, состоящие из пленкообразующих полимеров, апротонных диполярных растворителей и литиевых солей, получают все большее распространение в литиевой энергетике, так как их электропроводность близка к электропроводности жидких электролитов, а физико-механические свойства подобны полимерам [1–4].

Электропроводность ГПЭ определяется характером распределения жидкой фазы в полимерной матрице. Из теории пластификации известно, что жидкая фаза может быть размещена как в надмолекулярных областях полимерных тел (межструктурная пластификация), так и внутри полимерных глобул (внутриструктурная пластификация). Так как ионный перенос преимущественно осуществляется в надмолекулярных областях, для обеспечения высокой электропроводности необходимо, чтобы межструктурный пластификатор образовывал сплошную (непрерывную) фазу. Характер пластификации полимеров будет определяться термодинамикой взаимодействия электролитного раствора с полимерными молекулами и способом получения ГПЭ.

Цель настоящей работы – изучение влияния характера распределения пластификатора в полимерной матрице на электрохимические свойства ГПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований были выбраны фторопласт Ф-42Л (ГОСТ 25248), представляющий собой сополимер винилиденфторида

с тетрафторэтиленом, и одномолярный раствор перхлората лития в сульфолане. Пленки полимерных электролитов получали введением жидкого электролита в 5%-ный раствор полимера в ацетоне, с последующей отливкой на полиэтиленовую подложку в сухой атмосфере [5].

Измерение проводимости полимерных электролитов осуществляли на переменном токе с помощью цифрового корреляционного анализатора, разработанного в лаборатории электрохимии ИОХ УНЦ РАН. Погрешность определения удельной электропроводности не превышала 5%.

Термограммы записывали на дериватографе системы E. Paulik, J. Paulik, L. Erdey венгерской фирмы “МОМ” в открытых корундовых тиглях в атмосфере воздуха. Скорость нагревания образцов составляла 5 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные гелевые полимерные электролиты на основе фторопласта Ф-42Л и 1 М раствора перхлората лития в сульфолане обладали хорошими физико-механическими свойствами (были эластичными и прочными даже при высоком содержании жидкой фазы – 80 об. %).

Характер распределения электролитного раствора в полимерной матрице изучен термогравиметрическим методом. Типичные термогравиметрические электролитного раствора, полимера и гелевого полимерного электролита представлены на рис. 1. Видно, что потеря массы при нагреве жидкого электролита и полимера осуществляется в одну, а гелевого полимерного электролита в три стадии. Первую (низкотемпературную) стадию потери

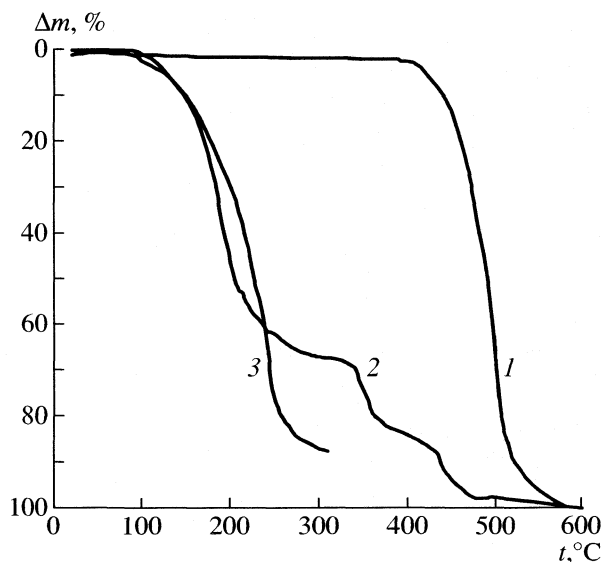


Рис. 1. Кривые потери массы (Δm): 1 – фторполимера Ф-42Л; 2 – гелевого полимерного электролита на основе Ф-42Л, содержащего 80 об. % 1М раствора LiClO_4 в сульфолане; 3 – 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане.

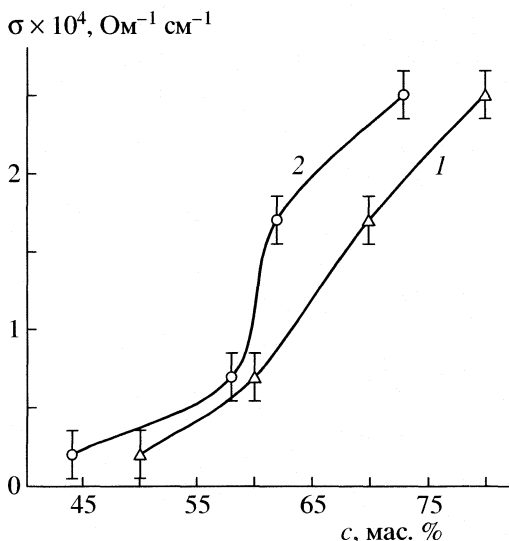


Рис. 2. Зависимости электропроводности (293 К) гелевых полимерных электролитов на основе Ф-42Л, содержащих 1 М раствор LiClO_4 в сульфолане, от содержания жидкой фазы (c , мас. %): 1 – от общего содержания жидкой фазы в полимерной матрице; 2 – от содержания жидкой фазы в межструктурных областях полимерной матрицы.

массы мы отнесли к удалению растворителя из межструктурных областей (надмолекулярного пространства) полимерной системы, так как при размещении пластификатора в межструктурном пространстве он слабо взаимодействует с полимером, вторую (среднетемпературную) стадию – к удалению растворителя из набухших полимерных глобул (внутримолекулярного пространства), а третью – к термодеструкции полимера.

Результаты термогравиметрических исследований ГПЭ обобщены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что потеря межструктурного пластификатора происходит при достаточно низких температурах (60–280°C), тогда как удаление внутриструктурного пластификатора осуществляется при более высоких температурах (310–380°C).

Зависимости электропроводности ГПЭ от содержания электролитного раствора имеют S-образный характер (рис. 2). Точки перегиба наблюдаются при 65–66% общего содержания электролитного раствора и 56–58% при содержании электролитного раствора в межструктурном пространстве, что несколько выше, чем следовало ожидать из теории перколяции.

Температурные зависимости электропроводности в аррениусовских координатах нелинейны (рис. 3), что указывает на неприменимость активационных моделей проводимости. Поэтому температурные зависимости электропроводности обра-

ботаны в рамках теории свободного объема по уравнению VTF [6]

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{R(T-T_0)}\right)$$

Таблица 1. Результаты термогравиметрических исследований ГПЭ на основе Ф-42Л (электролитный раствор – 1М LiClO_4 в сульфолане)

I–III	Δt , °C	t_{\max} , °C	Δm , %
$c = 50$ об. %			
I	60–230	–	41
II	310–380	340 (экзо)	9
III	385–500	480, 495 (экзо)	–
$c = 60$ об. %			
I	60–280	–	55
II	300–370	340 (экзо)	5
III	395–505	480, 500 (экзо)	–
$c = 70$ об. %			
I	60–260	–	60
II	310–375	355 (экзо)	10
III	400–480	465 (экзо)	–
$c = 80$ об. %			
I	60–260	–	71
II	310–360	330 (экзо)	9
III	400–480	470 (экзо)	–

Обозначения: c – содержание электролита, I–III – стадии разложения, Δt – температурный диапазон потери массы, t_{\max} – температуры максимумов на кривой ДТА, Δm – потеря массы.

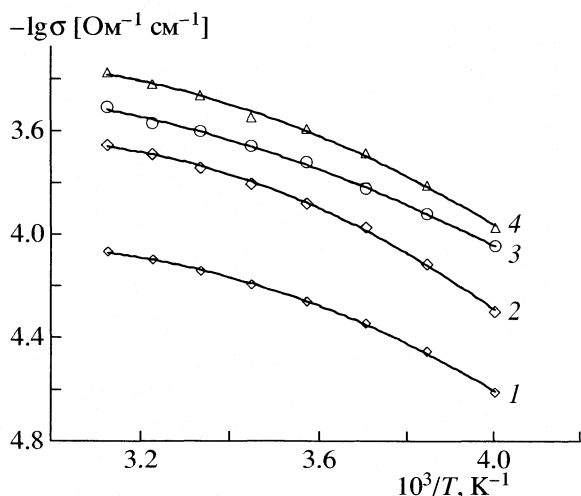


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности гелевых полимерных электролитов на основе Ф-42Л, содержащих 1М раствор LiClO_4 в сульфолане. Общее содержание жидкой фазы, об. %: 1 – 50, 2 – 60, 3 – 70, 4 – 80.

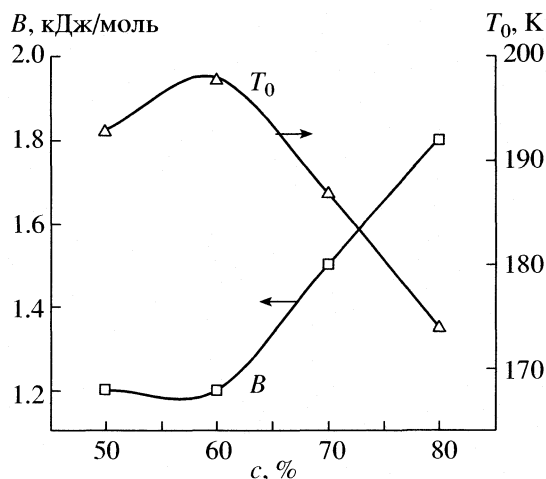


Рис. 4. Зависимости изменения параметров B , T_0 уравнения VTF от содержания 1 М раствора LiClO_4 в сульфолане в полимерной матрице.

и найдены параметры B (имеющий смысл энергии активации) и T_0 (параметр, определяемый температурой стеклования). Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Параметры уравнения VTF сложным образом зависят от состава ГПЭ (табл. 2). С ростом содержания электролитного раствора в полимерной матрице зависимости B проходят через минимумы, а T_0 – через максимумы (рис. 4). Сложная форма концентрационных зависимостей B и T_0 , вероятно, отражает действие двух факторов: пластификации и сшивки. Появление максимумов на концентрационных зависимостях T_0 можно объяснить тем, что растворитель, входящий в состав электролитного раствора, выступает в роли пластификатора, а соль – сшивающего агента.

Винилиденфторидные звенья содержат атомы водорода с достаточно высоким положительным зарядом и атомы фтора с отрицательным. Поэтому можно ожидать, что ионы соли, взаимодействуя с заряженными атомами полимерных цепей,

Таблица 2. Свойства и параметры уравнения VTF гелевых полимерных электролитов на основе Ф-42Л и 1М раствора LiClO_4 в сульфолане (c – содержание жидкой фазы)

c , об. %	$\sigma_{уд} \times 10^4$ $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$A \times 10^{-3}$	B , кДж/моль	T_0 , К
50	0.2	4.6	1.2	193
60	0.7	13.3	1.2	198
70	1.7	28.7	1.5	187
80	2.5	23.2	1.8	174

будут вызывать их сшивку. Причем сшивке могут подвергаться как фрагменты полимерных цепей, расположенные в надмолекулярном пространстве (растворенные в электролитном растворе, расположенном в межструктурном пространстве), так и набухшие полимерные глобулы. Из этого предположения следует, что степень сшивки будет определяться общим содержанием жидкой фазы. С ростом объема жидкой фазы вследствие увеличения межцепного расстояния степень сшивки будет уменьшаться.

Если следовать этим предположениям, то форму концентрационных зависимостей T_0 можно объяснить следующим образом. При низком содержании электролитного раствора в полимерной матрице в большей степени будет проявляться эффект сшивки, чем пластификации. В результате первоначально с ростом содержания электролитного раствора (вследствие преобладания эффекта сшивки над эффектом пластификации) T_0 будет увеличиваться. При дальнейшем увеличении содержания электролитного раствора эффект пластификации становится преобладающим, что приводит к снижению T_0 .

Параметр B при небольшом содержании электролитного раствора (до 50–55%) практически не изменяется, а затем начинает возрастать. Такой характер изменения параметра B может быть вызван структурированием электролитного раствора при высоком содержании в надмолекулярных областях полимерной системы, т.е. при первоначальном повышении содержания жидкой фазы растворитель, выступающий в роли пластификатора, будет взаимодействовать с участками полимерных цепей, оставляя между полимерными мо-

лекулами свободный объем, следовательно, ионный транспорт не будет затруднен, поэтому параметр B практически не изменяется, при дальнейшем повышении содержания жидкой фазы с увеличением содержания пластификатора он будет образовывать более упорядоченную структуру, создавая пространственные затруднения для ионного транспорта и, следовательно, параметр B будет увеличиваться.

Результаты данного исследования указывают на то, что электропроводность ГПЭ определяется не столько общим содержанием электролитного раствора в полимерной матрице, сколько его содержанием в межструктурных областях. Распределение электролитного раствора между надмолекулярным пространством и полимерными глобулами определяется как свойствами растворителей, так и свойствами полимеров. Поэтому, подбором системы полимер – электролитный раствор можно добиться снижения содержания электролитного

раствора в полимерных глобулах и тем самым достигнуть большей электропроводности ГПЭ при одном и том же содержании электролитного раствора в полимерной матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колосницын В.С., Слободчикова Н.В., Каричковская Н.В. и др. // Фундам. проблемы преобраз. энергии в литиевых электрохимических системах: Матер. VII Междунар. конф. Саратов, 2002. С. 96.
2. Capiglia C., Saito Y., Yamamoto H. et al. // *Electrochim. Acta.* 2000. V. 45. P. 1341.
3. Arcella V., Sanguineti A., Quartarone E., Mustarelli P. // *J. Power Sources.* 1999. V. 81–82. P. 790.
4. Quartarone E., Brusa M., Mustarelli P. et al. // *Electrochim. Acta.* 1998. V. 44. P. 677.
5. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 232 с.
6. Vogel H. // *Phys. Z.* 1921. В. 22. S. 645.

УДК 541.14.577.3

БРОМИРОВАННЫЕ РОДАМИНЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРЫ ОБРАЗОВАНИЯ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ И СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

© 2005 г. Д. Н. Буторина*, А. А. Красновский*, Л. П. Саввина**, Н. А. Кузнецова**

*Российская академия наук, Институт биохимии им. А.Н. Баха, Москва

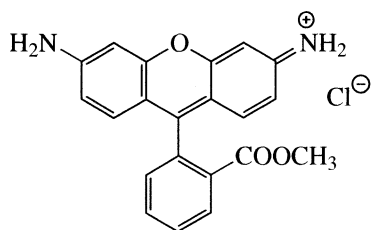
**ФГУП “Государственный научный центр НИОПИК”, Москва

E-mail: phoal@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.2004 г.

Приведены результаты измерения квантовых выходов фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода в насыщенных воздухом растворах родамина 123 и его моно-, ди- и тетрабромпроизводных в воде и этаноле. Исследованы растворимость красителей в этих средах и спектрально-люминесцентные свойства растворов. Показано, что в ряду моно-, ди- и тетрабромпроизводных родамина 123 наиболее эффективно образует синглетный кислород тетрабромпроизводное родамина 123. Бромирование приводит к снижению растворимости и небольшому (2–3 нм на один атом брома) батохромному сдвигу спектров поглощения и флуоресценции.

Родамины известны как катионные флуоресцентные красители, растворимые в воде и полярных растворителях, обладающие специфической особенностью избирательно локализоваться, накапливаться и люминесцировать в нормальных и неопластических митохондриях живых клеток. Благодаря этим свойствам родамины и, прежде всего, родамин 123 (см. ниже) и его аналоги, широко используются в качестве люминесцентных зондов при исследовании функций клетки и изучаются как фотодинамические фотосенсибилизаторы [1–5]



Одним из основных требований к эффективным фотодинамическим фотосенсибилизаторам является способность с высоким выходом генерировать синглетный кислород ($^1\text{O}_2$). Следует отметить, что родаминовые красители в целом характеризуются высоким квантовым выходом флуоресценции ($\phi_f \geq 0.9$) [3,4], низким выходом образования триплетного состояния ($\Phi_T < 0.1$) [4] и генерации синглетного кислорода ($\Phi_\Delta \leq 0.01$) [4–6].

Физико-химические и спектральные свойства родаминов изменяются в зависимости от их структуры при варьировании заместителей как в

ксантеновом ядре, так и в карбоксифенильном кольце. Введение тяжелых атомов (брома, иода) в молекулу родамина приводит, как правило, к тушению флуоресценции, значительному росту Φ_T и Φ_Δ . При этом способность бром- и иод-производных фотосенсибилизировать образование синглетного кислорода и деструкцию биологических объектов, может увеличиваться более, чем на порядок величины по сравнению с небромированными красителями [4–6]. Вместе с тем, в литературе отсутствуют систематические исследования влияния количества атомов брома в молекуле родамина на его фотосенсибилизирующую активность.

В связи с этим, цель настоящей работы состояла в изучении влияния степени бромирования (моно-, ди- и тетрабромзамещение) родамина 123 на эффективность фотогенерации синглетного кислорода в водных и этанольных растворах, а также на спектральные свойства и растворимость красителей. Работа является продолжением предварительного исследования, представленного нами в [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы исследуемых родаминовых красителей монобром- (MBrRh123), дибром- (DBrRh123) и тетрабромпроизводное родамина 123 (TBrRh123), содержащие атомы брома в ксантеновом ядре, получены и очищены по описанным методикам [8, 9].

Квантовый выход генерации родаминами синглетного кислорода определяли по его фосфоресценции на 1270 нм, соответствующей излучательно-му переходу $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$. Фосфоресценцию синглетного молекулярного кислорода регистрировали с помощью спектрометра, основанного на методе время-коррелированного счета одиночных фотонов, собранного в Институте биохимии им. А.Н. Баха РАН [10]. Для возбуждения родаминов использовали лазер на парах меди ($\lambda = 510.5$ нм и 578.2 нм, длительность импульса 15 нс, частота повторения импульсов 12.2 кГц) (“Фемта”, Физический институт РАН, Троицк). Возбуждающее излучение проходило через 2 светофильтра СЗС 14 и СЗС 21, которые пропускали 74.6% излучения 510.5 нм и 36.6% излучения 578.2 нм и полностью поглощали инфракрасное излучение, вызванное нагреванием лазерной трубки в ходе работы лазерного генератора.

Возбуждающее излучение коллимировали на поверхность кварцевой кюветы с оптической длиной 2 мм. Кювета была расположена под углом 45 град к возбуждающему излучению. Диаметр пятна лазерного излучения составлял 5–9 мм. Энергия импульса на поверхности кюветы составляла 25 мкДж, т.е. плотность энергии лазерного излучения на поверхности кюветы не превышала 130 мкДж/см². При такой плотности доля молекул красителя, возбужденных лазерным импульсом, не превышала нескольких процентов. Излучение образца поступало на монохроматор через светофильтр ИКС-7, пропускающий свет в области $\lambda \geq 1000$ нм. Спектры излучения измеряли с помощью светосильного дифракционного монохроматора МС-80 (ширина входной щели 4.5 мм, что соответствовало спектральному интервалу 18 нм). Сигнал фосфоресценции регистрировали фотоумножителем ФЭУ-83 (С-1), охлаждаемым до -60°C . Сигнал фотоумножителя через предусилители поступал на встроенную в компьютер плату амплитудного анализатора. Длительность канала анализатора составляла 20 нс.

Квантовый выход фотосенсибилизированного образования синглетного кислорода определяли относительным методом по интегральной интенсивности фосфоресценции в интервале от 400 нс до 20 мкс после лазерного импульса для водных растворов и от 400 нс до 40 мкс – для этанольных растворов.

В качестве эталона использовали раствор тетранатриевой соли тетра-4-сульфатофенил-порфирина (TPPS) (Aldrich, Wisconsin, 53233, USA) в этиловом спирте (96%, “Кристалл”, Орел, Россия) или дистиллированной воде (рН 6). По литературным данным, квантовый выход фотогенерации синглетного кислорода этим порфирином в воде составляет 60%, в этиловом спирте – 75% [13]. Оптическая плотность образцов на 511 нм не пре-

Таблица 1. Главные максимумы спектров поглощения (λ_{abs}) и флуоресценции (λ_{fl}), коэффициенты молярной экстинкции (ϵ_{max}) и растворимость (S) родамина 123 и его бромпроизводных в этаноле и воде

Соединение	Растворитель	S , моль/л (20 °C)	λ_{abs} , нм ($\lg \epsilon_{\text{max}}$)	λ_{fl} , нм
Rh123	Этанол	$\geq 2 \times 10^{-3}$	511 (5.01)	535
	Вода	$\leq 5 \times 10^{-4}$	500 (4.92)	531
MRh123	Этанол	$\geq 1 \times 10^{-4}$	513 (4.76)	540
	Вода	$\leq 7 \times 10^{-5}$	502 (4.68)	533
DBrRh123	Этанол	$\geq 1 \times 10^{-4}$	517 (4.83)	542
	Вода	$\leq 7 \times 10^{-5}$	505 (4.74)	535
TBrRh123	Этанол	$\geq 5 \times 10^{-5}$	520 (4.86)	546
	Вода	$\leq 1 \times 10^{-5}$	512 (4.58)	538

вышала 0.3. Чтобы исключить влияние фотодеструкции образца под действием возбуждающего лазерного излучения, после 180 с облучения освещенные растворы красителей заменяли свежими необлученными. После облучения растворов родаминов в течение этого времени оптическая плотность в максимумах их поглощения уменьшалась не более чем на 30%. Оптическая плотность растворов TPPS уменьшалась не более, чем на 5%. За оптическую плотность образца при расчете квантового выхода принимали среднее значение оптических плотностей раствора красителя до и после измерения фосфоресценции.

Для регрессии экспериментальных кинетических кривых фосфоресценции $^1\text{O}_2$ использовали уравнение

$$I(t) = I_0[\exp(-k_d t) - \exp(-k_r t)] + n, \quad (1)$$

где $k_d = 1/\tau_d$ и $k_r = 1/\tau_r$ – константы затухания и нарастания соответственно, τ_d и τ_r – времена затухания и нарастания кинетической кривой, n – тепловой шум фотоумножителя, I_0 – предэкспоненциальный множитель [11, 12]. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Hewlett Packard, спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi-850.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектрально-люминесцентные свойства и растворимость

Данные о растворимости и спектрально-люминесцентных свойствах родамина 123 и его бромпроизводных, отличающихся степенью бромирования, обобщены в табл. 1. Как следует из данных таблицы, введение атомов брома в молекулу родамина 123 приводит к снижению его растворимости как в воде, так и в этиловом спирте. Моно- и дибромродамины 123 оказались близкими по растворимости, которая примерно на поря-

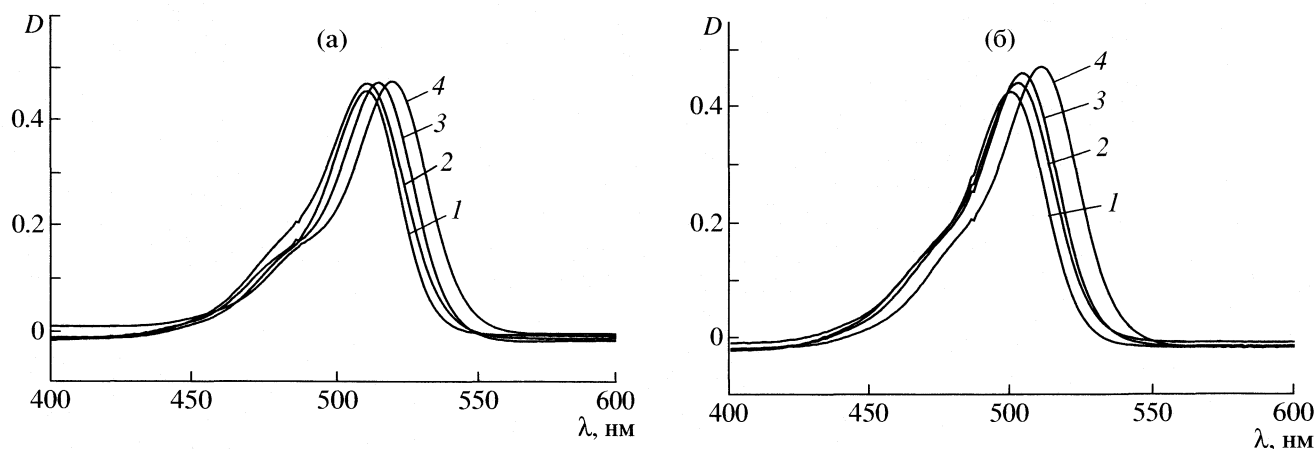


Рис. 1. Спектры поглощения растворов Rh123 – 1, MBrRh123 – 2, DBrRh123 – 3, TBrRh123 – 4 в этаноле (а) и в воде (б).

док ниже растворимости незамещенного Rh123. Переход к тетрабромпроизводному приводит к снижению растворимости, причем падение растворимости в воде гораздо заметнее, чем в этаноле.

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых соединений в воде и этаноле имеют интенсивную полосу поглощения в зеленой области (рис. 1). Спектры поглощения и люминесценции бромпроизводных при переходе от моно- к ди- и тетрабромзамещенному родамина 123 испытывают небольшой (2–3 нм на один атом брома) батохромный сдвиг. При этом спектры водных растворов смещены на 10 нм и более относительно

но этанольных растворов. У всех синтезированных бромпроизводных флуоресценция ослаблена примерно в 2 раза по сравнению с исходным родамином 123.

Судя по характеру электронных спектров поглощения (рис. 1), исследуемые соединения, включая относительно малорастворимый в воде TBrRh123, в условиях определения квантовых выходов фотогенерации синглетного кислорода находились в растворе в мономерном состоянии.

Генерация синглетного кислорода

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые и спектры фосфоресценции $^1\text{O}_2$, возникающей после лазерного импульса в насыщенных воздухом растворах родаминов в этаноле и в воде. Из рис. 2, 3 видно, что спектральный максимум фосфоресценции лежит в области $\lambda \approx 1270$ нм. Так же, как в описанных нами ранее экспериментах, выполненных на растворах TPPS [11, 12], кинетические кривые состоят из фазы нарастания и затухания. Фаза нарастания определяется скоростью переноса энергии от триплетных молекул родамина на кислород, поэтому время нарастания соответствует времени жизни молекул красителей в триплетном состоянии. Фаза затухания определяется скоростью дезактивации $^1\text{O}_2$, следовательно, время затухания соответствует времени жизни синглетного кислорода. Кинетические параметры фосфоресценции в растворах красителей в воде указаны в табл. 2. Добавление тушителя синглетного кислорода азидата натрия в концентрации $\geq 5 \times 10^{-2}$ М приводило к резкому ослаблению фосфоресценции, измеряемой на 1270 нм, и резкому уменьшению ее времени затухания. Время жизни остаточной фосфоресценции – около 0.5 мкс, а максимум ее спектра расположен в области $\lambda < 1200$ нм. Наиболее вероятно, что этот сигнал определяется суммой длинноволно-

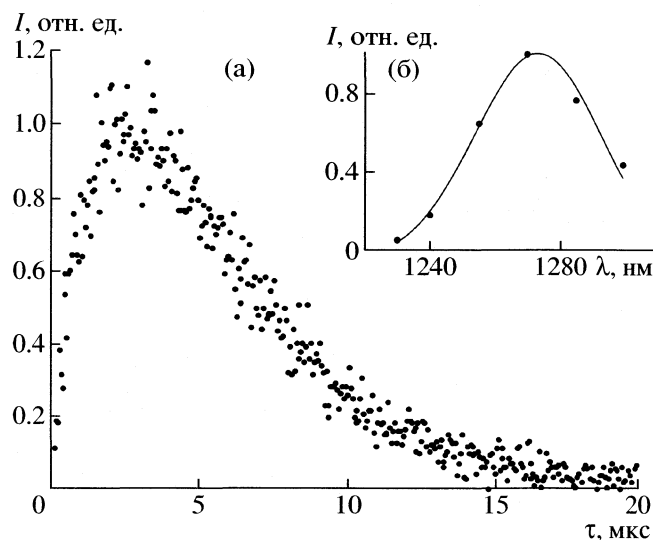


Рис. 2. Кинетика (а) и спектр (б) фотосенсибилизированной фосфоресценции $^1\text{O}_2$ в насыщенном воздухом водном растворе TBrRh123 при pH 6 после импульса лазера на парах меди. Кинетическая кривая усреднена по сигналу от 6×10^6 лазерных импульсов и записана с задержкой в 400 нс после лазерного возбуждения. Спектр записан с шириной щели 18 нм и соответствует общей интенсивности фосфоресценции.

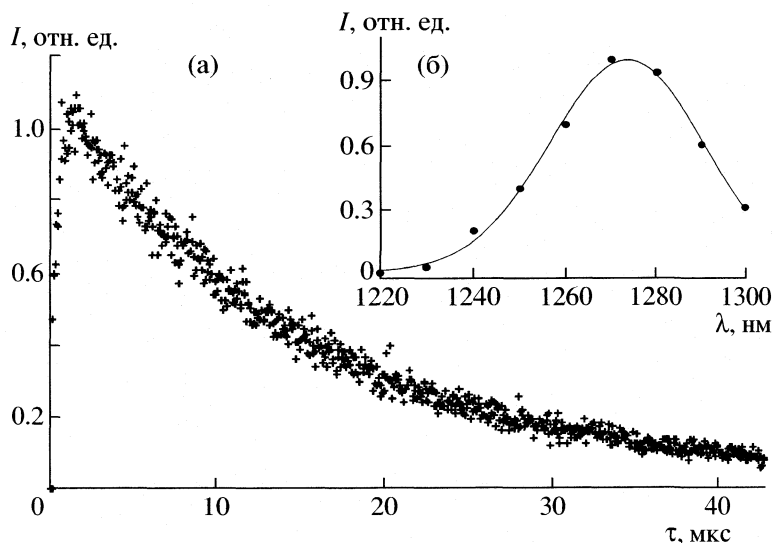


Рис. 3. Кинетика (а) и спектр (б) фотосенсибилизированной фосфоресценции $^1\text{O}_2$ в насыщенном воздухе спиртовом растворе TBrRh123 после лазерного импульса. Кинетическая кривая усреднена по сигналу от 4×10^6 лазерных импульсов и записана с задержкой в 300 нс после лазерного возбуждения.

вых “хвостов” флуоресценции и фосфоресценции красителя и не связан с синглетным кислородом, поэтому при аппроксимации кинетических кривых и расчетах квантового выхода его вычитали из суммарного сигнала фосфоресценции.

Таблица 2. Кинетические параметры фосфоресценции синглетного кислорода в водных растворах TPPS и родаминов, полученные аппроксимацией кинетических кривых уравнением (1)

Краситель	τ_d , мкс	τ_r , мкс	τ_d , мкс	τ_r , мкс
	Вода		Этанол	
TPPS	3.15 ± 0.2	2.0 ± 0.2	13.5 ± 0.5	0.4 ± 0.1
MBrRh	3.0 ± 0.3	2.1 ± 0.2	13.5 ± 0.5	0.3 ± 0.2
DBrRh	3.3 ± 0.3	2.0 ± 0.3	13.5 ± 0.5	0.4 ± 0.2
TBrRh123Br	3.3 ± 0.3	2.0 ± 0.3	12.5 ± 0.5	0.5 ± 0.2

Таблица 3. Относительные квантовые выходы фотогенерации синглетного кислорода родаминовыми красителями

Краситель	Вода	Этанол
TPPS	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1
Rh123	≤ 0.03	0.04 ± 0.02
MBrRh123Br	0.5 ± 0.1	0.35 ± 0.1
DBrRh123Br	0.65 ± 0.2	0.67 ± 0.01
TBrRh123Br	0.75 ± 0.2	0.70 ± 0.1

Примечание. Абсолютные значения квантовых выходов фотогенерации синглетного кислорода в насыщенном воздухе растворов TPPS в воде и этаноле, согласно [13], равны соответственно 0.6 и 0.75 при использованных в наших опытах концентрациях порфирина.

В результате, при расчете квантовых выходов показателем интенсивности фосфоресценции $^1\text{O}_2$ служила площадь под ее кинетической кривой после вычитания площади под кинетической кривой сигнала фосфоресценции, полученной в присутствии азида натрия. В качестве эталона при определении квантового выхода синглетного кислорода использовали растворы TPPS. Относительные квантовые выходы рассчитывали путем нормирования значений интенсивности фосфоресценции на количество квантов света, поглощенных растворами (табл. 3). Данные показывают, что бромпроизводные родамина эффективно образуют синглетный кислород в отличие от родамина 123. Наиболее эффективным фотосенсибилизатором, образующим синглетный кислород, оказался тетрабромродамин 123. Водные растворы этого красителя особенно удобны для работы с лазером на парах меди, так как максимум поглощения в этих растворах практически совпадает с одной из полос испускания этого лазера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства г. Москвы и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32223).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johnson L.V., Walsh M.I., Chen L.V. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1980. V. 77. P. 990.
2. Castro D.J., Saxton R.E., Markley J., Foote C.S. // Laryngoscope. 1990. V. 100. № 8. P. 884.
3. Villeneuve L., Pal P., Durocher G. et al. // J. of Fluorescence. 1996. V. 6. P. 209.

4. *Shea Ch.R., Chen N., Hasan T.* // *Las. In Surg. And Med.* 1989. V. 9. P. 83.
5. *Pal P., Zeng H., Durocher G. et al.* // *Photochem. Photobiol.* 1996. V. 63. P. 161.
6. *Bunting J.R.* // *Ibid.* 1992. V. 55. № 1. P. 81.
7. *Slivka L., Krasnovsky A., Butorina D. et al.* // *CUTEC – Serial Publication.* A. Vogelpohl ed. 2003. № 57. P. 594.
8. *Harapanhalli R.S., Roy A.M., Adelstein S.J. et. al.* // *J. Med. Chem.* 1998. V. 41. P. 2111.
9. *Gaboury L., Villeneuve L., Giassan R.* // *Patent USA.* 1996. 5.556.992.
10. *Красновский А.А. (мл.)* // *Биофизика.* 2004. Т. 49. № 2. С. 305.
11. *Зинуков С.В., Камалов В.Ф., Коротеев Н.И., Красновский А.А. (мл.)* // *Оптика и спектр.* 1991. Т. 70. № 4. С. 790.
12. *Буторина Д.Н., Красновский А.А. (мл.), Приезжев А.В.* // *Биофизика.* 2003. Т. 48. № 2. С. 201.
13. *Tanielian C., Wolf C., Esch M.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 16. P. 6555.

ПРОТЕКТОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ НА КАТАЛАЗУ ПРИ ЕЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ИНАКТИВАЦИИ В РАСТВОРАХ

© 2005 г. М. В. Потапович*, А. Н. Еремин*, Д. И. Метелица*,
Г. И. Полозов**, О. И. Шадыро**

*Национальная академия наук Белоруссии, Институт биоорганической химии, Минск
E-mail: metelitz@iboch.bas-net.by

**Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: shadyro@open.by

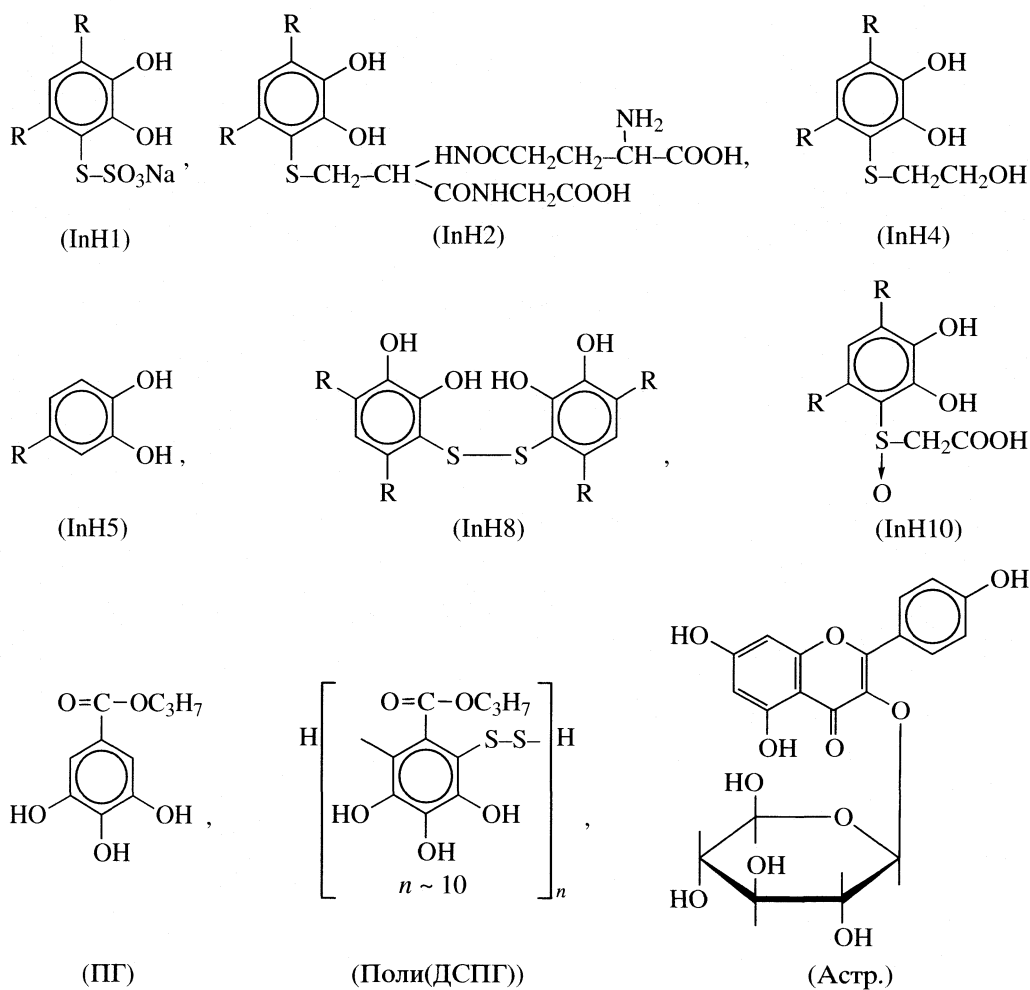
Поступила в редакцию 26.06.2003 г.

При 30°C в 10 мМ фосфатном буфере, рН 5.5 или 7.4 изучена кинетика ингибирования каталазного разложения 50 мМ H₂O₂ производными шести *трет*-бутилзамещенных пирокатехинов, пропилгаллатом и его полидисульфидом, а также флавоноловым гликозидом астрагалином из надземной части папоротника *Gymnocarpium dryopteris*. Влияние полифенолов (0.3–30 мкМ) на каталазный процесс количественно охарактеризовано величиной глубины ингибирования. Обладающие минимальным ингибирующим действием пять замещенных пирокатехинов, пропилгаллат и астрагалин испытаны в качестве протекторов каталазы от ультразвуковой инактивации при 45°C и обработке растворов фермента (1.2 нМ; 7.5 мМ фосфатный буфер, рН 5.5 или 7.4) низкочастотным УЗ (27 кГц, 60 Вт/см²) и высокочастотным ультразвуком (2.64 МГц, 1.0 Вт/см²). Охарактеризовано тормозящее действие полифенолов на ультразвуковую инактивацию. Установлено, что по совокупности полезных свойств наиболее эффективными протекторами каталазы от ультразвуковой инактивации являются 4-*трет*-бутил-пирокатехин, 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3 – дигидроксифенилсульфинил) уксусная кислота и астрагалин, которые в концентрациях 1.0–30 мкМ снижают уровень инактивации до 14.8–34.0% от начального значения.

Низкочастотный ультразвук (НЧУЗ, 20–27 кГц) в последнее время используется для реканализации сосудов при инфаркте миокарда, остром тромбозе периферических артерий и при глубоком тромбозе вен на фоне опосредованного действия различных активаторов плазминогена [1–3]. Высокочастотный ультразвук (ВЧУЗ, 0.88 и 2.64 МГц) широко применяется в терапии заболеваний нервной системы, опорно-двигательного аппарата и при других патологиях. В связи с этим крайне необходимо изучение влияния УЗ-воздействий на ферменты и другие биополимеры в растворах на молекулярном уровне. В нашей лаборатории проводятся систематические кинетические исследования УЗ-инактивации физиологически и биологически важных ферментов – каталазы из печени быка [4–6], тиреоид-пероксидазы человека (ТПЧ) [7], пероксидазы корней хрена (ПХ) [8, 9], уреазы соевых бобов [10–13] и глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы [10, 14] при воздействии на их растворы НЧУЗ (20.8–27 кГц) и ВЧУЗ (2.64 МГц) с разной исходной удельной мощностью. В качестве количественных критериев инактивации перечисленных ферментов в поле УЗ-кавитации нами использованы эффективные константы скорости первого порядка $k_{ин}$ и $k_{ин(уз)}$, характеризующие об-

щую (суммарную) инактивацию ферментов и ее УЗ-составляющую соответственно.

В [4–14] показано, что на величины $k_{ин}$ и $k_{ин(уз)}$ влияют исходная мощность УЗ и его частота, начальная концентрация ферментов, рН и температура озвучиваемых растворов, насыщенных кислородом воздуха. Показано, что белки (сывороточный альбумин человека (САЧ)) [4], скавенджеры радикалов HO· (диметилформамид (ДМФ), маннитол, этанол, бутанол) сильно тормозят УЗ-инактивацию ферментов, снижая $k_{ин}$ и $k_{ин(уз)}$ [4, 6, 8, 13]. Высокоэффективные ингибиторы (In) радикальных реакций пропилгаллат (ПГ), полидисульфид галловой кислоты (поли(ДСГ)), поли(2-аминодисульфид-4-нитрофенол) (поли(АДСНФ)) замедляют УЗ-инактивацию ПХ и ТПЧ [7–9] и уреазы – гомогексамерного фермента, состоящего из шести субъединиц [11, 13], а в ряде случаев сводят УЗ-инактивацию ПХ и уреазы к нулю в течение длительного озвучивания растворов ферментов НЧУЗ и ВЧУЗ [8, 9, 11, 13]. Эти данные по тормозящему действию скавенджеров радикалов HO· и ингибиторов ПГ, поли(ДСГ), поли(АДСНФ) и их комплексов с альбуминами на УЗ-инактивацию ПХ и ТПЧ [7–9] и уреазы [11–13]



R = *tert*-бутил

Рис. 1. Структурные формулы использованных в работе замещенных полифенолов.

однозначно подтверждают важную роль свободных радикалов, в первую очередь HO^\bullet , образующихся в поле УЗ-кавитации, в ультразвуковой инактивации ферментов, растворенных в насыщенных воздухом буферных или водных средах. Поэтому с фундаментальных и практических позиций крайне важным является поиск и характеристика новых эффективных протекторов ферментов от их УЗ-инактивации в растворах, обрабатываемых НЧУЗ и ВЧУЗ разной удельной мощности.

В качестве потенциальных протекторов каталазы (КАТ) от инактивации фермента в растворах при воздействии на них НЧУЗ и ВЧУЗ нами использованы замещенные полифенолы разной структуры, содержащие различное число радикал-акцептирующих групп (рис. 1). Среди исследованных соединений шести производных *tert*-

бутилзамещенных пирокатехинов (InH1–InH10), пропилгаллат (ПГ), полидисульфид пропилгаллата (поли(ДСПГ)) и природный флавоноловый гликозид – астрагалин (Астр.).

Цель работы – систематическое кинетическое исследование влияния перечисленных замещенных полифенолов (рис. 1) на каталитическую активность каталазы и ее ультразвуковую инактивацию при обработке буферных растворов фермента НЧУЗ и ВЧУЗ и выбор наиболее эффективных протекторов каталазы по совокупности их полезных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали каталазу из печени быка (КАТ, КФ 1.11.1.6) с оптическим показателем чистоты $RZ = 0.61$, и концентрацией 21.3 мкМ

фирмы “Fluka” (Швейцария). Концентрацию каталазы определяли спектрофотометрически, используя коэффициент молярного поглощения в максимуме полосы Сорс, равный $324000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [15]. Применяли разбавленный пергидроль (“Реахим”, Россия), определяя концентрацию H_2O_2 спектрофотометрически с использованием молярного коэффициента поглощения $\epsilon_{230} = 72.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [16]. Все остальные реактивы были производства “Реахим” (Россия). Диметилформамид (ДМФ) перед употреблением перегоняли.

Замещенные полифенолы-ингибиторы:

InH1 – (2,3-дигидрокси-4,6-ди-*трет*-бутил-фенил)-S-тиосульфат натрия имел молекулярную массу $M = 356$ Да и синтезирован по описанному ранее методу [17].

InH2 – 3-(S-глутатионил)-4,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехин ($M = 527.6$ Да) синтезирован и охарактеризован, как описано ранее [18].

InH4 – 3-(2-гидроксиэтилтио)-4,6-ди-*трет*-бутил-пирокатехин ($M = 298$ Да) синтезирован по описанной ранее методике [18], имел в УФ-спектре в этаноле два максимума поглощения на 213 нм ($\epsilon_{213} = 32000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) и 295 нм ($\epsilon_{295} = 2783 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

InH5 – 4-*трет*-бутил-пирокатехин ($M = 166$ Да) очищен по описанной ранее методике [19], имел в УФ-спектре в дистиллированной воде два максимума поглощения на 217 нм и 279 нм ($\epsilon_{279} = 2696 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

InH8 – 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидроксибензидисульфанил)-1,2-дигидроксибензол ($M = 507$ Да) синтезирован по описанной ранее методике [20], имел в УФ-спектре в этаноле два максимума поглощения на 211 нм ($\epsilon_{211} = 42500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) и 292 нм ($\epsilon_{292} = 13500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

InH10 – 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидрокси-фенилсульфинил) уксусная кислота ($M = 328$ Да) получена по следующей методике: к 1.0 г (3.2 мМ) 2-(4,6-ди-*трет*-бутил-2,3-дигидрокси-фенил-сульфанил) уксусной кислоты, синтезированной по методике [20], в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании добавляли по каплям 3 мл H_2O_2 (36%) и оставляли смесь на сутки. После упаривания раствора в вакууме остаток кристаллизовали из смеси эфир-гексан. Получали 0.62 г (59%) InH10; $t_{\text{пл}} = 142\text{--}143^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (δ , м. д., CDCl_3 , 100 МГц): 6.88 с (1 H, аром H), 4.55 с (1 H, $J = 14.6$ Гц) (диастереотропные протоны CH_2 -группы), 1.39 с (18 H, 2 Me_3). Масс-спектр (70 эВ, m/z , $I_{\text{отн}}$, %): 328 (M^+ , 15).

ПГ – пропиловый эфир галловой кислоты (пропилгаллат) производства Харьковского завода химреактивов (Украина) имел квалификацию “ч”.

Поли(ДСПГ) – полидисульфид пропилгаллата синтезирован по описанной ранее методике [21], имел среднюю молекулярную массу ~ 2700 и содержал ~ 10 мономерных единиц.

Астр. – флавоноловый гликозид астрагалин, выделенный из наземной части папоротника голочушника трехраздельного (*Gymnocarpium dryopteris*) и охарактеризованный, как описано в [22].

В связи с ограниченной растворимостью InH2, InH4, InH8, InH10, поли(ДСПГ) и Астр. в воде и буферных растворах 10 мМ фосфатный буфер (ФБ), pH 5.5 или 7.4 и 7.5 мМ ФБ, pH 5.5 или 7.4 содержали ДМФ в определенной концентрации в зависимости от количества этих ингибиторов в реакционных смесях. Во всех случаях, где необходимо, приведены концентрации ДМФ в мМ.

Ультразвуковую обработку растворов каталазы в 7.5 мМ фосфатном буфере, pH 5.5 или 7.4 без ингибиторов и в их присутствии проводили в стеклянном цилиндре диаметром 2.6 см и высотой 12 см. Объем озвучиваемых растворов каталазы составлял 40 мл. Использовали НЧУЗ-генератор “Техносоник” (МВТУ им. Н.Э. Баумана, Москва), снабженный пьезокерамическим преобразователем и титановым волноводом, с рабочей частотой 27 кГц. Исходную удельную мощность можно менять в диапазоне 5–60 Вт/см², что соответствует амплитуде колебаний торца волновода от 19 до 57 мкм. Волновод погружали в озвучиваемый раствор так, что расстояние его конца от дна цилиндра составляло 4 см. По ходу озвучивания при 45°C отбирали аликвоты и анализировали их для определения остаточной активности каталазы (А) при той же температуре.

Для озвучивания растворов каталазы при 45°C в термостатируемом сосуде ВЧ-ультразвуком использовали аппарат для ультразвуковой терапии (УЗТ-3.01.Г) производства “ЭМА” (Москва, Россия) с номинальной частотой УЗ-колебаний 2.64 МГц. Применяли излучатели УЗ с пьезокерамическим преобразователем и эффективной площадью излучения 0.78 см² (ИУТ 2.64–0.5.01 Ф – излучатель 1) и 2.28 см² (ИУТ 2.64–2.02 Ф – излучатель 2). Излучатель погружали в термостатируемый сосуд с раствором каталазы так, что расстояние его торца от дна сосуда составляло 4 см.

Озвучивание растворов каталазы без ингибиторов и в их присутствии проводили непрерывно 1–2 ч; во времени отбирали аликвоты и вносили их в термостатируемую кювету, содержащую 50 мМ H_2O_2 , для определения активности каталазы А при температуре УЗ-обработки раствора.

Термическую стабильность каталазы при 45°C в 7.5 мМ ФБ, pH 5.5 или 7.4 без ингибиторов и в их присутствии определяли в тех же условиях, что при озвучивании фермента. По ходу термоинактивации отбирали аликвоты для определения остаточной активности каталазы А: начальные концентрации КАТ в кювете равнялись 0.5 нМ, а H_2O_2 – 50 мМ.

Определение начальной (A_0) и остаточной (А) активностей каталазы проводили при 45°C спек-

Таблица 1. Ингибирующее влияние замещенных полифенолов на каталитическую активность каталазы (0.5 нМ) в 10 мМ фосфатном буфере при 30°C (50 мМ H₂O₂)

In	[In], мкМ	[ДМФ], мМ	pH	$(k - k_i)/k$, %
InH1	1.0	0	5.5	8.9
	30.0	0		21.0
InH2	1.0	0.64	5.5	0
	30.0	19.38		30.0
InH4	12.0	12.41	7.4	50.0
	30.0	31.01		81.0
InH5	1.0	0	7.4	0
	30.0	0		3.2
InH8	1.0	0.64	7.4	3.8
	30.0	19.38		36.5
InH10	1.0	0.64	7.4	1.9
	30.0	19.38		49.0
ПГ	1.0	0	5.5	5.7
	30.0	0		7.5
Поли(ДСПГ)	1.0	0.64	5.5	28.9
	20.0	19.38		84.2
Астр.	1.0	0.64	5.5	2.5
	30.0	19.38		25.0

трофотометрически на приборе СФ-46 (“ЛОМО”, Россия) по уменьшению поглощения расходуемой H₂O₂ при 230 нм. В качестве количественной характеристики активностей A₀ и A использовали константу скорости расходования H₂O₂ первого порядка (k , с⁻¹), которую определяли из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых уменьшения поглощения H₂O₂ при 230 нм.

Влияние использованных ингибиторов на каталитическую активность каталазы изучено при 30°C в 10 мМ ФБ, pH 5.5 или 7.4 в присутствии ДМФ, содержание которого зависело от концентрации ингибиторов. Активность каталазы A в присутствии ингибиторов определяли точно также, как описано выше, и характеризовали константой скорости первого порядка (k_i , с⁻¹). В каждом случае определяли глубину ингибирования $(k - k_i)/k$, которую выражали в % (k_i – константа скорости расходования H₂O₂ в присутствии ингибитора в определенной концентрации).

Количественная характеристика инактивации каталазы в растворе.

Суммарную (ультразвуковую и температурную) инактивацию каталазы характеризовали эффективными константами скорости первого порядка $k_{ин}$, с⁻¹, которые определяли из полулогарифмических анаморфоз зависимостей констант скорости k от времени для аликвот раствора фер-

мента, отобранных по ходу озвучивания в определенных условиях при 45°C.

Термическую инактивацию КАТ характеризовали эффективными константами скорости первого порядка ($k_{ин}^*$, с⁻¹), которые определяли графически из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых изменения величины k для аликвот, отобранных по ходу термоинактивации КАТ. Эффективные константы скорости УЗ-инактивации КАТ ($k_{ин(уз)}$) вычисляли как разность между $k_{ин}$ и $k_{ин}^*/k_{ин(уз)} = k_{ин} - k_{ин}^*$. Влияние ингибиторов на УЗ-инактивацию КАТ выражали количественно в виде отношения $k_{инг}^{инг}/k_{ин(уз)}$ в %, где $k_{инг}^{инг}$ – константа скорости УЗ-инактивации каталазы в присутствии определенной концентрации ингибитора в озвучиваемом растворе фермента.

Следует особо подчеркнуть, что УЗ-обработку растворов каталазы без ингибиторов и в их присутствии проводили в растворах, насыщенных воздухом; в результате непрерывного озвучивания температура термостатируемых растворов не повышалась больше, чем на 1 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Потенциальные протекторы каталазы от УЗ-инактивации фермента в растворе должны быть охарактеризованы по их влиянию на каталитическую активность и степени взаимодействия с белком. Идеальный протектор не должен взаимодействовать с белком и снижать каталитическую активность фермента. Ясно, что на практике такой вариант труднореализуем, так как соединения ароматической природы будут взаимодействовать с каталазой, являющейся довольно гидрофобным белком. Для оценки возможного ингибирующего действия на каталазу все использованные нами замещенные полифенолы в интервале концентраций 0.3–30 мкМ вводились в каталитический процесс разложения 50 мМ H₂O₂ при 30°C в 10 мМ ФБ, pH 5.5 или 7.4. Во всех случаях получены зависимости константы скорости разложения H₂O₂ (k_i) от концентрации полифенолов и вычислены глубины ингибирования $(k - k_i)/k$ в % (табл. 1)

Из табл. 1 следует, что при концентрации 30 мкМ максимальная глубина ингибирования достигается для поли(ДСПГ) (84,2%) и InH4 (81%). Проанализируем зависимость $k_i - [InH]_0$ на примере замещенного пирокатехина InH4 (рис. 2). Зависимость в координатах Диксона [23] (рис. 2б) представляет собой прямую линию, претерпевающую излом, приходящийся на концентрацию InH4 20 мкМ, что свидетельствует об эффективном связывании InH4 с каталазой, как минимум, по двум сайтам, различающимся средством к бел-

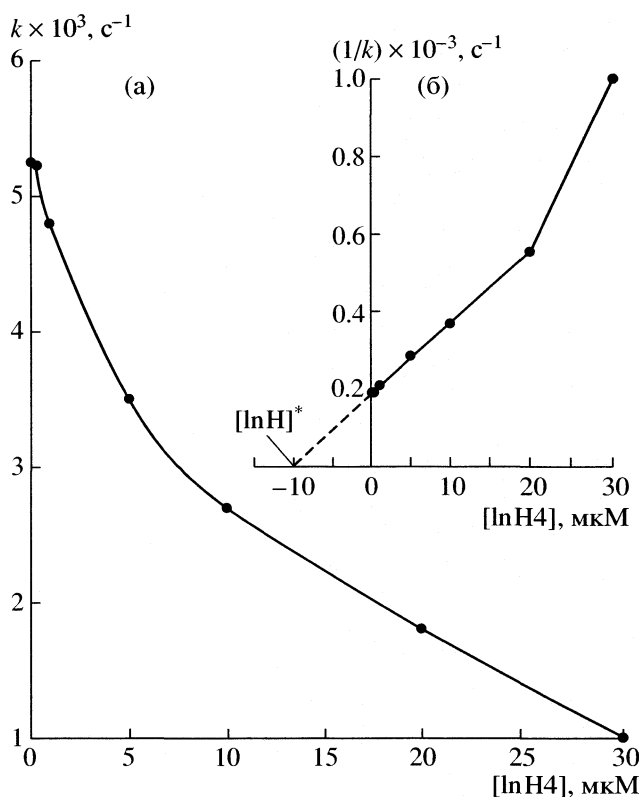


Рис. 2. Зависимость константы скорости расщепления H_2O_2 (50 мМ) от концентрации InH_4 (а) и ее трансформация в координатах Диксона (б): 30°C , 10 мМ ФБ, рН 7.4, 0.5 нМ каталазы.

ку. Зависимости рис. 2 типичны для конкурентного ингибирования, т.е. в условиях реакции активное соединение I каталазы взаимодействует со второй молекулой пероксида водорода и InH_4 . По данным рис. 2б, можно вычислить константу ингибирования каталазного разложения H_2O_2 замещенным пирокатехином InH_4 (K_i , М). Согласно [23] между величиной отрезка, отсекаемого по оси абсцисс $[\text{InH}]^*$ и K_i существует связь, описываемая уравнением

$$[\text{InH}]^* = K_i([\text{S}]/K_M + 1), \quad (1)$$

где $[\text{S}]$ – концентрация субстрата H_2O_2 , равная 0.05 М, а K_M – константа Михаэлиса в отсутствие ингибитора, равная в условиях эксперимента 0.33 М, как показано нами ранее [24]; $[\text{InH}]^* = 10$ мкМ (рис. 2б). Величина $K_i = 8.6$ мкМ при 30°C , т.е. InH_4 является сильным ингибитором каталазного разложения H_2O_2 , что объясняется наличием в его молекуле заместителя $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, представляющего собой производное этанола, который является известным субстратом каталазы [25]. Таким образом, соединение I каталазы конкурентно реагирует со второй молекулой H_2O_2 и фрагментом $-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в InH_4 .

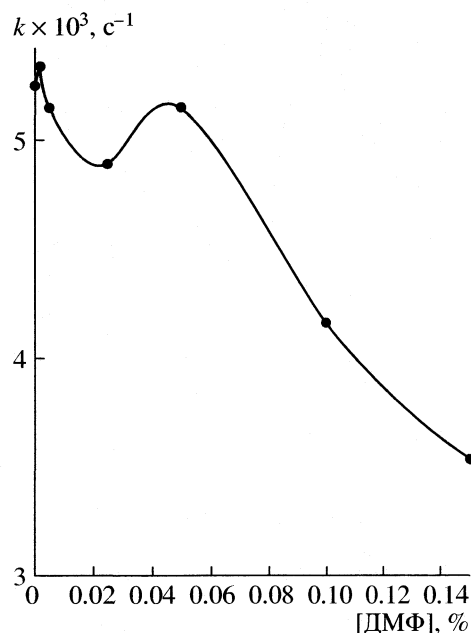


Рис. 3. Зависимость константы скорости расщепления H_2O_2 (50 мМ) от содержания ДМФ в среде 10 мМ ФБ, рН 7.4: 30°C , 0.5 нМ каталазы.

Ограниченная растворимость шести полифенолов в воде и буферных растворах вызвала необходимость введения в реакционную среду ДМФ (до 0.15%). Оказалось, что при малом содержании КАТ в растворе (0.5 нМ) активность фермента уменьшается с ростом концентрации ДМФ (рис. 3): при 0.15% ДМФ в 10 мМ ФБ, рН 7.4 каталаза сохраняет 67% от исходной каталитической активности, т.е. присутствие ДМФ является вторым фактором, влияющим на функциональные характеристики сильно разбавленного фермента. Ранее в нашей лаборатории показано, что ДМФ инициирует диссоциацию субъединичной каталазы на мономеры и при его содержании 52% (по объему) в 0.1 М цитратно-ацетатном буфере (рН 6.0) 15.4 мкМ каталазы полностью распадаются на субъединицы [26]. Мономеры каталазы, полученные при воздействии ДМФ, при рН ниже 3.5 или выше 11.0 [27], при сукцинировании фермента [28] и его модифицировании прогестероном [29] проявляют относительно высокую пероксидазную активность при окислении тетраметилбензида [26], *o*-дианизидина [27–29] и *o*-фенилендиамин [27]. Это означает, что в присутствии ДМФ, в условиях наших экспериментов (табл. 1), возможна частичная диссоциация каталазы на субъединицы, которые в присутствии 50 мМ H_2O_2 способны катализировать окисление использованных нами полифенолов по пероксидазному механизму. Известно, например, что 2-*трет*-бутил-4-метокси-фенол [30] и использованный нами InH_5 являются активными субстратами пероксидазы [31].

Таблица 2. Ингибирующее действие замещенных фенолов на УЗ-инактивацию каталазы (1.2 нМ) при обработке ее растворов в 7.5 мМ фосфатном буфере при 45°C: НЧУЗ – 27 кГц, 60 Вт/см² и ВЧУЗ – 2.64 МГц, 1 Вт/см²

In	[In], мкМ	[ДМФ], мМ	pH	УЗ	$k_{ин}^{инг} / k_{ин}^{УЗ}$, %
InH1	1.0	0	5.5	НЧУЗ	48.0
	10.0	0			63.0
InH2	1.0	0.64	5.5	НЧУЗ	55.0
	5.0	3.23			98.0
InH4	1.0	1.03	7.4	ВЧУЗ	15.0
	30.0	31.01			14.8
InH5	1.0	0	7.4	ВЧУЗ	20.0
	30.0	0			32.0
InH10	1.0	0.64	7.4	ВЧУЗ	15.0
	30.0	19.38			34.0
ПГ	1.0	0	5.5	НЧУЗ	75.7
	30.0	0			59.0
Астр.	1.0	0.64	5.5	НЧУЗ	22.3
	20.0	12.92			19.5

Таким образом, все использованные нами полифенолы (табл. 1) в разной степени ингибируют каталазное разложение H₂O₂. При концентрации 1.0 мкМ ингибирующее действие полностью отсутствует у InH2 и InH5 и проявляется в минимальной степени у InH10, Астр., InH8 и ПГ. InH4, конкурирующий с H₂O₂ за соединение I каталазы, отличается при концентрациях >1 мкМ значительной глубиной ингибирования (50–81%). Полимерный ингибитор поли(ДСПГ) проявляет сильные ингибиторные свойства (глубина ингибирования при его концентрации 20.0 мкМ равна 84.2%). По этой причине нецелесообразно его тестирование в качестве потенциального протектора каталазы от УЗ-инактивации. С учетом данных табл. 1 для исследования тормозящего действия на УЗ-инактивацию каталазы были отобраны полифенолы, приведенные в табл. 2.

Протекторное действие замещенных полифенолов на УЗ-инактивацию каталазы (1.2 нМ) в 7.5 мМ фосфатном буфере, pH 5.5 или 7.4 при 45°C.

На рис. 4 представлены зависимости суммарной константы скорости ($k_{ин}$) инактивации КАТ (кривая 1), константы скорости термоинактивации $k_{ин}^*$ (кривая 2) и их разницы $k_{ин(УЗ)}$ (кривая 3) от концентрации InH5 при озвучивании 1.2 нМ КАТ в 7.5 мМ ФБ, pH 7.4 высокочастотным ультразвуком (2.64 МГц, 1 Вт/см²). Из рис. 4 следует, что при концентрациях InH5 0.3 и 1.0 мкМ наблюдается резкое уменьшение величин $k_{ин}$ и $k_{ин(УЗ)}$, причем

уровень УЗ-инактивации в присутствии 1.0 мкМ ингибитора составляет только ~20% от начального, когда InH5 отсутствовал в озвучиваемом растворе, т.е. 1.0 мкМ InH5 снижает УЗ-инактивацию КАТ в ~4.8 раза. Константа скорости термоинактивации КАТ с увеличением концентрации InH5 монотонно возрастает, что связано с взаимодействием ингибитора с белком и влиянием на КАТ продуктов окисления InH5, образующихся в присутствии кислорода воздуха в условиях реакции: pH 7.4 при 45°C. Величина $k_{ин}$ при увеличении [InH5] от 1.0 мкМ до 30.0 мкМ монотонно возрастает, так как основной вклад в рост суммарной инактивации вносит ее термосоставляющая ($k_{ин}^*$). Величина $k_{ин(УЗ)}$ в присутствии InH5 (5–30 мкМ) монотонно снижается, достигая при 30.0 мкМ ингибитора 32% от начального уровня УЗ-инактивации (см. табл. 2). Таким образом, InH5 в концентрациях 1.0 и 30.0 мкМ обеспечивает снижение уровня инактивации КАТ (1.2 нМ) при 45°C и воздействии ВЧУЗ до 20 и 32% от первоначального значения, т.е. является протектором каталазы от УЗ-инактивации. К сожалению, взаимодействие InH5 и продуктов его окисления с ферментом приводит к росту константы скорости термоинактивации КАТ и суммарной константы скорости $k_{ин}$.

На рис. 5 представлены зависимости эффективных констант скорости инактивации КАТ $k_{ин}$ (кривая 1), $k_{ин}^*$ (кривая 2) и $k_{ин(УЗ)}$ (кривая 3) в присутствии 0.3–30 мкМ InH10 при обработке растворов фермента ВЧУЗ при 45° и pH 7.4. Общие тенденции изменения констант скорости сохраняются в сравнении с действием InH5 (рис. 4), однако до 5 мкМ InH10 наблюдается снижение термоинактивации КАТ и, соответственно, повышение $k_{ин(УЗ)}$, которая при концентрациях выше 5.0 мкМ монотонно снижается, достигая при 20.0 мкМ величины $0.29 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ в сравнении с начальным значением $k_{ин(УЗ)} = 1.35 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Протекторное действие InH10 при его концентрациях 1.0 и 30.0 мкМ в условиях эксперимента характеризуется уровнем инактивации 15 и 34% от исходного. Сложную зависимость $k_{ин}^*$ от [InH10]₀ (рис. 5, кривая 2) трудно объяснить однозначно. Роль ДМФ, который в этом случае присутствует в среде озвучивания и в растворе при определении остаточной активности КАТ, прямо противоположна: с одной стороны, ДМФ может снижать активность каталазы, вызывая ее частичную диссоциацию на субъединицы, а с другой стороны, в среде озвучивания ДМФ является активным скавенджером радикалов HO[•], образующихся в поле кавитации, и снижает величину $k_{ин(УЗ)}$, как показано нами ранее для каталазы [4] и других ферментов [8, 13].

На рис.6 представлены зависимости констант скорости инактивации КАТ (1.2 нМ): $k_{ин}$ (кривая 1),

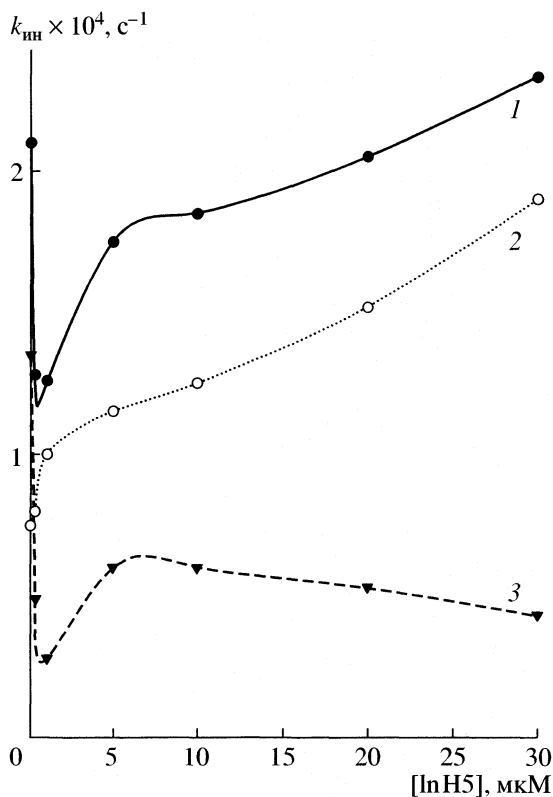


Рис. 4. Зависимости констант скорости инактивации каталазы (1.2 нМ) от концентрации InH5 при 45°C и воздействия ВЧУЗ (2.64 МГц, 1 Вт/см²) на раствор фермента в 7.5 мМ ФБ, рН 7.4: 1 – $k_{ин}$, 2 – $k_{ин}^*$, 3 – $k_{ин(уз)}$.

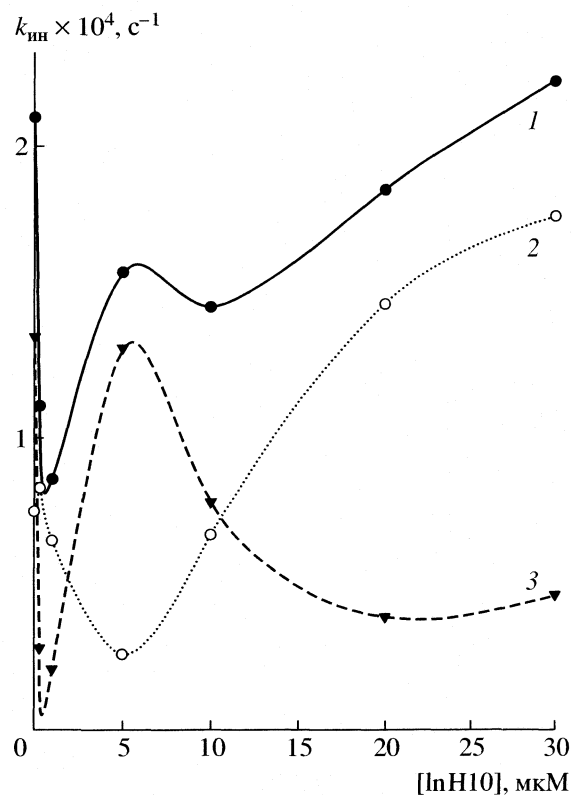


Рис. 5. Зависимости констант скорости инактивации каталазы (1.2 нМ) от концентрации InH10 при 45°C и воздействия ВЧУЗ (2.64 МГц, 1 Вт/см², излучатель 2) на раствор фермента в 7.5 мМ ФБ, рН 7.4: 1 – $k_{ин}$, 2 – $k_{ин}^*$, 3 – $k_{ин(уз)}$.

$k_{ин}^*$ (кривая 2) и $k_{ин(уз)}$ (кривая 3) в присутствии 0.1–30 мкМ астрагалина в растворе с рН 5.5, обработанном НЧУЗ (27 кГц) с высокой удельной мощностью 60 Вт/см². Из рисунка следует, что при концентрации Астр. 0.3 мкМ резко снижаются величины $k_{ин}$ и $k_{ин(уз)}$. Как и в предыдущем случае с увеличением концентрации Астр. термоинактивация и суммарная инактивация возрастают, но до 20.0 мкМ ингибитора сохраняются на постоянно низком уровне и снова возрастают только при [Астр.] > 20.0 мкМ. Протекторные свойства Астр. при его концентрациях 1.0 и 20.0 мкМ характеризуются остаточным уровнем УЗ-инактивации, равным 22.3 и 19.5% соответственно. Отметим, что при исследовании этого ингибитора в среде озвучивания и в растворе определения активности каталазы присутствовал ДМФ в концентрациях 0.64 и 12.92 мМ соответственно.

В табл. 2 сравнены данные по тормозящему действию семи ингибиторов полифенольной природы на УЗ-инактивацию при воздействии на растворы каталазы (1.2 нМ) с рН 5.5 или 7.4 НЧУЗ и ВЧУЗ. Во всех случаях наблюдается снижение эффективных констант скорости $k_{ин(уз)}$ до разного

уровня. Минимальная остаточная УЗ-инактивация при концентрации протекторов 1.0 мкМ зарегистрирована для InH4, InH10, InH5 и Астр. (15–22.3%). При концентрации протекторов 20.0 или 30.0 мкМ минимальные величины остаточной УЗ-инактивации зарегистрированы в присутствии Астр., InH4, InH5 и InH10 (14.8–34%). Из табл. 2 следует, что по своим количественным характеристикам в качестве протекторов каталазы от УЗ-инактивации не могут быть использованы InH1, InH2 и ПГ.

Сопоставляя данные табл. 1 и 2, т.е. учитывая влияние ингибиторов на активность каталазы, замещенный пирокатахин InH4 также исключается как протектор от УЗ-инактивации, несмотря на самое низкое отношение $k_{инг}^{инг}/k_{ин(уз)}$ (см. табл. 2).

По совокупности полученных характеристик (глубине ингибирования каталазного процесса – табл. 1) и эффективности тормозящего действия на УЗ-инактивацию каталазы при воздействии на ее растворы НЧУЗ и ВЧУЗ (табл. 2) в качестве перспективных протекторов фермента могут быть использованы замещенные пирокатахины InH5 и InH10 и природный флавоноловый глико-

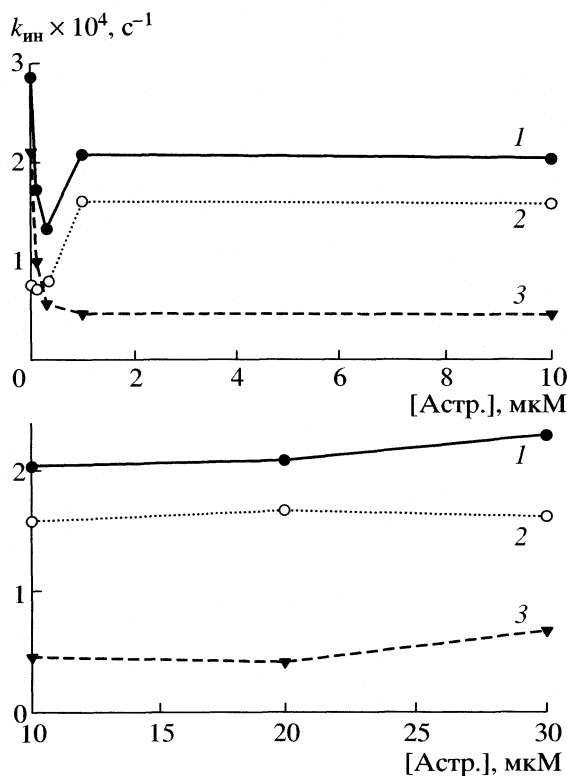


Рис. 6. Зависимости констант скорости инактивации каталазы (1.2 нМ) от концентрации астрагалина при 45°C и воздействии НЧУЗ (27 кГц, 60 Вт/см²) на раствор фермента в 7.5 мМ ФБ, рН 5.5: 1 – $k_{ин}$, 2 – $k_{ин}^*$, 3 – $k_{ин(уз)}$.

зид астрагалин. Отличительными чертами этих ингибиторов является их нетоксичность в умеренных концентрациях, высокая растворимость InH5 в водных средах, что исключает необходимость использования ДМФ или других органических растворителей, природное происхождение и практически неограниченный источник для выделения астрагалина.

В условиях практического применения InH5, InH10 и астрагалина при их введении через ультразвуковой зонд в артерии и вены с целью тромбозиса, термоинактивация этих протекторов при 36°C сильно понизится, а эффективность протекторного действия повысится. Очень важно также, что носители протекторных свойств InH5 и InH10 и астрагалин являются эффективными антиоксидантами и способны предохранять клетки и ткани от радикалов HO^{\bullet} , генерируемых ультразвуком.

Как следует из табл. 2, при использовании испытанных нами ингибиторов в условиях эксперимента не было достигнуто полной остановки УЗ-инактивации каталазы. Это можно объяснить двумя причинами: во-первых, все ингибиторы взаимодействуют с каталазой, а радикалы зарож-

даются в поле кавитации и частично переходят в объем растворителя, т.е. часть радикалов не акцептируется протекторами; во-вторых, УЗ-инактивация каталазы происходит не только под воздействием радикалов, но и по другим механизмам, связанным с механоакустическими и звукокапиллярными эффектами, что должно стать предметом особого изучения поведения олигомерных ферментов в УЗ-поле.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИБОХ НАН Беларуси Н.В. Ковганко, Н.Ж. Кашкан и С.Н. Кривенко за выделение и предоставление астрагалина и Ю.П. Лосеву (Белорусский госуниверситет) – за предоставление полидисульфида пропилгаллата.

Представленная работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ) по проекту № В-434.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адзерихо И.Э., Мрочек А.Г., Дмитриев В.В., Кулак А.И. // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43. № 3. С. 14.
2. Behrens S., Daffershofer S., Spiegel D., Hennerich M. // *Ultrasound Med. Biol.* 1999. V. 25. № 2. P. 269.
3. Suchkova V.N., Baggs R.B., Francis C.W. // *Circulation*. 2000. V. 101. № 19. P. 2296.
4. Потапович М.В., Еремин А.Н., Метелица Д.И. // *Прикл. биохимия и микробиология*. 2003. Т. 39. № 2. С. 140.
5. Потапович М.В., Адзерихо И.Э., Еремин А.Н., Метелица Д.И. // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 2. С. 355.
6. Потапович М.В., Адзерихо И.Э., Еремин А.Н., Метелица Д.И. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2003. № 2. С. 57.
7. Гринцевич Е.Э., Сурвило Л.И., Киселева Е.П., Метелица Д.И. // *Биофизика*. 2001. Т. 46. № 6. С. 1038.
8. Гринцевич Е.Э., Адзерихо И.Э., Мрочек А.Г., Метелица Д.И. // *Биохимия*. 2001. Т. 66. № 7. С. 913.
9. Гринцевич Е.Э., Метелица Д.И. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. № 8. С. 1514.
10. Пучкаев А.В., Тарун Е.И., Адзерихо И.Э. и др. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2000. № 4. С. 70.
11. Тарун Е.И., Лосев Ю.П., Метелица Д.И. // *Прикл. биохимия и микробиология*. 2002. Т. 38. № 6. С. 509.
12. Тарун Е.И., Адзерихо И.Э., Метелица Д.И. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2002. № 4. С. 72.
13. Тарун Е.И., Адзерихо И.Э., Метелица Д.И. // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 3. С. 533.
14. Рачинская Ж.В., Карасева Е.И., Метелица Д.И. // Там же. 2003. Т. 77. № 9. С. 1700.
15. Miyahara T., Takeda A., Hashimori A., Samejima T. // *J. Biochemistry*. 1978. V. 84. P. 1267.
16. Справочник биохимика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.: Химия, 1967. Т. 4. С. 919.

17. Wanzlik H.-W. // *Angew. Chem.* 1964. V. 76. № 8. P. 313.
18. Петрикевич Д.К., Тимощук В.А., Шадыро О.И. и др. // *Химико-фармацевтический журнал.* 1995. Т. 29. № 12. С. 32.
19. Белостоцкая И.С., Комиссарова Н.Л., Джуарян Э.В., Еришов В.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1971. № 12. С. 32.
20. Масловская Л.А., Петрикевич Д.А., Тимощук В.А., Шадыро О.И. // *Журн. общ. химии.* 1996. Т. 66. № 11. С. 1899.
21. Лосев Ю.П., Лосев В.И., Федулов А.С. и др. Авт. свид. № 1452087 СССР, 1989. МКИ 4С 08 G 75/14, А 61 К 31/795 // *Б. И.* 1989. № 4.
22. Ковганко Н.В., Кашкан Ж.Н., Кривенок С.Н. // *Химия природ. соедин.* 2002. № 4. С. 274.
23. Келети Т. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1990. С. 183–212.
24. Метелица Д.И., Еремин А.Н., Арцукевич И.М., Черникевич И.П. // *Биохимия.* 1997. Т. 62. № 4. С. 444.
25. Прайт Дж. В кн.: *Методы и достижения бионеорганической химии* / Под ред. К. МакОлиффа. М.: Мир, 1978. С. 194–229.
26. Артемчик В.Д., Метелица Д.И. // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.* 1989. № 3. С. 69.
27. Артемчик В.Д., Курченко В.П., Метелица Д.И. // *Биохимия.* 1985. Т. 50. № 5. С. 826.
28. Артемчик В.Д., Курченко В.П., Метелица Д.И. // Там же. 1985. Т. 50. № 7. С. 1183.
29. Артемчик В.Д., Матвеев В.Д., Метелица Д.И. // Там же. 1986. Т. 51. № 8. С. 1355.
30. Valoti M., Sipe H.J., Sgaragli G., Mason R.P. // *Archives Biochem. Biophys.* 1989. V. 269. № 2. P. 423.
31. Rodriguez-Lopez J.N., Gilabert M.A., Tudela J., Thornley R.N.F., Garcia-Canovas F. // *Biochemistry.* 2000. V. 39. № 43. P. 13201.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.22;546.623–31;541.182.021

МЕХАНИЗМ ТЕРМОГИДРОЛИЗА ПАРОВ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ

© 2005 г. С. Б. Баронов, С. С. Бердонос, И. В. Мелихов, Ю. В. Кузьмичева

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

E-mail: sbaronov@chemport.ru

Поступила в редакцию 10.07.2003 г.

Изучен гидролиз паров безводного хлорида алюминия при быстром смешивании струй паров хлорида алюминия и воды в зависимости от молярного соотношения исходных реагентов, температуры (в интервале 90–120°C) и длительности нахождения твердых аэрозольных частиц в газовом потоке. Твердые частицы продукта термогидролиза, собранные фильтрованием газовой фазы через трековый фильтр на различных расстояниях от плоскости смешения реагентов, охарактеризованы по данным сканирующей электронной микроскопии и электронной микродифракции. На основании результатов анализа функций распределения полученных частиц по размеру предложен механизм зарождения и роста таких частиц и найдены характеристические параметры использованной модели роста. Сделан вывод о гетерофазном маршруте термического гидролиза паров хлорида алюминия.

Термогидролиз паров летучих неорганических галогенидов представляет интерес как метод получения различных высокодисперсных материалов. В ряде случаев термогидролиз приводит к образованию частиц сложной формы (полых шаров, трубок и др.), важных для практики [1–3]. Механизм формирования таких частиц остается неисследованным. Очевидно, их строение связано с особенностями зарождения и роста частиц на ранних стадиях термогидролиза, и поэтому гидролиз галогенидов многих металлов интенсивно исследуют. Однако сведения, полученные о гидролизе в водной среде [3–6] и о гидролизе паров галогенидов при высоких температурах (например, паров $AlCl_3$ в кислород – водородном пламени [7, 8]) следует дополнить результатами изучения ранних стадий процесса при сравнительно низких температурах, когда можно ожидать формирование частиц продукта реакции необычной морфологии. В данной работе такое исследование проведено на примере исследования термогидролиза паров $AlCl_3$ при температуре 100–110°C. Как известно, гидролиз солей алюминия приводит в конечном счете к получению Al_2O_3 , широко используемого в качестве сорбента, катализатора, материала для электроники и оптики [9, 10].

Идея исследований состояла в морфологическом анализе твердых продуктов термогидролиза, возникающих при быстром смешивании струй паров хлорида алюминия и воды. В ходе исследования варьировали молярное соотношение исходных реагентов, температуру зоны гидролиза и длительность нахождения твердых аэрозольных частиц в газовом потоке. Для отбора твердых частиц из потока применяли перемещающийся по ходу потока щуп с мембранным фильтром, через который проводили фильтрование реакционной

смеси, аналогично тому, как это было выполнено в [11]. При каждом выбранном условии опыты повторяли несколько раз и полученные результаты измерений размеров частиц продукта гидролиза усредняли. О механизме гидролиза судили по результатам сопоставления экспериментально наблюдаемых и рассчитанных по соответствующим моделям функций распределения частиц по размерам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом в работе служил безводный $AlCl_3$ (чистота 99%, производство Lancaster, Великобритания). Исследование выполнено с использованием прибора, схема которого показана на рис. 1. Ток воздуха (в одних опытах предварительно очищенного пропусканием над слоем P_2O_5 и далее через фильтр Петрянова, в других –

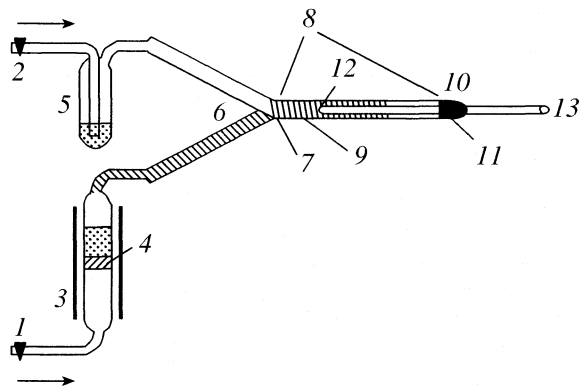


Рис. 1. Схема прибора, использованного для изучения газофазного термогидролиза хлорида алюминия (пояснения в тексте).

не подвергнутого такой очистке) с помощью вентиля 1 и 2 разделяли на два потока. Первый поток проходил через питатель паров хлорида алюминия. Питатель представлял собой вертикальную стеклянную трубку 3 с впаянным в нее перпендикулярно потоку газа пористым стеклянным фильтром 4. На фильтр насыпали слой порошка хлорида алюминия толщиной 4–5 см. Порошок нагревали до требуемой температуры в интервале $T_1 = 363\text{--}383\text{ К}$, используя обмотанную вокруг трубки 3 спираль из нихромовой проволоки. Температуру питателя регулировали с помощью терморегулятора Термодат-14 (производство НПП “Системы контроля”, Пермь) с точностью 1°C . Прошедший через питатель воздух, расход которого ω_1 составлял $0.1\text{--}0.5\text{ см}^3/\text{с}$, насыщался парами хлорида алюминия. Как следует из [12], в указанном интервале ω_1 концентрация хлорида алюминия в воздухе, выходящем из питателя, соответствовала давлению насыщенного пара p_1 хлорида алюминия при температуре T_1 питателя. При этом, по данным работы [13], $\lg p_1$ (Па) = $-6360/T_1 + 3.77 \lg T_1 - 6.12 \times 10^{-3}T_1 + 9.66$). В парах хлорид алюминия практически полностью димеризован, так что давление p_1 определяется молекулами Al_2Cl_6 .

Второй поток воздуха ($\omega_2 = 0.2\text{--}1.0\text{ см}^3/\text{с}$) пропускали через термостатированную при температуре $T_2 = 291 \pm 1\text{ К}$ промывалку 5 с дистиллированной водой. По результатам определения содержания воды в таком потоке воздуха, полученным по измерению массы поглощенной из воздуха порошком P_2O_5 воды, парциальное давление паров воды в воздухе на выходе из промывалки не зависело от ω_2 и составляло $p_2 = 2.2 \pm 0.2\text{ кПа}$. При движении по трубке до зоны 7 пары воды нагревались до температуры T_3 .

Первый и второй потоки по двум рядом расположенным отводам Y-образной трубки 6 попадали в третий ее отвод, который выполнял роль смесителя. Площадь сечения смесителя была равна $S_1 = 3.14\text{ см}^2$, а его длина – 15 см. Температуру трубки поддерживали равной $T_3 = 363\text{--}393\text{ К}$ с помощью обогревателя 9. Прошедший через трубку 8 газ вместе с содержащимися в нем аэрозольными частицами выходил через отвод 10 (рис. 1).

Молярное отношение воды и хлорида алюминия на входе в смеситель в разных опытах поддерживали в пределах $q = p_2\omega_2/p_1\omega_1 = 3\text{--}60$.

Для отбора аэрозольных частиц, формирующихся в газовой фазе, использовали щуп 13, который с помощью муфты 11 можно было перемещать по всей этой трубке. На конце щупа 13 плотно прикрепляли термостойкий (выдерживающий без изменений нагревание в течение 30 мин до температуры 120°C) трековый мембранный фильтр 12 (производство ОИЯИ, г. Дубна) с диаметром

пор $d_0 = 0.26\text{ мкм}$ (рис. 1). Внутренний объем щупа вакуумировали через отвод, что позволяло отбирать из газовой фазы аэрозольные частицы фильтрованием.

Температуры T_1 и T_3 были выбраны из следующих соображений. Максимальная температура, которую выдерживал использованный в наших опытах трековый фильтр 12 без разрушения в агрессивной среде, содержащей пары воды и выделяющийся при термогидролизе хлороводород, составляла 393 К . К тому же, при более высокой температуре питателя 3 содержание хлорида алюминия в газовой фазе было столь большим, что возникающие при термогидролизе частицы образовывали на фильтре слишком большие по размерам агломераты, что затрудняло их морфологический анализ.

Каждый опыт состоял в том, что после установления стационарного потока смеси паров в прибор вводили щуп на разном расстоянии l_k от плоскости ввода паров в смеситель и в течение времени t_k фильтровали аэрозоль через мембранный фильтр 12. Затем щуп извлекали из прибора, фильтр с собранными частицами некоторое время (от 1 ч до 30 сут) хранили во влажном воздухе, а затем проводили электронно-микроскопическое изучение собранных на фильтре частиц с использованием сканирующего электронного микроскопа “CamScan S-2” (производство Cambridge Instruments, Великобритания). Проводили также локальный энергодисперсионный микроанализ частиц и анализировали электронную микродифракцию от отдельных частиц и их агрегатов.

При морфологическом анализе измеряли размер L частиц, принимая за размер диаметр круга, площадь которого равна площади проекции частицы на поверхность фильтра, причем, если частица входила в состав агрегата, то ее проекцию дополняли до круга. При этом удавалось достоверно измерить проекции частиц, диаметр которых превышал значение $L_n = 10\text{ нм}$. Подсчитывали также долю Z_1 частиц, входящих в агрегаты и долю Z_2 агрегатов, в которых частицы образовывали цепочки.

Практически все агрегаты удавалось представить как совокупность сфероидов разных размеров вплоть до значений, значительно меньших d_0 . Данные обо всех частицах, находящихся на каждом фильтре, обобщали в виде интегральной функции распределения

$$\theta(L, l_k) = \frac{M_L}{M} = \frac{1}{M} \int_{L_n}^{\infty} f_F(L, l_k) dL,$$

где M_L – число измеренных частиц, размер которых меньше L , независимо от того, входит или не входит частица в агрегат, M – общее число измеренных частиц, $f_F(L, l_k)$ – дифференциальная функ-

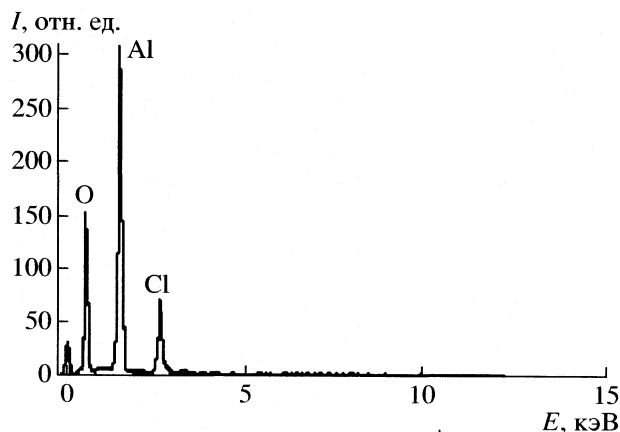


Рис. 2. Локальный энергодисперсионный анализ сферических частиц (0–59.4 мас. %, 72.67 ат. %; Al – 31.51 мас. %, 22.65 ат. %; Cl – 8.55 мас. %, 4.68 ат. %).

ция распределения частиц по размеру на фильтре, удаленном от плоскости ввода потоков на расстояние l_k .

Функции $\theta(L, l_k)$ и $f_F(L, l_k)$ не могли характеризовать аэрозоль полностью, так как действительная функция распределения $f_F(L, l_k)$ частиц по L была искажена тем, что часть их при фильтрации уходила в поры фильтра, т.е.

$$f(L, l_k) = f_F(L, l_k)\varphi(L),$$

где $\varphi(L)$ – поправочная функция, учитывающая влияние фильтрации.

Функцию $\varphi(L)$ не удалось определить с достаточной точностью. Однако оценки показали, что в интервале размеров $L = 20$ – 200 нм, $\varphi(L) = 0.8$ – 1.0 . Функцию $f(L, l_k)$ использовали для расчета числа N частиц, находящихся в единице объема аэрозоля после смешивания паров на расстоянии l_k

$$N = \frac{6\omega_1(p_1 - p_{1l})}{\pi RT_1(\omega_1 + \omega_2)\langle L^3 \rangle \rho_1},$$

где p_{1l} – парциальное давление молекул Al_2Cl_6 в паре на расстоянии l_k от плоскости ввода, R – газовая постоянная, ρ_1 – число молей продукта гидролиза в единице объема частиц, $\langle L^3 \rangle$ – среднее значение куба размера частиц. Рассчитывали также величины $\langle L \rangle$ и σ^2 :

$$\langle L \rangle = \frac{1}{N} \int_{L_n}^{\infty} L f_F(L, l_k) dL,$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \int_{L_n}^{\infty} (L - \langle L \rangle)^2 f_F(L, l_k) dL.$$

Предварительные исследования показали, что при выбранных значениях T_1 , T_3 , ω_1 и ω_2 гидролиз

протекает так, что частицы размером $L = 10$ – 250 нм практически полностью собираются в агрегаты, сохраняя индивидуальность в их составе. Агрегаты при этом оказываются небольшими и “рыхлыми”, так что входящие в них частицы можно измерить без потери точности при $\varphi(L) = 0.95$ – 1.0 . Частицы размером $L > 250$ нм задерживаются фильтром полностью и для них $\varphi(L) = 1$. Поэтому можно полагать, что приведенная методика обеспечивает выполнение условия $f(L, l_k) = f_F(L, l_k)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Согласно электронной микродифракции от отдельных и агрегированных частиц, они были аморфными. По данным энергодисперсионного анализа (рис. 2), состав частиц соответствовал атомным отношениям $\text{O} : \text{Al} = 2.61 \pm 0.03$, $\text{Cl} : \text{Al} = 0.20 \pm 0.01$, и, следовательно, формуле $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlOCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Частицы не изменяли структуры, размера и формы при хранении во влажном воздухе и не испарялись под электронным лучом микроскопа при варьировании времени хранения в интервале 1–30 сут и времени экспонирования в микроскопе в интервале 1–30 с. Частицы имели форму неправильных полиэдров или сфероидов (рис. 3). Большинство полиэдров по форме приближались к прямоугольному параллелепипеду. Некоторые сфероиды имели плоские участки. Участки поверхности некоторых полиэдров были искривлены так, что форма частицы приближалась к сфероидной. На большинстве частиц были видны выросты размером 10–20 нм или слои толщиной 15–30 нм, покрывающие часть их поверхности. Доля Z полиэдрических частиц в аналогичных опытах изменялась в пределах от 0.1 до 0.9. Доля частиц, вошедших в агрегаты, составляла $Z_1 = 0.77$ при любом l_k , причем среди агрегатов преобладали цепочечные формы ($Z_2 = 0.80$). У некоторых сфероидов, входящих в состав цепочечных агрегатов, имелись плоские контакты.

Функции $\theta(L, l_k)$ и $f(L, l_k)$ для некоторых серий опытов приведены на рис. 4 и 5. Соответствующие им значения $\langle L \rangle$ и σ приведены в табл. 1. В ней же указаны значения N , рассчитанные в предположении, что $p_1 \gg p_{1l}$ и $\rho_1 = 4.2 \times 10^3$ моль/м³. Как видно, значение $\langle L \rangle$ не зависит от l_k в интервале 13–55 мм. Вместе с тем, значение $\langle L \rangle$ увеличивается с ростом T_1 , а N возрастает пропорционально p_1 .

Различия дисперсий распределения у частиц, образовавшихся в близких условиях, свидетельствуют о повышенной чувствительности гидролиза к малым изменениям режима, т.е. о высокой вариабельности процесса.

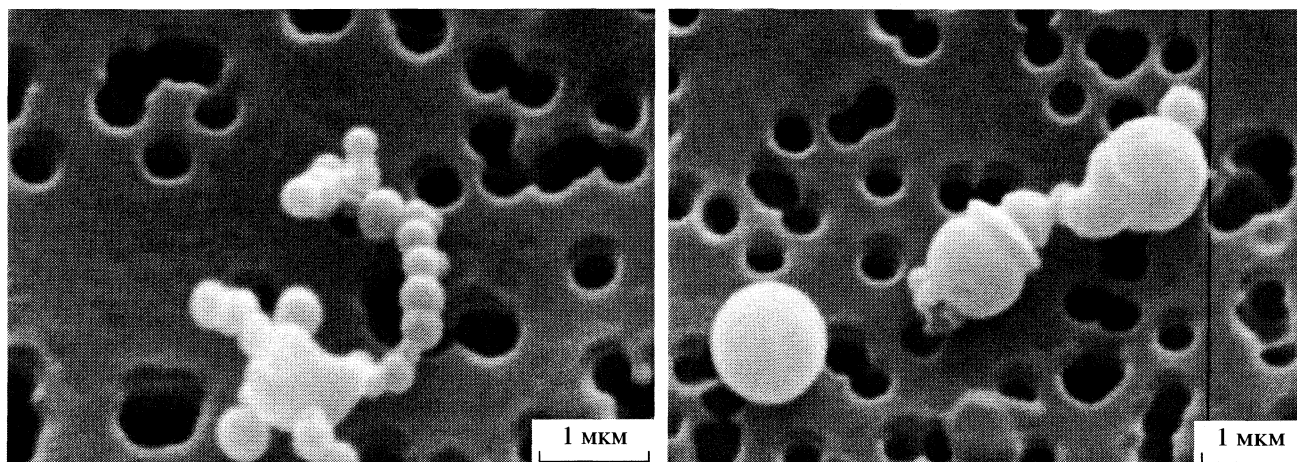


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки полученных препаратов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В смеси паров Al_2Cl_6 и H_2O можно было ожидать образование молекул гидролизных форм, их соединение в кластеры и последующее превращение в частицы продукта гидролиза (гомофазный маршрут процесса). Если в системе изначально имеются твердые частицы, то Al_2Cl_6 и H_2O могут сорбироваться на поверхности частиц и взаимодействовать там, приводя к их росту (гетерофазный маршрут). Результаты проведенных опытов позволяют судить о роли обоих маршрутов.

Состав и структура частиц продукта гидролиза. В изученной системе образуется достаточно устойчивый промежуточный продукт гидролиза. Конечным продуктом термогидролиза хлорида алюминия должен быть кристаллический оксид алюминия, а в проведенных опытах образуется аморфное вещество, хотя его отдельные частицы сохраняют состав и структуру при длительной выдержке во влажном воздухе и при электронном облучении в микроскопе. Можно предположить, что частицы состоят из цепей атомов алюминия, соединенных кислородными мостиками с концевыми атомами хлора, причем в среднем в цепи содержится 10 атомов алюминия. Подобные представления были рассмотрены в работе [3] применительно к гидролизу в водных растворах.

Форма частиц. Судя по форме частиц (рис. 3), продукт гидролиза имеет две морфологические модификации – полиэдрическую и сферическую. Наблюдаются также промежуточные формы, наличие которых указывает на то, что обе модификации могут превращаться друг в друга. Полиэдричность частиц свидетельствует об упорядочении в расположении атомов, не столь явном, чтобы проявиться в электронной микродифракции, но достаточном для образования плоских участков на поверхности частиц. Возможно, упорядочение осуществляется путем взаимной ориен-

тации алюмоокислородных цепей. В полиэдрических частицах оно вызвано взаимной ориентацией алюмоокислородных цепей и распространяется на всю поверхность. В сфероидах упорядочение локализовано вблизи плоских участков поверхности. Ориентация цепей приводит к анизотропии свойств поверхности частиц, которая проявляется в образовании цепочечных агрегатов с вероятностью $Z_2 = 0.80$.

Форма агрегатов указывает на относительно малую скорость агрегирования. Тот факт, что частицы в агрегатах сохраняют индивидуальность, а в крупных агрегатах нет заметного изменения размера частиц по мере удаления от центра агрегата к его периферии, свидетельствует о том, что укрупнение частиц в основном завершается до их перехода в агрегаты.

Гидролиз протекает в две стадии. На первой стадии в потоке формируются первичные части-

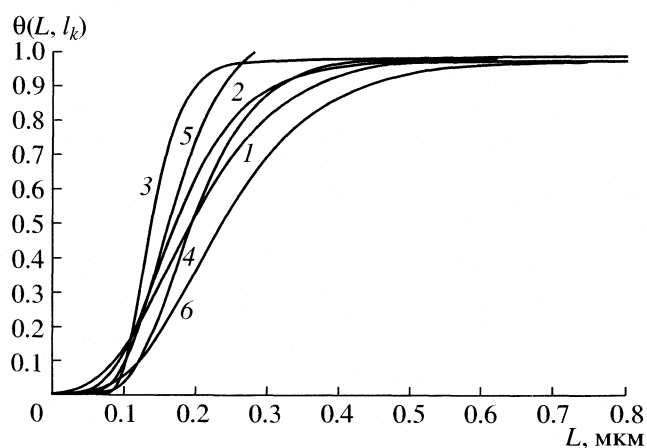


Рис. 4. Интегральные функции распределения собранных частиц по размеру L (номера обозначены номера образцов в соответствии с табл. 1 и 2).

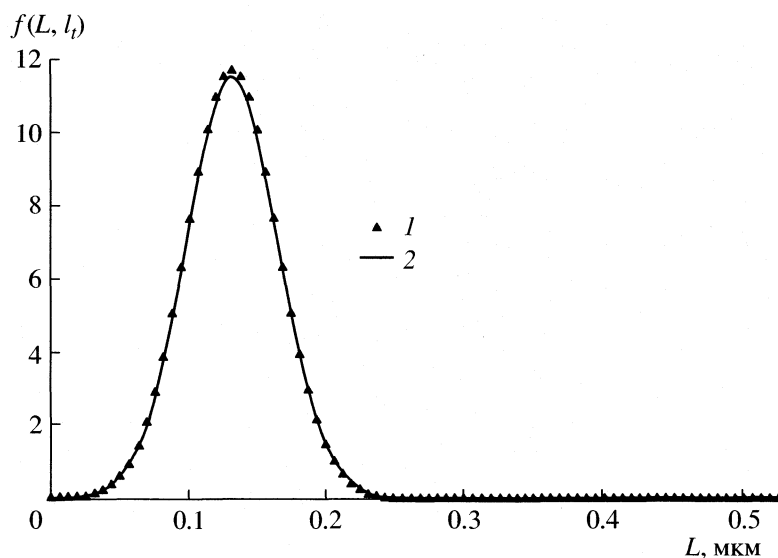


Рис. 5. Экспериментальные точки (1) и расчетная дифференциальная функция распределения частиц по размеру (2) для образца 3.

цы продукта, на второй они объединяются в агрегаты. Некоторые агрегаты образуются сразу же после формирования первых частиц, что приводит к симметричным формам, в которых сфероиды контактируют друг с другом плоской поверхностью (рис. 3). Однако основная часть агрегатов образуется тогда, когда размер и форма частиц уже не могут заметно измениться.

Число и размер частиц. Судя по N и $\langle L \rangle$ (табл. 1), гидролиз практически заканчивается в смесителе и в начале трубки δ , после чего по трубке перемещается аэрозоль с неизменными свойствами. На это указывает неизменность N и $\langle L \rangle$ в интервале $l_k = 13\text{--}60$ нм. Участок, где локализован гидролиз

(зона гидролиза) имеет протяженность $l_0 < 13$ мм. Время перемещения паров через зону гидролиза не превышает 1 с, так что время гидролиза τ_0 меньше 1 с.

При $l \geq 13$ мм в аэрозоле не удастся обнаружить заметное число частиц размером $L < 50$ нм (рис. 4 и 5). Это означает, что практически все частицы, образовавшиеся в смесителе, к моменту их перемещения на расстояние $l = 13$ мм укрупняются до размера $L = 50\text{--}400$ нм. Данный факт позволяет принять, что все частицы, вышедшие из зоны гидролиза, зарождаются на входе в смеситель и затем каждая из них растет с флуктуирующей скоростью до момента выхода из зоны гидролиза. Зародышами же этих частиц, вероятно, служат примесные наночастицы размером $L \leq L_n$, которые попадают в смеситель из питателя, обрастают продуктами гидролиза и приобретают способность к укрупнению. При этом, чем больше пара поступает из питателя, тем больше в смеситель попадает наночастиц, что видно из возрастания N с ростом p_1 . Возможно, в качестве зародышей выступают наночастицы Al_2O_3 или гидроксохлорида алюминия, которые в виде нерегистрируемых примесей содержатся в хлориде алюминия.

О масштабе флуктуации скорости укрупнения частиц позволяет судить величина σ , которую можно рассматривать как амплитуду флуктуаций размера частиц. Как видно из данных табл. 1, амплитуда σ значительно больше размера “молекулы” Al_2O_3 и варьирует от опыта к опыту. Эти вариации могут быть связаны со случайными переходами между полиэдрической и сфероидной модификациями при высокой чувствительности коллектива частиц к неконтролируемым изменениям гидродинамической обстановки в смесителе

Таблица 1. Результаты морфологического анализа продуктов гидролиза ($\omega_1 = 0.21 \text{ см}^3/\text{с}$, $\omega_2 = 0.32 \text{ см}^3/\text{с}$, $t_k = 30 \text{ с}$)

№	l_k , мм	$\langle L \rangle$, нм	σ , нм	$N \times 10^{-16}$ м^{-3}	Q
$t_1 = 97 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_3 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 102 \text{ Па}$					
1	13	219	200	10.5	60
2	33	235	150	8.0	60
3	55	160	69	7.4	60
$t_1 = 109 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_3 = 110 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 372 \text{ Па}$					
4	13	230	156	9.6	30
5	33	172	135	13.6	30
6	55	290	240	11.2	30
$t_1 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_3 = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 946 \text{ Па}$					
7	13	218	177	10.4	10
8	33	201	152	14.7	10
9	55	235	192	12.1	10

и условий фильтрования аэрозоля на трековом фильтре.

Модель гидролиза

Экспериментальные данные дают возможность представить следующую модель первой стадии гидролиза в реакторе, показанном на рис. 1.

Изменение концентрации c_1 молекул Al_2Cl_6 в паре определяется уравнением баланса

$$-\frac{\partial c_1}{\partial t} = \text{div} \mathbf{J}_1 + c_1 \sum_j K_{1j} c_j - \sum_{j>2} K_{j1} c_j + \pi \int_{L_n}^{\infty} \rho_1 G_1 L^2 f(L, l) dL, \quad (1)$$

где \mathbf{J}_1 – конвективный поток молекул в паре, K_{1j} и K_{j1} – константы скоростей реакций молекул Al_2Cl_6 с молекулами воды ($j = 2$) или с молекулами продуктов гидролиза ($j > 2$); ρ_1 – содержание в единице объема молекул Al_2Cl_6 , вступивших во взаимодействие с адсорбированной водой с последующим присоединением продукта взаимодействия к частице; G_1 – осредненная по времени скорость укрупнения частиц. При записи уравнения (1) считали, что адсорбцией молекул реагентов на содержащихся в воздухе примесных частицах на ранних стадиях процесса можно пренебречь из-за пренебрежимо малого изменения содержания паров хлорида алюминия в системе вследствие такой адсорбции.

Скорость G_1 определяется уравнением

$$dL/dt = G_1 + \xi(t), \quad (2)$$

где $\xi(t)$ – случайная центрированная и дельтакоррелированная функция времени. При условии (2) уравнение сохранения числа частиц в аэрозоле имеет вид

$$-\frac{\partial f}{\partial t} = \text{div} \mathbf{J}_f + \frac{\partial}{\partial L} \left[G_1 f - \frac{\partial}{\partial L} (G_2 f) \right], \quad (3)$$

где \mathbf{J}_f – поток частиц, G_2 – коэффициент флуктуаций размера L .

Образующиеся молекулы или группы молекул продукта становятся активными центрами гидролиза, на активных центрах формируются кластеры молекул продукта, которые разрастаются преимущественно тангенциально к поверхности с размножением числа активных центров.

Если на поверхности имеется несколько типов активных центров, то, представив каждый клас-

тер как тело высотой h_i и площадью S_i проекции на поверхность, получим

$$G_1 = 2 \sum_{i=1}^K \bar{h}_i \bar{S}_i \Omega_i, \quad (4)$$

где K – число типов центров, Ω_i – частота появления активных центров данного типа на единице поверхности, \bar{h}_i и \bar{S}_i – средние значения h_i и S_i по коллективу кластеров. Соотношение (4) является определением G_1 как приращения объема частицы в единицу времени, приходящегося на единицу площади поверхности. При стационарном укрупнении за любое время τ_0 на поверхности появляются $n_i = \pi L^2 \Omega_i \tau_0$ активных центров данного вида. Некоторые из них находятся на одном уровне относительно поверхности и при определенном времени τ_0 удовлетворяют условию

$$\sum_i n_i \bar{S}_i = \pi L^2, \quad (5)$$

где n_i – число кластеров, которые можно отнести к одному слою на поверхности частицы.

Площадь \bar{S}_i можно представить как

$$\bar{S}_i = \alpha_i \bar{l}_i^2 \quad (6)$$

при

$$\bar{l}_i = v_i l_0 \tau_0 q_l, \quad (7)$$

где \bar{l}_i – средний размер кластера, v_i – частота актов присоединения молекул продукта гидролиза к единичному активному центру на периферии кластера, l_0 – протяженность присоединяющейся молекулы, q_l – фактор стесненности тангенциально-го разрастания кластеров.

Из соотношений (4)–(7) следует, что при $n_i = q_n n_i$ имеем

$$G_i = a \sum_i \left[\bar{h}_i \alpha_i v_i^2 \Omega_i / \left(\sum_i \bar{h}_i \alpha_i v_i^2 \Omega_i \right)^{2/3} \right], \quad (8)$$

где $a = (l_0 q_l / q_n)^{2/3}$, \bar{h}_i – эффективная толщина слоев, формируемых кластерами, $q_{hi} = n_{hi} / n_i$.

При $q_{hi} = 1$

$$G_i = a \bar{h}_i (\alpha_i v_i^2 \Omega_i)^{1/3} = \bar{h}_i v, \quad (9)$$

где $v = a \left(\sum_i \alpha_i v_i^2 \Omega_i \right)^{1/3}$ – частота отложения слоев.

При условии (9) согласно [14]:

$$G_2 = \frac{1}{2} \bar{h}_1^2 v. \quad (10)$$

Таблица 2. Результаты определения параметров функции распределения частиц по размерам

№	$t_3, ^\circ\text{C}$	$c_{10}, \text{моль/м}^3$	$c_{20}, \text{моль/м}^3$	$L_t, \text{нм}$	$h_i, \text{нм}$
1	100	0.40	24	140	43
2				140	22
3				130	4.3
4	110	1.3	39	170	14
5				140	10
6				180	36

При стационарном процессе и достаточно быстром движении смеси паров, при котором конвективная составляющая потока J_f намного больше диффузионной, одномерное приближение уравнения (3) имеет вид уравнения Фоккера–Планка в форме

$$-v_K \frac{\partial f}{\partial l} = G_1 \frac{\partial f}{\partial L} - G_2 \frac{\partial^2 f}{\partial L^2}, \quad (11)$$

где v_K – скорость движения частиц по нормали к плоскости ввода паров.

Если при условии (11) зародышами служат примесные наночастицы, поступающие в смеситель в концентрации N , то

$$\left(G_1 f - G_2 \frac{\partial f}{\partial L} \right)_{L \rightarrow L_n} = N \delta(l), \quad (12)$$

где $\delta(l)$ – функция Дирака и

$$\begin{aligned} f(L, 0) &= f(\infty, l) = 0, \\ N \theta(L, l) &= \int_{L_n}^L f(L, l) dL. \end{aligned} \quad (13)$$

Решение уравнений (11)–(13) при условиях (9) и (10):

$$\begin{aligned} f(L, l_k) &= N \left[\left(\frac{2}{\pi \hbar L_t} \right)^{1/2} \exp(-X_-^2) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\hbar} \exp\left(\frac{2L_t}{\hbar} \right) \operatorname{erfc}(X_+) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{где } X_{\pm} &= \frac{L \pm L_t}{(2\hbar L_t)^{1/2}}; \operatorname{erfc}(X_+) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{X_+}^{\infty} \exp(-x^2) dx; L_t = \\ &= \frac{1}{v_K} \int_0^{l_k} G(l) dl. \end{aligned}$$

Формула (14) описывает опытные данные о функциях $\theta(L, l_k)$ при значениях L_t и \hbar , приведенных в табл. 2. Согласие расчета и эксперимента достаточно полное (рис. 5), что позволяет исполь-

зовать модель (1)–(14) для детализации механизма гидролиза. Так, можно принять, что в реакторе доминировал гетерофазный гидролиз, описываемый формулой (14).

При гомофазном гидролизе не выполняется условие (14), так как в течение всего процесса образуются новые зародыши и неприменимо соотношение (12). Условие (12) допускает, что величина N может зависеть от концентраций c_{10} и c_{20} молекул Al_2Cl_6 и H_2O в исходном паре или от температуры, так как с ростом c_{10} и T_3 в зарождение может вовлекаться все большее число малоактивных примесных наночастиц. Такое вовлечение действительно имело место в реакторе, на что указывают значения N в табл. 1.

При гетерофазном гидролизе реализуется условие

$$c_1 \sum_j K_{1j} c_j - \sum_{j>2} K_{j1} c_j \ll \frac{\pi}{2} \int_{L_n}^{\infty} \rho_1 G_1 L^2 f(L, l) dL, \quad (15)$$

так что если паров H_2O недостаточно для насыщения поверхности частиц водой, то величина N не может возрасти при увеличении концентрации c_2 молекул воды в паре, что действительно имеет место (табл. 1). При условии (15) основными составляющими потока вещества на поверхность частиц могут быть молекулы Al_2Cl_6 , взаимодействие которых с адсорбированной водой приводит к гидролизу.

Скорость G_1 зависит от c_j через частоты Ω_i и ν_i , причем эта зависимость осложнена тем, что молекулы Al_2Cl_6 и H_2O могут насыщать адсорбционный слой, изменяющийся в процессе гидролиза. Однако при любой зависимости частот от c_j , как это следует из уравнения (1), по мере продвижения частиц к фильтру скорость G_1 увеличивается на участке смешивания паров, а затем уменьшается до $G_1 = 0$ к концу зоны гидролиза.

Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что в исследованных условиях гидролиз паров хлорида алюминия происходил по гетерофазному маршруту, в отличие от гомогенной нуклеации, которая, видимо, наблюдалась при температурах ~ 2100 К в работах [7, 8] (температура плавления оксида алюминия 2044°C). В изученном реакторе частицы продукта гидролиза адсорбировали молекулы Al_2Cl_6 и H_2O , которые реагировали на поверхности частиц с образованием цепочечных форм состава $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{AlOCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Некоторые из цепей стимулировали образование новых цепей, являясь активными центрами гидролиза. Вокруг активных центров формировались кластеры цепей, которые разрастались вдоль поверхности в виде слоев продукта гидролиза. При этом одни центры генерировали плоские, а другие – искривленные слои. Частицы, на поверхности которых преобладали плоские слои, пре-

вращались в полиэдры. При преобладании искривленных слоев частицы становились сфероидами.

Частота образования слоев определялась случайными факторами, в результате чего частицы укрупнялись с флуктуирующей скоростью, а изменение функции распределения частиц по размеру происходило в соответствии с уравнением Фоккера - Планка. Толщина слоев в течение каждого опыта была постоянной, но изменялась от опыта к опыту, по-видимому, вследствие неконтролируемого изменения свойств примесных наночастиц, которые являлись зародышами частиц продукта. Случайные изменения в толщине слоев приводили к варибельности функции распределения, не сопровождающейся колебаниями среднего размера частиц. Все эти выводы необходимо сделать, чтобы количественно объяснить совокупность экспериментальных данных при минимальном числе предположений.

Авторы благодарны Ю.А. Великодному, М.А. Прокофьеву и А.Г. Богданову за помощь в проведении работы и обсуждение ее результатов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-33176 и 03-03-06563).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yano T.* // Bull. Res. Lab. Nucl. React. 1999. V. 23. P. 94.
2. Патент Японии № 2000203830, 2000.
3. *Pokrovski G.S. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. № 24. P. 4203.
4. *Schmitt W. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2002. V. 228. № 2. P. 115.
5. *Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S.* // Appl. Catal. A. 2001. V. 222. № 1-2. P. 299.
6. *Borade R.B., Perez J.O., Borade R.B., Clearfield A.* // J. Mol. Str. 1998. V. 470. № 1-2. P. 221.
7. *Caillat R., Cuer J.P., Elston J. et al.* // Bull. Soc. Chem. France. 1959. № 1. P. 152.
8. *Caillat R., Elston J., Teichner S.J.* // Ibid. 1961. № 1. P. 81.
9. *Калужский Н.А., Волохов Ю.А.* Химическая энциклопедия: В 5 т. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 118.
10. *Vorob'eva M.P., Greish A.A., Ivanov A.V., Kustov L.M.* // Appl. Catal. A. 2000. V. 199. № 2. P. 257.
11. *Мелихов И.В., Лебедев В.Я., Бердоносков С.С.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 3. С. 708.
12. *Суворов А.В.* Термодинамическая химия газообразного состояния. Л.: Химия, 1970.
13. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. С. 143.
14. *Мелихов И.В., Берлинер Л.Б.* // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19. № 2. С. 158.

УДК 532.12

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ© 2005 г. М. Н. Родникова*, Д. Б. Каюмова*, С. Ф. Малацион**,
З. Ш. Идиятуллин***, И. А. Кузнецова*

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

**Казанский энергетический университет

***Казанский химико-технологический университет

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.11.2003 г.

Методами ЯМР-релаксации и спин-эхо на протонах измерены характеристики вращательной и поступательной подвижности молекулы тетраметилмочевины в интервале температур 15–60°C и рассчитаны энергии активации соответствующих движений. Определены плотность, вязкость, изотермическая сжимаемость и термический коэффициент объемного расширения; сделан термогравиметрический анализ. Проведено сравнение физико-химических свойств тетраметилмочевины с мочевиной и другими ее метильными производными с одной стороны, с диметилформамидом – с другой.

Тетраметилмочевина (ТММ) представляет большой интерес с одной стороны как алкильное производное мочевины, с другой – как алкильное производное амидов. Так же как и мочевина, ТММ играет большую роль в биологических процессах, так же как диметилформамид, ТММ является хорошим растворителем и лигандом в химии комплексных соединений.

Основные параметры молекулы ТММ, определенные методом электронографии для газовой фазы [1] и рентгеноструктурным анализом – для кристаллической [2], приведены в табл. 1; видно, что они мало изменяются при переходе из одной фазы в другую. Дипольный момент молекулы ТММ составляет 3.49D, что несколько меньше, чем у мочевины (3.83D) и у диметилформамида (3.82D) [3]. Донорная способность молекулы ТММ, определенная нами по смещению валентной полосы фенола и пересчитанная на донорное число по Гутману, составила $DN_{\text{SbCl}_5} = 28.01$ [4], что несколько больше, чем у диметилформамида $DN_{\text{SbCl}_5} = 27$ [5], что объясняется наличием второй амидной группы в молекуле ТММ.

Кристаллическая структура ТММ (моноклинная сингония $C2/c$), исследованная в [2, 6] и построенная нами по координатам атомов, приведенным в [2], представлена на рис. 1. Это достаточно рыхлая структура, в которой димеры с антипараллельными дипольными моментами расположены на большом расстоянии друг от друга, что обусловлено стерическими препятствиями CH_3 -групп. ТММ – единственное из метильных производных мочевины является жидкостью при ком-

натной температуре: температура плавления – 1°C, температура кипения 177°C. Термодинамические характеристики этого вещества сильно отличаются от аналогичных величин для мочевины и ее моно-, ди- и три-метилпроизводных [7], что объясняется отсутствием водородных связей и меньшей полярностью ТММ.

Приведенные термодинамические характеристики ТММ [7]: стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(\text{ж}) = -262.17$ кДж/моль, энтальпия парообразования при температуре кипения $\Delta H_{\text{п}}^\circ = 41.79$ кДж/моль, энтропия парообразования при температуре кипения $\Delta S_{\text{п}}^\circ = 92.77$ Дж/(моль К), энтальпия плавления $\Delta_{\text{пл}} H^\circ = 13.4$ кДж/моль, энтропия плавления $\Delta_{\text{пл}} S^\circ = 49.2$ Дж/(моль К), свидетельствуют о том, что ТММ – слабо ассоциированная жидкость. Ее можно рассматривать как апротонный полярный растворитель. Плотность

Таблица 1. Геометрические параметры молекулы ТММ в газовой фазе и в кристалле по данным электронографии [1] и рентгеноструктурного анализа [5]

Связь	R [1]	R [5]	Угол	γ [1]	γ [5]
C–O	1.215	1.226	$\angle \text{CNC}_1$	117.5	117.82
C–N	1.338	1.372	$\angle \text{OCN}$	120	121.64
N–C ₁	1.454	1.451	$\angle \text{NCH}$	110	116.71
C–H	1.100	0.952			

Обозначения: R – длина связи, Å, γ – угол, град.

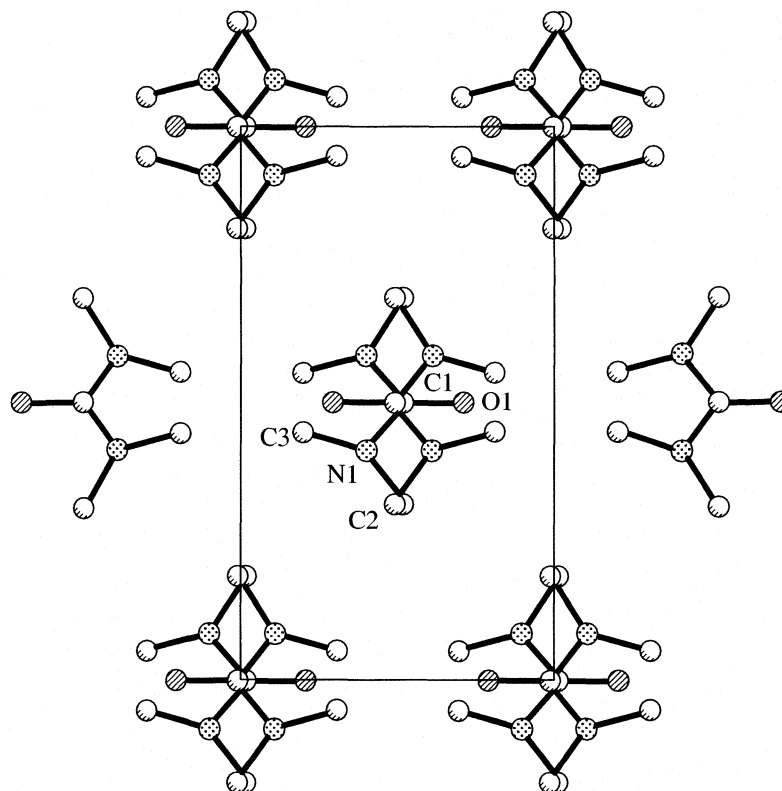


Рис. 1. Кристаллическая структура ТММ.

ТММ составляет 0.971 г/см^3 (25°C) [8], диэлектрическая постоянная 23.6 (25°C) [9], поверхностное натяжение $\sigma = 34.60 \text{ дин/см}$ [10].

В настоящей работе нами измерены плотности, вязкости, изотермическая сжимаемость и термический коэффициент объемного расширения ТММ в интервале температур $15\text{--}60^\circ\text{C}$. Кроме того, исследованы вращательная и поступательная подвижность молекулы ТММ методами ЯМР-релаксации и спин-эхо на протонах. Использована ТММ фирмы “Merck” (99%) без дополнительной очистки. Измерения плотности, изотермической сжимаемости и термического коэффициента объемного расширения проведены на установке прямого сжатия, созданной в Саратовском государственном университете [11], с погрешностями $\sim 1\%$ для изотермической сжимаемости, $\sim 2\%$ для термического коэффициента объемного расширения и $\sim 0.002\%$ для плотности. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Анализируя данные по сжимаемости и сопоставляя их со сжимаемостью жидких алканов того же молекулярного веса (C_8H_{18}) [12], можно сделать вывод о значительно меньшей сжимаемости ТММ, что обусловлено более сильным взаимодействием молекул в ТММ и строением молекулы ТММ. Температурная же зависимость этой величины меняет свой наклон в районе $35\text{--}45^\circ\text{C}$.

Слишком мало экспериментальных точек, чтобы сделать более точный вывод.

С целью исследования вращательной подвижности молекул ТММ или ее фрагментов были измерены времена спин-решеточной релаксации ^1H ТММ на спектрометре АС-200 в интервале температур $15\text{--}40^\circ\text{C}$:

$t, ^\circ\text{C}$	15	25	35	40
$\tau, \text{с}$	1.88	2.36	2.92	2.90

Из приведенных выше данных следует, что в интервале температур $35\text{--}40^\circ\text{C}$ происходит неко-

Таблица 2. Плотность (ρ), изотермическая сжимаемость (β_T) и термический коэффициент объемного расширения (α) ТММ в интервале температур $15\text{--}60^\circ\text{C}$

$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\beta_T \times 10^{11}, \text{Па}^{-1}$	$\alpha \times 10^5, \text{K}^{-1}$
15		63.5	93.1
25	0.96252	66.3	94.9
35		69.0	97.1
45		75.4	99.3
60	0.93232	83.6	104.6

Таблица 3. Коэффициенты самодиффузии (D , $\text{см}^2/\text{с}$), вязкости (η , сП) ТММ и соответствующие энергии активации (E , ккал/моль) (1–3 – см. рис. 2)

Характеристика	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	E
$D \times 10^5$ (1)	0.599	0.684	0.776	0.811	0.913	1.02		3.06
$D \times 10^5$ (2)	0.676	0.740		0.870		1.03		2.40
$D \times 10^5$ (3)				0.899	1.06	1.16	1.23	3.34
η	1.76		1.45		1.26		1.05	3.68

торая перестройка либо в молекуле ТММ, либо в структуре жидкой фазы. Для того, чтобы понять, что именно происходит с ТММ в этой области температур, мы провели термогравиметрический анализ на термоанализаторе TGD 7000 (фирма "ULVAK-RIKO", Япония). В интервале температур 35–45°C образец начинает сильно терять в весе, при этом термические эффекты не были зарегистрированы.

Из приведенных экспериментальных фактов мы делаем следующий вывод. ТММ – апротонный полярный растворитель со сравнительно слабой энергией взаимодействия, что демонстрируется приведенными выше термодинамическими характеристиками ТММ и подтверждается табл. 1. Диполь-дипольное взаимодействие в ТММ определяется ориентацией ее молекул. При температурах 35–45°C молекулы ТММ начинают терять взаимную ориентацию, что и объясняет наблюдаемые эффекты на температурной зависимости ряда физико-химических свойств.

Трансляционная подвижность молекул ТММ исследована методом спин-эхо на протонах в Казанском химико-технологическом университете на установках, описанных в [13] и [14]. Полученные значения коэффициентов самодиффузии молекул ТММ в интервале температур 15–45°C приве-

дены в табл. 3 и представлены на рис. 2. Погрешность в определении коэффициентов самодиффузии не превышала 3%. Мы приводим наши данные (рис. 2), полученные в разное время на разных установках: 1 и 2 – на релаксметре, описанном в [13], 3 – на ЯМР-спектрометре TESLA567A с импульсным градиентом магнитного поля [14]. Результаты 1 и 2 (рис. 2) получены от одного образца в разное время. Величины, полученные на ЯМР-спектрометре (3) значительно лучше согласуются с литературными из работы [15], определенными для 25°C (рис. 2). Для всех данных рассчитаны энергии активации процесса самодиффузии. В табл. 3 представлены также результаты вискозиметрического исследования ТММ в этом же интервале температур 15–45°C. Измерения проведены с точностью 0.5% на прецизионном вискозиметре, сконструированном в Казанском химико-технологическом университете. Рассчитанная из этих данных энергия активации вязкого течения также представлена в табл. 3. Отметим, что данные по коэффициентам самодиффузии и вязкости ТММ, представленные в табл. 3 и на рис. 2, не показывают каких-либо особенностей в районе температур 35–45°C. Возможно, это связано с точностью определяемых величин и малым температурным интервалом.

Представляло интерес сравнить физико-химические свойства ТММ с алкильным производным амидов – диметилформамидом (ДМФ). Плотность ДМФ составляет 0.944 г/см³ (25°C) [8], диэлектрическая постоянная 36.7 (25°C) [9], поверхностное натяжение $\sigma = 35.80$ дин/см (30°C) [16]. Коэффициенты самодиффузии ДМФ измерены нами на релаксметре [13], вязкости взяты из литературы [16]. Результаты измерений и рассчитанные энергии активации процессов самодиффузии и вязкого течения ДМФ приведены в табл. 4.

Сравнение этих двух растворителей (ТММ и ДМФ) показывает, что многие характеристики их достаточно близки – плотность, поверхностное натяжение, дипольный момент и донорная способность молекулы. Отличие в диэлектрической постоянной, коэффициентах самодиффузии и вязкости. Считаем, что это обусловлено разницей в строении молекул этих двух веществ, в их молекулярных весах и межмолекулярных взаимодействиях.

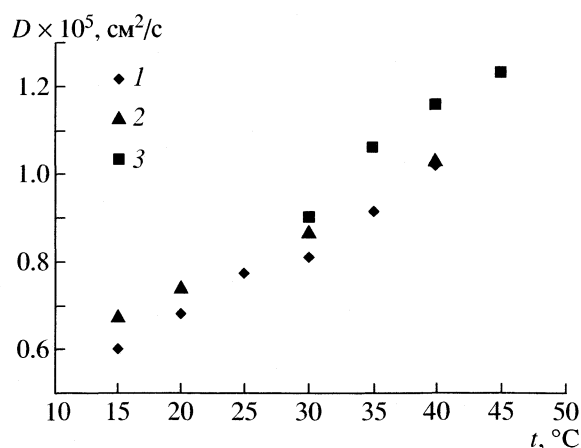
**Рис. 2.** Зависимость коэффициента самодиффузии молекулы ТММ от температуры: 1 и 2 – данные получены на релаксметре [13], 3 – на ЯМР-спектрометре [14].

Таблица 4. Коэффициенты самодиффузии (D , см²/с), вязкости (η , сП) [16] ДМФ и соответствующие энергии активации

t , °C	$D \times 10^5$	t , °C	η
15	1.52	20	0.860
25	2.00	30	0.782
35	2.40	40	0.679

Примечание. Значения E для D и η соответственно равны 3.44 и 2.75 ккал/моль.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32836) и гранта ОХНМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вилков Л.В., Акишин П.А., Литовцева И.Н. // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7. № 1. С. 3.
2. Frampton Ch.S., Parker K.E.B. // Acta Cryst. C52. 1996. № 12. P. 3246.
3. Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д. Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. школа, 1971. 414 с.
4. Родникова М.Н., Ларина Л.П., Чумаевский Н.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2002. Т. 47. № 11. С. 1871.
5. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах. М.: Мир, 1971. 220 с.
6. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1987. V. 2. P. S1.
7. Козыро А.А., Красулин А.П., Смирский В.В., Марковник В.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1747.
8. Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich Chem. Comp. 1990–1991. 2150 p.
9. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999. 834 с.
10. Lindfors K.R., Opperman S.H., Glover M.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 75. № 21. P. 3313.
11. Карцев В.Н., Иванов П.К., Теплов В.Г. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2708.
12. Карцев В.Н. // Там же. 1976. Т. 50. № 3. С. 764.
13. Агишев А.Ш., Зиятов М.З., Кашаев С.-Х.Г. и др. // ПТЭ. 1963. Т. 78. № 1.
14. Fedotov V.D., Zuev Yu.F., Archipov V.P., Idigatulin Z.Sh. // Appl. Magn. Reson. 1996. V. 11. P. 7.
15. Holz M., Grunder R., Sacco A., Meleleo A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 1215.
16. Ларионов Н.И., Дмитриева Н.А., Горячко Г.В. // Применение ультразвуки к исследованию вещества. Вып. 7. М., 1958. С. 75.

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПОДВИЖНЫХ ФАЗАХ НА ИНДУЦИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТА рН ВНУТРИ КАРБОКСИЛЬНОЙ КОЛОНКИ

© 2005 г. А. В. Иванов, М. С. Вакштейн, Е. М. Хасанова, П. Н. Нестеренко

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

E-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2004 г.

Техника индуцирования впервые применена для формирования нисходящих градиентов рН внутри карбоксильной колонки. Показано, что присутствие сильного электролита (NaCl) в элюенте и индуцирующем растворе способствует получению более плавного градиента, линейного в широком интервале рН. Приведен пример разделения модельной смеси металлов в условиях индуцированного градиента рН.

Хроматофокусирование – вариант хроматографии, основанный на формировании градиента рН внутри ионообменной колонки. В классическом хроматофокусировании для создания нисходящего градиента рН через колонку, заполненную анионообменным сорбентом, сначала пропускают стартовый раствор при высоком рН (выше 7.5), а затем – элюент при рН в кислой области. Плавный линейный градиент рН формируется за счет буферных свойств сорбента и подвижных фаз. Одна из особенностей метода – получение достаточно узких, симметричных хроматографических пиков даже для сильноудерживаемых веществ за счет фокусирующего эффекта [1, 2]. Помимо этого, хроматофокусирование позволяет концентрировать и разделять вещества на одной колонке без привлечения дополнительного оборудования [2].

Показано концентрирование и разделение пяти переходных металлов на анионообменном сорбенте (силикагель с привитыми группами тетраэтиленпентамина) при использовании техники хроматофокусирования [3]. Разделение достигается за счет образования комплексов ионов металлов с группами сорбента и последующего разрушения при снижении рН. Комплексообразование с аминокруппами вследствие сложности механизма и медленной кинетики, вероятно, не позволяет достигнуть максимальной эффективности и селективности метода. Поэтому при концентрировании и разделении ионов металлов целесообразно перейти к системам с карбоксильными сорбентами.

Кроме техники классического хроматофокусирования для формирования внутренних градиентов рН, существует техника индуцирования [4–6]. В этом случае через колонку постоянно пропускают элюент при низком значении рН (3–4), за-

тем вводят небольшой объем (~1 мл) концентрированного индуцирующего раствора при более высоком рН (>9). При этом система быстро переуравновешивается, и на выходе из колонки наблюдается резкое изменение рН. Далее происходит постепенное возвращение к исходному рН элюента и, тем самым, формирование нисходящего градиента рН. Основное преимущество техники индуцирования – отсутствие необходимости заново переуравновешивать колонку до начального значения рН градиента, что в 3–5 раз сокращает время анализа по сравнению с техникой классического хроматофокусирования.

Как было показано ранее, ионная сила стартового раствора и элюента значительно влияет на профиль градиента рН, формируемого в анионо- и катионообменных колонках при использовании техники хроматофокусирования [7, 8]. Было бы интересно исследовать, как влияет сильный электролит в элюенте и индуцирующем растворе на профиль внутреннего градиента рН в катионообменной системе при использовании техники индуцирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура: использовали хроматографическую систему, состоящую из насоса высокого давления А-802 (Milton Roy, Франция); инжектора Rheodyne-7125 (США) с объемом петли 1 мл; хроматографической колонки (50 × 4.6 мм), заполненной сорбентом MacroPer 50 СМ; УФ-детектора Uvicord-2238 (LKB, Швеция) при 254 нм; цифрового рН-метра НМ-20S (ТОА-Electronics, Япония) с комбинированным электродом GS-5211С и проточной ячейкой. Сигналы рН-метра и УФ-детектора регистрировали с помощью двухканального самописца LKB-2210 (Швеция).

Реагенты: в качестве элюента использовали 5–8 мМ растворы CH_3COOH , приготовленные из препарата фирмы J.T. Baker (США). В качестве индуцирующего раствора использовали 3.25 М NH_3 или 4 М CH_3COONa , приготовленные из препаратов фирмы Germed (ГДР). Ионную силу в подвижных фазах создавали добавлением рассчитанного объема 5 М NaCl , приготовленного из фиксаля (Germed, ГДР). 20 мМ растворы Co^{2+} и Pb^{2+} готовили из нитратов растворением точных навесок. Все препараты имели квалификацию “ч.д.а.”.

Сорбент: использовали катионообменник MacroPrep 50 CM (Biorad, США) на основе полиметилметакрилата (размер частиц 50 мкм) с привитыми карбоксиметильными группами. Ионнообменная емкость MacroPrep 50 CM составляет 0.21 ± 0.04 ммоль/мл геля. Матрица сорбента устойчива в интервале рН от 2–3 до 13.

Методика эксперимента. Через колонку пропускали элюент до установления базовой линии, вводили через инжектор 1 мл индуцирующего раствора и регистрировали рН эффлюента. При разделении модельной смеси ионов металлов вводили пробу (50 мкл) при рН эффлюента не выше 8 – во избежание образования гидроксидов. Объемная скорость элюента была 1 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор сорбента и подвижных фаз определялся основной задачей данного исследования – разделением переходных металлов в катионообменной системе методом хроматофокусирования.

Выбор сорбента. Ранее была изучена сорбция переходных металлов на ряде карбоксильных сорбентов в интервале рН 2–8. Из изученных сорбентов MacroPrep 50 CM обладает наибольшей селективностью к ионам металлов. Буферирующая способность привитых карбоксиметильных групп позволяет формировать градиент рН в слое сорбента при использовании техники классического хроматофокусирования [8, 9]. К недостаткам сорбента можно отнести достаточно большой размер частиц, что может привести к снижению эффективности хроматографической системы.

Выбор подвижных фаз. В последние годы наметился переход от традиционно используемых в хроматофокусировании синтетических полиамфолитных элюентов – Polybuffer 96, Polybuffer 74 – к более простым и дешевым смесям низкомолекулярных амфолитов или протолинов [7, 10]. Удастся сократить число активных компонентов элюента до двух-трех в технике индуцирования и до одного-двух – при высокой ионной силе в технике хроматофокусирования [6, 8]. В качестве активного компонента элюента выбрали уксусную кислоту. Концентрированные растворы слабых ос-

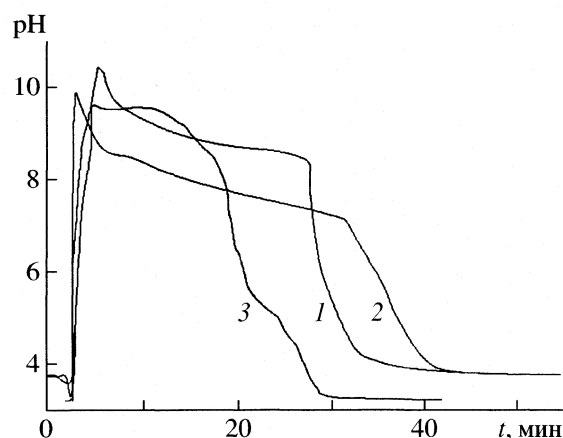


Рис. 1. Влияние сильного электролита в подвижных фазах на профиль градиента рН. Элюент – 8 мМ CH_3COOH ; $c(\text{NaCl})$: 1 – 0, 2 и 3 – 0.1 М. Индуцирующий раствор – 3.25 М NH_3 , $c(\text{NaCl})$: 1 и 2 – 0, 3 – 1 М. Остальные условия в тексте.

нований – аммиака или ацетата натрия – могут быть использованы как индуцирующие.

Влияние ионной силы. На первом этапе градиент рН индуцировали 3.25 М раствором NH_3 , так как ранее подобные индуцирующие растворы уже были использованы в анионообменных системах. На рис. 1 показано влияние сильного электролита (NaCl) в элюенте и индуцирующем растворе на профиль нисходящего градиента рН. При отсутствии сильного электролита в обеих подвижных фазах на профиле градиента наблюдается довольно продолжительный начальный участок (до 25–28 мин) с медленным снижением рН (от 9.5 до 8.5). Этот участок нельзя использовать для разделения ионов металлов, поскольку при таких высоких рН могут выпадать гидроксиды. Затем рН на выходе из колонки резко (за ~7 мин) снижается от 8.5 до 4. Для разделения ионов металлов необходимо плавное снижение рН именно в этой области, поэтому данный градиент для практических задач не пригоден. В присутствии 0.1 М NaCl в элюенте (рис. 1, кривая 2) протяженность начального участка градиента несколько увеличивается – до 32–33 мин, и наблюдается более плавное последующее снижение рН от 7.5 до 4. Такой градиент более приемлем для разделения, но все-таки сильно ограничивает возможности метода.

Наиболее интересный для практического применения градиент формируется при добавлении сильного электролита как в элюент (0.1 М NaCl), так и в индуцирующий раствор (1 М NaCl). Начальный участок градиента в области рН 9.5–9 сокращается до 10–12 мин (рис. 1, кривая 3). Продолжительность плавного, квазилинейного снижения рН до значения рН элюента составляет ~18 мин. Общее время выхода градиента менее 30 мин. Та-

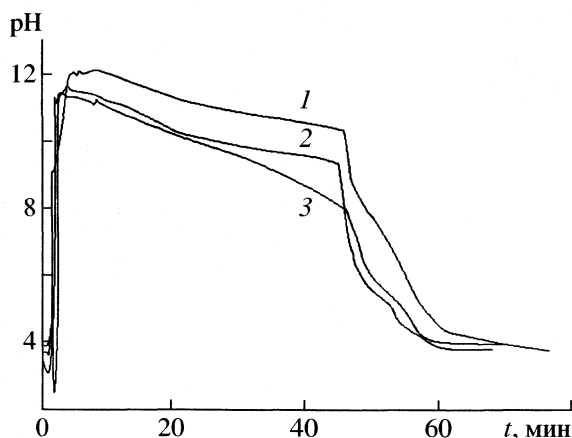


Рис. 2. Профиль нисходящего градиента рН при индуцировании в ацетатной системе. Элюент – 5 мМ CH_3COOH ; $c(\text{NaCl})$: 1 и 2 – 0, 3 – 0.1 М. Индуцирующий раствор – 4 М CH_3COONa ; $c(\text{NaCl})$: 3 – 0, 1 и 2 – 1 М. Остальные условия в тексте.

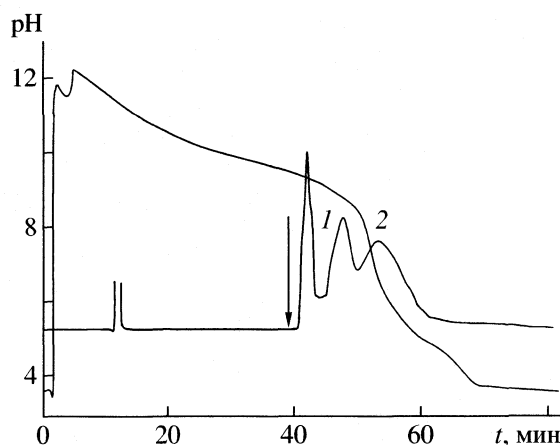


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси Pb^{2+} (1) и Co^{2+} (2) в условиях нисходящего индуцированного градиента рН. Условия см. рис. 2, кривая 3; стрелкой указан момент ввода пробы.

ким образом, при создании ионной силы в обеих подвижных фазах удается получить плавный, квазилинейный градиент рН, значительно увеличив его рабочий участок, и вместе с тем сократить время анализа. Вероятно, недостатком подобной системы будет редкое использование начального участка градиента при $\text{pH} > 8$. Однако принципиальная возможность получения такого градиента немаловажна.

Чтобы упростить понимание процессов, протекающих в колонке, уменьшили число компонентов различной природы в системе и перешли к индуцирующим растворам на основе CH_3COONa , т.е. к ацетатной системе в целом. В случае с ацетатной системой (рис. 2) различия во временах выхода и профилях градиентов значительно меньше, чем в первом эксперименте, но общие закономерности сохраняются. Так, градиент рН при значительной концентрации NaCl и в элюенте, и в индуцирующем растворе (рис. 2, кривая 3) также отличается более плавным профилем при сохранении общего времени формирования. Рабочий отрезок градиента рН (от 8–8.2 до 4) продолжается ~20 мин. Такой градиент более подходит для разделения, чем первые два (рис. 2, кривые 1, 2). Возможно, влияние сильного электролита связано с плавным снижением ионной силы (т.е. с нисходящим градиентом ионной силы) при вытеснении из колонки индуцирующего раствора элюентом. Это приводит к изменению условных констант протонирования карбоксильных групп сорбента и, тем самым, к расширению диапазона буферной емкости катионообменника.

Разделение ионов металлов. Возможность использования индуцированного градиента рН, полученного в ацетатной системе в присутствии NaCl , показали на примере разделения модельной смеси Pb^{2+} и Co^{2+} (рис. 3). На хроматограмме на-

блюдали два системных пика, первый из которых вызван вводом индуцирующего раствора, а второй – вводом пробы. Пики металлов хорошо видны на фоне базовой линии. В данных условиях не удалось полностью разделить ионы металлов и получить более узкие пики. Попытка перейти к более длинной (150 мм) колонке также не привела к повышению эффективности разделения. Видимо, крупный размер частиц сорбента (50 мкм) не позволяет достичь большей эффективности. Тем не менее, показана возможность индуцирования квазилинейных градиентов рН на примере простой ацетатной системы за счет создания ионной силы в подвижных фазах. Предложенный подход может оказаться перспективным для концентрирования и разделения металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sluyterman L.A.A., Elgersma O. // J. Chromatogr. 1978. V. 150. P. 17.
2. Amersham Biosciences BioDirectory (Catalogue). Uppsala, 2003. P. 521–522.
3. Nesterenko P.N., Ivanov A.V. // Mendeleev Comm. 1994. № 5. P. 174.
4. Slais K. // J. Microcol. Sep. 1991. V. 3. P. 191.
5. Janecek M., Slais K. // Chromatographia. 1993. V. 36. P. 246.
6. Иванов А.В., Нестеренко П.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 2. С. 122.
7. Тессман А.Б., Иванов А.В., Вакуштейн М.С., Нестеренко П.Н. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 2. С. 342.
8. Иванов А.В., Вакуштейн М.С., Хасанова Е.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2003. Т. 44. № 5. С. 318.
9. Иванов А.В., Вакуштейн М.С., Хасанова Е.М. и др. // Там же. 2003. Т. 44. № 6. С. 412.
10. Kang X., Frey D.D. // Anal. Chem. 2002. V. 74. P. 1038.

УДК 543.544

АДСОРБЦИЯ И СЕЛЕКТИВНОЕ УДЕРЖИВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ САЖЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ НЕМАТИЧЕСКИМ КРАУН-ЭФИРОМ

© 2005 г. Л. А. Онучак*, С. В. Лапшин*, С. Ю. Кудряшов*, О. Б. Акопова**

*Самарский государственный университет

**Ивановский государственный университет

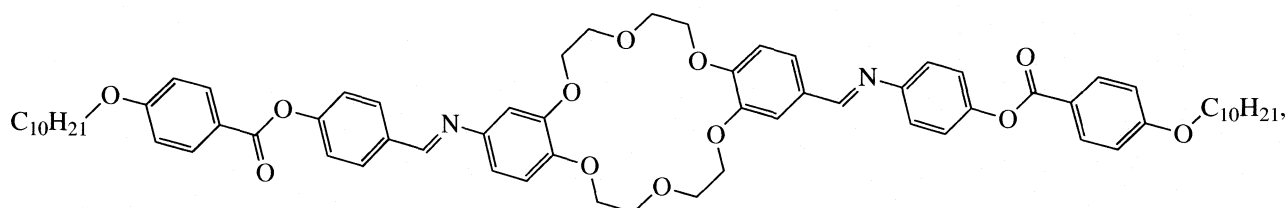
Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Газохроматографическим методом определены термодинамические характеристики адсорбции ряда органических соединений из газовой фазы на графитированной термической саже, модифицированной мономолекулярным слоем нематического краун-эфира 4,5'-бис(4-децилоксибензоилоксибензилиденамино)дибензо-18-краун-6. Показано, что изменение химии поверхности графитированной сажи при модифицировании приводит к возникновению специфических межмолекулярных взаимодействий "полярный адсорбат-адсорбент", а в случае короткоцепочечных спиртов – к комплексообразованию по типу "гость-хозяин".

Адсорбция на графитированной термической саже (ГТС) чувствительна к пространственному строению изомеров органических соединений, что связано с однородностью ее плоской поверхности, образованной преимущественно базисной гранью графита [1]. Показано, что нанесение монослоя нематического жидкого кристалла (ЖК) на ГТС приводит к улучшению разделения ароматических и частично гидрированных изомерных полиядерных соединений [2], а также замещен-

ных бензолов [3]. Сорбционные и селективные свойства ГТС, модифицированной монослоями краун-эфиров, изучены в работах [4, 5].

Цель данной работы – исследование термодинамических характеристик адсорбции летучих органических соединений на ГТС, модифицированной мономолекулярным слоем высокотемпературного нематического ЖК 4,5'-бис(4-децилоксибензоилоксибензилиденамино)дибензо-18-краун-6:



имеющего в объемной фазе четыре кристаллические (C) формы и нематическую (N) мезофазу: $C_170C_289C_3186C_4220N298I$ (°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЖК-модификатор наносили из раствора в хлороформе на ГТС "Sterling MT" с удельной поверхностью 7.6 м²/г в количестве, на 20% превышающем необходимое для образования плотного мономолекулярного слоя, исходя из максимальной проекции s_1 молекулы ЖК на плоскую поверхность. Рассчитанное с использованием программы NureChem значение s_1 составило 384 Å², а диаметр полиэфирного кольца – 5.46 Å. Исследовали вещества: *n*-алканы (C₇–C₁₁), *n*-алканола (C₁,

C₃–C₇), изоалканола (C₃–C₅), арены (бензол, толуол), циклические эфиры (тетрагидрофуран, диоксан) и нитрометан. Термодинамические характеристики адсорбции определяли газохроматографическим методом на хроматографе "Цвет-100" с пламенно-ионизационным детектором при использовании стеклянной колонки размерами 500 × 1 мм, заполненной модифицированной ГТС, в изотермическом режиме в интервале температур 80–140°C и азота в качестве газа-носителя.

Расчет проводили на основании экспериментальных значений констант Генри адсорбции с использованием уравнения [1]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{B}{T} + A = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,C}}{R} + 1,$$

Таблица 1. Константы Генри адсорбции и термодинамические характеристики адсорбции исследованных соединений на “чистой” ГТС [6–8] и ГТС, модифицированной монослоем нематического краун-эфира

№	Адсорбат	$\alpha, \text{Å}^3$	μ, D	$K_{1,C}, \text{см}^3/\text{м}^2 (100^\circ\text{C})$		$\bar{q}_{\text{dif},1}, \text{кДж/моль}$		$-\Delta\bar{S}_{1,C}, \text{Дж/(моль К)}$	
				ГТС	ГТС + ЖК	ГТС	ГТС + ЖК	ГТС	ГТС + ЖК
1	Гептан	13.62	0	12.0	0.379	48.2	33.3	109	106
2	Октан	15.45	0	42.6	0.946	50.8	37	106	108
3	Нонан	17.29	0	190.5	2.235	58.9	41.3	115	113
4	Декан	19.12	0	797.0	5.369	67.2	44.7	125	114
5	Ундекан	20.96	0	4020	13.03	76.5	50.1	137	122
6	Бензол	10.43	0	1.7	0.110	38.8	35.6	100	122
7	Толуол	12.27	0.26	10.1	0.390	47.8	34.9	110	110
8	Метанол	3.25	1.62	0.06	0.009	22.2	124.6	75	383
9	Пропанол	6.92	1.66	0.28	0.067	28.6	32.0	108	117
10	Бутанол	8.75	1.62	1.1	0.187	34.8	33.1	115	111
11	Пентанол	10.59	1.65	5.0	0.501	39.8	34.5	116	107
12	Гексанол	12.42	1.64	15.0	1.212	45.6	39.2	120	112
13	Гептанол	14.26	1.66	69.5	2.881	51.9	43.6	125	116
14	Изопропанол	6.92	1.7	0.25	0.033	26.8	37.5	109	138
15	Изобутанол	8.75	1.79	0.76	0.142	31.4	32.5	108	112
16	Изопентанол	10.59	1.64	1.945	0.406	35.7	33.5	109	103
17	ТГФ	7.98	1.71	0.39	0.071	31.8	28.9	89	108
18	Диоксан	8.61	0.45	0.65	0.134	37.7	25.8	106	94
19	Нитрометан	4.45	4.17	0.12	0.057	33.08	73.3	122	229

где $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\Delta\bar{U}$ – дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta\bar{S}_{1,C}$ – разность стандартной дифференциальной энтропии адсорбированного вещества и стандартной энтропии адсорбата в идеальной газовой фазе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставление представленных в табл. 1 значений констант Генри адсорбции показывает, что их снижение при модифицировании ГТС нематическим краун-эфиром в наибольшей степени выражено для *n*-алканов, причем степень снижения $K_{1,C}$ увеличивается с ростом полярности α молекул адсорбатов. Для полярных соединений этот эффект выражен в меньшей степени. Снижение адсорбционного потенциала при нанесении монослоя модификатора, приводящее к закономерному уменьшению констант Генри, обусловлено как увеличением расстояния между адсорбированной молекулой и поверхностью адсорбента-носителя на величину, равную толщине

монослоя, так и заменой силовых центров носителя (атомов углерода) силовыми центрами молекул модификатора. При этом монослой вносит вклад в энергию межмолекулярного притяжения “адсорбат–адсорбент” за счет способности к ориентационным, индукционным и специфическим взаимодействиям, обусловленным наличием в молекуле ЖК центрального полиэфирного фрагмента и других полярных групп.

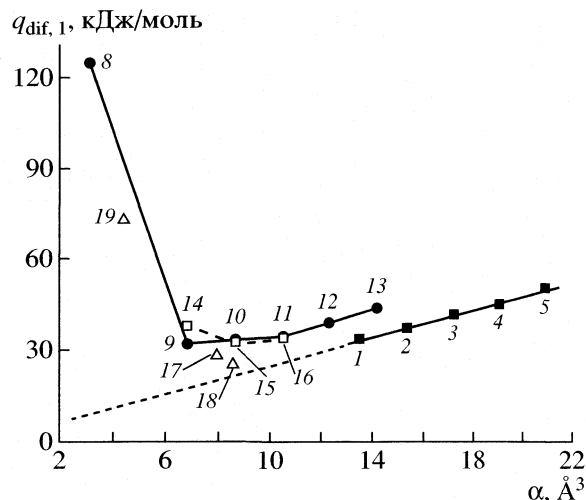
Из данных табл. 1 следует, что в большинстве случаев при переходе к модифицированной ГТС наблюдается снижение теплот адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$. Исключение составляют нитрометан и спирты с небольшими по размерам молекулами, для которых теплоты адсорбции возрастают (метанол, пропанол, изопропанол) или практически не изменяются (бутанол, изобутанол).

Для оценки вклада дополнительных к дисперсионному специфических взаимодействий в теплоту адсорбции $\bar{q}_{\text{dif},1}$ на рисунке представлена ее зависимость от полярности молекул некото-

рых адсорбатов. Значения \bar{q}_s рассчитывали, сопоставляя экспериментальные данные с теплотой адсорбции гипотетического *n*-алкана с тем же значением поляризуемости, что и у молекул данного адсорбата (табл. 2). Наибольший вклад специфических взаимодействий наблюдается для метанола (114.9 кДж/моль), нитрометана (60.9 кДж/моль), изо- и *n*-пропанола (19.6 и 14.1 кДж/моль). По-видимому, это связано с тем, что размеры молекул указанных соединений меньше или сопоставимы с внутренним диаметром полиэфирного кольца модификатора, что приводит к существенному увеличению вклада ориентационных взаимодействий “адсорбат–модификатор”.

Особенности адсорбции короткоцепочечных спиртов обусловлены образованием комплексов включения по типу “гость–хозяин” вследствие того, что размеры их молекул меньше диаметра полости макроцикла, и возникновение водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы молекулы спирта и атомом кислорода макроцикла в максимальной степени облегчается. Для аренов вклад специфических взаимодействий в теплоту адсорбции невелик (5–10 кДж/моль), что косвенно подтверждает возникновение сравнительно слабых индукционных взаимодействий ароматических систем с полярными фрагментами молекул модификатора. Вклад специфических взаимодействий в теплоту адсорбции для тетрагидрофурана выше, чем для диоксана (8.75 и 4.05 кДж/моль соответственно), что связано с меньшим диаметром молекулы тетрагидрофурана и наличием у нее дипольного момента.

Энтропийный вклад в величину константы Генри адсорбции связан с изменением подвижности молекул адсорбата при их переходе из газовой фазы в адсорбированное состояние (табл. 1). Для *n*-алканов, длинноцепочечных спиртов и диоксана уменьшение теплоты адсорбции на модифицированной ГТС приводит к тому, что $\Delta\bar{S}_{1,c}$ либо практически не изменяется, либо уменьшается по абсолютной величине по сравнению с “чистой” ГТС. Это свидетельствует о некотором повышении подвижности молекул адсорбатов в адсорбционном слое, более выраженном для молекул, имеющих большие размеры. Значительная потеря подвижности наблюдается для метанола и нитрометана, что хорошо согласуется с резким увеличением теплоты адсорбции для этих соединений при модифицировании ГТС молекулами нематического краун-эфира. Комплексообразование по типу “гость–хозяин” обуславливает локализованный характер адсорбции и других короткоцепочечных спиртов. Для бензола и тетрагидрофурана уменьшение подвижности имеет место, несмотря на то, что их теплоты адсорбции на модифицированной ГТС меньше, чем на “чистой”.



Зависимость дифференциальных молярных теплот адсорбции исследованных соединений от поляризуемости на модифицированной ГТС. Нумерация точек соответствует табл. 1.

Таким образом, модифицирование поверхности ГТС мономолекулярным слоем 4,5'-бис(4-децилоксисбензоилоксисбензилиденамино)дибензо-18-краун-6 приводит к значительному изменению химии поверхности исходного адсорбента, к возникновению специфических межмолекулярных взаимодействий “адсорбат–адсорбент”. Полученные данные свидетельствуют о том, что при адсорбции молекул, размеры которых не превышают диаметр центрального макроциклического фрагмента молекулы краун-эфира (короткоцепочечных спиртов), на модифицированной ГТС наблюдается образование комплексов включения по типу “гость–хозяин”. Так же как и на “чистой” ГТС *мета*-изомер ксилола удерживается слабее, чем

Таблица 2. Вклад специфических взаимодействий в теплоту адсорбции (кДж/моль) на ГТС, модифицированной нематическим краун-эфиром

Адсорбат	\bar{q}_s	Адсорбат	\bar{q}_s
Метанол	114.9	Изопропанол	19.6
Пропанол	14.1	Изобутанол	10.4
Бутанол	11.0	Изопентанол	7.3
Пентанол	8.1	ТГФ	8.6
Гексанол	8.9	Диоксан	4.1
Гептанол	9.1	Нитрометан	60.9

Примечание. Для *n*-алканов $\bar{q}_{dif,1} = 2.25\alpha + 2.368$.

пара-изомер, что связано с лучшей геометрической корреляцией удлиненных молекул *пара*-изомера с плоскими ароматическими фрагментами молекулы ЖК-модификатора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32587).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
2. Назарова В.И., Шербакова К.Д., Шербакова О.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2041.
3. Онучак Л.А., Лапшин С.В. // Вестн. СамГУ. 2002. Спец. выпуск. С. 137.
4. Карцева Л.А., Столяров Б.В. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 4. С. 582.
5. Зогоревская Е.В., Ковалева Н.В., Ларионов О.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 48. № 4. С. 582.
6. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Makogon A.M., Shcherbakova K.D. // Chromatographia. V. 8. № 8. 1975. P. 399.
7. Калашиникова Е.В., Лопаткин А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 375.
8. Белякова Л.Д., Киселев А.В., Ковалева Н.В. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 7. С. 1494.

УДК 532.6

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕОРГАНИЗАЦИЯ ПЛЕНОК ДИПАЛЬМИТОИЛФОСФАТИДИЛХОЛИНА НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2005 г. Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, В. Е. Агабеков

Национальная академия наук Беларуси, Институт химии новых материалов, Минск

E-mail: zhavn@ns.ichnm.ac.by

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Методом сканирующей атомно-силовой микроскопии исследованы особенности морфологии моно- и мультимолекулярных пленок дипальмитоилфосфатидилхолина (I) на поверхности кремния и слюды на воздухе и в водной среде. Обнаружена высокая лабильность и склонность к самоорганизации молекул I в присутствии влаги.

Фосфолипидный бислой является основой биологических клеточных мембран, состав и строение которых определяют в значительной степени их свойства. В этой связи несомненный интерес представляет исследование особенностей морфологии пленок фосфолипидов, и в частности дипальмитоилфосфатидилхолина (I) [1–7]. Материал исследований обобщен в обзорах [4, 8–10]. Считают, что Y-тип выделения бислоевых пленок липидов методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [11] может быть использован для получения именно мембранной структуры. Однако формирование мультислойных пленок I представляется проблематичным ввиду лабильности молекул, которые “соскальзывают” с подложки на водную поверхность при многократном пропускании подложки сквозь монослой липида [12]. О лабильности молекул I на твердой поверхности свидетельствуют также данные [13, 14] по реорганизации пленок на твердой поверхности. При формировании пленок I с целью исследования их свойств установлено также [1], что для них характерно образование доменной структуры, которая сохраняется и при переносе на твердую поверхность традиционным вертикальным методом выделения [6, 11].

Для получения однородных тонкопленочных покрытий нами был успешно применен метод так называемого “горизонтального осаждения” (ГО) [15, 16], когда монослой самопроизвольно выделялся на предварительно погруженную в воду подложку при медленном понижении уровня водной поверхности ниже уровня горизонтально ориентированной подложки. По-видимому, при использовании указанного метода формирования пленок молекулы изыскивают энергетически наиболее выгодные позиции, что и обуславливает высокую степень однородности монослоя. Таким образом, сформированный методом ГО мо-

нослой I, очевидно, более стабилен, что и позволило выделять мультислойные пленки на твердую поверхность и исследовать влияние влаги на возможные структурные перестройки в пленке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

L- α -дипальмитоилфосфатидилхолин (“Sigma”, 99%) для формирования пленок использовали без дополнительной очистки. Для записи изотерм сжатия “поверхностное давление–площадь на молекулу” (π -A) и выделения пленок методом Ленгмюра–Блоджетт применяли автоматическую ленгмюровскую установку. Монослой I формировали на поверхности бидистиллированной воды (pH 5.5) из его 0.1–0.15 мМ растворов в хлороформе. Скорость сжатия монослоя составляла 0.2–0.3 Å²/(молекула мин). На твердую поверхность кремния и слюды мономолекулярные пленки выделяли двумя способами – традиционным методом Ленгмюра–Блоджетт (вертикальный способ) [11] по Y-типу (1 цикл) при поверхностном давлении 30 мН/м и методом “горизонтального осаждения” по Z-типу на предварительно погруженную под воду подложку за счет медленного (~3–5 см/ч) понижения уровня водной поверхности [15]. Подложки из кремния предварительно подвергали гидрофилизации путем нагревания в смеси H₂O : H₂O₂ : NH₄OH = 5 : 1 : 1 (340–345 К) в течение 10–15 мин с последующей тщательной промывкой бидистиллированной водой и сушкой в токе азота. Поверхность подложек из слюды для исследований методом сканирующей зондовой микроскопии очищали путем отрывного скола верхнего слоя клейкой лентой непосредственно перед нанесением монослоя. Первый слой формировали методом ГО, после сушки которого быстро (со скоростью 1 см/мин) выделяли бислой.

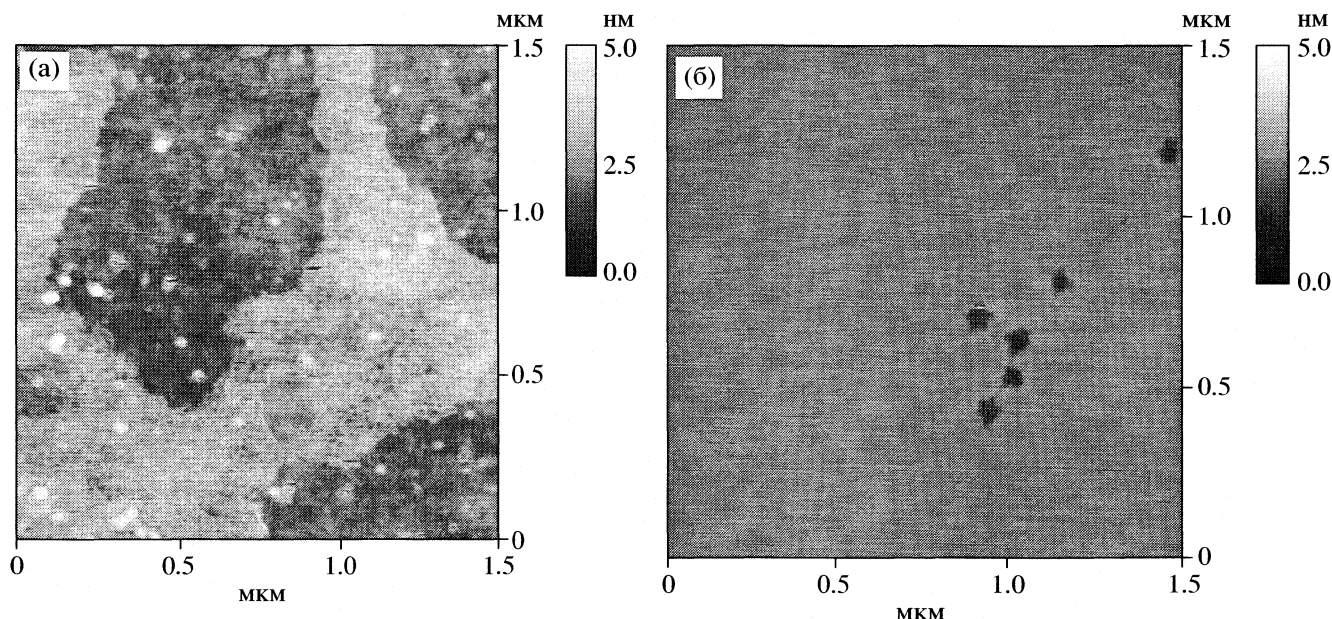


Рис. 1. Морфология поверхности мономолекулярной пленки I на кремнии, выделенной при поверхностном давлении 30 мН/м вертикальным (а) и горизонтальным (б) методами.

Морфологию пленок I изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ-изображения получали как на воздухе, так и в жидкости с помощью микроскопа Nanoscope IIIa (“Digital Instruments”, США), оборудованного <D-сканером> в контактном режиме или в режиме прерывистого контакта. Использовали контактные 100- и 200-мкм кантилеверы “Nanoprobe” из Si_3N_4 с константой упругости 0.12 и 0.36 Н/м, и тейпинговые иглы из кремния с резонансной частотой ~ 260 кГц. Сила воздействия иглы на образец в контактном режиме составляла единицы нН. Частоту строчной развертки при получении изображения варьировали от 1 до 5 Гц. Толщину пленки определяли по глубине естественного или искусственно сформированного в структуре пленки дефекта. В последнем случае дефект структуры создавали, сканируя небольшой участок поверхности (как правило, 400 нм) при силе воздействия иглы на образец не менее 10 нН.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было установлено, что морфология мономолекулярной пленки I, выделенной вертикальным методом, существенно отличается от аналогичного монослоя, выделенного методом ГО. В последнем случае вместо типичной доменной структуры (рис. 1а) образуется чрезвычайно однородная пленка (рис. 1б). Действительно, как на слюде, так и на кремнии формируется однородная мономолекулярная пленка толщиной $\sim 1.5 \pm 0.1$ нм (рис. 2а). В принципе возможно различить границы доменов, которая видна на АСМ-изображении

в виде тонкой линии с редкими порами, сформировавшимися на этой границе (рис. 1б). Данные трения позволили нам прийти к заключению, что упаковка молекул в соседних доменах существенно не отличается (при одинаковом фоне изображения). Рассчитанная длина молекул I составляет 2.8 нм, что значительно превышает толщину монослоя (1.5 ± 0.1 нм, рис. 2а). Это свидетельствует о наклоне молекул относительно плоскости подложки (35–40 град). Действительно, известно [10], что большой объем полярной группы препятствует вертикальной упаковке хвостов в монослое. В наиболее упорядоченной фазе I углеводородные хвосты наклонены под углом 30 град, и этот наклон практически не зависит от прилагаемого давления [10], что коррелирует с нашими данными.

Следует также отметить факт значительно более высокой механической прочности монослоя I на кремнии к воздействию иглы АСМ по сравнению с аналогичной пленкой на слюде. Увеличение силы воздействия до 100 нН не привело к удалению материала монослоя с поверхности кремния. При исследовании свойств монослоя с использованием жидкостной ячейки при заполнении ее водой монослой остается достаточно стабильным, но в этом случае оказалось возможным достаточно легко (сила воздействия 4–6 нН) создать дефект структуры пленки на кремнии (рис. 2б). Было найдено увеличение толщины мономолекулярной пленки до 3 нм на кремнии и ~ 6 нм – на слюде. По-видимому, в первом случае на кремнии эффект “набухания” может быть объяснен фазовым переходом, заключающимся в согласован-

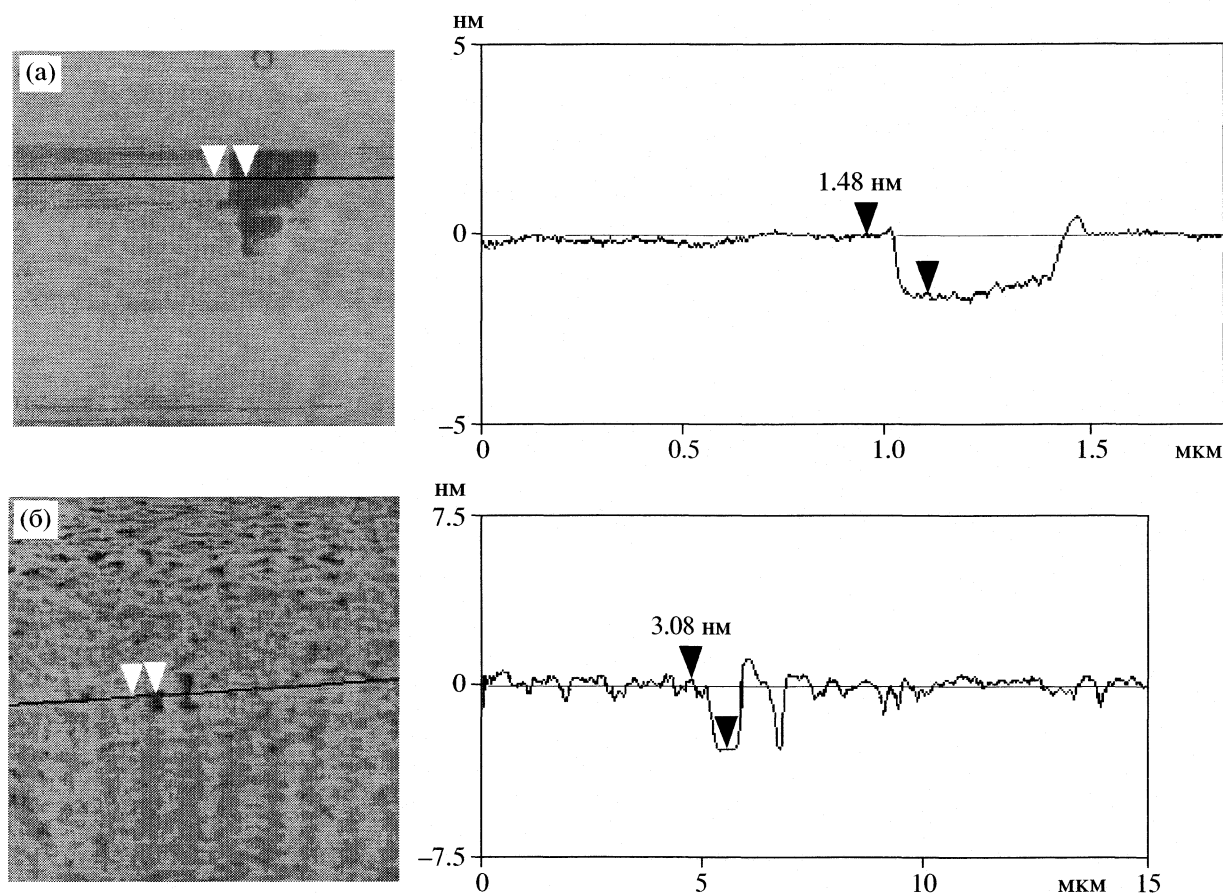


Рис. 2. Анализ рельефа поверхности и оценка толщины пленки I на слюде в воздухе (а) и на кремнии под водой (б).

ном изменении ориентации молекул из наклоненной конфигурации в вертикальную относительно плоскости подложки. Дополнительным аргументом в пользу такого предположения является “рыхлый” характер пленки под водой (рис. 2б), что свидетельствует о значительной лабильности молекул. Для пленки I на слюде наиболее вероятно дополнительная гидратация приповерхностного слоя слюды совместно с полярными головками молекул I. Аналогичный вывод о присутствии подслоя воды толщиной в 1–2 нм между подложкой из слюды и пленкой липида был сделан в [17].

Совершенно иную ситуацию наблюдали для мультимолекулярной пленки I под водой. На рис. 3 представлено АСМ-изображение участка поверхности пленки в жидкостной ячейке до и после заполнения ее водой. Изначально при формировании мультислойной пленки (1Z + 1Y) образуется пористая структура, которая состоит из трех монослоев, о чем свидетельствует толщина пленки, равная 5.3 нм (рис. 4а). При заполнении ячейки водой практически мгновенно происходит самоорганизация пленки, заключающаяся, по-видимому, в самопроизвольном “заращивании” пор. Результирующая структура представляет собой бислой

Y-типа, гидрофобная часть которого находится внутри бислоя. Предположение о формировании бислоя подтверждают данные о толщине случайным образом оставшегося на поверхности пленки дефекта, свидетельствующие о действительном уменьшении толщины пленки до 4.3 нм (рис. 4б). По-видимому, “материал” верхнего монослоя молекул I ушел на заполнение пор, которые можно различить на рис. 3б только по контуру, оставшемуся от пор в пленке. Следует также подчеркнуть, что попытки создать искусственный дефект поверхности, воздействуя на нее иглой АСМ с большой силой, оказались безрезультатными. Аналогичное поведение бислоев I наблюдалось в [18]. По-видимому, происходит практически мгновенное “залечивание” поверхности в месте контакта иглы с пленкой, и молекулы I мгновенно заполняют участок поверхности, деформированный иглой микроскопа.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой лабильности молекул I в присутствии влаги и склонности их к самоорганизации, что может быть использовано при формировании бислоевых мембран из пленок ЛБ в жидкости с возможным встраиванием белка в пленку

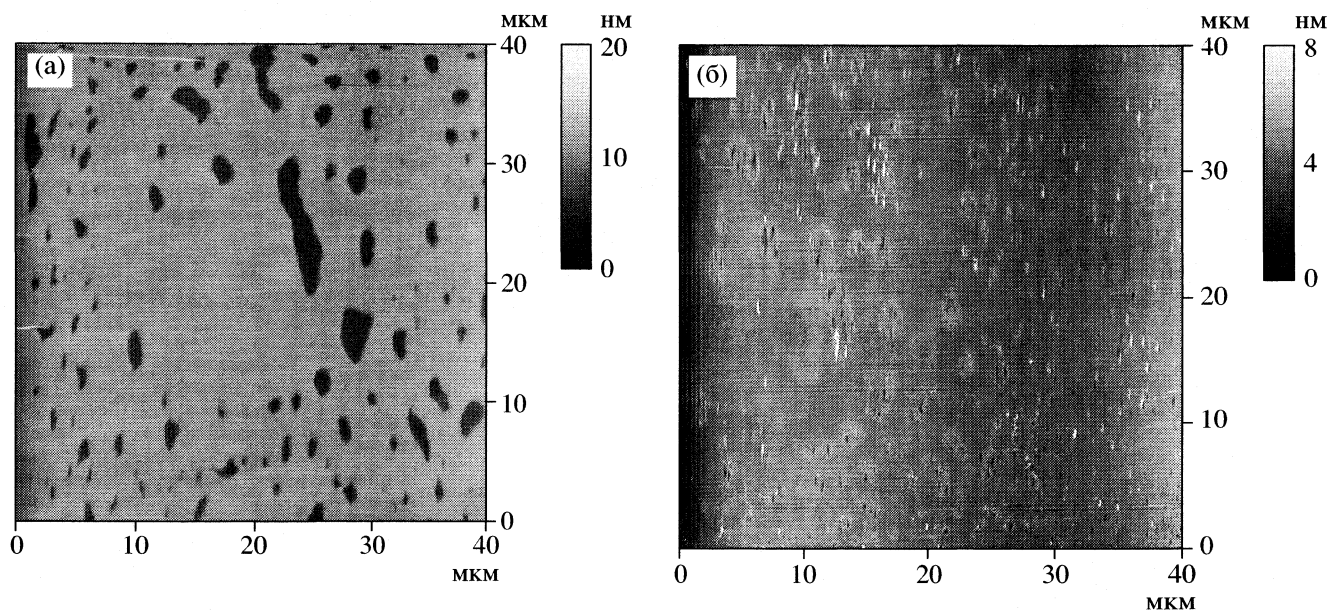


Рис. 3. Сравнение морфологии мультимолекулярной (трехслойной) пленки I на слюде; АСМ-изображения получены в жидкостной ячейке до (а) и после (б) заполнения ее водой.

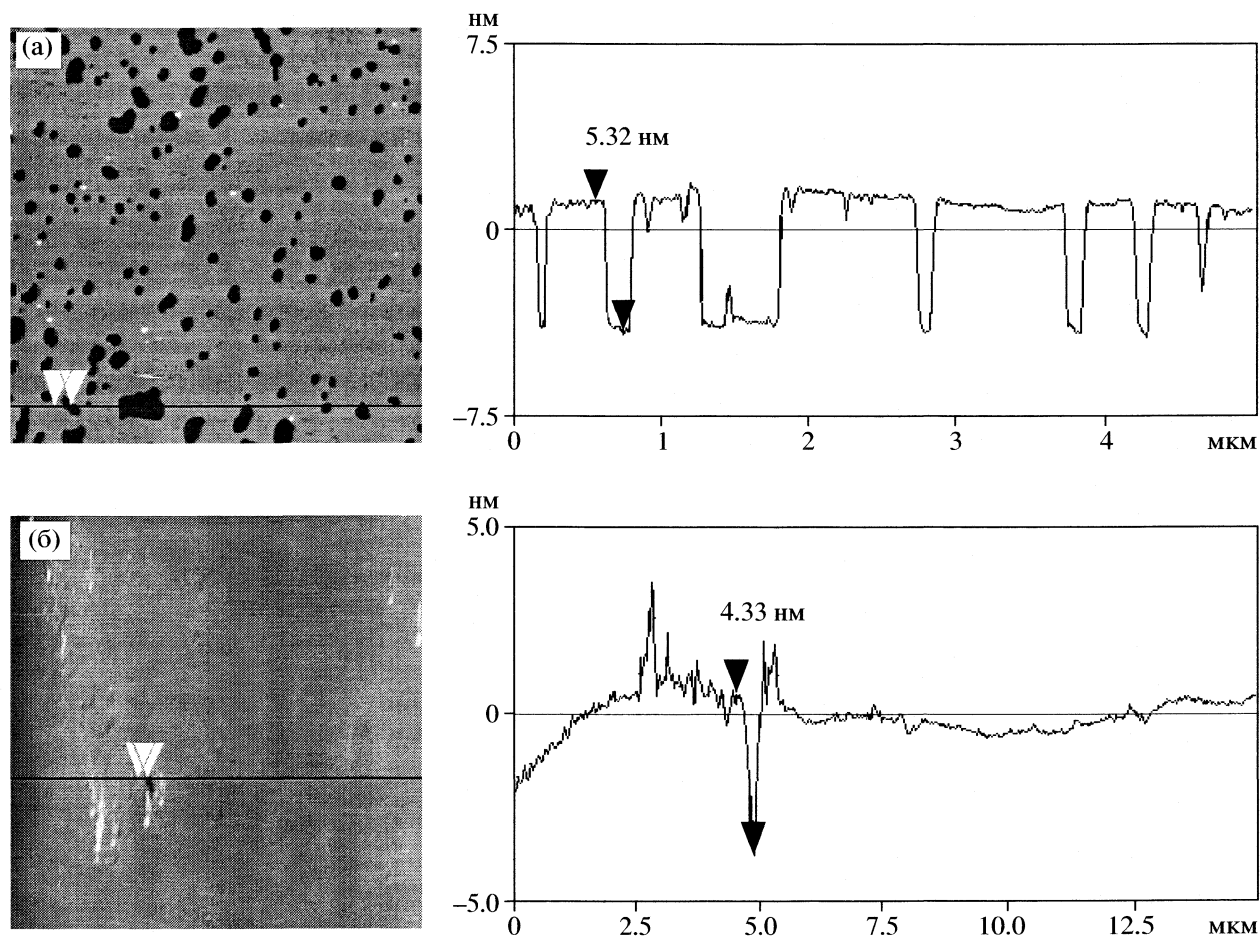


Рис. 4. Анализ рельефа поверхности и измерение толщины трехслойной пленки I на слюде по локальному дефекту поверхности на воздухе (а) и в жидкостной ячейке после заполнения ее водой (б).

по аналогии с формированием пленок на твердой поверхности из везикул [19].

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (проект INTAS 01-105).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li J.B., Miller R., Vollhardt D., Mohwald H.* // *Thin Solid Films*. 1998. V. 327–329. P. 84.
2. *Izumi Kubo, Seiichi Adachi, Hidekatsu Maeda, Atsushi Seki* // *Ibid.* 2001. V. 393. P. 80.
3. *Li J.B., Miller R., Mohwald H.* // *Ibid.* 1996. V. 284–285. P. 357.
4. *Winter R.* // *Biochim. Biophys. Acta*. 2002. V. 1595. P. 160.
5. *Balashov K., Jensen T.R., Kjaer K., Bjørnholm T.* // *Biochimie*. 2001. V. 83. P. 387.
6. *McClain R.L., Breen J.J.* // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 5121.
7. *Zhai X., Kleijn J.M.* // *Thin Solid Films*. 1997. V. 304. P. 327.
8. *Gennis R.B.* // *Biomembranes: Molecular Structure and Function*. N. Y.: Springer-Verlag, 1989.
9. *Cevc G., Marsh D.* // *Phospholipid Bilayers*. N.Y.: Wiley-Interscience, 1987.
10. *Kaganer V.M., Mohwald H., Dutta P.* // *Rev. Mod. Phys.* 1999. V. 71. P. 779.
11. *Blodgett K.B., Langmuir I.* // *Phys. Rev.* 1937. V. 51. P. 964.
12. *Saint Pierre M., Dupeyrat M.* // *Thin Solid Films*. 1983. V. 99. P. 205.
13. *Schief W.R., Touryan L., Hall S.B., Vogel V.* // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 7388.
14. *Ybert C., Lu W., Moller G., Knobler C.M.* // *Ibid.* 2002. V. 106. P. 2004.
15. *Zhavnerko G.K., Zhavnerko K.A., Agabekov V.E. et al.* // *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. V. 198–200. P. 231.
16. *Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Gallyamov M.O. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 202. P. 233.
17. *Johnson S.J., Bayerl T.M., McDermott D.C. et al.* // *Biophys. J.* 1991. V. 59. P. 289.
18. *Mou J., Yang J., Shao Z.* // *J. Mol. Biol.* 1995. V. 248. P. 507.
19. *Kumar S., Hoh J.H.* // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 9936.

УДК 541.18

О ВОЗМОЖНОСТИ РАПРОСТРАНЕНИЯ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР НА ОПИСАНИЕ АДсорбЦИИ ГАЗОВ

© 2005 г. А. М. Толмачев, И. А. Годовиков, Т. А. Кузнецова

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

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Показано, что при численном решении уравнений Дубинина–Радускевича или Дубинина–Астахова в случае адсорбции паров значения трех параметров (E_0 – характеристической энергии адсорбции, p_s – давления, соответствующего давлению насыщенного пара адсорбтива, и a_0 – адсорбции при этом давлении) практически совпадают с их значениями, найденными традиционным способом на основе линеаризации уравнений и использования известных значений p_s . На этой основе в сочетании с анализом литературных данных об отсутствии фазовых переходов в адсорбате при переходе через критическую температуру показана возможность применения уравнений и всего аппарата теории объемного заполнения микропор к описанию адсорбции газов и нахождению параметров уравнений при их численном решении. Получаемые значения параметра p_s^* трактуются как давление, при котором достигается значение адсорбции, равное a_0 .

Уравнения и весь аппарат теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [1] широко используются при анализе данных по адсорбции паров на микропористых адсорбентах, поскольку позволяют не только описывать изотермы адсорбции, но и получать важную информацию о структурно-энергетических характеристиках соответствующих адсорбционных систем и осуществлять априорные расчеты изотерм адсорбции на основе свойства подобия характеристических кривых адсорбции “стандартного” и рассчитываемого адсорбтивов. Значения коэффициентов подобия достаточно надежно рассчитываются в случае адсорбции на активных углях, как отношения парадоров соответствующих адсорбтивов [1], а в случае цеолитов, как отношение энергий взаимодействия с катионом в полостях цеолитов [2].

Использование табличных значений давлений насыщенных паров адсорбтивов ограничивало область применения ТОЗМ температурами ниже критических. Попытки распространить теорию на адсорбцию газов ограничивались эмпирической экстраполяцией линейных зависимостей $\ln p_s$ от обратной температуры в закритическую область [3].

Между тем в использовании табличных значений давлений насыщенных паров жидких адсорбтивов нет необходимости, поскольку все три параметра (E_0 – характеристическая энергии адсорбции, p_s – давление, соответствующее давлению насыщенного пара адсорбтива, и a_0 – адсорбция

при этом давлении) уравнений Дубинина–Радускевича (активные угли):

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^2 \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \quad (1)$$

или Дубинина–Астахова (цеолиты):

$$\ln a = \ln a_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0} \right)^3 \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^3 \quad (2)$$

могут быть найдены на основе численного решения этих уравнений с использованием программ, обеспечивающих одинаковые статистические веса всех отклонений рассчитываемых и экспериментальных значений адсорбции (например, “MatLab”). При этом, предварительно, из всего массива экспериментальных данных необходимо выбрать тот интервал, в котором выполняются уравнения (1) или (2). Для нахождения этого интервала при адсорбции газов можно использовать любое (численно разумное) значение p_s^* , поскольку интервал данных, в котором уравнения выполняются, практически не зависит от значений p_s^* . В этом случае при температурах ниже критических получают значения параметров, соответствующие их значениям, найденным традиционным способом по уравнениям (1) или (2) с использованием табличных значений p_s , а при температурах выше критических аналоги пара-

Значения параметров уравнений Дубинина–Радушкевича и Дубинина–Астахова, найденные с использованием табличных (и удвоенных **) значений p_s и численным методом (*)

Система	T, K	a_0	E_0	p_s	Система	T, K	a_0	E_0	p_s
Ацетилен-АУ [4]	273	7.48	10.09	20023	Xe-NaX*	150	5.44	13.56	240.0
Ацетилен-АУ*	273	7.11	10.26	20010	Xe-NaX**	150	5.52	14.80	489.4
Ацетилен-АУ**	273	8.84	10.77	40047	Xe-NaX [5]	280	3.62	7.68	3800
Ацетилен-АУ [4]	293	5.47	10.43	32911	Xe-NaX*	280	3.59	7.48	4000
Ацетилен-АУ*	293	5.21	10.56	31570	C ₆ H ₆ -АУ [5]	363	5.06	20.93	1021
Kr-NaX [5]	200	8.31	8.52	67920	C ₆ H ₆ -АУ*	363	5.34	20.54	1035
Kr-NaX*	200	8.47	8.75	60680	C ₆ H ₆ -АУ**	363	5.33	22.69	2042
Xe-NaX [5]	150	5.43	13.43	244.7					

метров E_0 , a_0 и параметр p_s^* , который следует рассматривать, как давление газа, при котором достигается полное заполнение микропор адсорбентом [1], т.е. значения $a = a_0$.

В таблице приведены результаты расчетов численным методом параметров уравнений (1) и (2) (отмечены звездочкой) в сопоставлении (для температур ниже критических) со значениями параметров, найденными традиционным методом с использованием табличных значений p_s . Приведенные данные показывают, что параметры уравнений, найденные численно и традиционным методом практически совпадают. Интересно отметить, что значения E_0 и a_0 весьма слабо зависят от изменения численных значений параметра p_s (примеры для удвоенных значений p_s в таблице отмечены двумя звездочками).

На рис. 1, 2 приведены зависимости $\ln a_0$ от температуры (T) и $\ln p_s$ ($\ln p_s^*$) от $1/T$. В обоих слу-

чаях соответствующие зависимости практически прямолинейны и на них не наблюдается каких-либо изломов при переходе через критическую температуру, что подтверждает установленное в [6, 7] отсутствие фазовых переходов первого рода в адсорбционной фазе и обосновывает физическую достоверность параметров, найденных численным методом для температур выше критических, и возможность их использования при расчетах в рамках ТОЗМ. Единственное ограничение возникает при использовании свойства подобия характеристических кривых адсорбции (ХК). Поскольку при априорном расчете ХК i -того адсорбтива по “стандартной” ХК используются значения не только коэффициентов подобия, но и p_{is}^* , а табличных данных (как при адсорбции паров) нет, необходима хотя бы одна экспериментальная точка для рассчитываемой ХК.

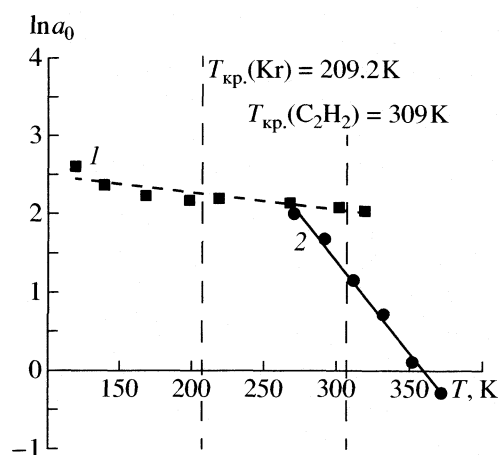


Рис. 1. Зависимости $\ln a_0$ от температуры для адсорбции Kr на цеолите NaX (1) [5] и ацетилена на активном угле (2) [4].

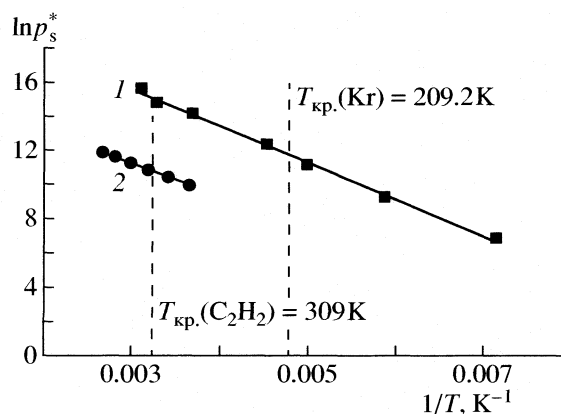


Рис. 2. Зависимости $\ln p_s^*$ от обратной температуры для адсорбции Kr на цеолите NaX (1) [5] и ацетилена на активном угле (2) [4].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32641) и проекта НШ-1275.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dubinin M.M.* // Progress in surface and membrane Sci. N. Y.: Acad. Press, 1975. V. 9. P. 1.
2. *Колганов В.П., Потолоков Н.А., Федоров В.А., Толмачев А.М.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. В печати.
3. *Толмачев А.М., Дубинин М.М., Белоусова М.Е., Фомкин А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 19.
4. *Magnus A., Krauss A.* // J. Phys. Chem. 1932. A. V. 152. P. 161.
5. *Фомкин А.А.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1993. 398 с.
6. *Фомкин А.А.* Адсорбция и адсорбенты. М.: Наука, 1987. С. 10.
7. *Фомкин А.А., Серпинский В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. С. 507.

**МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

УДК 536.62: 541.64

**ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ
СИГНАЛОВ ДЕРИВАТОГРАФА 1000D И КОМПЬЮТЕРНАЯ
ОБРАБОТКА ДАННЫХ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

© 2005 г. Н. Ш. Лебедева, С. П. Якубов, **А. Н. Кинчин**, А. И. Выюгин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: nsl@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 14.05.2004 г.

Разработан программно-аппаратный комплекс, предназначенный для измерения и регистрации выходных сигналов от датчиков дериватографа 1000D (МОМ, Венгрия), а также пакет компьютерных программ, предназначенных для количественной обработки дериватограмм (кривых T , TG, DTG, DTA).

Актуальность исследований специфических взаимодействий конформационно-жестких макроциклов (порфиринов, фталоцианинов и их металлокомплексов) с нейтральными лигандами обусловлена биологической значимостью и широкими перспективами использования соединений данного класса в качестве фото- и хемосенсоров, лекарственных препаратов, эффективных катализаторов. Успешное развитие перечисленных направлений невозможно без наличия информации о физико-химических свойствах как конформационно-жестких макроциклов, так и их молекулярных комплексов с нейтральными лигандами в кристаллическом состоянии.

Достоверную информацию о структуре молекулярных комплексов можно получить, анализируя рентгеноструктурные или спектральные (ИК, КР, ЭПР) данные. Тем не менее, перечисленные методы не позволяют оценить, например, энергетическую и термическую устойчивость молекулярных комплексов. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии также не достаточно информативен при изучении молекулярных комплексов конформационно-жестких макроциклов с лигандами, так как не позволяет получать информацию о составе исследуемых комплексов. Кроме того, корректное отнесение пиков на кривой дифференциального термического анализа к процессам деструкции молекулярных комплексов невозможно без наличия информации о полиморфном состоянии макроциклов и условиях внутривещных полиморфных трансформаций.

В большей степени преодолеть перечисленные трудности позволяет метод термогравиметрического анализа кристаллосольватов конформационно-жестких макроциклов с лигандами, разработанный ранее [1] и хорошо зарекомендовавший себя для изучения физико-химических

свойств молекулярных комплексов на основе конформационно-жестких макроциклов. В качестве теоретической базы термогравиметрического исследования взята функциональная зависимость скорости испарения и давления насыщенного пара растворителя, чувствительного к различиям в состоянии испаряемых молекул [2–4]. Совместное решение уравнений Кнудсена

$$\frac{dW}{d\tau} = \alpha_K S \frac{N_A}{(2\pi RTM)^{1/2}} P \quad (1)$$

и Клаузиуса–Клапейрона

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{исп}}H}{RT} + B, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса испаряемого вещества, α_K – коэффициент accommodation, R – универсальная газовая постоянная, S – площадь испарения, p – давление насыщенного пара при температуре образца T , позволяет получить выражение, связывающее скорость испарения ($dW/d\tau$) растворителя с изменением энтальпии при испарении ($\Delta_{\text{исп}}H$) растворителя из соответствующего кристаллосольвата

$$\ln\left(\frac{dW}{d\tau} T^{1/2}\right) = -\frac{\Delta_{\text{исп}}H 10^3}{R T} + C, \quad (3)$$

где B , C – постоянные интегрирования.

Скорость убыли массы определяется экспериментально, она пропорциональна отклонению кривой DTG от нулевой линии.

По данным [5] величина $\Delta_{\text{исп}}H$ лигандов из кристаллосольватов конформационно-жесткого макроцикла можно расценивать, как энергетическую характеристику прочности взаимодействия макроцикла с лигандом, так как значение $\Delta_{\text{исп}}H$ со-

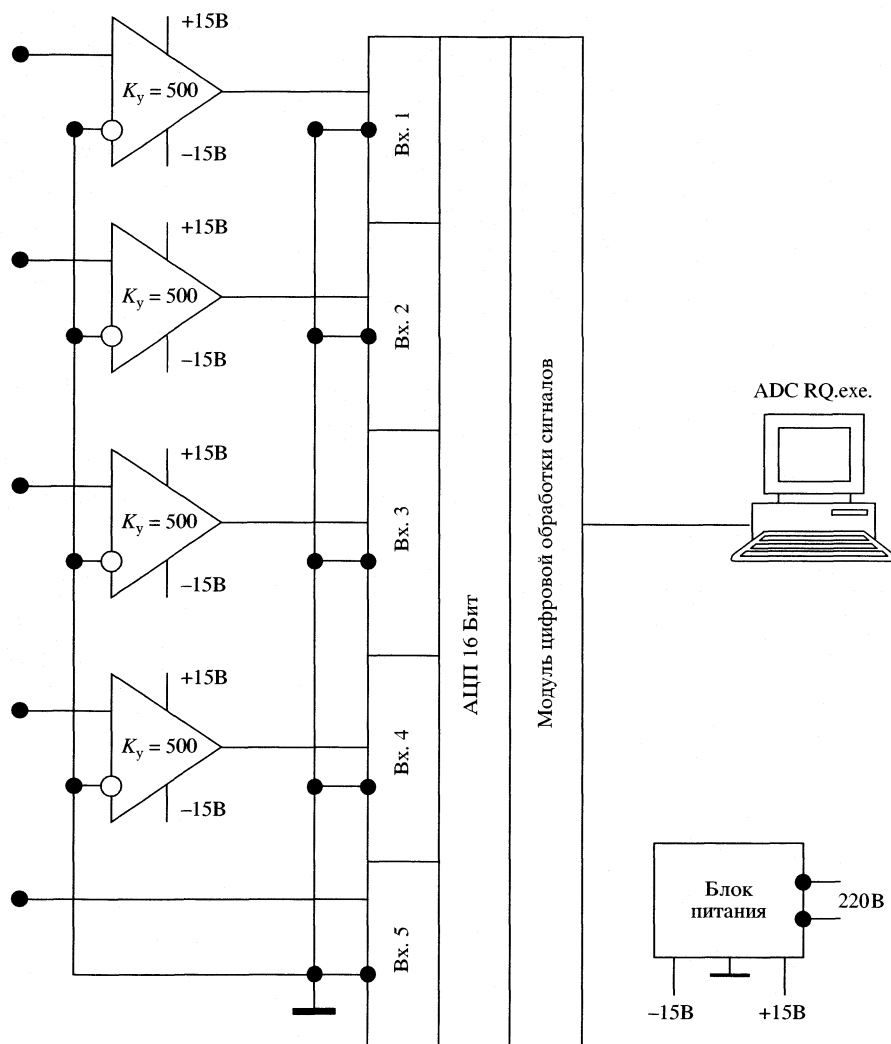


Рис. 1. Структурная схема программно-аппаратного комплекса.

держит два вклада: энергию межмолекулярного взаимодействия и работу на расширение при переходе вещества в газообразное состояние, но последний вклад незначителен (до 1–3 кДж/моль [5]) и им можно пренебречь.

Приборы, предназначенные для термогравиметрического анализа, представляют собой комплексные установки, позволяющие фиксировать четыре кривых: изменения температуры (T), изменения массы образца (TG) под действием температуры во времени, скорость изменения массы (DTG) и кривую дифференциального термического анализа (DTA). Погрешность термогравиметрических данных определяется правильностью работы прибора и точностью оценки дериватограмм. Повысить точность измеряемых параметров можно за счет компиляции результатов измерений в электронной форме. Поэтому для повышения точности измеряемых величин нами был разработан программно-аппаратный ком-

плекс (Комплекс), который предназначен для измерения и регистрации выходных сигналов от датчиков дериватографа 1000D (MOM, Венгрия), а также пакет компьютерных программ, предназначенных для количественной обработки дериватограмм (кривых T , TG , DTG , DTA).

Структурная схема Комплекса приведена на рис. 1. В состав Комплекса входят: инструментальный усилитель с коэффициентом усиления $K_y = 500$, пятиканальный аналогоцифровой преобразователь (АЦП), программное обеспечение ADC RQ.exe, предназначенное для работы на IBM-совместимом компьютере с операционной системой WINDOWS 98 и выше. Диапазоны входных сигналов определялись настройкой прибора, которая выполнялась с помощью программы TestADC7.exe. Величины входных сигналов, приведенные ниже, выбирались на основании максимальных выходных значений датчиков дериватографа. Выходным значением Комплекса являет-

ся 16-тиразрядный код АЦП. Преобразование измеряемых параметров в показание физических величин производилось с помощью функций, которые вводятся на закладке “коэффициенты” программы ADC RQ.exe. Предполагалась жесткая привязка датчиков дериватографа к измерительным каналам АЦП:

1 канал – вход датчика дифференциальной термогравиметрии (DTG),

2 канал – вход датчика температуры (T),

3 канал – вход датчика термогравиметрии (TG),

4 канал – вход датчика дифференциального термического анализа (DTA),

5 канал – вход эталонного датчика температуры.

Технические характеристики программно-аппаратного комплекса

Условия эксплуатации: рабочий диапазон температур от 0 до +55°C; относительная влажность при 25°C – до 80%; количество измерительных каналов – 5; диапазон измеряемых входных напряжений: канал 1 (–1000–1000) мкВ, канал 2 (–200–4800) мкВ, канал 3 (–1000–1000) мкВ, канал 4 (–1000–1000) мкВ, канал 5 (–2 × 10⁵–2 × 10⁵) мкВ; пределы допускаемой приведенной относительной погрешности по каналам –0.2%; выходной сигнал – цифровой последовательный код 16 бит; питание –5 В ± 5%; габаритные размеры – 220 × 155 × 136 мм.

Калибровка Комплекса осуществлялась следующим образом:

Запускалась программа калибровки. На закладке “Показания” устанавливался режим “Auto” и запускалась процедура “Request”.

К входу измерительного канала 1 вместо датчика подключался компаратор напряжения типа Р3003 ТУ 25-04.3771-79 в соответствии со схемой подключения, приведенной на рис. 2. На закладке “Коэффициенты” записывалась функция преобразования:

$Y = \frac{X_n D}{65535} - X_0$, где X_n – значение измеряемой величины, выраженное в коде АЦП; D – диапазон измеряемой величины, выраженной в мкВ; 65535 – число дискрет кода АЦП; $X_0 = 0$ – показания АЦП в мкВ при замкнутом входе на момент начала калибровки. Замыкался вход X_n и записывалась величина показания X_0 в функцию преобразования. Последовательно задавая ток при помощи компаратора напряжения, регистрировали входные сигналы каналов. По уравнению

$$Y = \frac{|X_{\text{изм}} - X_{\text{уст}}|}{X_n} 100 \quad (4)$$

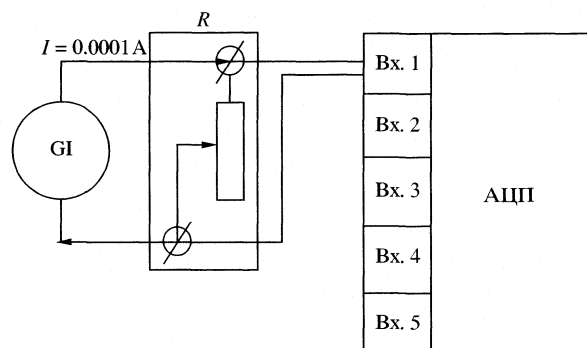


Рис. 2. Схема подключения программно-аппаратного комплекса при калибровке.

(где $X_{\text{уст}}$ – устанавливаемое относительное значение параметра в заданной контрольной точке, $X_{\text{изм}}$ – измеренное проверяемым прибором относительное значение параметра в заданной контрольной точке, X_n – нормирующее значение, равное разности между верхним и нижним пределами диапазона измерения) для каждого показания рассчитывалась основная приведенная по-

Таблица 1. Характеристические температуры (°C) реперных веществ по литературным (А) и экспериментальным (В) данным

Вещество	Процесс	А	В
KNO ₃	I	128.0 [6]	127.3
	II	337.0 [6, 8], 334.0 [7, 8], 336.0 [7]	337.6
NH ₄ NO ₃	II	169.6 [7, 8]	170.1
NH ₄ Cl	III	183.0 [6]	182.7
NaNO ₃	II	306.2 [8], 306.8, 310.0 [7]	306.7
K ₂ Cr ₂ O ₇	II	398.0 [7, 8]	397.7
LiCl	II	606.0 [8], 613.0 [7]	608.0
KI	II	686.0 [8], 680.0–686.0 [7]	677.9
KBr	II	728.0 [8], 730.0, 735.0 [7]	735.2
NaBr	II	740.0 [8], 750.0, 755.0 [7]	739.8
KCl	II	768.0 [8], 768.0–770.0 [7]	770.6
K ₂ CO ₃	II	891.0 [8], 886.0–896.0 [7]	886.2

Обозначения: I – внутрифазовый переход, II – плавление, III – разложение.

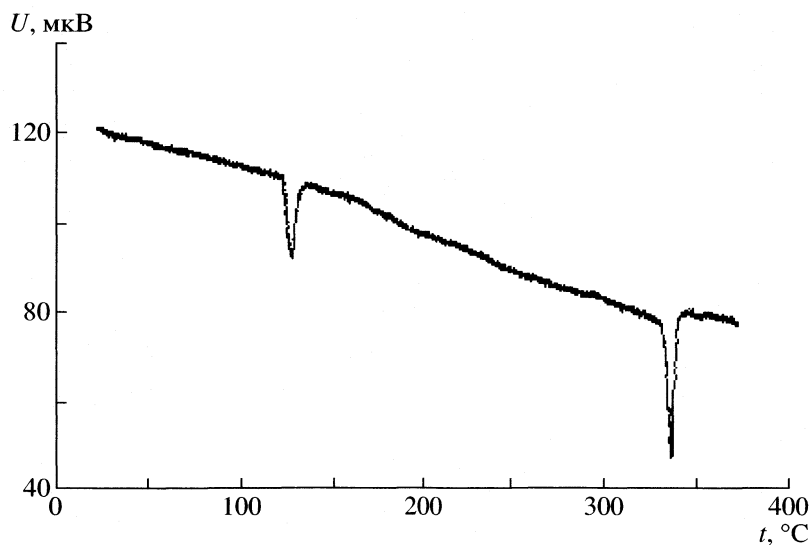


Рис. 3. Кривая дифференциального термического анализа KNO_3 .

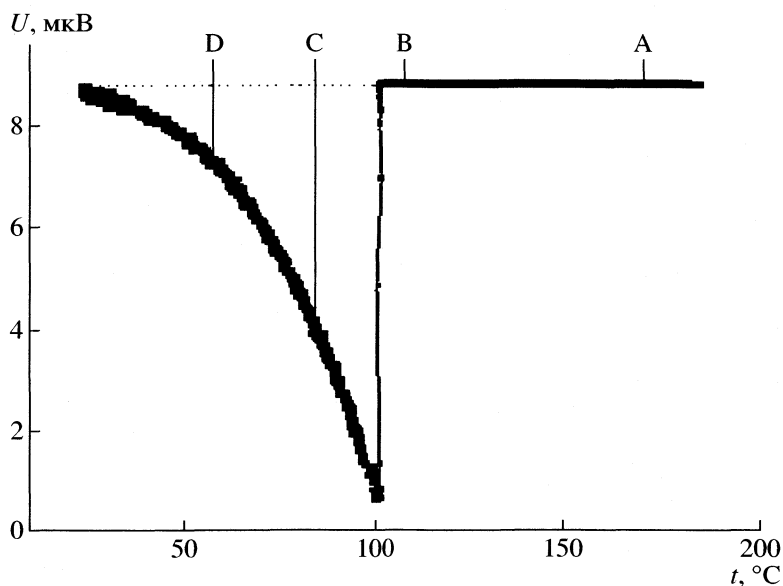


Рис. 4. Типичный вид кривой DTG.

грешность. Наибольшее из рассчитанных значений приведенной погрешности не превышает $\pm 0.2\%$.

Калибровка датчика температуры

В виду сложности демонтажа термопары из корпуса дериватографа предлагалась следующая методика: в рабочую зону дериватографа в непосредственной близости от рабочей термопары ($L < 0.2$ мм) помещалась термопара (ТХК (L)) с известными статическими характеристиками преобразования, которая подключалась к пятому измерительному каналу Комплекса.

На закладке “Коэффициенты” записывалась функция преобразования второго и пятого измерительного канала, т. е. обеспечивались нулевые показания по обоим каналам. Включался дериватограф в режиме нагрева, и тем самым обеспечивалось повышение температуры в рабочей зоне. На основании результатов измерения строилась справочная таблица перевода термо-ЭДС рабочей термопары в единицы измерения температуры. Начальной температурой является температура окружающего воздуха, измеренная с точностью до 0.1 К в момент начала измерений. Все дальнейшие вычисления велись относительно этого значения температуры. Абсолютная по-

грешность измерения температуры равна $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Результаты калибровки проверялись по реперным веществам (табл. 1). Используемые реперные вещества: KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KIO_3 , LiCl , KI , KBr , NaBr , KCl и K_2CO_3 были предварительно очищены по стандартным методикам [9]. В качестве примера на рис. 3 приведена кривая дифференциального термического анализа KNO_3 .

Математическая обработка экспериментальных данных

Численные данные DTG обрабатывали при помощи оригинальной программы, написанной на компиляторе Turbo Basic V.1.1 специально для этого случая. Показания измерительного канала 1 (рис. 4) пропорциональны скорости убыли массы

$$\partial W/\partial \tau = k\Delta U,$$

где k – калибровочный коэффициент. На конечном этапе процесса выбирается линейный участок АВ и вычисляется среднее значение U_0 . Далее на участке CD с произвольным шагом находили значения $\partial W/\partial \tau = k(U - U_0)$. Величину $\Delta_{\text{исп}}H$ лиганда из кристаллосольватов находили с использованием уравнения (3) по линейной регрессии от обратной температуры.

Для проверки точности измерения изменения энтальпии при испарении растворителей были использованы следующие реперные вещества: бидистиллированная вода, пиридин, ДМФА, бензол, гексан, ацетон, этанол и хлороформ. Используемые органические растворители марки “ос.ч.” подвергали дополнительной очистке [10–12]. Полученные данные совместно с литературными сведениями представлены в табл. 2. В качестве примера на рис. 5 приведена дериватограмма пиридина.

Оценка погрешности измерения $\Delta_{\text{исп}}H$ растворителей термогравиметрическим методом

Результат измерения имеет ценность лишь тогда, когда можно оценить его интервал неопределенности, т.е. степень достоверности. Погрешность результата измерения зависит от многих факторов, но в первую очередь определяется погрешностью используемых средств измерения. Поэтому, в первом приближении, погрешность результата измерений можно оценить из погрешностей, которыми в точке диапазона измерений характеризуются данные средства измерений. Расчет погрешности результатов косвенных измерений производился путем суммирования ее составляющих по правилам суммирования случайных

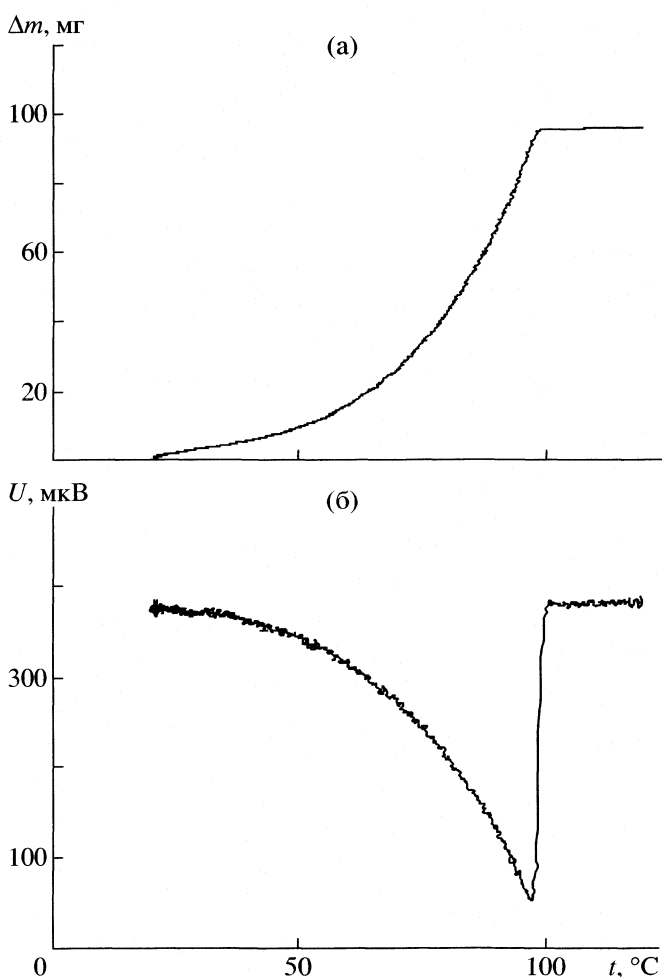


Рис. 5. Кривые TG (а) и DTG (б) пиридина.

погрешностей с учетом их законов распределения. Законы распределения суммируемых погрешностей в данной работе учитывались через энтропийные коэффициенты, как рекомендовано в [13].

Таблица 2. Теплоты испарения реперных веществ ($\Delta_{\text{исп}}H$, кДж/моль) по литературным (А) и экспериментальным (В) данным

Вещество	А	В
Вода	44.2 [7]	44.4 ± 3.1
ДМФА	42.3 [6]	42.3 ± 5.9
Этанол	38.7 [7]	39.0 ± 4.1
Пиридин	35.5 [7]	35.5 ± 6.2
Хлороформ	31.98 [7]	32.2 ± 3.7
Бензол	30.8 [7]	30.7 ± 2.0
Ацетон	29.1 [7]	29.2 ± 2.3
Гексан	28.9 [6]	29.1 ± 1.6

Неплохое согласие относительных погрешностей измерения, вычисленных как путем суммирования составляющих, так и из статистической обработки серии параллельных измерений, дает возможность в дальнейшем оценивать погрешность измерения для любых систем, исходя только из погрешности средств измерений. Тем не менее, любой получаемый результат не гарантирован от дополнительных случайных и систематических погрешностей. Причиной тому могут быть чистота и степень осушки используемых реактивов, аккуратность при выполнении работ и т.д.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В.Н. Павлову за помощь в разработке программно-аппаратного комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН "Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе", Гос. контракт № 10002-25/П-09/129-134/260603-894) и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антина Е.В., Баранников В.П., Вьюгин А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 400.
2. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970. С. 208.
3. Гусев В.Е., Полторацкий Г.М. // Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново, 1978. С. 81.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. С. 554.
5. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. 2-е изд., испр. и доп. М.: Высш. школа, 1984. С. 295.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 526.
7. Справочник химика. Т. 2: Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.П. Никольского. Л.; М.: Химия, 1964. С. 1168.
8. Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: Химия, 1964. С. 624.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. 4-е изд., испр. и доп. М.: Химия, 1974. С. 408.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 362.
11. Общий практикум по органической химии / Под ред. А.Н. Коста. М.: Мир, 1965. С. 678.
12. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979. С. 520.
13. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат, 1985. С. 248.

Сдано в набор 17.11.2004 г.

Подписано к печати 10.03.2005 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отг. 8.9 тыс.

Уч.-изд. л. 24.9

Бум. л. 12.0

Тираж 366 экз.

Зак. 215

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