

Том 79, Номер 8

ISSN 0044-4537

Август 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 79 № 8 2005 Август

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,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторац, А.Я. Розовский,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
Р.З. Сагдеев, М.С. Сафонов, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, 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 8, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

Формирование структурных дефектов в наносистемах Ce–Sm–O и Ce–Sm–O/Ru, синтезированных золь–гель-методом

М. И. Ивановская, Е. В. Фролова, В. А. Садыков, С. Неофитидес 1351

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Переохлаждение при кристаллизации фенола

В. Д. Александров, В. А. Постников 1357

Фазовые равновесия и структура индивидуальных фаз в системе Sr–Co–Ni–O при 1100°C на воздухе

М. А. Мелкозерова, Т. В. Аксенова, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов 1362

Термодинамические модели ионной флотации щелочно-земельных металлов

Ю. А. Миргород, А. В. Курдюков, Е. Б. Постников 1369

Константы комплексообразования аспарагиновой кислоты с молибденом (VI) в средах с различными диэлектрическими проницаемостями

М. Монайеми, З. Азизи, Э. Монери 1376

Термодинамические характеристики пектина различной степени этерификации в области 6–330 К

В. Ф. Урьяш, А. Е. Груздева, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Гришатов, В. Н. Ларина 1383

Тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах глицил-глицина

Г. Г. Горболетова, С. Н. Гридчин, Е. С. Сазонова 1390

Термодинамические функции димерных молекул трихлоридов лантанидов

Л. С. Кудин, Д. Е. Воробьев 1395

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность

Л. Е. Горленко, Г. И. Емельянова, Н. А. Тихонов, А. В. Фионов, Н. Н. Рожкова, А. Янковска, В. В. Лунин 1400

О механизме термолитиза ацилоксиалкильных пероксидов

О. В. Куц, И. А. Опейда, Н. А. Туровский, В. А. Навроцкий 1406

Кислотные и каталитические свойства сульфокатионитов с противоионами различной природы

Ю. Г. Егуазаров, М. Ф. Горбацевич, Л. Н. Шаченкова, Л. Л. Потапова, В. З. Радкевич, Г. К. Березовик 1411

Особенности электронного состояния меди и структура медьсодержащих фрагментов в катализаторах CuO–ZrO₂, синтезированных в расплаве нитрата аммония

*Н. Т. Васенин, А. А. Федорова, В. Ф. Ануфриенко, Т. В. Ларина,
И. В. Морозов, Е. А. Паукитис, З. Р. Исмагилов*

1417

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации DL-триптофана и ароматических дипептидов на его основе в водном растворе

О. Ю. Зеленин

1424

Структура сильно разбавленного раствора этанола и ее зависимость от температуры по данным метода Монте-Карло

А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин

1428

Константы комплексообразования иминодиянтарной кислоты с ионами кальция в водных растворах

Д. В. Филиппов, Л. А. Кочергина, В. В. Черников

1433

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Электрический потенциал кристаллизации воды и растворов. Ионная модель

А. В. Шавлов

1437

Структура жидкого толуола и его смесей с бензолом по данным молекулярно-динамического моделирования

Т. В. Богдан, Л. В. Ланишина, Е. В. Исаева

1442

Молекулярная динамика гидратированных углеводородных мембранных структур

Е. В. Турлей, К. В. Шайтан, Н. К. Балабаев

1448

Спектральные характеристики и кислотно-основные свойства производных 3-тиазолилхромона

А. Д. Рошаль, М. И. Львовская, В. П. Хиля

1457

Состав и строение бензоилацетонатов лантана по данным ИК- и масс-спектрологии

Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, Н. В. Терешко

1462

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Равновесие и кинетика адсорбции имидазола и триазола из растворов на активных углях

Ю. Л. Полякова, А. В. Буланова, Р. Ш. Вартапетян, Н. А. Эльтекова

1467

“Фрагментный” метод расчета адсорбции сферических симметричных молекул в микропорах

Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич

1472

Сорбционные свойства нитрата кальция, диспергированного в силикагеле: влияние размера пор

И. А. Симонова, Ю. И. Аристов

1477

Адсорбция билирубина на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов

Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, О. В. Севериновская

1482

Динамика редокс-сорбции с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах

Т. А. Кравченко, Д. В. Конев, Л. Н. Полянский, В. А. Крысанов

1486

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Влияние температуры на равновесие обмена ионов кальция и натрия на аминофосфоновом полиамфолите Пьюролайт S950

В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, О. Т. Гавлина, В. И. Горшков, А. А. Ярославцев

1494

Закономерности удерживания <i>изо</i> -бутиларилкарбонатов в высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>Н. П. Макаренко, Т. А. Глухова, И. Л. Федюшкин, С. Н. Ланин, Д. В. Муслин, Н. М. Хвойнова</i>	1499
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Денатурация коллагена II в хрящевой ткани при термическом и лазерном нагреве <i>Н. Ю. Игнатьева, С. В. Аверкиев, Э. Н. Соболев, В. В. Лунин</i>	1505
ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	
Колебания проводимости ионообменной мембраны в процессе диффузии и электромиграции ионов при стационарных внешних условиях <i>Н. А. Тихонов</i>	1514
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	
Свойства длинноволновой люминесценции диметиламинобензонитрила при возбуждении пикосекундным лазером <i>В. И. Томин, К. Хубиш, П. Квек</i>	1520
Зависимость энтальпий сольватации ряда алифатических и ароматических соединений в циклогексане от молекулярной массы и топологического индекса Винера <i>В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров</i>	1523
Сверхкислоты как катализаторы окислительных процессов <i>И. А. Сидоренкова, И. Ю. Якимова, М. В. Вишнецкая, О. А. Пономарева</i>	1526
Молекулярные модели поверхностных структур кремнезема модифицированного трихлорсиланом. Квантово-химический расчет методом функционала плотности <i>В. И. Лыгин</i>	1528
Оценка времени структурной релаксации в спиртах по данным о сдвиговой вязкости <i>Н. В. Пенкина, Ю. П. Сырников, Д. Б. Каюмова</i>	1531
ХРОНИКА	
Анатолий Леонидович Бучаченко (к 70-летию со дня рождения)	1533
Юрий Григорьевич Папулов (к 70-летию со дня рождения)	1535

Contents

Vol. 79, No. 8, 2005

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

ON THE 75th ANNIVERSARY OF THE JOURNAL

The Formation of Structural Defects in the Ce–Sm–O and CeSm–O/Ru Nanosystems Synthesized by the Sol-Gel Method

M. I. Ivanovskaya, E. V. Frolóva, V. A. Sadykov, and S. Neofitides 1351

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Supercooling in the Crystallization of Phenol

V. D. Aleksandrov and V. A. Postnikov 1357

Phase Equilibria and the Structure of Individual Phases in the Sr–Co–Ni–O System at 1100°C in Air

M. A. Melkozerova, T. V. Aksenova, L. Ya. Gavrilova, and V. A. Cherepanov 1362

Thermodynamic Models of Alkaline-Earth Metal Ion Flotation

Yu. A. Mirgorod, A. V. Kurdyukov, and E. B. Postnikov 1369

Thermodynamic Studies on the Complexation of Aspartic Acid with Molybdenum(VI) in Media with Different Dielectric Constants

M. Monajjemi, Z. Azizi, and E. Moniri 1376

The Thermodynamic Characteristics of Pectin of Various Esterification Degrees over the Temperature Range 6–330 K

V. F. Ur'yash, A. E. Gruzdeva, N. Yu. Kokurina, N. V. Grishatova, and V. N. Larina 1383

Heat Effects of Acid–Base Interactions in Aqueous Solutions of Glycylglycine

G. G. Gorboletova, S. N. Gridchin, and E. S. Sazonova 1390

The Thermodynamic Functions of Dimeric Lanthanide Trichloride Molecules

L. S. Kudin and D. E. Vorob'ev 1395

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Influence of Low-Temperature Gas-Phase Oxidation of Schungites on their Structure and Catalytic Activity

L. E. Gorlenko, G. I. Emel'yanova, N. A. Tikhonov, A. V. Fionov, N. N. Rozhkova, A. Yankovska, and V. V. Lunin 1400

The Mechanism of Thermolysis of Acyloxydialkyl Peroxides

O. V. Kushch, I. A. Opeida, N. A. Turovskii, and V. A. Navrotskii 1406

The Acid and Catalytic Properties of Sulfocationites with Counterions of Various Natures

Yu. G. Egiazarov, M. F. Gorbatshevich, L. N. Shachenkova, L. L. Potapova, V. Z. Radkevich, and G. K. Berezovik 1411

The Special Features of the Electronic State of Copper and the Structure of Copper-Containing Fragments in CuO–ZrO₂ Catalysts Synthesized in Molten Ammonium Nitrate

N. T. Vasenin, A. A. Fedorova, V. F. Anufrienko, T. V. Larina, I. V. Morozov, E. A. Paukshtis, and Z. R. Ismagilov 1417

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Standard Enthalpies of Formation of DL-Tryptophan and Aromatic Dipeptide Dissociation Products in Aqueous Solution

O. Yu. Zelenin 1424

A Monte Carlo Study of the Structure of Highly Dilute Ethanol Solutions and Its Variation with Temperature

A. A. Atamas', N. A. Atamas', and L. A. Bulavin 1428

Complex Formation Constants between Iminodisuccinic Acid and Calcium Ions in Aqueous Solutions <i>D. V. Filippov, L. A. Kochergina, and V. V. Chernikov</i>	1433
--	------

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Electric Potential of the Crystallization of Water and Solutions: the Ionic Model <i>A. V. Shavlov</i>	1437
Molecular Dynamics Simulation of the Structure of Liquid Toluene and Its Mixtures with Benzene <i>T. V. Bogdan, L. V. Lanshina, and E. V. Isaeva</i>	1442
Molecular Dynamics of Hydrated Hydrocarbon Membrane Structures <i>E. V. Turlei, K. V. Shaitan, and N. K. Balabaev</i>	1448
The Spectral and Acid-Base Properties of 3-Thiazolylchromone Derivatives <i>A. D. Roshal', M. I. L'vovskaya, and V. P. Khilya</i>	1457
An IR and Mass Spectrometric Study of the Composition and Structure of Lanthanum Benzoylacetates <i>N. N. Kostyuk, T. A. Dik, and N. V. Tereshko</i>	1462

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Equilibrium and Kinetic Characteristics of the Adsorption of Imidazole and Triazole from Solutions on Active Carbons <i>Yu. L. Polyakova, A. V. Bulanova, R. Sh. Vartapetyan, and N. A. El'tekova</i>	1467
The "Fragment" Method for Calculating Adsorption of Spherically Symmetrical Molecules in Micropores <i>Yu. K. Tovbin, A. G. Petukhov, and D. V. Eremich</i>	1472
Sorption Properties of Calcium Nitrate Dispersed in Silica Gel: The Effect of Pore Size <i>I. A. Simonova and Yu. I. Aristov</i>	1477
Adsorption of Bilirubin from Aqueous Solutions on the Surface of Finely Dispersed Silica <i>N. N. Vlasova, L. P. Golovkova, and O. V. Severinovskaya</i>	1482
Kinetics and Dynamics of the Redox Sorption of Substances Controlled by Its External- and Internal-Diffusion Transport and by the Rate of Its Chemical Transformation at Two Mobile Boundaries <i>T. A. Kravchenko, D. V. Konev, L. N. Polyanskii, and V. A. Krysanov</i>	1486

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Effect of Temperature on the Equilibrium of the Exchange of Calcium and Sodium Ions on Purolite S950 Aminophosphonic Polyampholyte <i>V. A. Ivanov, V. D. Timofeevskaya, O. T. Gavlina, V. I. Gorshkov, and A. A. Yaroslavtsev</i>	1494
Specifics of Retention of <i>iso</i> -Butyl Carbonates in High-Performance Liquid Chromatography <i>N. P. Makarenko, T. A. Glukhova, I. L. Fedushkin, S. N. Lanin, D. V. Muslin, and N. M. Khvoynova</i>	1499

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Denaturation of Collagen II in a —artilaginous Tissue during Its Thermal and Laser Heating <i>N. Yu. Ignat'eva, S. V. Averkiev, E. N. Sobol', and V. V. Lunin</i>	1505
--	------

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Oscillations in the Conductivity of an Ionite Membrane during the Diffusion and Electromigration of Ions under Stationary External Conditions <i>N. A. Tikhonov</i>	1514
--	------

SHORT COMMUNICATIONS

Characteristics of Long-Wave Luminescence of Dimethylaminobenzonitrile Excited by Picosecond Laser Pulses <i>V. I. Tomin, K. Hubisz, and P. Kvek</i>	1520
---	------

Dependence of the Solvation Enthalpy of Some Aliphatic and Aromatic Substances in Cyclohexane on Their Molecular Weight and Winer Topological Index <i>V. G. Uryadov, N. V. Aristova, and E. N. Ofitserov</i>	1523
Superacids as Catalysts of Oxidation Processes <i>I. A. Sidorenkova, I. Yu. Yakimova, M. V. Vishnetskaya, and O. A. Ponomareva</i>	1526
Molecular Models of Surface Structures of Silica Modified with Trichlorosilane: A Quantum-Chemical Calculation within the Framework of the Density Functional Theory <i>V. I. Lygin</i>	1528
Estimation of the Structural Relaxation Time for Alcohols from Data on the Shear Viscosity <i>N. V. Penkina, Yu. P. Syrnikov, and D. B. Kayumova</i>	1531
<hr/>	
CHRONICLE	
Anatolii Leonidovich Buchachenko (On His 70th Birthday)	1533
Yurii Grigor'evich Papulov (On His 70th Birthday)	1535
<hr/>	

УДК 541.183.+541.183.124.128

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В НАНОСИСТЕМАХ Ce–Sm–O И Ce–Sm–O/Ru, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ–МЕТОДОМ

© 2005 г. М. И. Ивановская*, Е. В. Фролова*, В. А. Садыков**, С. Неофитидес***

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск

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

***Институт химической инженерии и высокотемпературных процессов, Патрас, Греция

Поступила в редакцию 11.01.2005 г.

Методами ЭПР, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии охарактеризована структура образцов Ce–Sm–O и Ce–Sm–O/Ru с 5, 10, 15 ат. % Sm(III), синтезированных неорганическим золь-гель-методом. Установлено, что термическая дегидратация при 600–800°C ксерогелей продуктов совместного гидролиза Ce(IV) и Sm(III) приводит к формированию структуры на основе кубического оксида CeO₂ с размерами частиц менее 10 нм. В спектрах ЭПР Ce–Sm–O обнаружены сигналы центров: Ce³⁺ ($g_{\perp} = 1.966$ и $g_{\parallel} = 1.947$) и [SmO_n-V_O] ($g_{\parallel} = 1.996$ – 1.998 и $g_{\perp} = 1.973$ – 1.974) с различной симметрией координационного окружения. Установлено, что введение Sm(III) уменьшает концентрацию объемных центров Ce³⁺ в тем большей степени, чем выше содержание Sm(III); после нанесения Ru(IV) существенно (1–2 порядка) возрастает концентрация Ce³⁺, причем образуются поверхностные ионы Ce³⁺ ($g_{\perp} = 1.966$ и $g_{\parallel} = 1.940$). Показано, что синтез через стадию образования золя обеспечивает гомогенное распределение 10% Sm(III) в кристаллической решетке CeO₂.

Диоксид церия является смешанным ионным и электронным проводником [1–3]. Небольшое количество примеси в оксиде CeO₂ может существенным образом изменять его транспортные свойства путем влияния на концентрацию Ce³⁺ и кислородных вакансий [4–6]. Известно, что проводимость нестехиометрического оксида CeO_{1.90} выше, чем стехиометрического на несколько порядков [7]. Среди изученных материалов на основе твердых растворов Ce(Ln)O_{2-δ} наивысшую ионную проводимость имеет твердый раствор Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} [8–11]. Легирующая добавка в таких системах влияет на концентрацию и подвижность кислородных вакансий. В случае легирования CeO₂ оксидом самария имеет место минимальное снижение подвижности кислородных вакансий по сравнению с оксидами других редкоземельных элементов, так как радиус Sm³⁺ близок к радиусу Ce⁴⁺. Отмечается, что максимум ионной проводимости твердые растворы Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} имеют при 0.15 ≤ x ≤ 0.20 [9]. При более высокой концентрации Sm³⁺ ухудшаются транспортные свойства системы вследствие ассоциации кислородных вакансий с Sm³⁺ и снижения их подвижности.

Электрические свойства твердых растворов на основе CeO₂ тесно связаны с их каталитическими свойствами в реакциях окислительно-восстановительных превращений. Так, на активность металлооксидных катализаторов в процессе конверсии метана существенное влияние оказывают кон-

центрация кислородных вакансий, подвижность и активность кислорода [12]. Высокая скорость диффузии кислорода необходима для трансформации всех образующихся углеводородных фрагментов в CO и H₂. Малая скорость диффузии кислорода может привести к накоплению углеводородных продуктов и блокированию поверхности катализатора.

Из изложенного следует, что система Ce–Sm–O среди известных твердых растворов Ce(Ln)O_{2-δ} наиболее перспективна для изучения в качестве не только твердого электролита, но и катализатора селективного превращения углеводородов. Следует отметить, что несмотря на активное исследование электрических и транспортных свойств твердых растворов на основе Ce(Ln)O_{2-δ} сведения об особенностях их структуры, состоянии поверхности, концентрации и природе дефектов, определяющих их каталитические свойства, отсутствуют.

Для катализатора, кроме активности кислорода, важны величина удельной поверхности и термическая стабильность оксидной системы и нанесенного металла (Pt, Ru и др.) [13]. Указанные свойства материалов существенным образом зависят от условий их синтеза, определяющих поверхностное и структурно-фазовое состояние системы. Получение металлооксидных материалов в наноразмерном состоянии, как правило, обеспечивает достижение высокой удельной поверхности и термической стабильности относительно струк-

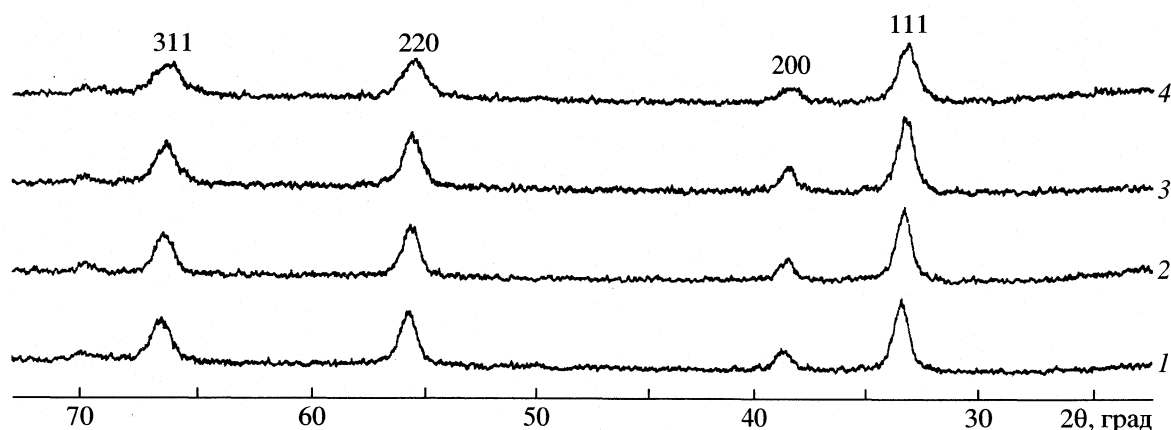


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, прокаленных на воздухе при $600^\circ C$ с различным содержанием $Sm(III)$: 1 – 5, 2 – 10 (осадок), 3 – 10 (золь), 4 – 15%.

турно-фазовых переходов. Кроме того, наноразмерность частиц $Ce-Sm-O$ препятствует спеканию нанесенного металла в процессе катализа.

Для получения оксидов металлов в наноразмерном состоянии перспективен золь-гель-метод, основанный на осаждении гидроксидов с последующим переводом осадков в коллоидное состояние и формированием из них высокодисперсных образцов путем термообработки [14].

В данной работе методом ЭПР исследовали природу и концентрацию парамагнитных центров в наноразмерной системе $Ce-Sm-O$ с различной концентрацией Sm^{3+} , синтезированной золь-гель-методом. Содержание парамагнитных трехвалентных катионов (Ce^{3+} , Sm^{3+}) в оксидной системе позволяет судить о концентрации кислородных вакансий в исследуемых образцах и прогнозировать их активность как катализаторов различных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ с содержанием $Sm(III)$ 5, 10, 15 ат. % получали совместным осаждением гидроксидов из водных растворов нитратов $Ce(III)$ и $Sm(III)$ с помощью NH_4OH . Осадок тщательно промывали и переводили в золь путем диспергирования ультразвуком с последующим высушиванием и прокаливанием на воздухе. Для сравнения образец, содержащий 10 ат. % $Sm(III)$, исследовали и без перевода осадка в золь.

Рутений(IV) в количестве 1.5 мас. % наносили на порошкообразные образцы, прокаленные при $600^\circ C$ (1 ч), путем пропитывания в водно-этанольном растворе $RuONCl_3$, высушивания и прокаливании на воздухе при $400^\circ C$. Образцы исследовали методами электронной спектроскопии, рентгено-

фазового анализа и ЭПР. Электронно-микроскопическое исследование проводили на микроскопе LEO 906E. Рентгенограммы записывали на дифрактометре HZG 4A с CoK_α -излучением (MnO_2 -фильтр). Запись спектров ЭПР осуществляли при комнатной температуре на спектрометре VARIAN E112 на частоте 9.35 ГГц. g -Факторы и концентрацию спинов определяли относительно эталонов (ДФПГ, ($g = 2.0036$) и линий СТС Mn^{2+} в MgO).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образцы $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ с 5, 10, 15% Sm после прокаливании при $400^\circ C$ рентгеноаморфны. Увеличение температуры прокаливании до $600^\circ C$ приводит к формированию кристаллической фазы, представляющей собой твердый раствор на основе кубической фазы CeO_2 с размерами ОКР 7–8 нм (рис. 1). Параметр элементарной ячейки с ростом концентрации $Sm(III)$ увеличивается, причем максимальное изменение параметра имеет место при увеличении концентрации $Sm(III)$ от 5 до 10% (от 5.413 до 5.424 Å).

По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы, прокаленные при $600^\circ C$, наноразмерны и характеризуются узким распределением частиц по размерам (рис. 2). В образце $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$ преобладают частицы с размерами в интервале 5–10 нм.

В спектрах ЭПР образцов $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ можно различить два основных сигнала аксиальной формы (рис. 3). Сигнал I с параметрами $g_{\perp}^1 = 1.966$ и $g_{\parallel}^1 = 1.947$ типичен для Ce^{3+} в оксидных системах CeO_2 (электронная конфигурация $Ce^{3+} - 4f^1$). Введение $Sm(III)$ приводит к уменьшению концентрации Ce^{3+} в CeO_2 в тем большей степени, чем выше

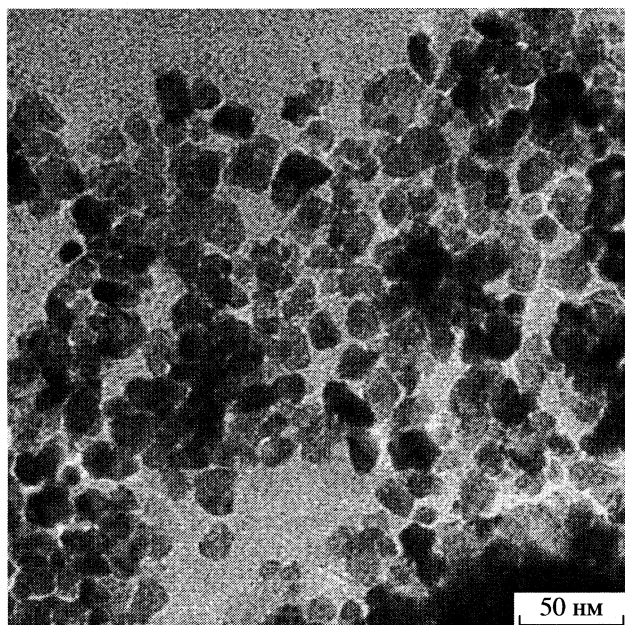


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок образца $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$, прокаленного при $600^\circ C$.

концентрация $Sm(III)$. Так, содержание Ce^{3+} в образце CeO_2 , полученном золь-гель-методом и прокаленном при $600^\circ C$ (1 ч), составляет $6 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$. Введение $Sm(III)$ в количестве 5–15 ат. % понижает концентрацию Ce^{3+} в CeO_2 в ~20–100 раз соответственно.

Согласно имеющимся данным [15], сигнал с параметрами $g_{\perp}^1 = 1.966$ и $g_{\parallel}^1 = 1.947$ относится к объемным центрам Ce^{3+} . Поверхностные центры Ce^{3+} характеризуются большей анизотропией g -факторов и в исследованных нами образцах $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ отсутствуют. Вероятно, в кристаллической решетке CeO_2 поверхностные позиции, где могли бы появляться центры Ce^{3+} , занимает ион Sm^{3+} , снижая вероятность образования Ce^{3+} .

После нанесения $Ru(IV)$ и прокаливания при $400^\circ C$ в спектрах ЭПР появляется интенсивный сигнал поверхностных центров Ce^{3+} (рис. 4). Увеличение анизотропии g -фактора ($g_{\parallel} = 1.940$) происходит вследствие возрастания неоднородности координационного окружения иона Ce^{3+} при его поверхностном расположении. Поверхностные центры Ce^{3+} можно представить как координационно ненасыщенные ионы Ce^{3+} в контакте с кислородной вакансией [$Ce^{3+}-V_O$]. Содержание Ce^{3+} после нанесения $Ru(IV)$ в образцах $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}/Ru$ (5 и 10% Sm) увеличивается на ~2 порядка. В образце $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, полученном из осадка, содержание Ce^{3+} при нанесении $Ru(IV)$ в ~2 раза ниже, чем в образце, полученном из золя. В спектре

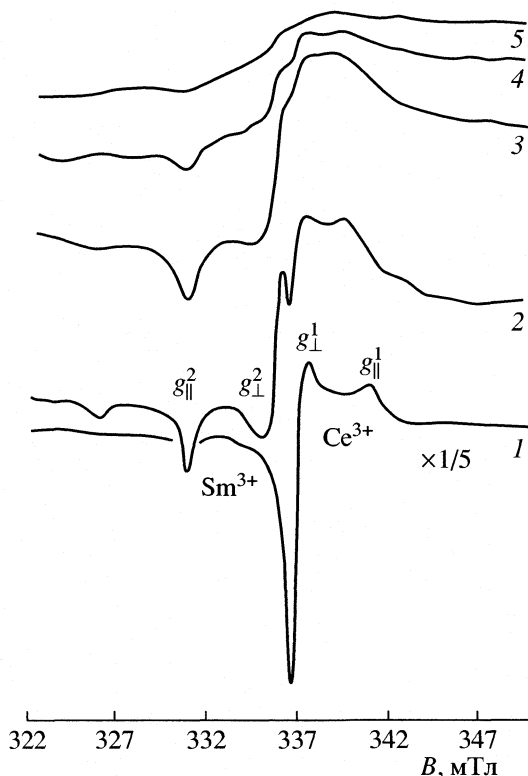


Рис. 3. Спектры ЭПР термообработанных на воздухе при $600^\circ C$ образцов $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$, с различным содержанием $Sm(III)$: 1 – 0 (CeO_2 , золь), 2 – 5 (золь), 3 – 10 (осадок), 4 – 10 (золь), 5 – 15% (золь).

ЭПР образца $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ интенсивность сигнала Ce^{3+} в 3 раза ниже, чем в образце $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$.

Сигнал II (см. рис. 3) с параметрами $g_{\parallel}^2 = 1.998$

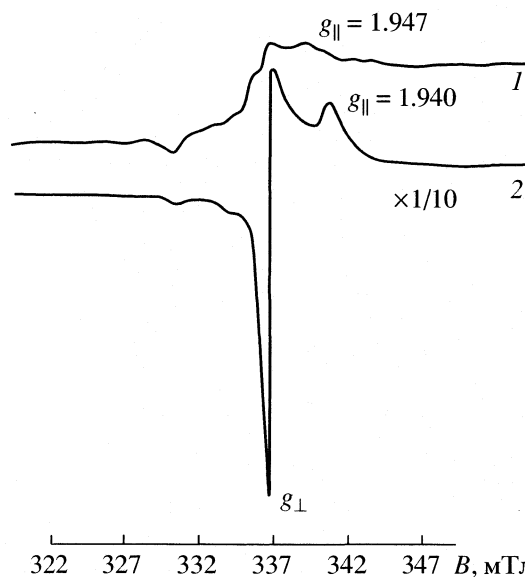


Рис. 4. Спектры ЭПР образца $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\delta}$, полученного термообработкой золя; 1 – до обработки $Ru(IV)$, 2 – после обработки.

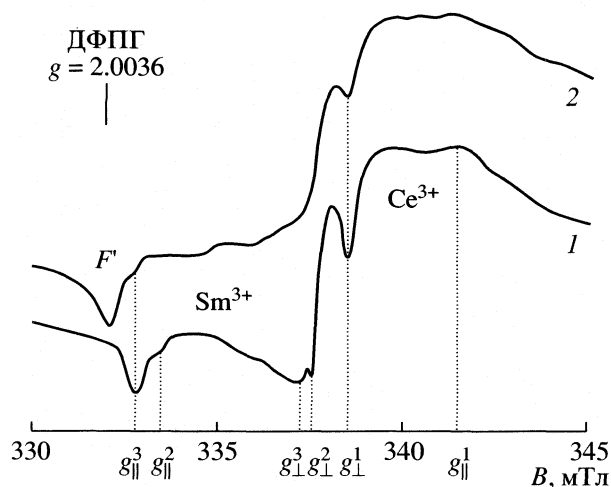


Рис. 5. Спектры ЭПР образца $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, полученного термообработкой золя; 1 – до обработки в H_2 , 2 – после обработки.

и $g_{\perp}^2 = 1.974$ может быть обусловлен присутствием в кристаллической решетке CeO_2 изолированных ионов Sm^{3+} с кислородной вакансией в координационном окружении $[\text{Sm}^{3+}-\text{V}_\text{O}]$. Максимальную интенсивность сигнал II имеет в спектре образца $\text{Ce}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ с наименьшей концентрацией $\text{Sm}(\text{III})$ (5%). С увеличением концентрации $\text{Sm}(\text{III})$ сигнал уширяется, и уменьшается его интенсивность. При этом, как отмечено выше, уменьшается интенсивность и сигнала Ce^{3+} . Наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР позволяют предположить неупорядоченное расположение Sm^{3+} в решетке CeO_2 при концентрации Sm 10–15%. По-видимому, присутствующие в кристаллографических позициях Ce^{4+} кубической решетки CeO_2 катионы Sm^{3+} распределяются статистически. Значительное уширение g_{\perp} в сигнале ЭПР Sm^{3+} может указывать на многотипность координационного окружения этих ионов, обусловленную некоторым искажением кубической симметрии.

Известно, что самарий склонен к распределению в решетке CeO_2 в виде ассоциатов, а не изолированных ионов. Обменное взаимодействие между ионами Sm^{3+} (${}^6H_{5/2}$) в группировках $\text{Sm}^{3+}-\text{O}-\text{Sm}^{3+}$ или $\text{Sm}^{3+}-\text{V}_\text{O}-\text{Sm}^{3+}$ приводит к уширению сигнала Sm^{3+} в спектрах ЭПР. Регистрируемый методом ЭПР уширенный сигнал, по-видимому, дают изолированные ионы Sm^{3+} , находящиеся у поверхности кристаллической решетки CeO_2 или вблизи кислородной вакансии $[\text{Sm}^{3+}-\text{V}_\text{O}(\text{поверх})]$.

Запись спектров ЭПР с большей разверткой по полю (В) позволяет установить, что наблюдаемый в спектрах образцов $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ (5 и 10% Sm) широкий сигнал Sm^{3+} является суперпозицией не-

скольких сигналов (рис. 5). Наиболее различимы в спектрах ЭПР два сигнала Sm^{3+} с очень близкими параметрами: менее интенсивный и более узкий сигнал с $g_{\parallel}^2 = 1.996$ и $g_{\perp}^2 = 1.973$ и сигнал с уширенной компонентой g_{\perp} и значениями g -факторов: $g_{\parallel}^3 = 1.998$, $g_{\perp}^3 = 1.974$. Эти сигналы могут принадлежать центрам Sm^{3+} с несколько различающейся симметрией кислородного окружения. Сигнал с $g_{\parallel}^2 = 1.996$ и $g_{\perp}^2 = 1.973$ может принадлежать поверхностным координационно ненасыщенным ионам Sm^{3+} $[\text{SmO}_7]$, а сигнал с $g_{\parallel}^3 = 1.998$, $g_{\perp}^3 \approx 1.974$ – центрам Sm^{3+} с кислородной вакансией в ближайшем окружении $[\text{SmO}_n-\text{V}_\text{O}]$. В кристаллическом CeO_2 со структурой флюорита не исключено присутствие Sm^{3+} в координационном окружении не только семи, но и шести и менее атомов кислорода с кислородными вакансиями в различных кристаллографических позициях [16], что и вызывает значительное уширение наблюдаемого сигнала. От ассоциированных ионов Sm^{3+} , распределенных в кристаллической решетке CeO_2 , сигнал ЭПР не выявляется вследствие его уширения, вызванного различными видами взаимодействия между указанными выше ионами (например, диполь-дипольного).

Обработка в H_2 (300°C, 1 ч) приводит к уменьшению интенсивности сигнала Sm^{3+} (см. рис. 5). При этом можно отметить исчезновение сигнала Sm^{3+} с параметрами $g_{\parallel}^2 = 1.996$ и $g_{\perp}^2 = 1.973$ и изменение значений g -факторов второго сигнала Sm^{3+} с $g_{\parallel}^3 = 1.998$, $g_{\perp}^3 = 1.974$ до $g_{\parallel} = 1.999$, $g_{\perp} = 1.975$, а также появление сигнала F -центров при $g = 2.003$. Наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР после нагревания в H_2 подтверждают правильность интерпретации сигналов Sm^{3+} как поверхностных и объемных с различной симметрией кислородного окружения. При уменьшении количества атомов кислорода в координационном окружении Sm^{3+} при воздействии H_2 , как следует из полученных результатов, величина g -фактора возрастает.

Установлено, что в образцах CeO_2 и $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$ после термообработки в H_2 также наблюдается уменьшение сигнала Ce^{3+} , при этом образования F -центров не происходит. Наиболее значительное (до 10 раз) уменьшение концентрации Ce^{3+} наблюдается в образце $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$, в котором присутствуют в большом количестве поверхностные центры Ce^{3+} . Снижение concentra-

ции Ce^{3+} без образования F -центров может быть обусловлено формированием двухзарядных кислородных вакансий, стабилизированных на поверхности и не регистрируемых методом ЭПР [17].

С увеличением температуры прокаливания $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ до 800°C возрастает интенсивность сигналов как Ce^{3+} , так и Sm^{3+} . При этом интенсивность сигнала Sm^{3+} растет в несколько большей степени, чем сигнала Ce^{3+} . Наблюдаемые изменения в спектрах ЭПР могут быть обусловлены возрастанием упорядочения в распределении ионов Ce^{3+} и Sm^{3+} в кристаллической решетке CeO_2 в результате совершенствования кристаллической структуры.

Таким образом, в образцах $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ после прокаливания при $600, 800^\circ\text{C}$ в небольшом количестве присутствуют преимущественно объемные центры Ce^{3+} . После нанесения Ru(IV) и прокаливания при 400°C во всех образцах в значительной степени возрастает концентрация Ce^{3+} , при этом формируются поверхностные центры Ce^{3+} . В образце $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$, наиболее эффективно катализирующем реакцию парциального окисления CH_4 [18], концентрация поверхностных центров Ce^{3+} возрастает после нанесения рутения в наибольшей степени и составляет $1,5 \times 10^{19} \text{ г}^{-1}$. Согласно расчету в этом образце ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}/\text{Ru}$, полученном из золя) отношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} = 1/210$. Для образца $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, как отмечено выше, характерно и аномально высокое увеличение параметра элементарной ячейки по сравнению с образцом CeO_2 , полученным тем же методом ($\Delta a = 0,016 \text{ \AA}$). Дальнейшее повышение концентрации Sm(III) до 15% не вызывает столь значительного изменения параметра a ($\Delta a = 0,020 \text{ \AA}$). Такое аномальное увеличение параметра в образце с 10% Sm может быть вызвано высоким содержанием кислородных вакансий, распределенных в структуре твердого раствора при указанных концентрациях Sm(III) . В случае образца с 15% Sm в связи с формированием кластеров $(\text{SmO}_x)_n$ для компенсации зарядов требуется меньшее количество кислородных вакансий.

Из представленных данных следует, что нанесение Ru(IV) на поверхность образца Sm-Ce-O оказывает существенное влияние на состояние ионов церия на поверхности, возможно обусловленное особенностями взаимодействия Ru(IV) с $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$. По-видимому, Ru(IV) , адсорбированный вблизи контактов Sm-O-Ce , взаимодействует с образованием комплексов с переносом электронной плотности на Ru(IV) . Такой перенос наиболее вероятен от Sm^{3+} с электронной конфигурацией $4f^5$, что способствует появлению поверхностных центров Ce^{3+} . Наиболее эффективно этот процесс происходит в случае образцов

$\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, содержащих 5 и 10% Sm , характеризующихся хорошо развитой поверхностью и достаточно гомогенным распределением Sm(III) в кристаллической решетке с преобладанием на поверхности группировок с разнородными атомами Sm-Ce-O . При более высокой концентрации Sm(15\%) в большом количестве присутствуют группировки с однотипными атомами (Sm-O-Sm), что изменяет характер взаимодействия Ru(IV) с поверхностью и эффективность образования поверхностных центров Ce^{3+} и кислородных вакансий. Следует отметить, что образованию Ce^{3+} и поверхностных кислородных вакансий в $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ может способствовать и удаление адсорбированных карбонатных групп после обработки поверхности подкисленным раствором Ru(IV) .

Из данных ЭПР следует, что в зависимости от содержания Sm(III) в CeO_2 Ru(IV) взаимодействует с $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ с различной силой. Это взаимодействие приводит к образованию на поверхности неодинакового количества координационно ненасыщенных ионов Ce^{3+} , способных оказывать влияние на подвижность и реакционную способность поверхностного и решеточного кислорода. Полученные результаты подтверждают существующее представление о решающей роли в катализе флюоритоподобных систем межзеренных границ. При использованном золь-гель-методе синтеза оптимальна для обеспечения высокой подвижности и активности кислорода концентрация Sm(III) , равная 10%. Синтез $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ через стадию образования золя обеспечивает получение оксидной системы в наноразмерном состоянии ($d < 10 \text{ нм}$) с достаточно гомогенным распределением Sm(III) в кристаллической решетке CeO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы INTAS (проект 2001–2162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brugner F.S., Blumental R.N. // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 57.
2. Винокуров И.В., Зонн З.Н., Иоффе В.А. // Неорганические материалы. 1967. Т. 3. № 6. С. 1012.
3. Винокуров И.В., Зонн З.Н., Иоффе В.А. // Физика тв. тела. 1967. Т. 9. № 12. С. 3369.
4. Kharton V.V., Viskup A.P., Figueiredo F.M. et al // Electrochimica Acta. 2001. V. 201. P. 2879.
5. Пальгуев С.Ф., Волченкова З.С. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 2. С. 452.
6. Пальгуев С.Ф., Крпачев С.В., Неуймин А.Д., Волченкова З.С. // Докл. АН СССР. Сер. физ.-хим. 1960. Т. 134. № 5. С. 1138.
7. Полубояринов Д.Н., Шапиро Е.Я., Бакунов В.С., Акопов Ф.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2. С. 336.

8. *Inaba H., Tagawa H.* // *Solid State Ionics*. 1966. V. 83. P. 1.
9. *Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N., Marques F.M.B.* // *J. Solid State Electrochem.* 2000. V. 4. P. 243.
10. *Yahiro H., Eguchi K., Arai H.* // *Solid State Ionics*. 1989. V. 36. P. 71.
11. *Kudo T., Obayashi H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1976. V. 123. № 3. P. 415.
12. *Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Veniaminov S.A. et al.* // *Catalysis Today*. 2004. V. 91–92. P. 161.
13. *Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Alikina G.M. et al.* // *Ibid.* 2004. V. 93–95. P. 45.
14. *Ивановская М.И.* // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвященной 100-летию со дня рожд. акад. Н.Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144–150.
15. *Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A.* // *Chem. Mater.* 1993. V. 5. P. 793.
16. *Pfau A., Schierbaum K.D.* // *Surf. Sci.* 1994. V. 321. P. 71.
17. *Guo X., Waser R.* // *Solid State Ionics*. 2004. V. 173. № 1–4. P. 2142.
18. *Ивановская М.И., Фролова Е.В., Садьков В.А. и др.* // Матер. IX Междунар. конф. “Физико-химические процессы в неорганических материалах”. Кемерово, Россия, 2004. Т. 2. С. 151.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.781-532.785-548.1

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФЕНОЛА

© 2005 г. В. Д. Александров, В. А. Постников

Донбасская государственная академия строительства и архитектуры, Макеевка

E-mail: alexandrov@ukrtop.com

Поступила в редакцию 25.02.2004 г.

Методами дифференциального и циклического термических анализов исследовано влияние перегрева расплава на переохлаждение при кристаллизации фенола. Установлены два типа кристаллизации в зависимости от степени перегрева жидкого фенола – квазиравновесная кристаллизация почти без переохлаждения и неравновесно-взрывная кристаллизация со средним переохлаждением ~17 К. Результаты интерпретированы в рамках кластерно-коагуляционной модели кристаллизации.

Несмотря на то, что имеется достаточное число работ, посвященных кинетике кристаллизации расплавов [1–4], практически отсутствуют систематические исследования влияния термической предыстории жидкой фазы на кристаллизацию органических веществ. До сих пор нет четких представлений о причинах переохлаждений и механизмах кристаллизации в этих средах, от которых зависят структура и свойства твердой фазы. Величина переохлаждения жидкой фазы есть основа для теоретических расчетов различных термодинамических и кинетических параметров кристаллизации. От степени переохлаждения зависят характер кристаллизации, структура и свойства вещества. Поэтому исследования переохлаждений имеют важное значение для теории и практики получения кристаллов, в том числе и органических.

В данной работе представлены результаты исследований предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- ($\Delta T^- = T_L - T$, $T < T_L$, $T_L = 313.9$ К – температура плавления [5]) фенола и влияния величины перегрева ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L$, $T > T_L$) расплава, скорости охлаждения, массы образцов на величину ΔT^- .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом циклического термического анализа (ЦТА) [6–9] и дифференциального термического анализа (ДТА) [10, 11] на образцах фенола (“ч.д.а.”) объемами 5, 10, 25, 300, 650 и 1800 мм³. Испытывали не менее трех образцов каждого объема. Образцы помещали в кварцевые ампулы. Нагрев и охлаждение ампул с фенолом проводили в специально изготовленной безградиентной печи сопротивления в основном в зимнее время в прохладном помещении при 273–278 К. На каждом образце проводили до 15 непрерывных термоциклов нагревания и охлаждения, охватывающих области плавления и кристалли-

зации. При этом нижнюю границу термоциклов поддерживали постоянной (285 К), а верхнюю – увеличивали от цикла к циклу вплоть до 400 К. Температуру измеряли с помощью ХА-термопары диаметром 0.2 мм.

Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 со шкалой на 1 и 5 мВ. Измерение термо-ЭДС осуществляли с помощью цифрового вольтметра В7-23. Сущность способа термографирования в наших экспериментах заключается в достижении специально подобранным режимом включения и выключения минимального различия в температурах печи и образца. Тем самым с повышенной чувствительностью регистрируются различные экзо- и эндотермические эффекты. Для определения критического перегрева расплава использовали скорости нагревания 0.001–0.005 К/с. В рамках одного эксперимента скорости охлаждения сохраняли постоянной. Погрешность измерения температуры составляла 0.5 К. Достоверность эффектов подтверждалась на основании их повторяемости при достаточно большом количестве термоциклов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 на схематических ЦТА- и ДТА-граммах приведены термограммы двух циклов нагревания и охлаждения, характеризующие процессы плавления и кристаллизации фенола в координатах температура T – время τ . Под ЦТА-кривыми даны соответствующие им ДТА-граммы. На участках $abcd$ (термоцикл 1) и $hklm$ (термоцикл 2) происходит нагрев. На линии $dd'e$ (в термоцикле 1) образец охлаждается. На участке $d'e$ жидкий фенол находится в переохлажденном метастабильном состоянии в течение времени τ_1 . Охладившись до некоторой минимальной температуры T_m , образец в течение времени τ_2 самопроизвольно прогревается до температуры плавления T_L (линия ef). Стремительный подъем температуры на этом

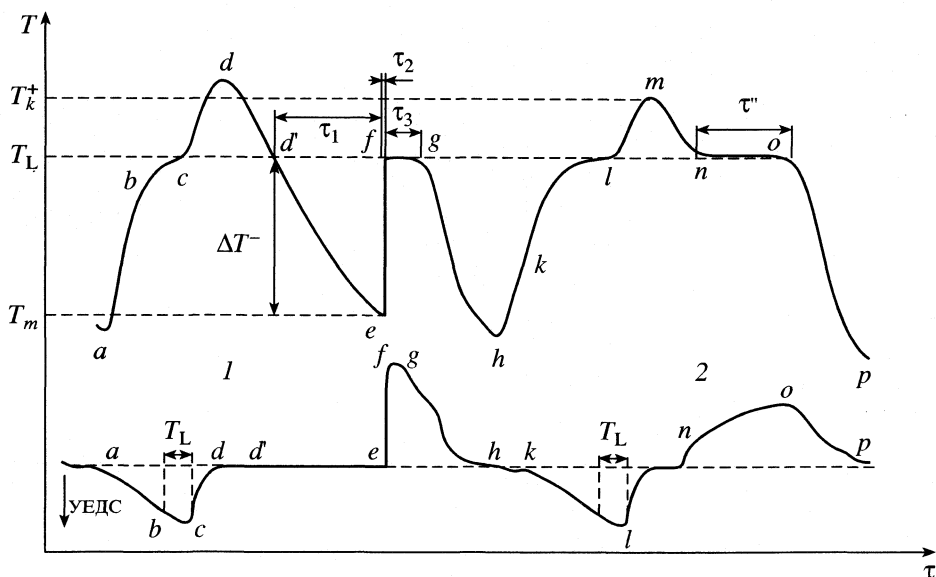


Рис. 1. Кривые нагрева и охлаждения фенола, характеризующие кристаллизацию с переохлаждением (термограмма 1) и без переохлаждения (термограмма 2) и соответствующие им ДТА-граммы.

участке со скоростью 50–80 К/с свидетельствует о быстром протекании в объеме переохлажденного расплава фенола начальной стадии кристаллизации с бурным выделением теплоты Q_x , способствующей прогреву всего образца на величину ΔT^- от T_m до T_L . На участке fg идет дальнейшее затвердевание фенола в течение времени τ_3 , и далее на линии gh затвердевший образец охлаждается.

Таким образом, полное время кристаллизации составляет $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. Точки $bcd\text{efghklno}$ на кривой ДТА совпадают с одноименными точками на кривой $T = f(\tau)$, полученной методом ЦТА. Эффект предплавления начинается при температуре на 6–7 К ниже T_L (точка b). На участке $b'c'$ ДТА-

граммы температура в образце практически не меняется и соответствует справочному значению температуры плавления фенола T_L . Анализ многочисленных ДТА-грамм показал, что площади эндо- и экзотермических пиков не совпадают между собой: площадь пика плавления во всех случаях меньше площади пика кристаллизации. При равновесной кристаллизации (РК) без переохлаждения (ДТА-грамма 2 на рис. 1) площадь эффекта всегда была больше площади пика при неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК) с переохлаждением (ДТА-грамма 1 на рис. 1). Оценка теплоты плавления ΔH_L (при использовании калибровочного эталона – нафталина), проводимая по средней от площади пика плавления и площади пика при РК, дает 11.1 кДж/моль, что на ~5% меньше справочной величины 11.6 кДж/моль [5].

Из рис. 1 виден переход от НРВК, происходящей с переохлаждением (термоцикл 1), к равновесной РК, происходящей почти без переохлаждения (термоцикл 2). Этот переход связан с некоторой критической величиной предварительного перегрева ΔT_k^+ расплава фенола выше T_L ($\Delta T_k^+ = T_k^+ - T_L$, $T_k^+ > T_L$). Если перегреть расплав выше T_k^+ , то кристаллизация при последующем охлаждении становится неравновесно-взрывной с заметным переохлаждением. При недогреве фенола до T_k^+ и дальнейшем охлаждении кристаллизация становилась равновесной и происходила при T_L (рис. 1, термоцикл 2). Установлено, что время τ'' затвердевания фенола при РК (участок no) всегда больше времени τ_3 (участок fg), но не всегда

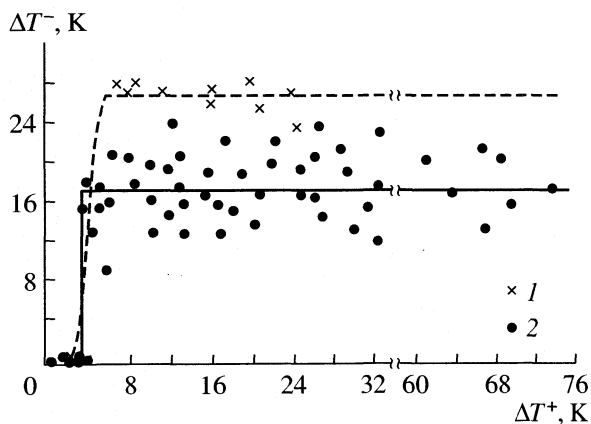


Рис. 2. Зависимости предкристаллизационного переохлаждения ΔT^- от перегрева ΔT^+ ; 1 – данные для капель объемом ~5–25 мм³, 2 – для образцов объемом 0.3–1.8 см³.

совпадает со значением времени τ' при НРВК (участок $d'fg$). При изотермической выдержке расплава в течение времени более 30 мин в области переохлаждения при температурах $T_m < T_x < T_L$ регистрировалась спонтанная кристаллизация взрывного характера, при которой температура расплава резко повышалась от T_x до T_L .

Характер зависимости предкристаллизационного переохлаждения ΔT^- от перегрева ΔT^+ расплава ($\Delta T^+ = T - T_L$, $T > T_L$) представлен на обобщающем графике зависимости ΔT^- от ΔT^+ (рис. 2) на основании многочисленных термоциклов для относительно крупных образцов объемами 0.3–1.8 см³ и для малых капель объемами от 5 до 25 мм³.

При дальнейшем перегреве расплава выше ΔT_k^+ предкристаллизационное переохлаждение ΔT^- практически не меняется и имеет среднее значение $\langle \Delta T^- \rangle = 17$ К для крупных образцов и ~ 26 К для малых капель. Разброс переохлаждений относительно среднего значения $\langle \Delta T^- \rangle$ наблюдается при статистической обработке термоциклов на разных образцах одной и той же массы. Для крупных капель (например, 1.8 см³) он составил ± 5 К, а с уменьшением объема фенола разброс переохлаждений уменьшался и составил ± 2 К для самых малых капель объемом 5 мм³. Зависимость ΔT^- от ΔT^+ имеет скачкообразный вид: $\Delta T^- = \langle \Delta T^- \rangle \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_k^+)$, где Θ – ступенчатая функция Хевисайда:

$$\Theta = \begin{cases} 0, & \Delta T^+ < \Delta T_k^+ \quad (\Delta T_k^+ = T_k^+ - T_L), \\ 1, & \Delta T^+ \geq \Delta T_k^+. \end{cases}$$

Критический перегрев ΔT_k^+ расплава фенола относительно T_L в наших экспериментах лежал в пределах от 3.0 до 5.0 К для относительно крупных образцов фенола и от 3.5 до 6.0 К для малых капель. По-видимому, величина ΔT_k^+ связана со ступенчатым характером плавления [2], и в пределах этих перегревов происходит окончательное разрушение кристаллической решетки фенола. Как показали исследования, при увеличении объема образцов от 5 мм³ до 1.8 см³ наблюдаемые максимальные переохлаждения уменьшались от 28 до 23 К (рис. 3, график 1). На этом же рисунке приведен график зависимости средних переохлаждений $\langle \Delta T^- \rangle$ от объема V в полулогарифмических координатах (график 2).

Таким образом, при уменьшении размеров образцов в 360 раз переохлаждения увеличились незначительно: на ~ 5 К по максимальным значениям и ~ 10 К по средним. На установленные средние переохлаждения для всех изученных образцов не влияли скорости охлаждения расплава, использо-

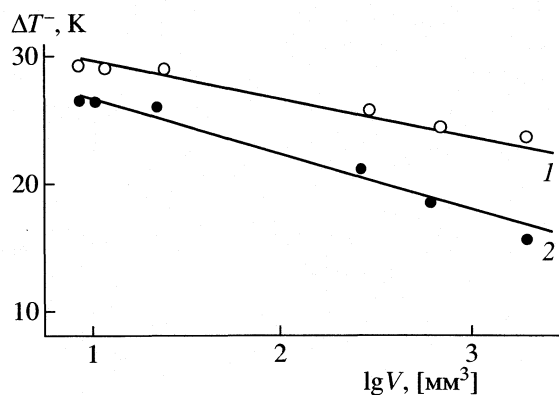
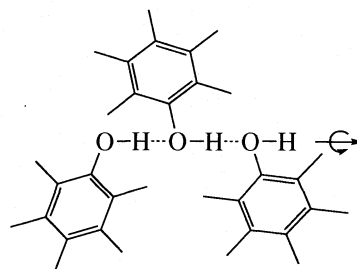


Рис. 3. Зависимости переохлаждения фенола ΔT^- от объема образцов для максимальных (1) и средних (2) переохлаждений.

вавшиеся в данной работе и отличавшиеся друг от друга в ~ 500 раз.

После 30-минутной изотермической выдержке расплава в области переохлаждения при температурах T_x ($T_m < T_x < T_L$) регистрировалась спонтанная кристаллизация взрывного характера, при которой температура расплава резко повышалась от T_x до T_L .

Объяснить скачкообразный переход от РК к НРВК можно в рамках кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [12, 13], структурных перестроек молекул фенола в жидком состоянии, а также учитывая силы межмолекулярного взаимодействия. В твердом состоянии фенол имеет решетку $P2_12_12$ с числом молекул в элементарной ячейке $Z = 6$ и с параметрами решетки $a = 0.537$, $b = 0.900$, $c = 1.510$ нм [14]. Между молекулами фенола C_6H_5OH кроме слабых ван-дер-ваальсовых связей $C \cdots C$, $C \cdots H$, $H \cdots H$ имеют место водородные связи (Н-связи) между Н и ОН. Энергия Н-связи между соседними молекулами $E_H \approx 5.6$ кДж/моль [15], что на порядок выше энергии ван-дер-ваальсовой связи [16, 17]. Посредством Н-связей молекулы C_6H_5OH в кристалле объединяются в спиральные цепи с псевдоосью z_1 [14]:



В кристаллах фенола Н-связь настолько сильно влияет на структуру, что молекулы принимают ориентацию, при которой реализуется расположение групп, близкое к оптимальному [15]. Очевидно, что для разрушения данных связей не-

обходимо гораздо больше энергии, чем для разрушения ван-дер-ваальсовых. В жидкой фазе вследствие теплового движения некоторые из связей разрушаются и могут менять ближайших соседей.

При плавлении в случае плоских молекул C_6H_5OH имеются пространственные затруднения для вращения относительно осей, лежащих в плоскости молекулы [2]. Кроме того, достаточно крепкие Н-связи способствуют сохранению кристаллоподобного ближнего порядка. Поэтому сразу после плавления вплоть до некоторого перегрева $\langle T_k^+ \rangle$ структура жидкости является кристаллоподобной. Если такую жидкость охлаждать, то кристаллизация будет происходить равновесно без переохлаждения (рис. 1, термоцикл 2) как бы на затравках, в качестве которых будут выступать еще не разрушенные кристаллоподобные кластеры. При перегреве расплава выше $\langle T_k^+ \rangle$ степень разупорядочения молекул достигает такого предела, после которого процесс охлаждения не может привести к равновесной кристаллизации, и расплав переохлаждается ниже T_L .

За время τ_1 пребывания фенола в переохлажденном состоянии в расплаве образуются зародыши кристаллов, которые сближаются и достигают критических концентраций. Коагуляция этих зародышей происходит за время τ_2 в некотором объеме V_x массой m_x . В результате выделяется количество теплоты $Q_x = m_x \Delta H_L$, способствующее прогреву расплава от T_m до T_L на ΔT^- . Из уравнения теплового баланса можно оценить долю вещества α , кристаллизация которого привела к

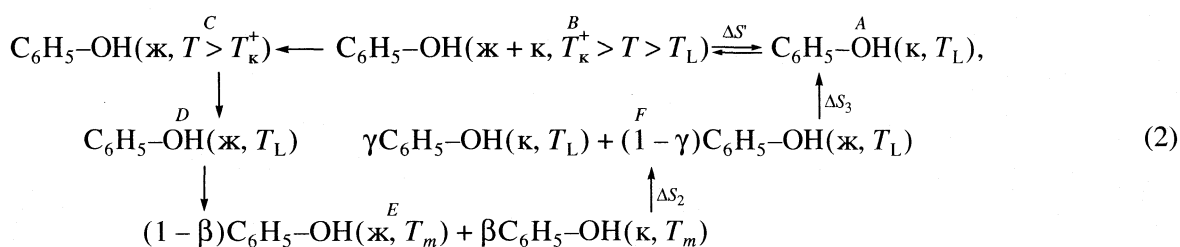
прогреву образца от T_m до T_L : $Q_x = c_p m \Delta T^- = m_x \Delta H_L$, откуда получим

$$\alpha = m_x/m = c_{PL}^* \Delta T^- / \Delta H_L, \quad (1)$$

где m – масса образца, c_{PL}^* – средняя между значениями для твердой и жидкой фаз удельная теплоемкость. Если принять $c_{PL}^* \approx 211$ Дж/(моль К), $\Delta H_L = 11.6$ кДж/моль, то при $\Delta T^- = 21$ К из (1) получаем $\alpha = 0.38$. Такая оценка без учета теплоотвода в окружающую среду достаточно обоснована, так как скорость подъема температуры при взрывной кристаллизации на участке ef (рис. 1) на три-четыре порядка превосходит скорость охлаждения образцов в печи.

Долю затвердевшего в течение времени $\tau_1 + \tau_2$ образца можно оценить на основании сравнения времен изотермической кристаллизации в случае РК (τ'') и НРВК (τ'). Отношение $\alpha^* = \tau_3/\tau''$ определяет количество незатвердевшего в ходе взрывной кристаллизации фенола к моменту $\tau_1 + \tau_2$ (правило рычага). Тогда $\gamma = 1 - \alpha^*$ – доля вещества, затвердевшего за время $\tau_1 + \tau_2$. Исходя из этого, можно определить долю β кристаллических зародышей, образовавшихся в расплаве перед коагуляцией: $\beta = \gamma - \alpha$. Например, для образца объемом 1.8 см³, кристаллизующегося с переохлаждением $\Delta T^- = 21$ К и при $\tau_3/\tau'' = 0.40$, $\gamma = 0.60$, имеем $\beta = 0.22$.

В заключение оценим изменение энтропии $\Delta S'$ и $\Delta S''$ при кристаллизации не перегреваемого и перегреваемого выше T_k^+ расплава соответственно. Ниже приведена схема термоцикла плавления и кристаллизации вещества:



где буквами “к” обозначена кристаллическая фаза, “ж” – жидкая фаза. Изменение энтропии $\Delta S'$ при переходе от твердого состояния А в квазижидкое состояние В и от В к А является обратимым:

$$\Delta S' = (1 - \xi) \Delta H_L / T_L, \quad (3)$$

здесь ξ – доля кристаллоподобных кластеров в состоянии В, структура которых близка к структуре твердой фазы. Величину ξ можно оценить из сравнения площадей пиков кривых ДТА при плавлении.

Поскольку площадь пика пропорциональна тепловому эффекту, то

$$\frac{\Sigma'}{\Sigma''} = \frac{(1 - \xi) \Delta H_L}{\Delta H_L}, \quad (4)$$

откуда получим

$$\xi = 1 - \Sigma' / \Sigma'', \quad (5)$$

где Σ' и Σ'' – площади пиков плавления при недогреве образца до T_k^+ и перегреве выше T_k^+ соответственно. Данный анализ на разных образцах

показал, что вблизи T_k^+ величина ξ может достигать 20%.

В случае перегрева расплава выше T_k^+ возвратиться в твердое состояние (А) можно только необратимым образом через метастабильную фазу по пути $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow A$. Изменение энтропии $\Delta S''$ в данном случае можно разделить на три этапа

$$\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \Delta H_L/T_L, \quad (6)$$

где ΔS_1 – изменение энтропии при охлаждении расплава от T_L до T_m ($D \rightarrow E$) и с учетом образования критической относительной концентрации зародышей β вблизи T_m ; ΔS_2 – изменение энтропии при коагуляции критической концентрации зародышей и быстром прогреве образца от T_m до T_L ($E \rightarrow F$); ΔS_3 – изменение энтропии при изотермической докристаллизации расплава при T_L ($F \rightarrow A$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. Киев.: Изд-во АН УССР, 1956. 568 с.
2. Уббелоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 376 с.
3. Стрикленд-Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра. 1971. 312 с.
4. Межидов В.Х. // Металлофизика. 1983. Т. 5. № 3. С. 29.
5. Таблицы физических величин. Справочник под ред. И.К. Кикоина. : Атомиздат, 1976. 1006 с.
6. Петренко В.И., Александров В.Д. // Расплавы. 1988. Т. 2. № 5. С. 29.
7. Александров В.Д., Раухман М.Р., Боровик В.И. и др. // Металлы. 1992. № 6. С. 184.
8. Александров В.Д., Баранников А.А. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 10. С. 140.
9. Александров В.Д., Фролова С.А. // Сб. тр. Международной конференции “Стародубовские чтения”. Днепропетровск, 2003. Т. 1. С. 164.
10. Сазонов Ю.А. Термический анализ органических соединений. Л.: Наука, 1991. 142 с.
11. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Химия, 1981. 519 с.
12. Александров В.Д. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 567.
13. Балакин Ю.А., Гладков М.И., Чалый Р.М. // Тр. V съезда литейщиков России. М., 21–25 мая 2001 г. М., 2001. С. 12–14.
14. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Справочник. М.: Наука, 1980. 540 с.
15. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 464 с.
16. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
17. Вакс В.Г. Межатомные взаимодействия и связь в твердых телах. М.: ИздАт, 2002. 256 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 541.123:546.21'42'73'74

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Sr–Co–Ni–O ПРИ 1100°C НА ВОЗДУХЕ

© 2005 г. М. А. Мелкозерова, Т. В. Аксенова, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького, Екатеринбург

E-mail: meklozerova@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.06.2004 г.

Твердофазным методом и по цитратной технологии получены твердые растворы $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2.5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) и $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.1$). Отжиг на последней стадии проведен при 1100°C на воздухе. Фазовый состав проконтролирован рентгенографически. Расчет структурных параметров однофазных образцов проведен с помощью полнопрофильного анализа Ритвелда. По данным РФА образцов построена проекция изобарно-изотермической (1100°C, на воздухе) диаграммы состояния системы Sr–Co–Ni–O на треугольник составов по металлическим компонентам.

Научно-обоснованное практическое использование новых материалов предполагает знание их физико-химических характеристик: условий их получения, областей термодинамической стабильности индивидуальных соединений и твердых растворов на их основе, кристаллической структуры. В настоящее время достаточно подробно изучены фазы, образующиеся в системах Sr–Ni–O и Sr–Co–O, однако, сведения о фазовых равновесиях в квазитройной системе Sr–Co–Ni–O в литературе практически отсутствуют.

В системе Sr–Co–O описаны соединения SrCoO_x , $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_5\text{Co}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ [1–7].

Общая формула SrCoO_x описывает ряд фаз, отличающихся содержанием кислорода, возможность получения которых зависит от температуры, парциального давления кислорода и способа термической обработки [1–4]. Такеда и сотрудники исследовали фазовую стабильность SrCoO_x ($2.29 \leq x \leq 2.80$) после закалки образцов нагретых до высоких температур в различных газовых средах в жидком азоте [1]. В высокотемпературной области при низких давлениях кислорода стабильна фаза с относительно малым содержанием кислорода, имеющая структуру перовскита. В интервале составов $2.30 \leq x \leq 2.42$ сосуществуют фазы со структурой перовскита и браунмиллерита. Браунмиллеритовая фаза имеет широкую область гомогенности по кислороду $2.42 \leq x \leq 2.51$. При более низких температурах, но при высоких давлениях кислорода появляется вновь перовскитоподобная фаза $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. В областях с низким давлением кислорода в интервале температур 300–500°C стабильна фаза $\text{SrCo}_{0.9}\text{O}_x$ со структурой типа BaNiO_3 [1].

В [4] предложена фазовая диаграмма, показывающая области стабильности дефицитных по кислороду фаз общего состава SrCoO_x . Авторы [5]

сообщают о синтезе кислород-дефицитной фазы $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$, имеющей широкую область нестехиометрии по кислороду $0.94 \leq \delta \leq 1.22$. Показано, что с изменением содержания кислорода изменяется кристаллическая структура сложного оксида. Так структура $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{6.06}$ была идентифицирована как тетрагональная и отнесена к пространственной группе $I4/mmm$, образцы же $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{5.78}$ и $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{5.94}$ имели орторомбическую структуру, описанную в пространственной группе $Immm$.

В [6, 7] сообщается о синтезе стехиометрических по кислороду $\text{Sr}_5\text{Co}_4\text{O}_{12}$ и $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ с 2H-гексагональной перовскитоподобной структурой. Образцы получены при 875°C. По данным работ [8, 9] в системе Sr–Ni–O существуют сложные оксиды состава SrNiO_3 , $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$. Никелат стронция SrNiO_3 синтезирован при высоком давлении кислорода (50–2000 атм, 600°C), а соединение $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ получено при температуре выше 600°C в токе влажного кислорода при давлении 1 атм [8]. Оба сложных оксида имеют гексагональную структуру. Авторы [9] получили монокристалл $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$, имеющий тригональную структуру. Сведений о существовании в рассматриваемой системе каких-либо соединений при 1100°C на воздухе в литературе не обнаружено.

Кобальт в виде оксида на воздухе существует в двух формах: Co_3O_4 при $t < 900^\circ\text{C}$ и CoO при более высоких температурах [10]. Оксид никеля на воздухе существует в форме NiO вплоть до температуры плавления. В [10] сообщается, что при температуре выше 900°C на воздухе оксиды CoO и NiO образуют непрерывный ряд твердых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали карбонат стронция SrCO_3 (ос.ч.), оксид никеля

Таблица 1. Структурные параметры твердых растворов состава $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ закаленных от $1100^\circ C$ на воздухе

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	V	R_{Br}	R_f
<i>Immm</i>						
0	3.8709(2)	11.391(1)	20.355(1)	897.5(1)	2.27	1.72
0.1	3.8672(2)	11.405(1)	20.333(1)	896.8(1)	2.31	2.13
0.2	3.8636(2)	11.428(1)	20.308(1)	896.6(1)	1.57	1.58
<i>I4/mmm</i>						
0.4	3.8356(2)	3.8356(2)	20.248(1)	297.89(2)	7.82	8.59
0.5*	3.8368(2)	3.8368(2)	20.185(1)	297.14(3)	7.84	6.62
0.8	3.8297(2)	3.8297(2)	20.308(1)	297.85(2)	7.54	7.26
1*	3.8268(1)	3.8268(1)	20.212(1)	295.99(2)	6.20	6.49
1.1	3.8229(1)	3.8229(1)	20.297(1)	296.64(2)	8.15	7.92

Примечание. Звездочкой отмечены образцы, полученные по цитратной технологии.

NiO (ос.ч.), металлический кобальт Co, полученный восстановлением Co_3O_4 (ос.ч.) в токе водорода при $600^\circ C$, азотную кислоту HNO_3 65% (х.ч.) и двухводную лимонную кислоту (х.ч.); NiO и $SrCO_3$ предварительно прокаливали для удаления адсорбированных из воздуха газов и воды при $700^\circ C$ в течение 3–6 ч.

Часть образцов получена по стандартной керамической технологии, время отжига на последней стадии при $1100^\circ C$ составило 10–15 суток. Другая часть образцов получена по цитратной технологии. Для синтеза через цитратные прекурсоры исходные вещества растворяли в разбавленной HNO_3 при нагревании. После полного растворения смеси исходных веществ к раствору добавляли кристаллогидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot 2H_2O$, количество которой рассчитывали на полное замещение нитрат-ионов. Раствор выпаривали. Получившийся порошок ступенчато отжигали: при $300^\circ C$ в течение 2 ч, при $600^\circ C$ в течение 3–4 ч, при $800^\circ C$ – 10–12 ч. Заключительный отжиг проводили при $1100^\circ C$ на воздухе в течение 4–5 суток с промежуточными перетирами через каждые 24 ч.

Фазовый состав контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке, $\lambda = 1.5418 \text{ Å}$). В качестве внешнего стандарта использовали кремний. Для уточнения структурных параметров рентгенограммы однофазных образцов обрабатывали по методу полнопрофильного анализа Ритвелда [11] с помощью программы FULLPROF.

Содержание кислорода в образцах определяли термогравиметрическим анализом (ТГА) при восстановлении в токе водорода при $800^\circ C$. При расчетах учитывали, что стронций в продуктах вос-

становления находился в виде SrO, а никель и кобальт восстанавливались до металлов (Ni, Co).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления области существования твердых растворов общей формулы $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ приготовлены составы с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 1, 1.1$. Часть образцов получена по цитратной технологии, другая часть – твердофазным синтезом. Согласно рентгенографическим данным все образцы однофазны. Кристаллическая структура образцов $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ с содержанием никеля $x = 0, 0.1, 0.2$ описана как орторомбическая в пространственной группе *Immm*. Структурные параметры приведены в табл. 1. Параметры элементарной ячейки $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ (табл. 1) хорошо согласуются с параметрами, приведенными в [5] для $Sr_3Co_2O_{5.78}$ ($a = 3.864 \text{ Å}, b = 11.435 \text{ Å}, c = 20.233 \text{ Å}$). Необходимо отметить, что полученные твердые растворы $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ с малым содержанием никеля, равно как и незамещенный $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$, закаленные на воздухе с $1100^\circ C$ были неустойчивы, о чем свидетельствует сильное изменение рентгенограмм при хранении образцов на воздухе (рис. 1). Как видно из рис. 1, интенсивность рефлекса вблизи $2\theta = 6^\circ$ ($d \sim 14.10 \text{ Å}$) на рентгенограмме $Sr_3Co_2O_{7-\delta}$ при хранении образца на воздухе сильно возрастает и через некоторое время становится максимальной. Этот рефлекс не был описан в выбранной пространственной группе и отнесен к какой-либо из известных фаз. К сожалению, авторы работы [5] приводят рентгенограмму, начиная с $2\theta = 30^\circ$, а в обсуждении не приводят сведений о неустойчивости изученной фазы. Кроме того, после стояния образцов на воздухе на рентгенограммах появлялись рефлексы фазы на основе орторомбического кобальтита $SrCoO_{2.5}$. Выделение этого сложного оксида

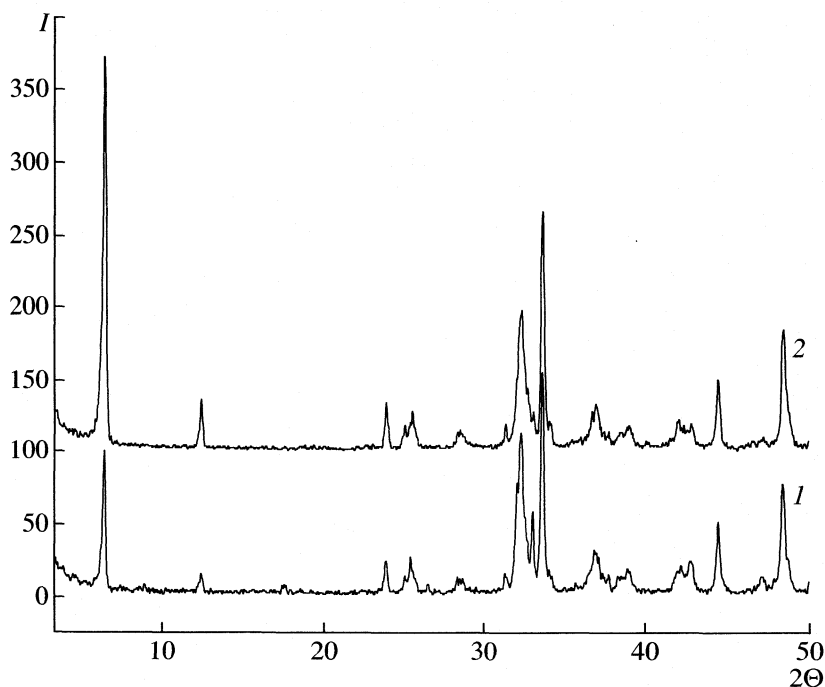


Рис. 1. Рентгенограммы образца $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$, полученные 1 – через 2 ч после синтеза, 2 – через сутки после синтеза.

должно было бы сопровождаться появлением оксида стронция (или фазы обогащенной стронцием), однако его рефлексов на рентгенограммах не было. Характерно также, что при хранении на воздухе образцы увеличивались в объеме и рассыпались. По-видимому, это связано с поглощением из воздуха паров воды. Было показано, что

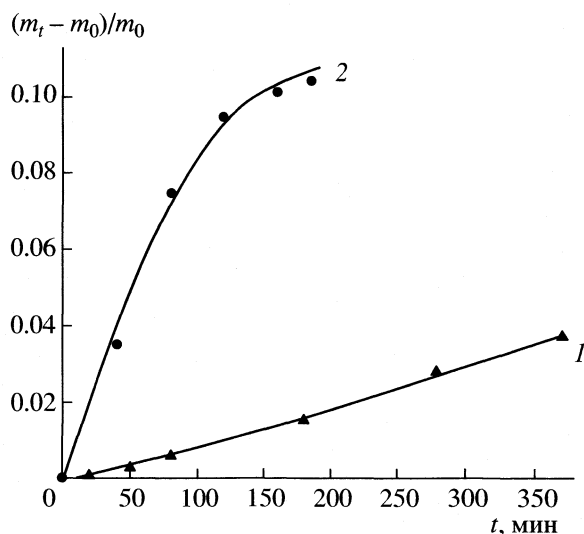


Рис. 2. Относительное изменение массы $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ от времени: 1 – при хранении на воздухе, 2 – при хранении в атмосфере насыщенной парами воды, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 17.54$ мм рт. ст. при 20°C .

масса кобальтита $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ при нахождении в атмосфере насыщенной парами воды ($p_{\text{H}_2\text{O}}$ при 20°C составляет 17.54 мм рт. ст.) изменяется со временем быстрее, чем при нахождении на воздухе при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ (рис. 2). Вследствие появления новых достаточно интенсивных максимумов на рентгенограмме образца, можно заключить, что поглощение паров воды связано с химическими изменениями, а не просто с адсорбцией на развитой поверхности.

Кристаллическая структура твердого раствора $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ с $x = 0.4, 0.5, 0.8, 1, 1.1$ описана как тетрагональная в пространственной группе $I4/mmm$ (табл. 1). В отличие от образцов с малым содержанием никеля, описываемые сложные оксиды были устойчивы на воздухе при комнатной температуре. С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда [11] рассчитаны структурные параметры, уточнены координаты атомов и межатомные расстояния (табл. 2, 3). Рентгенограмма $\text{Sr}_3\text{CoNiO}_{7-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда, приведена на рис. 3. По данным ТГА состав этого сложного оксида соответствовал формуле $\text{Sr}_3\text{CoNiO}_{6.08}$, что хорошо согласуется с данными приведенными в [5].

Таким образом, на основе $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ образуется ряд твердых растворов общей формулы $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ в интервале составов $0 \leq x \leq 1.1$. Твердые растворы с малым содержанием никеля, равно как и незамещенный $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ на воздухе при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ нестабильны и разруша-

Таблица 2. Координаты атомов в твердых растворах состава $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$) Sr1(0, 0, 0.5), Sr2(0, 0, z), Co, Ni(0, 0, z), O1(0, 0.5, z), O2(0, 0, z), O3(0, 0, 0)

Координата	$x = 0.4$	$x = 0.5^*$	$x = 0.8$	$x = 1^*$	$x = 1.1$
$z(Sr2)$	0.318(2)	0.318(2)	0.317(1)	0.317(1)	0.317(1)
$z(Co, Ni)$	0.102(3)	0.101(3)	0.100(2)	0.100(2)	0.100(2)
$z(O1)$	0.08(1)	0.09(1)	0.09(1)	0.09(1)	0.09(1)
$z(O2)$	0.19(1)	0.20(1)	0.19(1)	0.20(1)	0.20(1)

Примечание. Звездочкой отмечены образцы, полученные по цитратной технологии.

ются с образованием орторомбической фазы, возможно, замещенной никелем, $SrCo_{1-x}Ni_xO_{2.5}$. Введение никеля стабилизирует кристаллическую структуру твердых растворов $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ с изменением симметрии решетки: происходит переход из орторомбической сингонии в тетрагональную.

В ряду составов общей формулы $SrCo_{1-x}Ni_xO_{2.5+\delta}$ были синтезированы образцы с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.33, 0.4, 0.6, 0.8$. Синтез проводили как по цитратной, так и по стандартной керамической технологиям. Отжиг на последней стадии при $1100^\circ C$ составил 5–10 суток. Согласно данным РФА однофазными были образцы в интервале составов $0 \leq x \leq 0.15$. Рентгенограмма незамещенного никелем образца $SrCoO_{2.5+\delta}$ (рис. 4) была идентична рентгенограмме, приведенной Гренье [2] для $Sr_2Co_2O_5$, имеющего структуру браунмиллерита с параметрами орторомбической элементарной ячейки $a = 5.456 \text{ \AA}, b = 15.664 \text{ \AA}, c = 5.556 \text{ \AA}$ (пространственная группа $Pnma$). По данным термогравиметрического анализа состав сложного оксида по кислороду соответствовал $SrCoO_{2.68}$. Рентгенограммы образцов $SrCo_{1-x}Ni_xO_{2.5+\delta}$ были обработаны по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Все рефлексы проиндексированы на пространственную группу $Pnma$ (табл. 4).

Поскольку средняя степень окисления $3d$ -переходных металлов во всех сложных оксидах, образующихся в исследуемой системе, больше двух, они не лежат в плоскости треугольника составов $SrO-CoO-NiO$, т.е. в плоскости составов с реально существующими простыми оксидами. Для изображения подобных систем в плоскости удобно использовать треугольник, состав в котором выражен через мольную долю по металлическим компонентам системы. Содержание кислорода в конденсированных фазах при этом не определяется из диаграммы, а приписывается соответствующему термодинамически равновесному. Иными словами, получается проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы $Sr-Co-Ni-O$, имеющей форму тетраэдра, на грань $Sr-Co-Ni$.

С учетом фазового состава 30 образцов, закаленных на $t \sim 20^\circ C$, построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы $Sr-Co-Ni-O$ при $1100^\circ C$ на воздухе (рис. 5). В фазовом поле 1 на диаграмме (рис. 5) находятся в равновесии два твердых раствора переменного состава: орторомбический $SrCo_{1-x}Ni_xO_{2.5+\delta}$ с $0 \leq x \leq 0.15$ и $Co_{1-y}Ni_yO$ с $0 \leq y \leq 0.92$. В двухфазном поле 2 сосуществуют твердые растворы переменного состава $SrCo_{1-x}Ni_xO_{2.5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) и $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$).

Трехфазная область 3 содержит орторомбический твердый раствор граничного состава $SrCo_{0.85}Ni_{0.15}O_{2.5+\delta}$ и твердые растворы фиксированного состава $Sr_3Co_{1.6}Ni_{0.4}O_{7-\delta}$ и $Co_{0.08}Ni_{0.92}O$ (рис. 5). В двухфазной области 4 сосуществуют SrO и твердый раствор $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ переменного состава $0 \leq x \leq 1.1$. В трехфазном поле 5 находятся в равновесии SrO, NiO и твердый раствор граничного состава $Sr_3Co_{0.9}Ni_{1.1}O_{7-\delta}$. Фазовое поле 6 представляет собой двухфазную область, описывающую равновесие твердого раствора переменного состава $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ ($0.4 \leq x \leq 1.1$) и твердого раствора $Co_{1-y}Ni_yO$ ($0.92 \leq y \leq 1$).

Таким образом, установлено наличие ряда

Таблица 3. Межатомные расстояния в твердых растворах $Sr_3Co_{2-x}Ni_xO_{7-\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$)

d (Å)	$x = 0.4$	$x = 0.5^*$	$x = 0.8$	$x = 1^*$	$x = 1.1$
Sr1–Co(Ni)	3.406(4)	3.398(4)	3.387(3)	3.376(3)	3.381(3)
Sr1–O1	2.54(1)	2.59(1)	2.60(1)	2.62(1)	2.63(1)
Sr1–O3	2.7122(1)	2.7130(1)	2.7080(1)	2.7060(1)	2.7032(1)
Sr2–Co(Ni)	3.166(4)	3.164(4)	3.190(3)	3.183(3)	3.189(3)
Sr2–O1	2.79(1)	2.72(1)	2.74(1)	2.70(1)	2.70(1)
Sr2–O2	2.720(1)	2.729(2)	2.715(1)	2.720(2)	2.717(1)
Co(Ni)–O1	1.958(3)	1.943(3)	1.935(2)	1.927(2)	1.924(1)
Co(Ni)–O2	1.83(2)	1.93(2)	1.89(1)	1.96(2)	1.96(2)
Co(Ni)–O3	2.06(1)	2.05(1)	2.03(1)	2.02(1)	2.03(1)

Примечание. Звездочкой отмечены образцы, полученные по цитратной технологии.

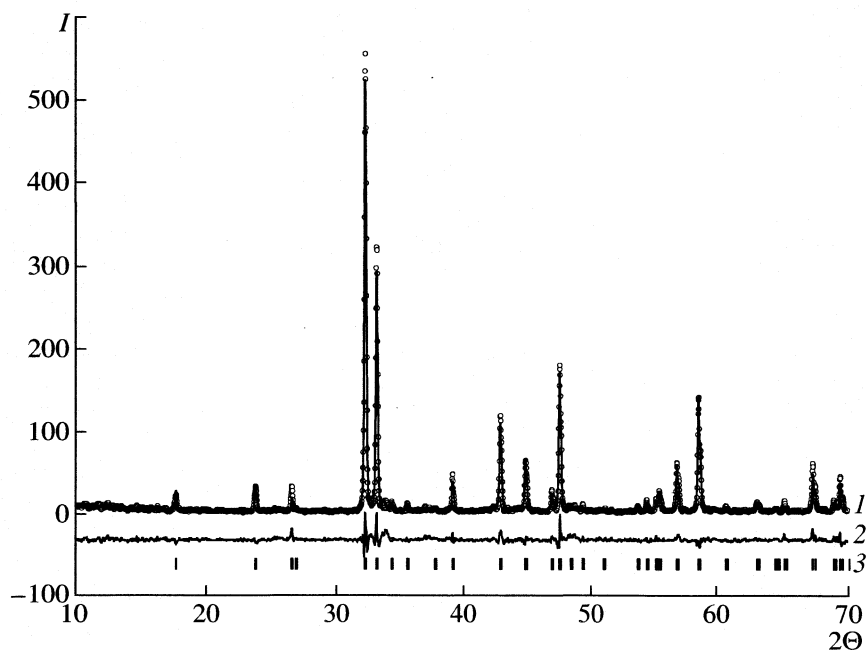


Рис. 3. Обработка по методу Ритвелда рентгеновских данных для $\text{Sr}_3\text{NiCoO}_{6.08}$. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр, 2 – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой, 3 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl).

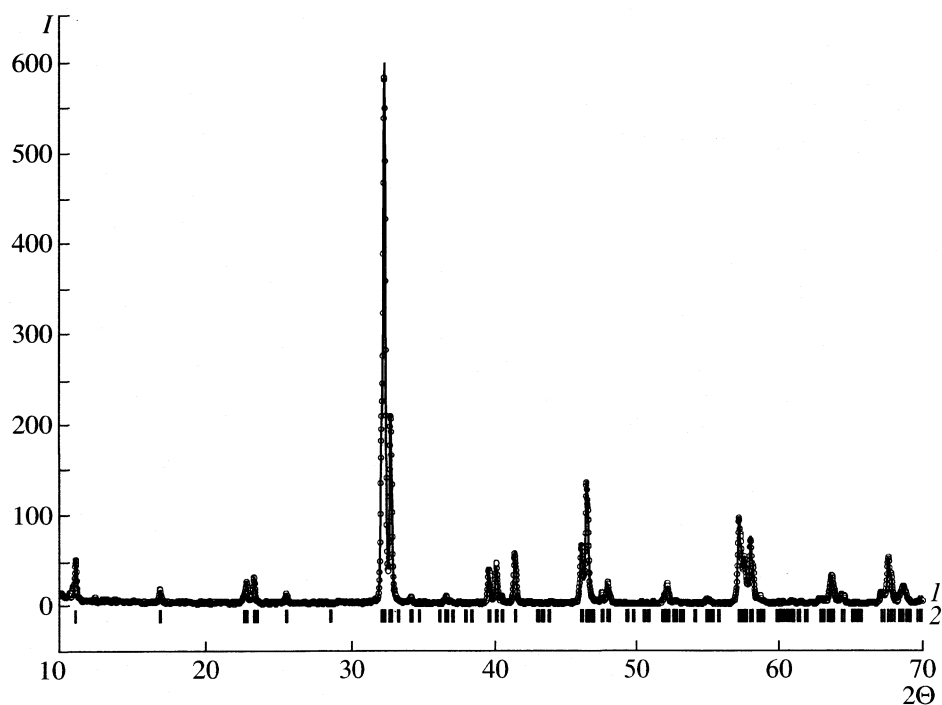


Рис. 4. Обработка по методу Ритвелда рентгеновских данных для $\text{SrCoO}_{2.68}$. Точки – данные эксперимента, 1 – теоретический спектр, 2 – местоположение максимумов с разрешенным набором индексов Миллера (hkl).

твердых растворов $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2.5+\delta}$ в интервале составов $0 \leq x \leq 0.15$ на воздухе при 1100°C . Получены твердые растворы состава $\text{Sr}_3\text{Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ с областью гомогенности $0 \leq x \leq 1.1$. Методом РФА

показано, что при малом содержании никеля твердые растворы нестабильны и разрушаются. С увеличением содержания Ni в образцах происходит структурный переход. Для всех однофаз-

Таблица 4. Структурные параметры твердых растворов состава $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2.5+\delta}$ закаленных от 1100°C на воздухе

x	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	V	R_{Br}
0**	5.4468(3)	15.684(1)	5.5602(4)	475.01(5)	4.68
0.05**	5.4501(3)	15.704(1)	5.5480(5)	474.8(1)	1.81
0.1**	5.456(1)	15.757(1)	5.523(1)	474.8(1)	1.60
0.15**	5.439(1)	15.782(1)	5.507(1)	472.7(1)	2.37
0*	5.4631(3)	15.720(1)	5.5695(3)	478.31(5)	1.36
0.05*	5.4606(3)	15.718(1)	5.5624(3)	477.43(5)	1.08
0.1*	5.466(1)	15.718(2)	5.549(1)	476.8(1)	1.31

* Образцы, полученные по цитратной технологии.

** Образцы, полученные по твердофазной технологии.

ных образцов рассчитаны структурные параметры. Построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Sr–Co–Ni–O при 1100°C на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов CRDF (ЕК-005-X1 и ЕК-005-X2, BRHE 2004 post-doctoral fellowship award Y2-C-05-07) и Российского фонда фундаментальных исследова-

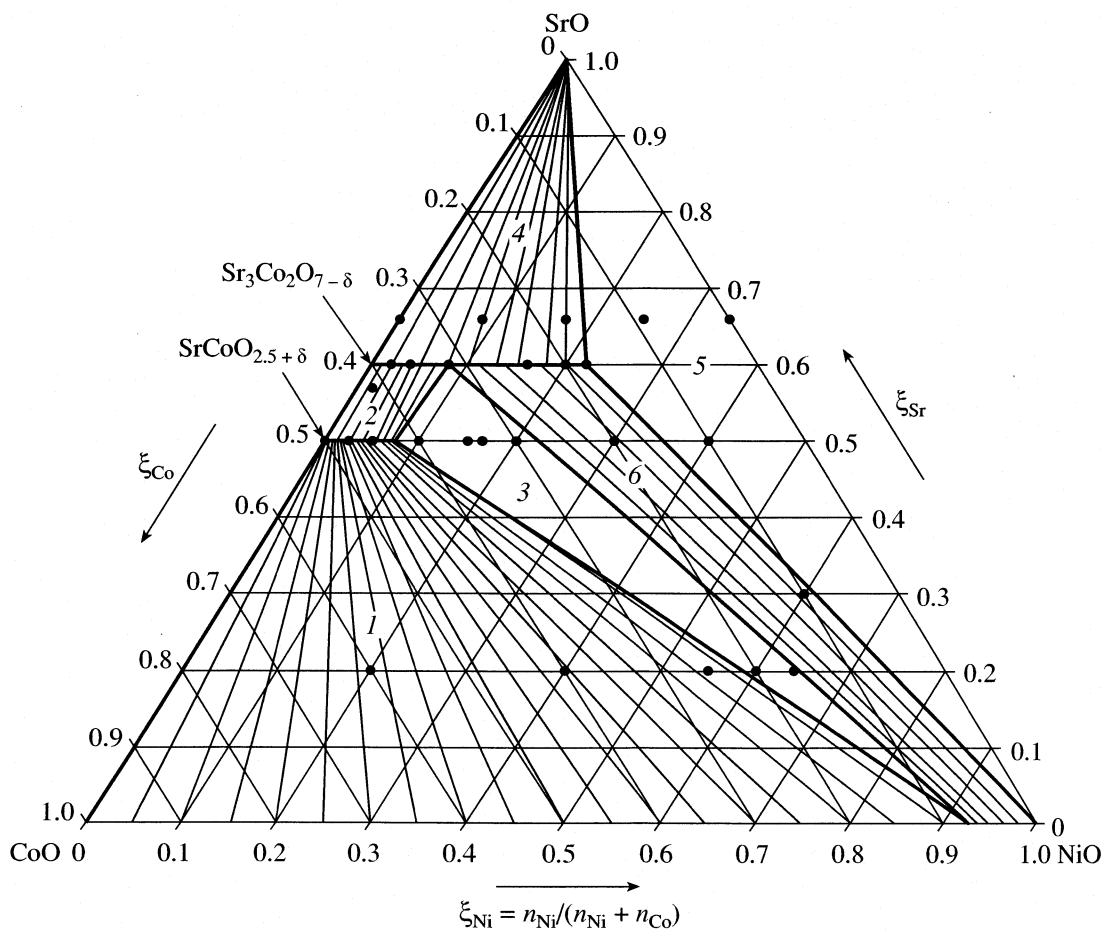


Рис. 5. Проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Sr–Co–Ni–O при 1100°C на воздухе. Обозначения см. текст.

ний – Урал (код проекта № 04-03-96136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Takeda Y., Kanno R., Takada T., Yamamoto O.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1986. В. 540/541. С. 259.
2. *Grenier J., Ghodbane S., Demazeau G.* // *Mat. Res. Bull.* 1979. V. 14. S. 831.
3. *Rodrigues J., Gonzales-Calbet J.M.* // *Mater. Res. Bull.* 1986. V. 21. S. 429.
4. *Vashook V., Zinkevich M., Zonov Yu.* // *Solid State Ionics.* 1999. V. 116. P. 129.
5. *Dann E.S., Weller M.T.* // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 115. S. 499.
6. *Boulaya K., Parras M., Gonzales-Calbet J.M.* // *Ibid.* 1999. V. 145. S. 116.
7. *Harrison W., Hegwood S., Jacobson A.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. S. 1953.
8. *Takeda Y., Hashino T., Kanamaru F.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. V. 34. S. 1599.
9. *Abraham F., Minaud S., Renard C.* // *J. Mater. Chem.* 1994. V. 4. № 11. P. 1763.
10. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.* Справочник. 1987. Вып. 5. Ч. 3. С. 98.
11. *Rietveld H.M.* // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. № 2. P. 65.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.18.02

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ
ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2005 г. Ю. А. Миргород, А. В. Курдюков, Е. Б. Постников

Курский государственный университет

E-mail: yu_mirgorod@mail.ru

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Сравнены две термодинамические модели для предсказания коэффициентов селективности Ve^{2+}/Cu^{2+} , Mg^{2+}/Cu^{2+} , Ca^{2+}/Cu^{2+} , Sr^{2+}/Cu^{2+} , Ba^{2+}/Cu^{2+} в ионной флотации с додецилсульфатом как коллектором. Установлено, что дегидратационная модель приводит главным образом к завышенным результатам, а полостная – как к завышенным, так и к заниженным результатам по сравнению с экспериментальными данными для коэффициентов селективности. Отмечено, что полостная модель более развита для молекул и ионов разного размера.

В методе ионной флотации [1] ионогенное поверхностно-активное вещество, которое называется коллектором, используется для концентрирования неорганических ионов противоположного заряда (коллигендов) на поверхности раствор-воздух. Данная разделительная технология особенно эффективна для разбавленных растворов. Для того, чтобы создать большую межфазную поверхность, через раствор пропускают воздух. Коллигенд вместе с коллектором переносится пузырьками в пенную фазу на поверхность раствора, где собирается. В большинстве случаев промышленные растворы или, например, морская вода содержат ионы более чем одного металла. Возникает необходимость разделения неорганических ионов друг от друга.

В данной работе исследовалась селективность ионной флотации для коллигендов одинакового заряда. Селективность флотации двух ионов с разными зарядами изучена хорошо. В общем, коллигенды с большей валентностью имеют больший коэффициент селективности, чем коллигенды с меньшей валентностью [2, 3].

В противоположность этому, существует только несколько работ, в которых исследована селективность извлечения ионов одинаковой валентности. С использованием теории двойного электрического слоя получен коэффициент селективности между Sr^{2+} и UO_2^{2+} , который хорошо согласуется с экспериментальными результатами [4]. Установлено [5], что селективность изменяется в ряду $Cu^{2+} < Cd^{2+} < Pb^{2+}$ и коррелирует с эффективными ионными радиусами и константами равновесия додецилбензолсульфоната с этими ионами. Изучена [6] селективность между Ir^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} и Co^{2+} с использованием в качестве коллекторов додецилбензолсульфоната и додецилсуль-

фоната. Предварительное удаление ионов из раствора зависит от отношения заряда к размеру иона и произведения растворимости коллигенд-коллектор.

В [7] предложены две теоретические термодинамические модели для предсказания коэффициента селективности Ca^{2+}/Cu^{2+} и Pb^{2+}/Cu^{2+} с применением в качестве коллектора додецилсульфата. Дегидратационная модель приводит к значительно лучшему совпадению с экспериментальными результатами, чем модель, основанная на измерении поверхностного натяжения растворов. Мы использовали данную и нашу полостную модель для проверки предсказания коэффициента селективности на большем количестве объектов. Для этого выбрали ионы щелочноземельных металлов: Ve^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Экспериментальная селективность определена по отношению к Cu^{2+} .

Дегидратационная модель

Адсорбированные ионы металла образуют компактный слой на поверхности и при наших экспериментальных условиях быстро достигают адсорбционного равновесия. Ионы коллектора адсорбируются различными типами взаимодействия с коллектором. При равновесии химические потенциалы металлического иона в объеме и на поверхности равны

$$\mu_v = \mu_s,$$

где μ_v и μ_s – химические потенциалы металлических ионов в объеме и на поверхности соответственно. Выражая химические потенциалы через концентрации, принимаем, что их коэффициенты активности равны единице

$$\mu_v^\circ + RT \ln c_v = \mu_s^\circ + RT \ln c_s, \quad (1)$$

где μ_v° и μ_s° – стандартные химические потенциалы металлических ионов в объеме и на поверхности, а c_v и c_s – концентрации в объеме и на поверхности соответственно.

Стандартная энергия Гиббса при переходе 1 моль металлических ионов из объема на поверхность воздух–раствор равна

$$\Delta G^\circ = \mu_v^\circ - \mu_s^\circ.$$

С учетом уравнения (1):

$$c_s = c_v \exp(-\Delta G^\circ/RT). \quad (2)$$

Поверхностная концентрация c_s может быть заменена адсорбционной плотностью $\Gamma_{M^{n+}}$ металлических ионов, или поверхностной концентрацией, отнесенной к эффективной толщине поверхностного слоя δ , которую определяют [7] как

$$c_s = \Gamma_{M^{n+}}/\delta. \quad (3)$$

Стандартная энергия адсорбции Гиббса может быть представлена суммой членов, электрического взаимодействия ΔG_e (обычно отрицательный при ионной флотации), взаимодействия посредством водородной связи ΔG_h° (отрицательный или нулевой при ионной флотации), комплексообразования ΔG_{ch}° (отрицательный или нулевой) и дегидратации ΔG_{dch}° (положительной)

$$\Delta G^\circ = \Delta G_e^\circ + \Delta G_h^\circ + \Delta G_{ch}^\circ + \Delta G_{dch}^\circ. \quad (4)$$

С учетом соотношений (3) и (4) уравнение (2) может быть переписано в виде

$$\Gamma_{M^{n+}} = \delta c_v \times \exp[-(\Delta G_e^\circ + \Delta G_h^\circ + \Delta G_{ch}^\circ + \Delta G_{dch}^\circ)/RT]. \quad (5)$$

Электростатический вклад можно определить по уравнению

$$\Delta G_e^\circ = nF\phi,$$

где n – заряд иона, F – константа Фарадея, ϕ – потенциал плоскости, в которой располагаются центры зарядов. Энергия Гиббса, обусловленная водородной связью, не равна нулю только в присутствии гидроксокомплексов металлов. В наших экспериментах pH раствора поддерживался равным 4. В этих условиях гидроксокомплексы не образовывались. Додецилсульфат не образует комплексов-хелатов со щелочноземельными металлами, и поэтому ΔG_{ch}° не учитывалось.

Для вычисления ΔG_{dch}° используются простые геометрические представления. Были сделаны следующие допущения. Первый слой молекул воды первичной гидратации не может быть дегидратирован, так как молекулы воды прочно связа-

ны с катионами. Максимум энергии дегидратации для ионов металла, адсорбированных на поверхности воздух–раствор, достигается при полной дегидратации всех молекул воды, адсорбированных в слое вторичной гидратации. Для иона металла M^{n+} это может быть представлено в виде

$$\Delta G_{sec, deh}^\circ = \frac{n^2 e^2 N}{8\pi(r_{ion} + 2r_w)\epsilon_0} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{78.5} \right), \quad (6)$$

где $\Delta G_{sec, deh}$ – энергия Гиббса дегидратации, r_{ion} – кристаллический радиус иона металла, r_w – радиус молекулы воды, e – заряд электрона, N – число Авогадро, ϵ_0 – электрическая постоянная, 78.5 – диэлектрическая проницаемость воды в объеме раствора при 25°C, 6 – диэлектрическая проницаемость воды в очень сильном поле поверхности вода–воздух. Когда ионы металла достигают молекул коллектора, адсорбированных на поверхности, только часть гидратированного слоя, которая находится в месте контакта, может быть дегидратирована. Часть гидратированного слоя на поверхности в прямом контакте максимально теряет самые дальние молекулы воды, но удерживает несколько слоев воды. Самые дальние молекулы воды имеют значительно меньшее сродство к поверхности ионов металлов, чем внутренние молекулы. Часть гидратированной поверхности ионов металлов на границе претерпевает полную вторичную дегидратацию, как принято в [7, 8]. Каждый ион металла ассоциирует с двумя ионами коллектора на поверхности. С изложенными выше допущениями величина ΔG_{dch}° может быть представлена в виде

$$\Delta G_{deh} = \alpha \Delta G_{sec, deh}^\circ = \frac{\alpha n^2 e^2 N}{8\pi(r_{ion} + 2r_w)\epsilon_0} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{78.5} \right), \quad (7)$$

где α – доля слоя поверхностных ионов металла, которая претерпела полную дегидратацию вторичного слоя и которая может быть установлена геометрически. Представим, что r_w , r_{ion} , r_s – радиус молекулы воды, дегидратированного иона металла и полярной группы иона ПАВ соответственно. Если S_{ion} – общая поверхность иона металла, а S_α – поверхность, которая подвержена вторичной гидратации, тогда из треугольника на рис. 1 мы получим:

$$\alpha = \frac{S_\alpha}{S_{ion}} = \frac{1 - \cos\theta}{2} = \frac{1}{2} - \frac{((r_{ion} + 2r_w + r_s)^2 - r_s^2)^{1/2}}{2(r_{ion} + 2r_w + r_s)}, \quad (8)$$

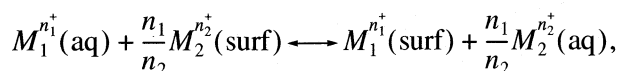
величина α может быть подсчитана, так как r_w , r_{ion} и r_s легко можно взять в справочных данных. В табл. 1 эти величины приведены, в том числе и

вычисленные значения α для Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Vr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} .

Имея в виду допущения перечисленной модели, уравнение (5) может быть записано в виде:

$$\Gamma_{M^+} = \delta c_v \exp[-(\Delta G_{el}^o + \alpha \Delta G_{sec, deh})/RT] = \delta c_v \exp\left[-\left(nF\phi + \alpha \frac{n^2 eN}{8\pi(r_{ion} + 2r_w)\epsilon_0} \times \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{78.5}\right)\right)/RT\right]. \quad (9)$$

Для того, чтобы исследовать соотношение между $M_1^{n_1^+}$ и $M_2^{n_2^+}$, представим простую ионную обменную реакцию на поверхности раствор–воздух



где “aq” и “surf” обозначают объем и поверхность водного раствора соответственно. Коэффициент селективности определим из выражения

$$\beta_{M_1^{n_1^+}/M_2^{n_2^+}} = \left(\frac{\Gamma_{M_1^{n_1^+}}^{(1)}}{c_{M_1^{n_1^+}}}\right) / \left(\frac{\Gamma_{M_2^{n_2^+}}^{(1)}}{c_{M_2^{n_2^+}}}\right)^{n_1/n_2}, \quad (10)$$

где Γ_M – поверхностная концентрация, а c_M – объемная концентрация сравниваемых ионов.

Подставляя (9) для поверхностной концентрации в уравнение (10) и сокращая электростатический член, получим:

$$\beta_{M_1^{n_1^+}/M_2^{n_2^+}} = \frac{\delta_1}{\delta_2} \exp\left[\left(\frac{n_2 \alpha_2}{r_{ion2} + 2r_w} - \frac{n_1 \alpha_1}{r_{ion1} + 2r_w}\right) \times \frac{n_1 e^2 N}{8\pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{6} - \frac{1}{78.5}\right) / RT\right]. \quad (11)$$

Из [7] известно, что $\delta = ((r_{ion} + 2r_w + r_s)^2 - r_s^2)^{1/2} + r_{ion} + 2r_w$.

Расчитанные значения δ для ионов приведены в табл. 1. Радиус молекулы воды $r_w = 1.38 \times 10^{-10}$ м [10], радиус полярной группы ПАВ $r_s = 2.7 \times 10^{-10}$ м.

Подставляя соответствующие значения из табл. 1 в уравнение (11), получим равенства, из которых можно рассчитать коэффициенты селективности для $\text{Be}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Sr}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$:

$$\beta_{\text{Be}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 0.911 \exp(-0.705),$$

$$\beta_{\text{Mg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 1.005 \exp(0.031),$$

$$\beta_{\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 1.063 \exp(0.377),$$

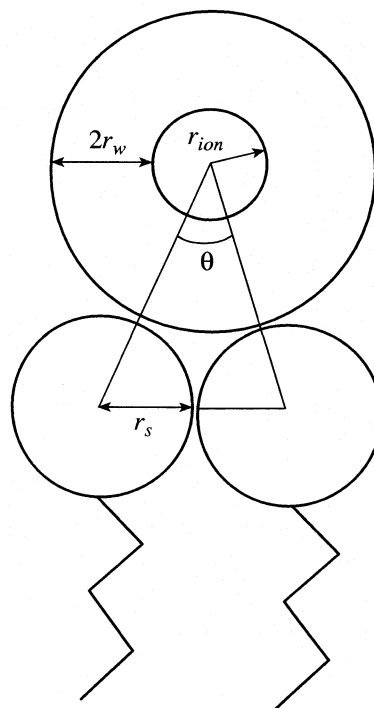


Рис. 1. Определение геометрических величин, использованных в дегидратационной модели в конфигурации адсорбированных металлических ионов на поверхности пар–раствор.

$$\beta_{\text{Sr}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 1.112 \exp(0.618),$$

$$\beta_{\text{Ba}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 1.153 \exp(0.795).$$

Коэффициенты селективности, полученные с помощью дегидратационной модели, представлены в табл. 2.

Полостная модель

Полостная модель базируется на сольвофобной теории взаимодействия ионов в растворе [11–13]. Представим обратимую реакцию взаимодействия додецилсульфат иона (D^-) и иона металла (Me^{2+}) в растворе

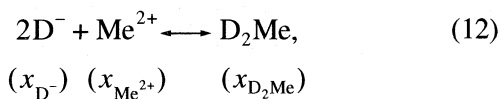
Таблица 1. Данные для расчета величины ΔG_{dch}

Ион	$r_{ion} \times 10^{-10}$, м [9]	$\delta \times 10^{-10}$, м	$\Delta G_{sec, dch}^o$, кДж/моль	α	ΔG_{dch} , кДж/моль
Be^{2+}	0.34	8.23	137.2	0.057	7.88
Mg^{2+}	0.74	9.08	121.5	0.050	6.06
Ca^{2+}	0.99	9.60	113.4	0.046	5.20
Sr^{2+}	1.20	1.00	107.4	0.043	4.61
Ba^{2+}	1.38	1.04	102.7	0.041	4.17
Cu^{2+}	0.72	9.04	122.2	0.050	6.14

Таблица 2. Сравнение коэффициентов селективности, предсказанных с помощью дегидратационной и полостной моделей, с экспериментальными ($\text{Me}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$)

Me^{2+}	I	II	III	A, %	B, %
Be^{2+}	0.45	0.55	0.50	10.0	-10.0
Mg^{2+}	1.04	1.03	1.02	-1.96	-0.9
Ca^{2+}	1.55	1.31	1.35	-14.8	2.9
Sr^{2+}	2.06	1.85	1.82	-13.1	-1.6
Ba^{2+}	2.55	2.27	2.45	-4.08	7.3

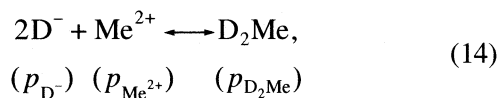
Обозначения: I – дегидратационная модель, II – полостная модель, III – эксперимент, A – ошибка дегидратационной модели, B – ошибка полостной модели.



где x_j – мольные доли j частиц 2D^- , Me^{2+} , D_2Me . Каждая частица находится в зоне действия закона Генри, а за стандартное состояние принято $x_j^\circ = 1$. В соответствии с сольвофобной теорией стандартная энергия Гиббса ассоциации (ΔG°) состоит из двух частей: взаимодействия в газовой фазе и полученной от эффекта растворителя (воды)

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{gas}}^\circ + \sum G_{\text{solv}, j}^\circ, \quad (13)$$

где $\sum G_{\text{solv}, j}^\circ$ – сумма изменений энергий Гиббса при переносе j частиц из газовой фазы в воду, т.е. сумма энергий Гиббса всех взаимодействий частицы – вода и вода – вода. Величина $\Delta G_{\text{gas}}^\circ$ относится к гипотетической ассоциации в газовой фазе без влияния воды. Поэтому уравнение (12) для газовой смеси запишется как



где p – парциальные давления ионов и ассоциата. Следовательно, влияние воды на энергию Гиббса ассоциации можно рассчитать по уравнению

$$\sum \Delta G_{\text{solv}}^\circ \equiv \Delta G^\circ - \Delta G_{\text{gas}}^\circ = RT \ln \left(\frac{k_{\text{D}_2\text{Me}}^{\text{H}}}{k_{\text{D}^-}^{\text{H}} k_{\text{Me}^{2+}}^{\text{H}}} \right), \quad (15)$$

где k_j^{H} – константы закона Генри.

Наша модель основывается на следующих гипотезах. Селективность извлечения ионов одинаковой валентности зависит от термодинамической стабильности ассоциатов. Чем больше выигрыш в энергии Гиббса при ассоциации, тем больше селективность при одном и том же коллекторе. Ионы металлов одинакового заряда очень мало влия-

ют на величину адсорбции. Поверхностное натяжение додецилсульфата меди и додецилсульфата свинца изменяется почти одинаково на 0.02 Н/м в области концентраций коллектора 10^{-4} – 6×10^{-4} М [7]. При адсорбции не происходит дегидратации в первом гидратном слое. Поскольку в газовой фазе ионы всех металлов имеют равные $\Delta G_{\text{gas}}^\circ$, то коэффициент селективности можно получить с помощью выражения

$$\beta_{\text{M}_1^{2+}/\text{M}_2^{2+}} = \frac{\sum \Delta G_{\text{solv}, \text{M}_1^{2+}}^\circ}{\sum \Delta G_{\text{solv}, \text{M}_2^{2+}}^\circ}. \quad (16)$$

Теоретически рассчитать $\sum \Delta G_{\text{solv}}^\circ$ в настоящее время нет возможности. Поэтому упростим расчет коэффициента селективности. Далее мы покажем, что $\sum \Delta G_{\text{solv}}^\circ$ пропорциональна объему (количеству молекул воды) полости для помещения коллигенов, участвующих во взаимодействии с коллектором. Иначе, в уравнении (16) в числителе и знаменателе стоят величины, пропорциональные концентрации флотируемых ионов.

Эффект растворителя при ассоциации молекул и ионов сольвофобная теория описывает в следующих терминах: энергии Гиббса взаимодействия вода–частицы ($\Delta G_{\text{int}, j}^\circ$); энергии Гиббса образования полости ($\Delta G_{\text{cav}, j}^\circ$), т.е. энергии Гиббса, требуемой для создания полостей в воде, куда помещаются j частицы; “восстановление” – изменение энтропии

$$\Delta[RT \ln(RT/pV)],$$

где V – молярный объем воды, а p – атмосферное давление. Тогда суммарный эффект влияния воды $\Delta G_{\text{solv}}^\circ$ на ассоциацию можно получить из выражения

$$\Delta G_{\text{solv}}^\circ = \Delta G_{\text{vdv}}^\circ + \Delta G_{\text{es}}^\circ + \Delta G_{\text{cav}}^\circ + \Delta[RT \ln(RT/pV)], \quad (17)$$

где

$$\Delta G_{\text{vdv}}^\circ + \Delta G_{\text{es}}^\circ = \Delta G_{\text{int}}^\circ. \quad (18)$$

Вклады левой части уравнения (18) соответствуют энергиям частицы (воды) благодаря ван-дер-ваальсовым и электростатическим взаимодействиям, а величины правой стороны уравнения (17) представляют разницу параметров, например:

$$\Delta G_{\text{cav}}^\circ = G_{\text{cav}, \text{D}_2\text{Me}} - 2G_{\text{cav}, \text{D}^-} - G_{\text{cav}, \text{Me}^{2+}}. \quad (19)$$

Проанализируем уравнение (17) применительно к ионам с одинаковым зарядом. Восстановительный вклад у всех ионов одинаков. Величина $\Delta G_{\text{vdv}}^\circ$ обычно мала по сравнению с $\Delta G_{\text{es}}^\circ$ и $\Delta G_{\text{cav}}^\circ$ и

ей можно пренебречь; значения ΔG_{es} у всех ионов примерно одинаковы, так как первый гидратный слой во многом компенсирует заряд иона, а радиус молекул воды оказывает большее влияние на ΔG_{es} , чем радиус иона (см. уравнение (6)). Известно [14], что

$$G_{cav} = V_{cav}/\beta_T, \quad (20)$$

где V_{cav} – объем полости, а β_T – изотермическая сжимаемость воды. Поскольку растворы разбавленные, влияние ионов на β_T нивелировано. Можно считать

$$G_{cav} \propto 4/3\pi(r_{ion} + 2r_w)^3, \quad (21)$$

что, на первый взгляд, логично, так как объем полости должен соответствовать объему иона с первым гидратным слоем.

Для уточнения уравнения (21) привлечем описание сольвофобного взаимодействия на языке строгих теорий [15]. В них определяют изменение потенциала средней силы $W_{D_2Me}(r)$, т.е. работу сближения взаимодействующих частиц на расстояние r из бесконечного удаления в воде. Функция $W_{D_2Me}(r)$, а значит и $\Delta G^\circ(r)$ имеет осциллирующий характер. Минимумы функции наблюдаются на расстоянии контакта “голых” $2D^-$ и Me^{2+} и одного диаметра молекулы воды между ними. Первый минимум соответствует ΔG_{gas}° , вторые два выродившихся минимума – ΔG_{sol}° . Если бы взаимодействовали D^- и Me^+ , то второй минимум был бы один. В нашем случае $2D^-$, по-видимому, конкурируют за обладание водой в первой гидратной сфере, и тройник с ионами, разделенными водой, находится то в одном, то в другом одинаковых состояниях $D^-(H_2O)_nMe^{2+}$. Количество воды в них распределяется поровну. Поэтому вместо уравнения (21), используем уравнение

$$\Delta G_{cav} \propto 4/3\pi(r_{ion} + r_w)^3 \quad (22)$$

и выражение для коэффициента селективности с учетом анализа уравнения (17) упрощается:

$$\beta_{Me_1^{2+}/Me_2^{2+}} = \frac{(r_{ion, Me_1} + r_w)^3}{(r_{ion, Me_2} + r_w)^3}. \quad (23)$$

Коэффициенты селективности, рассчитанные с помощью полостной модели, представлены в табл. 2.

Экспериментальное измерение коэффициентов селективности ионов металлов

Коэффициенты селективности для каждой пары ионов металлов с одним и тем же зарядом (n) определены с использованием методов, предложенных в [8]. Рассмотрим элементарный акт

флотации, в которой создается малое количество межфазной площади dA . Если объем раствора V , то изменению объемных концентраций $dc_{M_1^{n+}}$ и $dc_{M_2^{n+}}$ соответствуют адсорбционные плотности $\Gamma_{M_1^{n+}}$ и $\Gamma_{M_2^{n+}}$:

$$dc_{M_1^{n+}} = -\Gamma_{M_1^{n+}}dA/V, \quad (24)$$

$$dc_{M_2^{n+}} = -\Gamma_{M_2^{n+}}dA/V. \quad (25)$$

Отношение этих уравнений дает выражение:

$$dc_{M_1^{n+}}/dc_{M_2^{n+}} = \beta_{M_1^{n+}/M_2^{n+}}(c_{M_1^{n+}}/c_{M_2^{n+}}). \quad (26)$$

Интегрированием уравнения (26) получаем:

$$\lg c_{M_1^{n+}} = \beta_{M_1^{n+}/M_2^{n+}} \lg c_{M_2^{n+}} + C, \quad (27)$$

где C – константа интегрирования. Если концентрации ионов металлов $c_{M_1^{n+}}$ и $c_{M_2^{n+}}$ определить в различное время в течение ионной флотации, то можно построить зависимость $\lg c_{M_1^{n+}}$ от $\lg c_{M_2^{n+}}$. Наклон построенной прямой представляет собой коэффициент селективности, который можно сравнить с предсказанием теоретической модели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Додецилсульфат натрия (ДДС) Шосткинского завода химреактивов использовали после двух перекристаллизаций из этилового спирта. Изотерма поверхностного натяжения водных растворов не имела минимума вблизи критической концентрации мицеллообразования 8×10^{-3} М ДДС, что указывало на чистоту поверхностно-активного вещества. ДДС растворяли в чистом спирте, который добавляли в дозе 0.4% от объема раствора в каждом флотационном эксперименте (этиловый спирт добавляли, чтобы ДДС не образовывал мицеллы). Неорганические соли $BeCl_2 \cdot H_2O$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrSO_4$, $BaCl_2 \cdot H_2O$, $CuSO_4$ фирмы Aldrich чистотой >99% использовались без дальнейшей очистки. Растворы неорганических солей готовили 0.01 М, а ДДС – 0.006 М; величину рН регулировали, используя 0.1 М HNO_3 . Концентрацию ионов металлов определяли спектрофотометрическим методом с помощью соответствующих красителей на спектрофотометре [16–20]. Все растворы солей подкисляли в пластиковых емкостях до окончательного рН 1.

Растворы для ионной флотации были приготовлены добавлением стехиометрических количеств коллектора и коллигенда и 0.4 об. % этанола, затем растворы стабилизировались до рН 4 добавлением 0.1 М HNO_3 . Начальные концентрации коллектора и коллигенда вначале подбирались такими, чтобы в колонке для ионной флотации не

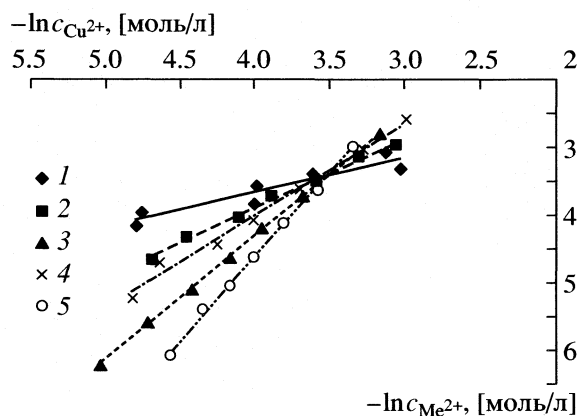


Рис. 2. Селективная ионная флотация в системах додецилсульфат $-\text{Cu}^{2+}-\text{X}^{2+}$ для ионов X^{2+} : $\text{V}e^{2+}$ (1), Mg^{2+} (2), Ca^{2+} (3), Sr^{2+} (4), Ba^{2+} (5). Начальное состояние системы: $c_{\text{ПАВ}} = 0.4$ мМ, $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{X}^{2+}] = 0.1$ мМ, концентрация этанола равна 0.4 об. %, pH 4, подача воздуха 20 мл/мин, объем раствора 650 мл.

образовывался осадок при их взаимодействии. Стеклоянная колонка для ионной флотации имеет следующие параметры: длина 0.860 м и ширина 0.04 м. Внизу она оборудована 10–15 мкм газовым распределителем со входным отверстием для воздуха. У основания колонки расположен кран для дренажа раствора. Колонка работала в периодическом режиме с использованием начального объема 650 мл раствора. Подача воздуха контролировалась регулятором и осуществлялась со скоростью 20 мл/мин. Из выходного отверстия с краном (порт), которое было на высоте 0.35 м от основания колонки, периодически отбирались пробы; ~3 мл раствора дренировали из порта для удаления пробы. Пробы удалялись очень медленно, для того, чтобы минимизировать попадание пузырьков воздуха. Между экспериментами колонка заливалась 1 М HNO_3 на 10–12 ч, промывалась водопроводной, а затем два раза по 200 мл бидистиллированной водой. Эксперименты проводили при $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показана зависимость логарифма концентрации щелочноземельных металлов от логарифмов концентрации ионов меди. Эти зависимости описываются следующими уравнениями:

$$\ln c_{\text{Be}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 0.50 \ln c_{\text{Cu}^{2+}} + 1.66,$$

$$\ln c_{\text{Mg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 1.02 \ln c_{\text{Cu}^{2+}} + 0.18,$$

$$\ln c_{\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 1.35 \ln c_{\text{Cu}^{2+}} + 1.40,$$

$$\ln c_{\text{Sr}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 1.82 \ln c_{\text{Cu}^{2+}} + 2.94,$$

$$\ln c_{\text{Ba}^{2+}/\text{Cu}^{2+}} = 2.45 \ln c_{\text{Cu}^{2+}} + 5.16.$$

По тангенсу наклона прямых вычислили коэффициенты селективности для $\text{V}e^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Mg}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Sr}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ba}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ (табл. 2). Дегидратационная модель приводит главным образом к завышенным результатам, а полостная – как к завышенным, так и к заниженным результатам по сравнению с экспериментальными данными. Полостная модель, в среднем, дает меньшую ошибку по сравнению с дегидратационной моделью (табл. 2).

Наиболее законченную количественную интерпретацию полостной модели представляет теория масштабных частиц [21]. Наиболее интересной (в отношении применения теории масштабных частиц к водным растворам) является возможность сопоставления характеристик образования полости в воде для разных ионов. Термодинамическая природа растворителя входит в уравнение для энергии Гиббса образования полости через плотность жидкости при соответствующих температурах. При дифференцировании по температуре или давлению учитываются такие свойства растворителя, как коэффициент термического расширения или изотермической сжимаемости.

Механизм, требующий образования в растворителе полости, является наиболее универсальным. С другой стороны, одно из характерных свойств любой жидкости, как известно, наличие “свободного объема”. Чем более подобной структурой обладает растворитель, тем больше в нем имеется готовых пустот, которые могут быть заняты растворяемыми ионами, молекулами. Поскольку вода обладает ажурной структурой, то “пустотный” механизм растворения должен играть большую роль при растворении в ней маленьких ионов [22], а “полостной” – при растворении больших ионов (первый в полостной модели не учтен). Следует полагать, что при более высоких температурах полостная модель даст еще более лучшие результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sebba F.* Ion Flotation. Elsevier. 1962.
2. *Walling C., Ruf E., Thornton J.L.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. P. 486.
3. *Pinfold T.A.* Ion Flotation, Adsorptive Bubble Separation Techniques / Ed. by R. Lemlich. N.Y.: Academic Press, 1972.
4. *Jorn J., Rubin E.* // Separation Science. 1969. V. 4. P. 313.
5. *Huang R.C.H., Talbot F.D.* // Canad. J. Chem. Eng., 1979. V. 51. P. 709.
6. *Walkowian W.* // Separation Sci. and Technology. 1991. V. 26. P. 556.
7. *Lin Z., Doyle F.M.* Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 178. P. 79.

8. *Morgan J.D., Napper D.H., Warr G.G., Nicol S.K.* // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 797.
9. *Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С.* Общая химия. Биоорганическая химия Химия биогенных элементов. М.: Высш. школа, 1997.
10. *James R.O., Healy T.W.* // *J. Colloid Int. Sci.* 1972. V. 40. P. 243.
11. *Sinanoglu O., Abdulnur S.* // *Fed. Proc.* 1965. V. 24. P. 12.
12. *Halicoglu O., Sinanoglu O.* *Ann. N.Y.: Acad. Sci.*, 1969. V. 24. P. 12.
13. *Sinanoglu O.* // *Molecular Asociations in Biology* / Ed. by B. Pullman. N.Y.: Academic Press, 1968. P. 427.
14. *Oakenfull D.* // *Fenwick Austral. J. Chem.* 1977. V. 30. P. 741.
15. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989.
16. *Einaga H., Isbii H.* // *Anal. Chem. Acta.* 1971. V. 54. P. 113.
17. *Slegers G., Clalys A.* // *Analyst.* 1974. V. 99. P. 471.
18. *Hunter G.* // *Ibid.* 1972. V. 97. P. 233.
19. *Eistert B., Bock G.* // *Anqew. Chem.* 1958. V. 70. P. 595.
20. *Савин С.В., Дедков Ю.М., Маркова В.Р.* // *Журн. аналит. химии.* 1963. Т. 194. С. 286.
21. *Pieroti R.A.* // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 281.
22. *Борина А.Ф., Самойлов О.Я.* // *Журн. структур. химии.* 1974. Т. 15. № 3. С. 395.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7:541.572.54

КОНСТАНТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ С МОЛИБДЕНОМ (VI) В СРЕДАХ
С РАЗЛИЧНЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПРОНИЦАЕМОСТЯМИ

© 2005 г. М. Монайеми, З. Азизи, Э. Монири

Исламский Азадский университет, Тегеран, Иран

E-mail: m-monajjemi@yahoo.com

Поступила в редакцию 11.06.2004 г.

Спектрофотометрическими методами исследовано равновесие в реакции молибдена (VI) с L-аспарагиновой кислотой в смешанных растворителях с ионной силой 0.2 моль/дм^3 перхлората натрия при $15, 20, 25$ и $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в диапазоне pH $3.2\text{--}5.5$ с высоким отношением лиганд : металл. Рассчитаны константы устойчивости комплексов и общее изменение энергии Гиббса. Обсуждено влияние растворителей на протонизацию и комплексообразование. Представлены линейные зависимости $\lg K$ от $1/D$, где K и D – соответственно константа устойчивости и диэлектрическая проницаемость.

Комплексообразование молибдат-иона в смесях растворителей исследовано мало. Биохимическое значение молибдена в ферментах микроорганизмов, растений и животных изучено в работе [1]. Равновесие Mo(VI) в водном растворе носит сложный характер, в кислых растворах ($\text{pH} < 4.5$) наблюдается образование различных полиядерных комплексов [2–10]. Комплексообразование молибдена и аспарагиновой кислоты играет важную роль в метаболизме животных и растений, особенно в реакциях с превращением и перемещением аминокрупп. Этим объясняется важность исследования комплексообразования с переходными элементами и стабильности образующихся комплексов [11–14].

В настоящей работе с помощью потенциометрических и спектрофотометрических методов изучена реакция комплексообразования молибдена (VI) с аспарагиновой кислотой в смесях CH_3OH и H_2O с высоким отношением лиганд : металл в диапазоне pH $3.2\text{--}5.5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Использовали хлорную кислоту, перхлорат натрия, метанол и гидроксид натрия фирмы Merck Chemical Co., L-аспарагиновую кислоту и молибдат натрия – соответственно фирм Aldrich Chemical Co. и Riedel-De Haneyseelze-Hannover. Разбавленный раствор хлорной кислоты стандартизовали по KHCO_3 .

Не содержащий карбоната 50%-ный раствор гидроксида натрия готовили из реагента аналитической степени очистки, фильтровали через стеклянный фильтр G4 Jena и хранили в полиэтиленовой

бутылке. Разбавленный раствор готовили с использованием бидистиллированной воды с удельной проводимостью $1.3 \pm 0.1 \text{ мкОм}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и стандартизовали по HClO_4 .

Измерения. Все измерения проводили при $15, 20, 25$ и $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Ионную силу поддерживали равной 0.2 моль/дм^3 с помощью перхлората натрия. Измерения pH проводили на pH-метре Horiaba D-14. Концентрацию ионов водорода измеряли с помощью стеклянного (Ingold UO3234) и каломельного (Ingold UO3236) электродов. Для определения концентрации ионов водорода систему калибровали стандартным способом с различными смесями растворителей с известной концентрацией ионов водорода и постоянной ионной силой [15–17].

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре UV-Vis Shimadzu 2101 и термостатируемыми кварцевыми 10мм-кюветами с проточной ячейкой и шланговым насосом, обеспечивающим циркуляцию раствора из потенциометрической ячейки в спектрофотометрическую. Поглощение и pH раствора измеряли одновременно.

Диэлектрическую проницаемость смеси метанол–вода определяли путем сравнения емкости конденсатора с и без образца (C и C_0) по соотношению $D = C/C_0$. Диэлектрическую проницаемость измеряли с помощью фарадметра Lutron-DM-9023.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

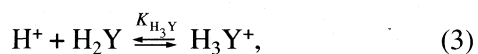
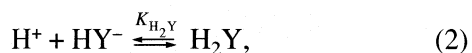
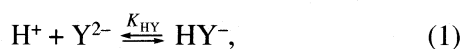
Равновесие протонирования аспарагиновой кислоты. Константы равновесия протонирования аспарагиновой кислоты в воде и системах ме-

Таблица 1. Средние значения $\lg K_c$, $\lg K_{\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}}$ и константы протонирования аспарагиновой кислоты со стандартным отклонением 0.01 в системе вода (x) – метанол ($1 - x$) при различных температурах, $I = 0.2 \text{ M}$

x	$1/D$	$\lg K_c$	$\lg K_{\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}}$	$\lg K_{\text{H}_3\text{Y}}$	$\lg K_{\text{H}_2\text{Y}}$	$\lg K_{\text{HY}}$
15°C						
1.000	0.0122	7.430	19.000	2.03	3.75	9.73
0.952	0.0130	7.455	19.155	2.06	3.83	9.82
0.899	0.0140	7.748	19.568	2.10	3.84	9.85
0.839	0.0146	7.756	19.639	2.21	3.90	9.91
20°C						
1.000	0.0124	7.435	19.115	2.01	3.73	9.71
0.952	0.0131	7.683	19.443	2.05	3.78	9.77
0.899	0.0141	7.722	19.572	2.10	3.81	9.82
0.839	0.0149	7.742	19.682	2.16	3.84	9.85
25°C						
1.000	0.0126	7.155	18.875	1.99	3.71	9.69
0.952	0.0133	7.207	19.027	2.04	3.73	9.72
0.899	0.0145	7.712	19.632	2.09	3.76	9.76
0.839	0.0151	7.948	19.984	2.13	3.79	9.81
30°C						
1.000	0.0128	6.954	18.714	1.96	3.69	9.61
0.952	0.0134	7.113	18.993	2.01	3.72	9.69
0.899	0.0147	7.411	19.361	2.06	3.75	9.76
0.839	0.0153	7.448	19.568	2.08	3.76	9.80

танол–вода определяли перед исследованием аминокполикарбоксилатного комплекса металла. Равновесие протонирования аспарагиновой кислоты, будучи хорошо изучено в водном растворе [18], в различных диэлектрических средах исследовано мало.

Рассмотрим равновесие:



где Y^{2-} – полностью диссоциированный анион аспарагиновой кислоты.

Полученные величины – средние значения, по крайней мере, трех определений и соответствующие стандартные отклонения – представлены в табл. 1. Константы протонирования определяли потенциометрически с использованием компьютерной обработки по нелинейному методу наименьших квадратов.

Комплексообразование молибдена (VI) с аспарагиновой кислотой. Равновесие комплексообразования молибдат-иона с аспарагиновой кислотой исследовали с использованием метода, основанного на зависимости поглощения от величины pH: $A = f(\text{pH})$, в условиях максимальной стабильности комплексов [19, 20]. Измеряли поглощенные растворов, содержащих 10^{-4} моль/л Mo(VI) с большим избытком аспарагиновой кислоты (10^{-2} моль/л), в диапазоне pH 3.2–5.5 в различных системах растворителей.

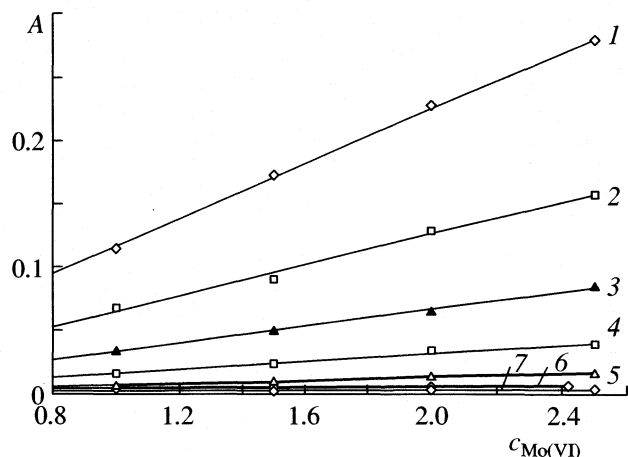
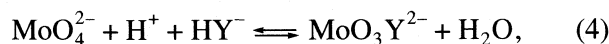


Рис. 1. Зависимости от $c_{\text{Mo(VI)}}$ поглощения на 250 (1), 255 (2), 260 (3), 265 (4), 270 (5), 275 (6) и 280 нм (7) при 25°C в воде.

С учетом того, что поглощение зависит от концентрации (рис. 1), в табл. 2 представлены значения молярных коэффициентов поглощения

(ϵ_0) молибдена (VI), для различных длин волн и диэлектрических проницаемостей. В условиях эксперимента гидролиз молибден-иона можно не учитывать, тем не менее, величину ϵ_0 определяли другими методами [21].

Уравнение равновесия и комплексообразования аспарагиновой кислоты с тетраоксимолибдат-ионом в кислой среде имеет вид:



$$A = \epsilon_0[\text{MoO}_4^{2-}] + \epsilon_1[\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}], \quad (5)$$

где ϵ_1 – молярный коэффициент поглощения комплекса. Рассмотрим уравнения материального баланса

$$[\text{MoO}_4^{2-}] = c_{\text{Mo(VI)}} - [\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}], \quad (6)$$

$$[\text{HY}] = (c_{\text{HY}} - [\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}])\alpha_{\text{HY}}, \quad (7)$$

где $c_{\text{Mo(VI)}}$ и c_{HY} – общие концентрации Mo(VI) и аспарагиновой кислоты, α_{HY} – мольная доля HY, присутствующего в виде свободного лиганда,

$$\alpha_{\text{HY}} = \frac{K_{\text{HY}}K_{\text{H}_2\text{Y}}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^3 + K_{\text{HY}}[\text{H}^+]^2 + K_{\text{HY}}K_{\text{H}_2\text{Y}}[\text{H}^+] + K_{\text{HY}}K_{\text{H}_2\text{Y}}K_{\text{H}_3\text{Y}}}$$

Константа образования определяется из уравнения (4):

$$K_c = \frac{[\text{MoOY}^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}^+][\text{HY}^-]} \quad (8)$$

Учитывая соотношение концентраций лиганда и металла, подставляя уравнение (5) в (6) и (7) и упрощая полученное выражение, получаем

$$\frac{c_{\text{Mo(VI)}}}{A} = \frac{1}{\epsilon_1} + \left[\epsilon_1 K_c \left(c_{\text{HY}} - \frac{A}{\epsilon_1 - \epsilon_0} \right) \right]^{-1} \frac{(A - \epsilon_0 c_{\text{Mo(VI)}})}{A \alpha_{\text{HY}} [\text{H}^+]}. \quad (9)$$

График зависимости $c_{\text{Mo(VI)}}/A$ от $(A - \epsilon_0 c_{\text{Mo(VI)}})/A \alpha_{\text{HY}} [\text{H}^+]$ представляет собой прямую,

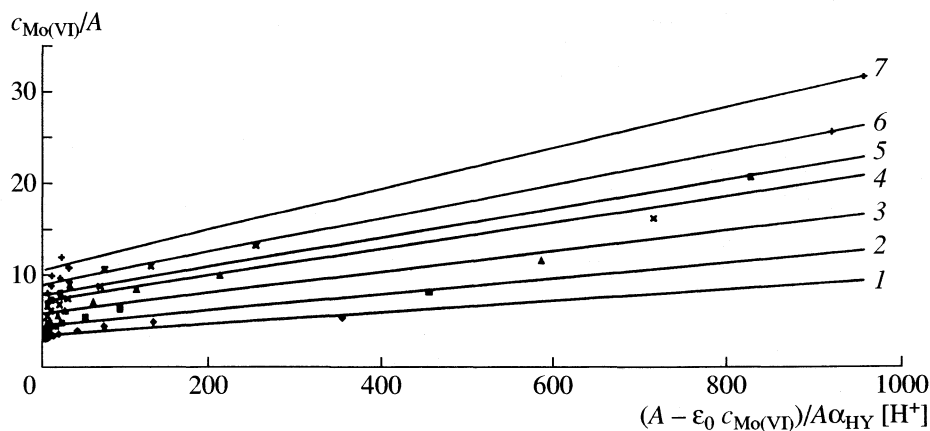


Рис. 2. Зависимости $c_{\text{Mo(VI)}}/A$ от $(A - \epsilon_0 c_{\text{Mo(VI)}})/A \alpha_{\text{HY}} [\text{H}^+]$ при 25°C в смеси вода–метанол (0.899 : 0.101); 1–7 – см. рис. 1.

Таблица 2. Молярные коэффициенты поглощения молибдена ($10^{-2}\epsilon_0$) и $\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}$ ($10^{-3}\epsilon_1$) в системе вода (x) – метанол ($1 - x$) при $\lambda = 250\text{--}280$ нм

x	ϵ	250	255	260	265	270	275	280
15°C								
1.000	ϵ_0	11.00	5.86	2.92	1.48	0.62	0.14	0.10
	ϵ_1	2.755	1.802	1.517	1.238	1.045	0.913	0.709
0.952	ϵ_0	11.50	6.42	3.40	1.70	0.70	0.20	0.10
	ϵ_1	2.841	2.841	1.988	1.678	1.470	1.228	1.050
0.899	ϵ_0	11.86	6.78	3.70	1.80	0.78	0.37	0.12
	ϵ_1	3.049	3.049	2.717	2.541	2.110	1.919	1.821
0.839	ϵ_0	11.28	5.98	3.14	1.60	0.780	0.210	0.200
	ϵ_1	4.016	3.472	3.058	2.659	2.358	2.150	1.880
20°C								
1.000	ϵ_0	11.40	6.10	3.340	1.680	0.660	0.380	0.120
	ϵ_1	2.309	1.764	1.534	1.272	1.075	0.933	0.824
0.952	ϵ_0	11.62	6.440	3.420	1.720	0.750	0.320	0.120
	ϵ_1	2.571	1.848	1.587	1.447	1.244	0.973	0.810
0.899	ϵ_0	11.96	6.780	3.700	1.880	0.980	0.430	0.220
	ϵ_1	3.401	3.145	2.591	2.320	1.876	1.698	1.420
0.839	ϵ_0	12.17	6.090	3.840	1.940	1.000	0.480	0.280
	ϵ_1	3.649	3.311	2.841	2.445	2.193	1.961	1.715
25°C								
1.000	ϵ_0	11.000	6.180	3.360	1.660	0.680	0.200	0.120
	ϵ_1	1.927	1.297	1.064	0.851	0.764	0.714	0.656
0.952	ϵ_0	11.700	6.460	3.52	1.96	0.80	0.38	
	ϵ_1	2.069	1.667	1.326	1.136	0.953	0.912	0.810
0.899	ϵ_0	12.00	6.80	3.76	1.94	1.02	0.49	0.30
	ϵ_1	2.500	2.053	1.855	1.658	1.422	1.328	1.138
0.839	ϵ_0	12.20	6.74	4.10	2.06	1.06	0.50	0.30
	ϵ_1	2.717	2.278	1.901	1.689	1.490	1.333	1.171
30°C								
1.000	ϵ_0	11.60	6.20	3.40	1.70	0.60	0.28	0.12
	ϵ_1	1.645	1.200	1.015	0.781	0.616	0.580	0.517
0.952	ϵ_0	11.80	6.68	3.58	1.84	0.86	0.40	0.19
	ϵ_1	1.727	1.228	1.076	0.877	0.812	0.665	0.570
0.899	ϵ_0	12.00	6.80	3.90	2.00	1.06	0.50	0.30
	ϵ_1	2.169	1.730	1.353	1.084	1.014	0.883	0.709
0.839	ϵ_0	12.50	6.90	4.69	2.10	1.08	0.52	0.31
	ϵ_1	2.544	2.188	1.721	1.543	1.375	1.222	1.072

Таблица 3. Поглощение (A) растворов при различных значениях pH и длин волн ($\lambda = 250\text{--}280$ нм) в смеси вода (x) – метанол ($1 - x$), $c_{\text{Mo(VI)}} = 10^{-4}$ М, $I = 0.2$ М, $c_{\text{Asp}} = 10^{-2}$ М

pH	250	255	260	265	270	275	280	pH	250	255	260	265	270	275	280
15°C															
$x = 1.000$								$x = 0.899$							
3.68	0.234	0.175	0.139	0.116	0.095	0.077	0.061	3.77	0.309	0.249	0.204	0.169	0.142	0.118	0.095
4.03	0.228	0.168	0.131	0.108	0.088	0.072	0.055	4.51	0.279	0.214	0.173	0.142	0.120	0.101	0.082
4.29	0.217	0.157	0.121	0.098	0.079	0.064	0.050	4.85	0.260	0.196	0.155	0.127	0.107	0.089	0.072
4.64	0.196	0.117	0.103	0.080	0.065	0.052	0.039	5.16	0.236	0.172	0.133	0.107	0.088	0.073	0.060
5.49	0.146	0.089	0.058	0.027	0.020	0.013	0.013	5.62	0.199	0.139	0.101	0.077	0.062	0.050	0.042
6.10	0.135	0.080	0.048	0.019	0.013	0.008	0.008	6.12	0.176	0.117	0.181	0.059	0.046	0.036	0.03
$x = 0.952$								$x = 0.839$							
3.69	0.267	0.205	0.168	0.138	0.115	0.094	0.076	3.81	0.361	0.298	0.249	0.208	0.177	0.149	0.125
4.23	0.252	0.190	0.151	0.125	0.103	0.083	0.069	4.27	0.335	0.271	0.223	0.188	0.160	0.134	0.113
4.49	0.238	0.175	0.138	0.12	0.092	0.074	0.061	4.79	0.308	0.240	0.195	0.164	0.141	0.119	0.100
5.03	0.200	0.139	0.104	0.080	0.063	0.051	0.041	5.34	0.265	0.199	0.158	0.130	0.111	0.092	0.079
5.60	0.160	0.101	0.069	0.048	0.035	0.026	0.022	5.62	0.227	0.161	0.122	0.097	0.081	0.067	0.058
6.14	0.151	0.092	0.060	0.039	0.028	0.020	0.016	6.25	0.203	0.140	0.102	0.079	0.065	0.053	0.047
20°C															
$x = 1.000$								$x = 0.899$							
3.74	0.232	0.147	0.138	0.113	0.093	0.075	0.059	3.70	0.314	0.252	0.207	0.175	0.144	0.121	0.091
4.21	0.222	0.163	0.127	0.102	0.083	0.067	0.053	4.00	0.304	0.239	0.195	0.162	0.136	0.113	0.092
4.48	0.211	0.151	0.114	0.090	0.072	0.057	0.045	4.51	0.283	0.218	0.175	0.145	0.122	0.102	0.084
5.01	0.180	0.121	0.086	0.065	0.049	0.038	0.030	4.04	0.245	0.179	0.140	0.113	0.093	0.018	0.065
5.55	0.156	0.099	0.065	0.045	0.031	0.022	0.016	5.72	0.193	0.131	0.094	0.070	0.055	0.046	0.039
6.01	0.147	0.090	0.058	0.037	0.029	0.015	0.011	6.26	0.175	0.115	0.079	0.057	0.043	0.034	0.030
$x = 0.952$								$x = 0.839$							
3.73	0.260	0.202	0.162	0.135	0.113	0.091	0.074	3.89	0.354	0.286	0.241	0.203	0.169	0.142	0.118
4.49	0.234	0.173	0.135	0.110	0.091	0.074	0.059	4.25	0.335	0.268	0.221	0.187	0.158	0.132	0.110
4.82	0.214	0.154	0.117	0.093	0.077	0.061	0.049	4.86	0.300	0.231	0.188	0.156	0.132	0.112	0.094
5.15	0.188	0.130	0.095	0.073	0.057	0.046	0.037	5.07	0.287	0.219	0.178	0.148	0.124	0.106	0.089
5.57	0.164	0.106	0.072	0.051	0.039	0.030	0.023	5.30	0.269	0.202	0.161	0.132	0.112	0.095	0.079
6.01	0.149	0.092	0.060	0.040	0.029	0.020	0.016	6.26	0.204	0.140	0.103	0.078	0.064	0.053	0.045
25°C															
$x = 1.000$								$x = 0.899$							
3.34	0.228	0.173	0.137	0.114	0.094	0.077	0.061	3.11	0.308	0.251	0.208	0.174	0.147	0.122	0.102
4.09	0.214	0.154	0.119	0.096	0.078	0.062	0.049	4.28	0.282	0.218	0.174	0.144	0.122	0.102	0.083
4.62	0.183	0.124	0.089	0.069	0.053	0.042	0.033	4.9	0.242	0.179	0.139	0.112	0.093	0.077	0.063
5.01	0.160	0.102	0.070	0.050	0.036	0.027	0.021	5.21	0.218	0.156	0.117	0.090	0.075	0.062	0.051
5.69	0.139	0.084	0.052	0.034	0.032	0.015	0.011	5.53	0.197	0.136	0.099	0.075	0.061	0.050	0.041
6.12	0.134	0.079	0.048	0.029	0.018	0.012	0.008	6.02	0.181	0.120	0.085	0.061	0.048	0.039	0.033
$x = 0.952$								$x = 0.839$							
3.02	0.259	0.201	0.165	0.138	0.116	0.096	0.077	3.23	0.356	0.295	0.249	0.208	0.176	0.147	0.122
4.10	0.244	0.181	0.143	0.116	0.095	0.079	0.064	4.20	0.341	0.277	0.231	0.193	0.164	0.135	0.113
4.57	0.222	0.161	0.123	0.098	0.081	0.066	0.051	4.81	0.286	0.219	0.177	0.146	0.124	0.105	0.087
5.08	0.185	0.124	0.089	0.068	0.052	0.041	0.031	5.02	0.273	0.206	0.164	0.135	0.115	0.097	0.082
5.3	0.173	0.113	0.078	0.057	0.042	0.034	0.027	5.99	0.206	0.141	0.105	0.079	0.065	0.054	0.046
6.34	0.150	0.092	0.058	0.039	0.028	0.020	0.014	6.49	0.196	0.132	0.095	0.069	0.057	0.047	0.040
30°C															
$x = 1.000$								$x = 0.899$							
3.95	0.219	0.160	0.125	0.102	0.083	0.067	0.052	3.82	0.301	0.236	0.193	0.160	0.135	0.112	0.092
4.26	0.203	0.144	0.109	0.087	0.070	0.059	0.043	4.50	0.266	0.202	0.160	0.132	0.110	0.092	0.074
4.62	0.183	0.124	0.089	0.069	0.053	0.042	0.033	4.90	0.242	0.179	0.139	0.112	0.093	0.077	0.063
5.01	0.160	0.102	0.070	0.050	0.036	0.027	0.021	5.21	0.218	0.156	0.117	0.090	0.075	0.062	0.051
5.69	0.139	0.082	0.052	0.034	0.032	0.015	0.011	5.53	0.197	0.136	0.099	0.075	0.061	0.050	0.041
6.12	0.134	0.079	0.048	0.029	0.018	0.012	0.008	6.02	0.181	0.120	0.085	0.061	0.048	0.039	0.033
$x = 0.952$								$x = 0.839$							
3.90	0.253	0.191	0.152	0.125	0.104	0.085	0.068	3.78	0.342	0.277	0.231	0.192	0.163	0.135	0.113
4.10	0.244	0.181	0.183	0.116	0.095	0.079	0.064	4.20	0.341	0.277	0.230	0.193	0.164	0.135	0.113
4.57	0.222	0.161	0.123	0.098	0.081	0.066	0.051	4.81	0.286	0.219	0.177	0.146	0.124	0.105	0.087
5.08	0.185	0.124	0.089	0.068	0.052	0.041	0.031	5.02	0.273	0.206	0.164	0.135	0.115	0.097	0.082
5.30	0.173	0.113	0.078	0.057	0.042	0.034	0.027	5.37	0.245	0.178	0.139	0.112	0.094	0.078	0.066
6.34	0.150	0.092	0.058	0.039	0.028	0.020	0.014	5.99	0.206	0.141	0.105	0.079	0.065	0.054	0.046

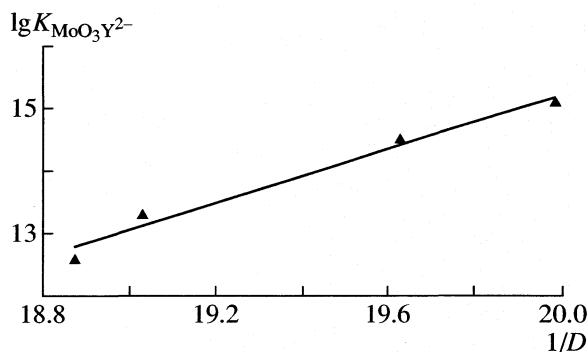


Рис. 3. Зависимость $\lg K_{\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}}$ от $1/D$ в смеси вода (x) – метанол (1 – x) при 25°C.

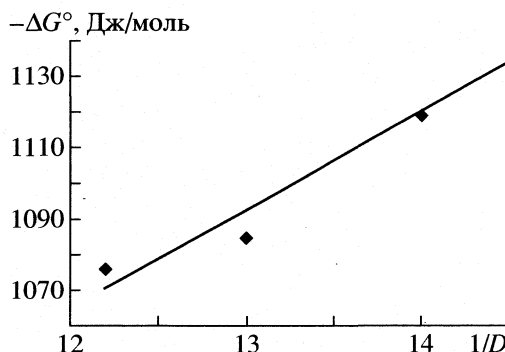


Рис. 4. Зависимость ΔG° от $1/D$ в смеси вода (x) – метанол (1 – x) при 25°C.

по величине угла наклона которой и пересечению с осью ординат определяют соответственно значения константы образования и молярный коэффициент поглощения (рис. 2).

Поглощение $\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}$ в метаноле при различных рН и на разных длинах волн, молярные коэффициенты поглощения комплекса и константы образования приведены в табл. 1–3. Константу устойчивости комплекса $\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}$ вычисляли, объединяя

константы протонирования аспарагиновой кислоты и константы образования комплексов:

$$K_{\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}} = \frac{[\text{MoO}_3\text{Y}^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{Y}^-]} = K_c K_{\text{H}_3\text{Y}} K_{\text{H}_2\text{Y}} \quad (10)$$

средние значения представлены в табл. 1.

Воду, имеющую большую диэлектрическую проницаемость, заменяют метанолом, поэтому силы электрического притяжения между двумя противоположно заряженными ионами значительно уменьшаются. Помимо этого все органические растворители снижают диэлектрическую проницаемость раствора, что приводит к увеличению силы притяжения и, следовательно, к более высоким значениям констант образования и протонирования. Изменения энтальпии определяли из графика зависимости $\lg K$ от $1/T$. На рис. 3 представлена линейная зависимость $\lg K$ аспарагиновой кислоты от $1/D$ растворителя (система метанол–вода). Линейность зависимости энергии Гиббса от $1/D$ свидетельствует о соответствии экспериментальных результатов с приведенными выше предположениями (рис. 4, табл. 4).

Таблица 4. Значения ΔG° (Дж/моль) и ΔS° (Дж/(моль К)) реакции комплексообразования молибдена с аспарагиновой кислотой в системе вода (x) – метанол (1 – x) при различных температурах, $I = 0.2 \text{ M}$, $\Delta H^\circ = -1047 \text{ Дж/моль}$

x	$-\Delta G^\circ$	ΔS°
15°C		
1.000	104754	360.09
0.952	105609	363.06
0.899	107886	370.97
0.839	108277	372.33
20°C		
1.000	107218	362.36
0.952	109058	368.64
0.899	109781	371.10
0.839	110398	373.21
25°C		
1.000	107678	357.82
0.952	108546	360.73
0.899	111997	372.31
0.839	114005	379.05
30°C		
1.000	108551	354.79
0.952	110170	360.14
0.899	112304	367.18
0.839	113505	371.15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kendrick M.J., May M.T., Plishka M.J., Robinson K.D. Metals in Biological Systems. N.Y.: Ellis Horwood Limited, 1992.
2. Johnson J.S., Jons O. // Acta Chem. Scand. 1981. V. 35. P. 233.
3. Cotton F.A., Wilkinson G. // Advanced Inorganic Chemistry. N.Y.: Intersci., 1972.
4. Larson M. Organic Complexes of Molybdenum. 1964.
5. Aveston J., Anacker E.W., Johnson J.S. // Inorg. Chem. 1961. V. 3. P. 735.
6. Honig D.S., Kustin K. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 65.
7. Hedit L.J., Berestecki J. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V. 77. P. 2049.

8. *Teo B.K., Averill B. A.* Abstract of the 178th National A. C.S. Meeting, September 1979, INOR 238.
9. *Sykes K.W.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 2473.
10. *Jolly W.L.* Modern Inorganic Chemistry. N.Y. etc.: Mc Graw Hill, 1986.
11. *Shahbazi P., Maleknia N.* // General Biochemistry. 1997. V. 2. P. 67.
12. *Wilson E.W., Kasperian M.H., Martin R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5365.
13. *Williams D.R.* The Metals of Life. L.: Van Nostrand- Reinbold, 1971.
14. *Costa Pessoa J., Vilas Boas L.F., Gillard R.D.* // Polyhedron. 1989. V. 8. P.1173.
15. *Bates R.G.* Determination of pH. N.Y.: Wiley, 1964.
16. *Andreas K.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3349.
17. *Beck M.T., Nagipal I.* Chemistry of Complexation Equilibria. N.Y.: Ellis Horwood, 1990.
18. *Khorrami S.A., Gharib F., Zare K., Aghai H.* // Iran. J. Chem. Eng. 1992. V. 11. P. 19.
19. *Monajjemi M., Zare K., Gharib F.* // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 419.
20. *Monajjemi M., Moniri E., Ahmad Panahi H.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V.46. P. 1249.
21. *Monajjemi M., Azizi Z., Ghavami M.* // J. Russ. Inorg. Chem. 2003. V. 48. P. 1551.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.63:543.226:547.917

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕКТИНА
РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ЭТЕРИФИКАЦИИ В ОБЛАСТИ 6–330 К

© 2005 г. В. Ф. Урьяш, А. Е. Груздева, Н. Ю. Кокурина, Н. В. Гришатов, В. Н. Ларина

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

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

Поступила в редакцию 07.09.2004 г.

В вакуумных адиабатических калориметрах измерена теплоемкость в области 6(80)–330 К образцов яблочного пектина различной степени этерификации. Рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия и функция Гиббса) указанных полисахаридов в области 0–330 К за вычетом значений этих функций при 0 К. Определены температуры их физических переходов. В калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой определены энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) образцов пектина, по которым рассчитаны их энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) в твердом состоянии.

Пектин, как и другие изученные ранее производные целлюлозы (нитраты [1, 2], ацетаты [3], хитин и хитозан [4–6], амилоза, амилопектин и крахмал [7, 8], агар и агароза [7, 9]), имеет сложное молекулярное и надмолекулярное строение [10]. Это, несомненно, должно оказывать влияние на физико-химические и термодинамические свойства пектина. В данной работе калориметрическим методом была измерена теплоемкость (C_p°) двух образцов яблочного пектина различной степени этерификации (СЭ) в области 6(80)–330 К. Рассчитаны их термодинамические характеристики (энтропия, энтальпия и функция Гиббса) в области 0–330 К за вычетом значений этих функций при 0 К. Изучены физические переходы как по зависимости $C_p^\circ = f(T)$, так и методом дифференциального термического анализа (ДТА). Определены также энтальпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и образования ($\Delta_f H^\circ$) в твердом состоянии указанных образцов пектина.

Пектины входят в состав структурных элементов клеточной ткани многих растений. Они выполняют функции связывающих и упрочняющих элементов, а также регулируют водный обмен в плодах в связи со своей способностью к набуханию и студнеобразованию. Основной структурной единицей макромолекулы пектина является полигалактуроновая кислота (рис. 1), которая частично этерифицирована метиловым спиртом. Пирозидные циклы в ее молекуле связаны 1,4-β-глюкозидной связью. Брутто-формула пектина имеет вид $[C_5H_7O_4(COOH)_{1-m}(COOCH_3)_m]_n$, а молярная масса повторяющегося звена рассчитывается по формуле $176.13 + 14.02m$, г/моль.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные образцы. Исследовали яблочные пектины марки Classic, выпускаемые ПО Herbstreith&Fox (ФРГ). Был взят пектин AS-401 (СЭ = 63–65%) со средней скоростью желирования, определенной на приборе ридгелиметре по международному методу США-Car, а также пектин AU-202 (СЭ = 68–76%) чистый, нестандартизованный. Молярная масса повторяющегося звена AS-401 (средняя СЭ = 64%) равна 185.10 г/моль и AU-202 (средняя СЭ = 72%) – 186.22 г/моль. Проведенный нами ДТА показал, что в воздушно-сухих пектинах содержится остаточная вода: AS-401 – 8.1 мас. %, AU-202 – 6.4 мас. %. Эта вода удаляется из образцов при ~395 К. Поэтому перед экспериментами образцы сушили в вакууме (0.6 Па) при 400 К в течение 1 ч. После этого масса образцов оставалась постоянной.

Аппаратура и методика измерений. Теплоемкость пектина AS-401 изучали в вакуумных адиабатических калориметрах: типа ТАУ-1 в интервале 6–80 К [11, 12] и конструкции Харьковского

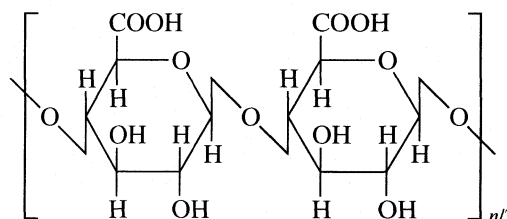


Рис. 1. Структурная формула полигалактуроновой кислоты.

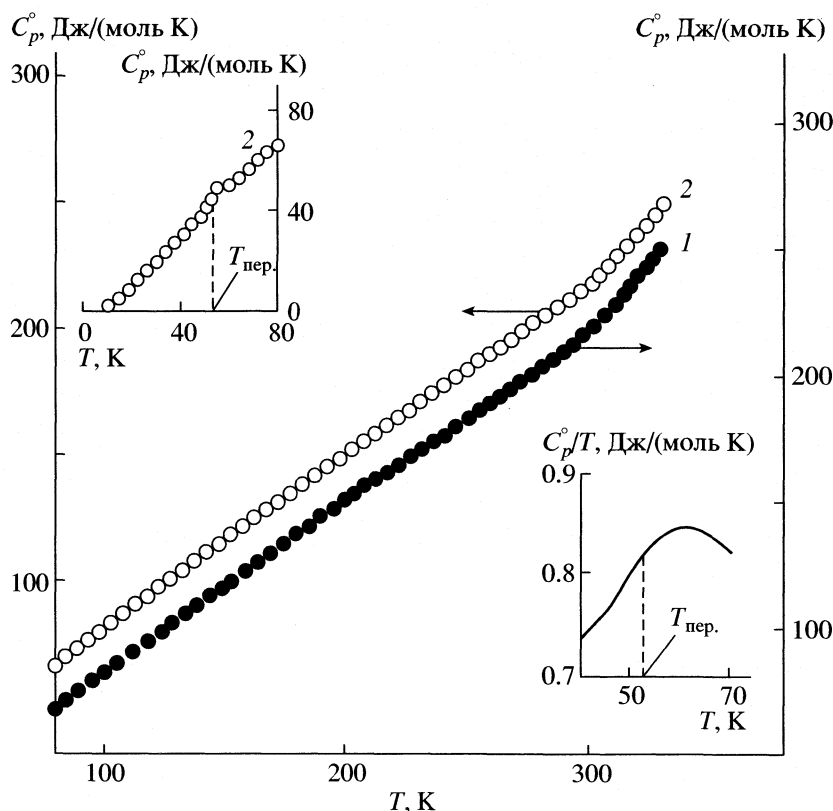


Рис. 2. Температурные зависимости теплоемкости и приведенной теплоемкости пектинов: 1 – AU-202; 2 – AS-401.

физико-технического института низких температур НАН Украины в области 80–330 К [13, 14]. Теплоемкость пектина AU-202 измеряли в области 80–330 К. Энергетический эквивалент калориметров определяли путем измерения теплоемкости калориметрических ампул, заполненных гелием до давления 8.5 кПа. Для проверки методики на отсутствие систематической ошибки измерили и сопоставили с данными [15] теплоемкость бензойной кислоты марки К-1 (ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, г. Санкт-Петербург). Различие полученных результатов и данных [15] составило 1.5% при $T < 10$ К, 0.5% – в интервале 10–40 К и 0.3% при $T > 40$ К. Подъем температуры в опытах составлял 0.4–1.0 К в интервале 6–20 К и 1.5–2.0 К выше 20 К, поэтому поправку на кривизну функции $C_p^\circ = f(T)$ при расчете теплоемкости не вводили. Отклонения экспериментальных данных от усредняющих кривых не превышали 0.5% при $T < 20$ К и 0.3% при более высоких температурах. Масса образца AS-401, загружаемого в калориметрическую ампулу прибора ТАУ-1, составляла 0.3996 г. Во втором калориметре в ампулу помещали (г): AS-401 – 3.6821; AU-202 – 2.7127.

Термодинамические функции веществ $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ рассчитывали интегрированием кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответствен-

но, а функцию Гиббса $G^\circ(T) - G^\circ(0)$ – по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Для расчета термодинамических функций пектина AS-401 экстраполяцию зависимости $C_p^\circ = f(T)$ от 6 к 0 К проводили по функции теплоемкости Дебая [16]

$$C_p^\circ = nD(\Theta_D/T), \quad (1)$$

где n и Θ_D – специально подобранные параметры, равные соответственно 20.00 и 204.905 К. С подобранными параметрами уравнение (1) описывает экспериментальные значения C_p° соединения в интервале 6–10 К с погрешностью $< 3.7\%$.

Теплоемкость образца AU-202, измеренную от 80 К, экстраполировали от 80 к 0 К по методу Келли–Паркса–Хаффмана [17]. Коэффициенты $A = 1.0602$ и $B = -0.0002858$ в уравнении

$$C_p^\circ = C_{p,\varepsilon}^\circ(A + BT) \quad (2)$$

подобраны таким образом, чтобы решение его совпадало с экспериментально определенными значениями C_p° вещества в интервале 80–100 К с погрешностью не хуже 0.3%. В уравнении (2) $C_{p,\varepsilon}^\circ$ – измеренная в области 6–80 К теплоемкость эталонного вещества, родственного изучаемому; T – температура, К. В качестве эталонного вещества использовали яблочный пектин AS-401.

Таблица 1. Экспериментальные значения мольной теплоемкости пектина AS-401 (Дж/(моль К))

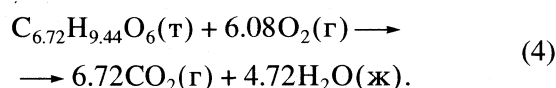
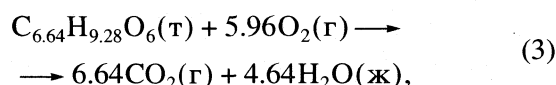
T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		49.68	38.79	65.27	54.15	Серия 7	
6.314	0.3820	52.07	41.34	65.89	54.52	170.0	129.2
6.953	0.4826	54.46	44.26	66.50	54.80	174.5	132.0
7.719	0.6493	56.85	47.12	67.12	55.14	179.0	134.1
8.339	0.8719	59.24	49.34	67.74	55.54	183.5	138.8
8.920	1.115	61.64	51.55	68.35	56.11	188.0	141.4
9.477	1.384	64.05	53.04	68.96	56.65	192.6	143.7
9.995	1.732	66.45	54.54	69.58	57.02	197.1	147.2
10.50	1.993	68.86	56.34	70.20	57.62	201.5	149.7
11.00	2.270	71.26	58.11	70.81	57.91	205.8	153.0
11.50	2.504	73.66	60.15	71.42	58.30	Серия 8	
11.99	2.820	76.06	62.32	72.04	58.86	211.5	157.2
12.49	3.147	78.46	64.31	72.65	60.08	215.9	159.9
12.97	3.565	Серия 4		73.26	60.31	220.2	162.1
13.44	3.853	46.15	35.42	73.88	60.48	224.5	165.4
13.89	4.143	46.70	35.89	74.49	61.26	228.7	167.7
14.34	4.439	47.33	36.53	75.11	61.66	233.1	170.8
14.72	4.784	47.95	37.15	75.72	62.64	237.7	174.1
15.19	5.130	48.57	38.09	76.33	62.84	242.2	177.3
15.65	5.556	49.20	38.68	76.95	63.30	246.7	179.3
16.12	5.927	49.81	39.36	77.56	63.74	Серия 9	
Серия 2		50.44	39.81	78.17	64.29	248.5	181.8
16.55	6.538	51.05	41.18	78.79	64.82	250.7	183.3
16.91	6.569	51.67	41.05	79.40	65.03	253.9	185.7
17.38	7.070	52.30	41.91	Серия 5		256.4	188.0
17.85	7.527	52.91	42.96	79.60	65.06	260.9	190.4
18.32	7.880	53.53	43.28	83.95	68.17	265.6	193.3
18.79	8.461	54.15	44.40	88.38	70.80	Серия 10	
19.26	8.871	54.77	45.06	92.48	74.74	277.1	199.9
19.74	9.401	55.39	45.64	96.47	77.59	282.5	204.1
20.21	9.840	56.01	46.30	100.6	80.56	287.7	207.7
21.34	10.77	56.62	47.91	104.7	83.92	292.8	210.8
23.45	12.75	57.24	47.52	108.8	87.27	297.7	216.3
25.59	14.62	57.86	48.78	113.1	90.05	302.5	218.4
27.76	16.88	58.48	48.77	117.5	93.96	307.1	223.2
Серия 3		59.10	49.43	Серия 6		311.6	228.8
28.67	18.03	59.72	49.96	127.2	99.49	Серия 11	
30.66	20.07	60.34	50.46	131.3	103.0	313.1	229.5
33.01	22.41	60.95	51.42	135.8	105.0	317.7	232.1
35.37	24.82	61.57	52.02	140.1	108.5	322.2	239.1
37.74	27.19	62.19	52.13	144.5	111.5	326.4	242.9
40.12	29.41	62.80	52.82	148.8	113.9	330.5	248.9
42.51	31.69	63.42	52.84	153.1	117.6		
44.90	33.94	64.04	53.25	157.4	121.1		
47.29	36.24	64.65	54.12	161.8	123.9		

Таблица 2. Экспериментальные значения мольной теплоемкости пектина AU-202 (Дж/(моль К))

T, К	C_p°	T, К	C_p°	T, К	C_p°
Серия 1		167.3	130.4	255.9	187.3
79.69	67.45	172.0	133.7	260.2	189.3
84.06	71.68	Серия 3		264.6	193.5
88.38	74.06	177.9	136.9	268.6	195.5
92.71	77.28	182.0	139.5	272.8	197.7
96.81	79.87	186.1	142.2	277.1	200.8
100.8	82.94	190.2	144.9	Серия 6	
104.8	87.00	194.4	146.6	276.4	198.1
108.9	89.93	198.5	149.1	281.8	204.2
113.4	92.91	202.7	151.5	287.1	207.1
117.8	95.59	206.9	154.5	292.1	211.2
122.0	99.11	Серия 4		Серия 7	
Серия 2		212.5	159.3	295.8	215.6
129.7	104.4	217.0	162.1	300.6	217.0
133.8	107.4	221.5	164.5	305.2	223.3
137.9	109.9	226.0	168.2	309.6	227.7
142.0	112.0	230.4	170.3	313.9	235.8
146.1	115.5	234.8	172.7	Серия 8	
150.1	117.5	239.1	175.3	316.9	236.5
154.2	121.9	243.4	178.7	321.2	237.6
158.2	123.4	247.7	181.2	325.4	245.0
162.7	126.9	Серия 5		329.5	248.9
		251.7	183.7		

Энтальпию сгорания ($\Delta_c H^\circ(t, 298.15)$, кДж/моль) пектинов определяли в усовершенствованном калориметре В-08МА со статической калориметрической бомбой [18]. По полученным значениям рассчитывали их энтальпии образования в твердом состоянии ($\Delta_f H^\circ(t, 298.15)$, кДж/моль). Калибровку калориметрической системы проводили по эталонной бензойной кислоте марки К-2 ($\Delta U_c = -26460.0$ Дж/г при взвешивании в воздухе). Энергетический эквивалент системы был $W = 14847 \pm 3$ Дж/К с удвоенным квадратичным отклонением от среднего результата 0.02%. Полисахариды сжигали в виде таблеток вместе с таблетками бензойной кислоты при давлении кислорода 3×10^6 Па. По данным хроматографического анализа, используемый кислород содержал примеси, мол. %: $N_2 - 0.8$; CO и $CO_2 - 0.002$; углеводо-

родов – 0.001. Вещество в кварцевом тигле поджигали путем разряда конденсатора на платиновую проволоку, соединенную с веществом посредством хлопчатобумажной нити. Для измерения подъема температуры использовали два платиновых термометра сопротивления и цифровой вольтметр Щ1516, включенных в мостовую схему. Массу образца исследуемого соединения определяли по количеству CO_2 , образующегося при его сгорании. Расчеты проводили для следующих реакций сгорания AS-401 и AU-202 соответственно:



В условиях калориметрической бомбы определяли энергию сгорания исследуемого вещества ($\Delta_c U$). Исходя из среднего значения $\Delta_c U$, молярной массы (M), с учетом поправки Уошберна и поправки, обусловленной изменением числа молей газов, рассчитали стандартные величины $\Delta_c U^\circ$ и $\Delta_c H^\circ$ для реакций (3) и (4) сгорания полисахаридов. По полученным значениям $\Delta_c H^\circ$ рассчитывали энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ полисахаридов в твердом состоянии при 298.15 К с использованием $\Delta_f H^\circ(H_2O, ж) = -285.830 \pm 0.042$ кДж/моль и $\Delta_f H^\circ(CO_2, г) = -393.51 \pm 0.13$ кДж/моль [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные значения теплоемкости полисахаридов (в 166 и 59 точках) представлены по сериям измерений в табл. 1, 2 и на рис. 2, а усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции их – в табл. 3. Как видно из рис. 2, теплоемкость пектина различной степени этерификации монотонно возрастает в изученном интервале температур. Теплоемкость пектина большей степени этерификации (AU-202) несколько выше (кривая 1). Однако это различие невелико, а в интервале 250–265 К теплоемкости образцов совпадают. Возрастание теплоемкости при 300 К можно объяснить начинающимся релаксационным процессом, который по классификации, предложенной в работах [20, 21], мы отнесли к β -переходу. Средняя температура его по данным ДТА равна 320 (AS-401) и 332 К (AU-202). β -Релаксация относится к движению участков полимерной цепи, меньших, чем сегмент [20, 21]. В полисахаридах она может быть связана с возбуждением колебаний пиранозных колец вокруг глюкозидных связей [1–9]. У образца пектина AS-401 в интервале 45–65 К на кривой теплоемкости наблюдалась обратимая аномалия эндотермического характера. Средняя температура перехода

Таблица 3. Усредненные значения теплоемкости и термодинамические функции пектина AS-401 (1) и пектина AU-202 (2) в твердом состоянии при стандартном давлении (C_p° и S° – Дж/(моль К), H° и G° – кДж/моль)

T, К	C_p°		$H^\circ(T) - H^\circ(0)$		$S^\circ(T) - S^\circ(0)$		$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)]$	
	1	2	1	2	1	2	1	2
5	0.1883	0.1993	0.000234	0.000248	0.06266	0.06636	0.000079	0.000084
10	1.620	1.713	0.003811	0.004032	0.5067	0.5361	0.001256	0.001330
20	9.550	10.07	0.05581	0.05892	3.797	4.010	0.02014	0.02129
40	29.31	30.74	0.4440	0.4670	16.46	17.33	0.2146	0.2262
60	50.27	50.12	1.237	1.283	32.25	33.61	0.6979	0.7331
80	65.40	67.84	2.390	2.472	48.73	50.59	1.508	1.575
100	80.33	82.87	3.850	3.983	64.96	67.38	2.646	2.755
120	94.96	97.30	5.606	5.785	80.92	83.77	4.105	4.268
140	108.7	111.3	7.645	7.871	96.61	99.83	5.881	6.104
160	122.4	125.4	9.952	10.24	112.0	115.6	7.967	8.259
180	135.9	138.3	12.53	12.87	127.2	131.1	10.36	10.73
200	149.0	150.5	15.38	15.76	142.2	146.3	13.05	13.50
220	162.4	163.5	18.49	18.90	157.0	161.3	16.05	16.58
240	175.8	176.2	21.88	22.30	171.7	176.0	19.33	19.95
260	189.7	189.0	25.53	25.95	186.3	190.6	22.91	23.62
280	202.9	202.6	29.46	29.86	200.9	205.1	26.78	27.58
298.15	214.7	216.4	33.24	33.66	214.0	218.3	30.55	31.42
320	235.3	238.5	38.15	38.62	229.8	234.3	35.40	36.36
330	248.5	250.0	40.56	41.07	237.3	241.8	37.73	38.74

Таблица 4. Результаты опытов по определению энергии сгорания образцов пектина различной степени этерификации при 298.15 К

$m(x)$, г	ΔT , К	$q(\text{б.к.})$, Дж	$q(\text{н.})$, Дж	$q(\text{HNO}_3)$, Дж	$-\Delta_c U$, кДж/г	$-\Delta_c U^\circ$, кДж/моль
AS-401						
0.5137 ₇	1.92095 ₅	20240.5	41.8	7.6	16019	2965.1
0.5054 ₂	2.10756 ₂	23133.6	37.2	9.9	16046	2970.1
0.5814 ₈	2.22184 ₅	23644.3	28.5	9.9	16002	2962.0
0.5696 ₃	1.79728 ₅	17503.8	30.8	15.2	16036	2968.3
0.5170	1.98186 ₆	21080.7	32.3	12.9	16051	2971.0
AU-202						
0.4875 ₁	2.00781 ₅	21789.5	36.5	14.1	16348	3044.3
0.3564 ₇	1.87293 ₅	21909.1	38.5	12.9	16402	3054.4
0.4315 ₆	1.91312	21301.8	33.5	14.6	16345	3043.8
0.5773 ₁	2.06473 ₅	21153.1	34.0	9.4	16384	3051.0
0.4882 ₉	1.98873 ₃	21489.9	35.0	12.9	16361	3046.7

Примечание. Средние величины $\Delta_c U = -2967.3 \pm 3.3$ и -3048.0 ± 4.1 кДж/моль; $\Delta_c U^\circ = -2965.2 \pm 3.3$ и -3046.0 ± 4.1 кДж/моль, $\Delta_c H^\circ(T) = -2963.5 \pm 3.3$ и -3044.3 ± 4.1 кДж/моль для AS-401 и AU-202 соответственно.

Таблица 5. Стандартные термодинамические функции пектинов [C_p° и S° – Дж/(мольК), H° и G° – кДж/моль] при $T = 298.15$ К, $p = 101.325$ кПа

Пектин	$C_p^\circ \pm 0.6$	$H^\circ(T) - H^\circ(0) \pm 0.10$	$S^\circ(T) - S^\circ(0) \pm 0.6$	$-[G^\circ(T) - G^\circ(0)] \pm 0.09$	
AS-401	214.7	33.24	214.0	30.55	
AS-202	216.4	33.66	218.3	31.42	
Пектин	$-\Delta_c H^\circ(\tau)$	$-\Delta_f H^\circ(\tau)$	$-\Delta_f S^\circ(\tau) \pm 4.2$	$-\Delta_f G^\circ(\tau)$	$\lg K_f^\circ$
AS-401	2963 ± 3.3	975.7 ± 3.3	1044.8	664.2 ± 4.9	116.3
AS-202	3044.3 ± 4.1	949.3 ± 4.1	1051.4	635.8 ± 5.3	111.4

Примечание. При расчете энтропии образования изученных полисахаридов при 298.15 К использовали стандартные энтропии соответствующих простых веществ, приведенные в [19].

($T_{\text{пер}}$), определенная из графика $C_p^\circ/T = f(T)$ (рис. 2), равна 53 К. Указанный переход носит, по-видимому, релаксационный характер и может быть связан с возбуждением колебаний метильной группы около шестого атома углерода пиранозного цикла. Следует отметить, что подобная аномалия наблюдалась у амилозы и крахмала [7, 8], но отсутствовала у амилопектина и агарозы [7, 9], так как по шестому атому углерода у них осуществляется химическая связь.

На термограммах пектинов кроме β -перехода проявились два температурных интервала растеклования. Средние температуры их равны $T_{c1} = 332.5$ К и $T_{c2} = 404.5$ К для AS-401, а также $T_{c1} = 354$ К и $T_{c2} = 399$ К для AU-202. Аналогичным образом ведут себя и другие изученные нами полисахариды [1–9]. Это объясняется их сложной молекулярной и надмолекулярной структурой. Они состоят из высокоупорядоченных и неупорядоченных микрообластей. Разложение пектинов протекает с поглощением теплоты. Эндотермический пик наблюдается при 420 К.

В табл. 4 приведены результаты опытов по определению энергии сгорания изученных нами полисахаридов. В них использованы следующие обозначения: $m(x)$ – масса сгоревшего вещества; ΔT – подъем температуры с поправкой на теплообмен; $q(\text{б.к.})$ и $q(\text{н.})$ – поправка соответственно на сгорание бензойной кислоты и нити; $q(\text{HNO}_3)$ – поправка на образование водного раствора азотной кислоты; $\Delta_c U$ и $\Delta_c U^\circ$ – энергия сгорания исследуемого вещества в условиях калориметрической бомбы и при стандартном давлении; $\Delta_c H^\circ(\tau)$ – мольная энтальпия сгорания исследуемого полисахарида при стандартном давлении и $T = 298$ К.

Рассчитанные энтальпии образования AS-401 и AU-202 в твердом состоянии при 298.15 К равны: $\Delta_f H^\circ(\text{AS-401}, \tau) = -975.7 \pm 3.3$ кДж/моль; $\Delta_f H^\circ(\text{AU-202}, \tau) = -949.3 \pm 4.1$ кДж/моль. Используя определенные значения $\Delta_f H^\circ$ полисахаридов, рассчитали термодинамические параметры их образования ($\Delta_f S^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$), а также константу равно-

весия реакций образования ($\lg K_f^\circ$) пектина AS-401 и AU-202 (табл. 5). Из полученных результатов видно, что с увеличением степени замещения пектина реакция сгорания становится более экзотермичной, а реакция образования напротив становится менее экзотермичной.

Таким образом, в результате проведенных комплексных исследований физико-химических и термодинамических свойств пектина различной степени этерификации и других полисахаридов [1–9], а также структуры производных целлюлозы [1, 2, 6] показано, что существует прямая взаимосвязь между структурой и перечисленными свойствами полисахаридов. Полисахариды имеют сложную надмолекулярную структуру. Микрофибриллы полисахаридов состоят из аморфных и высокоупорядоченных микрообластей различной степени упорядоченности [1, 2, 6, 10]. Следствием такого строения является наличие у них двух температур стеклования и нескольких вторичных маломасштабных релаксационных переходов эндотермического характера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мочалов А.Н., Рабинович И.Б., Урьяш В.Ф. и др. // Термодинамика органич. соедин.: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1981. С. 16.
2. Uryash V.F., Rabinovich I.B., Mochalov A.N., Khlyustova T.B. // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 409.
3. Мочалов А.Н., Хлюстова Т.Б., Малинин Л.Н. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1982. С. 59.
4. Цветкова Л.Я., Новоселова Н.В., Голицин В.П. и др. // Журн. хим. термодинамики и термохимии. 1993. Т. 2. № 1. С. 88.
5. Урьяш В.Ф., Кокурина Н.Ю., Маслова В.А. и др. // Вестн. ННГУ. Сер. хим. (Нижегор. гос. ун-т). 1998. № 1. С. 165.
6. Урьяш В.Ф. // Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 119.

7. Урьяш В.Ф., Карякин Н.В., Груздева А.Е. // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 61.
8. Урьяш В.Ф., Груздева А.Е., Кокурина Н.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 796.
9. Груздева А.Е., Урьяш В.Ф., Карякин Н.В. и др. // Вестн. ННГУ. Сер. хим. (Нижегор. гос. ун-т). 2000. № 2. С. 139.
10. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. М.: Мир, 1974. Т. 1. 450 с.
11. Мальшев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибаккин В.Ф. // ПТЭ. 1985. № 6. С. 195.
12. Косов В.И., Мальшев В.М., Мильнер Г.А. и др. // Измерит. техника. 1985. № 11. С. 56.
13. Рабинович И.Б., Шейман М.С., Нистратов В.П. и др. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 10. С. 2414.
14. Рыбкин Н.Г., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
15. Склянкин А.А., Стрелков П.Г. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1960. № 2. С. 100.
16. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 2. 434 с.
17. Паркс Г., Хаффман Г. Свободная энергия органических соединений. М.: ГИХЛ, 1936. 214 с.
18. Кирьянов К.В., Тельной В.И. // Тр. по химии и хим. технологии: Межвуз. сб. Горький: Горьк. гос. ун-т, 1975. № 4. С. 109.
19. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965. Вып. 1; 1966. Вып. 2; 1970. Вып. 4. Ч. 1.
20. Бартнев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 238 с.
21. Гоффман Дж.Д., Вилльямс Г., Пассаглия Е. // Переходы и релаксационные явления в полимерах / Сост. Р. Бойер. М.: Мир, 1968. 384 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 541.11:536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ РЕАКЦИЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ГЛИЦИЛ-ГЛИЦИНА

© 2005 г. Г. Г. Горболетова, С. Н. Гридчин, Е. С. Сазонова

Ивановский государственный химико-технологический университет

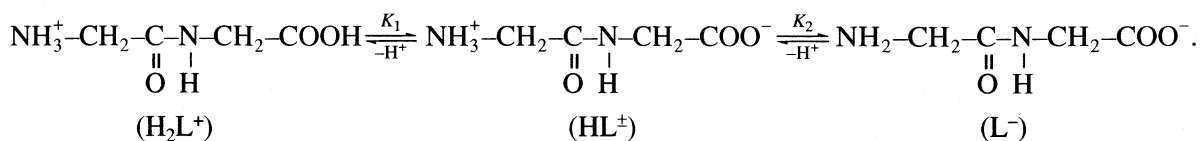
E-mail: sergei_gridchin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2004 г.

Измерены тепловые эффекты взаимодействия раствора глицил-глицина с растворами HNO₃, HCl, KOH и LiOH прямым калориметрическим методом при температуре 298.15 К и нескольких значениях ионной силы, создаваемой KNO₃, LiNO₃ и KCl. Экстраполяцией на нулевую ионную силу найдены теплоты ступенчатой диссоциации пептида в стандартном растворе. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида.

В кислом растворе глицил-глицин существует в протонированной форме. При увеличении pH раствора происходит ступенчатая диссоциация

протонированной частицы глицил-глицина по следующей схеме:



Константы ступенчатой диссоциации глицил-глицина определялись рядом авторов [1–28]. В целом исследования выполнены на высоком экспериментальном уровне. Найденные величины рК хорошо согласуются между собой. Константы ступенчатой диссоциации пептида определены при различных значениях ионной силы, создаваемой различными фоновыми электролитами. Концентрационная зависимость рК(I) с достаточной степенью точности может быть аппроксимирована (рис. 1) уравнением с одним индивидуальным параметром [29]. В качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации глицил-глицина были приняты следующие величины: рК₁⁰ = 3.16 ± 0.01, рК₂⁰ = 8.31 ± 0.01.

дартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тепловые эффекты измеряли в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой калориметрического опыта [34]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. В работе использовали глицил-глицин марки “ч.д.а.”. Растворы дипептида готовили растворением навесок препарата в свежеприготов-

Анализ литературных данных [10, 22, 30–33] показал, что расхождение в определении тепловых эффектов диссоциации как amino-, так и карбоксильной группы глицил-глицина по оценкам различных авторов составляет ~6 кДж/моль. Прямые измерения теплот диссоциации пептида при нескольких значениях ионной силы раствора не проводились.

Цель настоящей работы – изучение влияния концентрации и природы фонового электролита на тепловые эффекты диссоциации глицил-глицина методом прямой калориметрии, расчет стан-

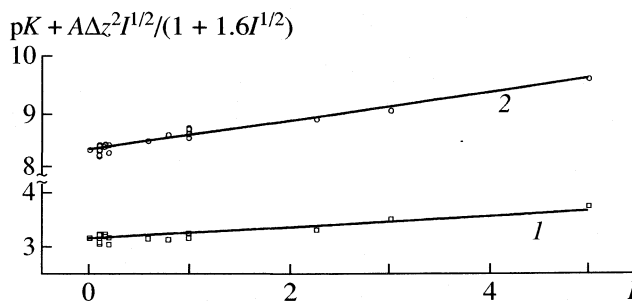


Рис. 1. Зависимости констант ступенчатой диссоциации (1 – рК₁, 2 – рК₂) глицил-глицина от ионной силы при 298.15 К.

ленном бидистилляте непосредственно перед проведением калориметрического опыта. Перед взятием навески препарат высушивали до постоянной массы при 343 К. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли перекристаллизованные из бидистиллята KNO_3 марки "ч.", а также KCl и LiNO_3 марки "х.ч.". Концентрацию раствора LiNO_3 устанавливали с помощью ионообменной хроматографии; после пропускания раствора через катионит КУ-2 в H^+ -форме, концентрацию выделившихся ионов водорода определяли алкалметрически. Бескарбонатные щелочи KOH , LiOH и кислоты HNO_3 , HCl готовили из реактивов марки "х.ч." по обычной методике [35]. Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0, 1.5. Равновесный состав растворов в условиях каждого опыта рассчитывали по программе RRSU [36].

Как видно из диаграммы равновесий в растворе глицил-глицина (рис. 2), тепловые эффекты ступенчатой диссоциации пептида могут быть определены независимо один от другого. При подкислении водного раствора глицил-глицина в соответствии с диаграммой равновесий происходит протонирование карбоксильной группы пептида. Для определения теплового эффекта протонирования частицы HL^\pm использовали две методики. По первой методике ампулу с точной навеской раствора глицил-глицина (~0.4 г, концентрации 0.7807 моль/кг раствора, pH 4.9) разбивали в 0.1 М раствор HNO_3 и 0.1 М раствор HCl объемом 39.86 мл. Навески взвешивали на весах марки ВЛР-200. В калориметрической ячейке концентрация пептида составляла $\sim 7.8 \times 10^{-3}$ моль/л. Измеряли также теплоты разведения глицил-глицина в растворах KNO_3 , LiNO_3 и KCl при соответствующей ионной силе. При определении теплот разведения значение pH раствора электролита устанавливали равным исходному pH раствора глицил-глицина. Величину pH контролировали с помощью pH-метра (pH 340). Экспериментальные данные по тепловым эффектам смешения и разведения пептида приведены в табл. 1.

По второй методике определяли теплоты взаимодействия раствора HNO_3 (концентрации 0.8975 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором пептида в интервале pH 3.1–2.0. Данные по теплотам смешения растворов и разведения минеральной кислоты в растворе фонового электролита (KNO_3) представлены в табл. 2.

При увеличении pH водного раствора глицил-глицина происходит диссоциация протона NH_3^+ -группы. Тепловой эффект нейтрализации HL^\pm определяли в интервале pH 4.9–13.0. Калориметрической жидкостью были 0.1 М растворы KOH и LiOH , точная навеска раствора глицил-глицина (~0.4 г, концентрации 0.7695 моль/кг раствора,

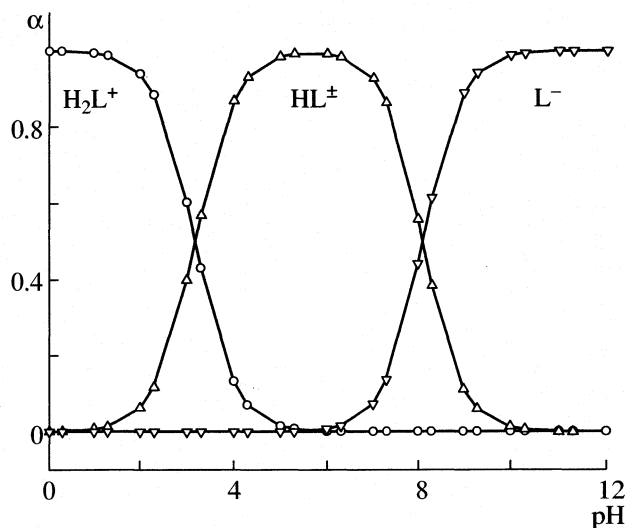


Рис. 2. Диаграмма равновесий в водном растворе глицил-глицина при $I = 0.5$, $T = 298.15$ К.

pH 4.9) находилась в ампуле. Тепловые эффекты разведения пептида определяли при изучении диссоциации частицы H_2L^+ (табл. 1). Полученные значения $\Delta_{\text{mix}}H$ пептида приведены в табл. 3.

Таблица 1. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора глицил-глицина (0.7807 моль/кг раствора) с 0.1 М растворами HNO_3 и HCl при 298.15 К ($\text{pH}_{\text{исх}} 4.9 - \text{pH}_{\text{кон}} 1.2$)

I	$-\Delta_{\text{mix}}H_1$	$-\Delta_{\text{dil}}H_1$	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$
Фоновый электролит KNO_3			
0.5	1220 ± 100	250 ± 100	980 ± 110
1.0	720 ± 160	-750 ± 100	1470 ± 160
1.5	-1170 ± 100	-3040 ± 160	1850 ± 160
Фоновый электролит LiNO_3			
0.5	2020 ± 180	900 ± 160	1120 ± 240
1.0	3840 ± 100	2160 ± 100	1680 ± 130
1.5	5560 ± 120	3360 ± 190	2190 ± 220
Фоновый электролит KCl			
0.5	1416 ± 100	290 ± 100	1110 ± 100
1.0	2070 ± 100	520 ± 160	1550 ± 160
1.5	2360 ± 100	320 ± 110	2040 ± 180

Обозначения: $\Delta_{\text{mix}}H_1$ – тепловые эффекты смешения раствора глицил-глицина с растворами HNO_3 и HCl ; $\Delta_{\text{dil}}H_1$ – тепловые эффекты разведения раствора глицил-глицина в растворах фонового электролитов; $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$ – тепловые эффекты диссоциации частицы H_2L^+ ; $\text{pH}_{\text{исх}}$, $\text{pH}_{\text{кон}}$ – исходное и конечное значения pH.

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора HNO_3 (0.8975 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором глицил-глицина ($\text{pH}_{\text{исх}}$ 3.1 – $\text{pH}_{\text{кон}}$ 2.0) при 298.15 К (вторая методика)

I (KNO_3)	$\Delta_{\text{mix}}H_2$	$\Delta_{\text{dil}}H_2$	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+)$
0.5	-1760 ± 100	-960 ± 125	920 ± 180
1.0	-1360 ± 120	-300 ± 100	1220 ± 170
1.5	70 ± 100	1370 ± 100	1500 ± 130

Обозначения: $\Delta_{\text{mix}}H_2$ – тепловые эффекты смешения раствора HNO_3 с раствором пептида; $\Delta_{\text{dil}}H_2$ – тепловые эффекты разведения раствора HNO_3 в растворе фонового электролита.

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия раствора глицил-глицина (0.7695 моль/кг раствора) с 0.1 М раствором KOH и LiOH при 298.15 К ($\text{pH}_{\text{исх}}$ 4.9 – $\text{pH}_{\text{кон}}$ 13.0)

I	$-\Delta_{\text{mix}}H_3$	$-\Delta_{\text{neut}}H$	$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm)$
Фоновый электролит KNO_3			
0.5	11550 ± 300	11300 ± 300	45600 ± 300
1.0	9790 ± 120	10540 ± 110	46290 ± 110
1.5	6640 ± 100	9700 ± 240	47120 ± 240
Фоновый электролит KCl			
0.5	11980 ± 360	11685 ± 360	45390 ± 370
1.0	11810 ± 190	11290 ± 250	46140 ± 270
1.5	11330 ± 150	10980 ± 150	46640 ± 210
Фоновый электролит LiNO_3			
0.5	12640 ± 270	11730 ± 320	45620 ± 380
1.0	13640 ± 300	11475 ± 310	46340 ± 350
1.5	14950 ± 300	10590 ± 350	47410 ± 400

Обозначения: $\Delta_{\text{mix}}H_3$ – тепловые эффекты смешения раствора пептида с растворами KOH и LiOH ; $\Delta_{\text{neut}}H$ – тепловые эффекты нейтрализации раствора пептида растворами щелочей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение энтальпии в процессе диссоциации частицы H_2L^+ находили по уравнению:

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{mix}}H_1 - \Delta_{\text{dil}}H_1)/\alpha_1, \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H_1$ – теплота взаимодействия раствора глицил-глицина (pH 4.9) с 0.1 М растворами HNO_3 и HCl ; $\Delta_{\text{dil}}H_1$ – теплота разведения раствора глицил-глицина в растворах фоновых электролитов; α_1 – полнота реакции протонирования частицы HL^\pm ($\alpha_1 = 98\text{--}99\%$). Тепловые эффекты диссо-

циации протона карбоксильной группы пептида, полученные по первой методике, приведены в табл. 1.

По второй методике теплоту диссоциации H_2L^+ определяли по данным о теплотах взаимодействия раствора HNO_3 с раствором глицил-глицина в интервале pH 3.1–2.0 по соотношению:

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{L}^+) = -(\Delta_{\text{mix}}H_2 - \Delta_{\text{dil}}H_2)/\alpha_2, \quad (2)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H_2$ – тепловой эффект взаимодействия раствора HNO_3 (0.8975 моль/кг раствора) с 0.02 М раствором пептида; $\Delta_{\text{dil}}H_2$ – изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в растворе фонового электролита; α_2 – полнота реакции протонирования частицы HL^\pm ($\alpha = 80\text{--}81\%$). Тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной группы пептида, полученные по второй методике, приведены в табл. 2.

Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона глицил-глицина ($\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm)$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HL}^\pm) = (\Delta_{\text{mix}}H_3 - \Delta_{\text{dil}}H_1)/\alpha_3 + \Delta H_w, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{mix}}H_3$ – теплота смешения раствора пептида (pH 4.9) с 0.1 М растворами KOH и LiOH ; $\Delta_{\text{dil}}H_1$ – теплота разведения раствора пептида в растворах фоновых электролитов; α_3 – полнота процесса нейтрализации глицил-глицина ($\alpha_3 = 99.9\%$); ΔH_w – теплота диссоциации воды в растворе фоновых электролитов (KNO_3 , LiNO_3 и KCl) [37]. Результаты расчета приведены в табл. 3.

Энтальпии ступенчатой диссоциации глицил-глицина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [29].

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (4)$$

где ΔH и ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b – эмпирический коэффициент.

На рис. 3 и 4 представлены результаты графической обработки данных по теплотам диссоциации частиц HL^\pm и H_2L^+ с помощью уравнения (4) для 298.15 К. Как можно видеть, точки вполне удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат отрезки, равные тепловым эффектам ступенчатой диссоциации глицил-глицина при нулевой ионной силе. Оптимальное положение прямых на графике найдено по методу наименьших квадратов.

Энтальпии ступенчатой диссоциации пептида при нулевой ионной силе, полученные экстраполяцией теплот, измеренных на фоне различных электролитов, как и следовало ожидать, в пределах погрешности совпадают друг с другом. В качестве наиболее вероятного значения стандарт-

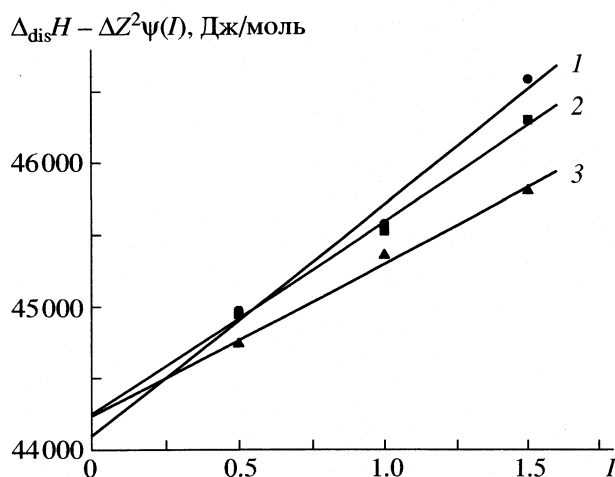


Рис. 3. Определение стандартных тепловых эффектов диссоциации частицы HL^{\pm} на фоне $LiNO_3$ (1), KNO_3 (2) и KCl (3).

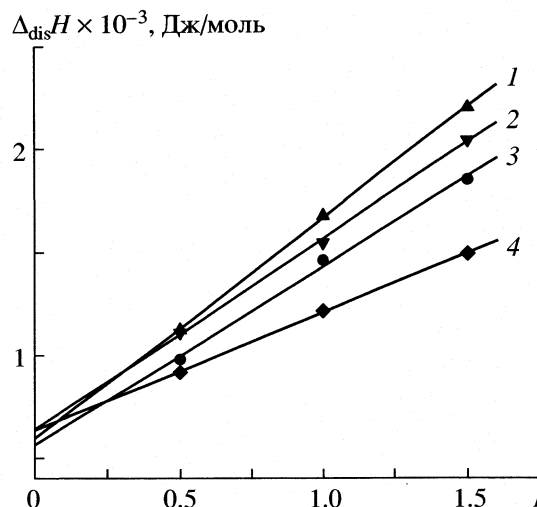


Рис. 4. Определение стандартных тепловых эффектов диссоциации частицы H_2L^+ на фоне $LiNO_3$ (1), KCl (2) и KNO_3 (3 – первая методика, 4 – вторая).

ных теплот диссоциации частиц HL^{\pm} и H_2L^+ были приняты средневзвешенные величины (табл. 4).

Энтальпии ступенчатой диссоциации глицил-глицина при $25^{\circ}C$, приведенные в табл. 1 и 3, хорошо согласуются с полученными для фонового электролита KCl ($I = 0.2$) авторами [10], которые использовали метод калориметрического титрования. Термодинамические данные при нескольких значениях ионной силы раствора для различных фоновых электролитов определены нами впервые.

Из рис. 3 и 4 видно, что с увеличением концентрации фонового электролита эндотермичность процессов ступенчатой диссоциации пептида возрастает. Эндотермичность ионизации карбоксильной и амино-групп глицил-глицина с ростом концентрации нитрата лития возрастает более существенно, чем с ростом концентрации нитрата и хлорида калия. В целом можно отметить, что природа фонового электролита не оказывает существенного влияния на тепловые эффекты изучаемых процессов.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации глицил-глицина приведены в табл. 4.

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации глицил-глицина при 298.15 K

Процесс	$\Delta_r H^{\circ}$, Дж/моль	$\Delta_r G^{\circ}$, Дж/моль	$-\Delta_r S^{\circ}$, Дж/(моль К)
$H_2L^+ \rightleftharpoons HL^{\pm} + H^+$	610 ± 140	18040 ± 110	60.0 ± 0.5
$HL^{\pm} \rightleftharpoons L^- + H^+$	44190 ± 330	48780 ± 170	10.0 ± 0.9

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu A., Pettit L. // Chem. J. Chin. Univ. 1992. P. 322.
2. Shirlin V., Kiss T. // Polyhedron. 1989. V.8. P. 2463.
3. Kanida A., Martel A.E. // J. Coord. Chem. 1974. V. 4. № 3. P. 137.
4. Yamaguchi O., Hirano Y., Nakao Y., Nakahara A. // Canad. J. Chem. 1969. V. 47. № 18. P. 3441.
5. Martin R. // Bull. Soc. Chim. France. 1967. P. 2217.
6. Tanford C., Kirk D.C., Chantooni L.K. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 21. P. 5325.
7. Castro B., Pereira J. // J. Inorg. Biochem. 1992. V. 45. P. 53.
8. Яцимирский К.Б., Манорик П.А., Давиденко Н.К. и др. // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 3. С. 311.
9. Nagypal I., Debreczeni F. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 58. P. 207.
10. Gergely A., Nagypal I. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1977. № 11. P. 1104.
11. Feigl P.M., Mocker D., Dreier R., Munze R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 9. P. 3269.
12. Bryce G., Pinkerton J., Steinfelf L., Gurd F. // J. Biol. Chem. 1965. V. 240. P. 3829.
13. Doran M.A., Chabereck S., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 11. P. 2129.
14. Koltun W., Fried M., Gurd F. // Ibid. 1960. V. 82. P. 233.
15. Manjula V., Chakrabarty D., Bhattacharye P.K. // Ind. J. Chem. (A). 1990. V. 29. № 6. P. 577.
16. Nakasura N., Makimura K., Kajiura H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. № 12. P. 3749.
17. Sigel H., Prijs B., Martin R.B. // Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 56. № 2. P. 45.
18. Corrie A., Makar G., Williams D. // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1975. P. 105.
19. Sigel H., Griesser R., Prijs B. // Z. Naturforsch. 1972. V. 27B. № 4. P. 353.

20. *Tipping E., Skinner H.* // J. Chem. Soc. Dalton. Trans. 1972. V. 68. P. 1764.
21. *Martin R., Mosoni L.* // Bull. Soc. Chim. France. 1970. P. 2917.
22. *Brunetti A.P., Lim M.C., Nancollas G.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 19. P. 1520.
23. *Pessoa J., Luz S., Duarte R., Moura J.* // Polyhedron. 1993. V. 12. P. 2857.
24. *Tauler R., Rode B.M.* // Inorg. Chim. Acta. 1990. V. 173. № 1. P. 93.
25. *Biester J., Ruoff P.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 24. P. 6517.
26. *Martin R., Chamberlin M., Edsall J.* // Ibid. 1960. V. 82. P. 495.
27. *Li N.C., Chen M.C.M.* // Ibid. 1958. V. 80. № 11. P. 5678.
28. *Rabenstein D., Libich S.* // Inorg. Chem. 1972. V. 11. P. 2960.
29. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
30. *Corrie A., Williams D.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. С. 1068.
31. *King E.J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71. P. 8896.
32. *Vaissermann J., Quintin M.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 63. P. 731.
33. *Murphy C., Martell A.* // J. Biol. Chem. 1957. V. 226. P. 37.
34. *Черников В.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
35. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
36. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219.
37. *Васильев В.П., Шеханова Л.Д.* // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ТРИХЛОРИДОВ ЛАНТАНИДОВ

© 2005 г. Л. С. Кудин, Д. Е. Воробьев

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kudin@isuct.ru

Поступила в редакцию 29.11.2004 г..

Проведена систематизация литературных данных по давлению насыщенного пара димерных молекул трихлоридов лантанидов (от лантана до лютеция включительно). В едином базисе термодинамических функций рассчитаны энтальпии сублимации в форме димерных молекул и на их основе определены энтальпии диссоциации и энтальпии образования газообразных молекул Ln_2Cl_6 .

Первоначально предполагалось, что трихлориды лантанидов испаряются исключительно в форме мономерных молекул [1, 2]. Указания на существование димерных молекул в насыщенном паре над трихлоридами лантана, европия и лютеция впервые были получены в работе [3]. В масс-спектрах электронного удара авторы [3], кроме ионов с одним атомом лантанида, зарегистрировали ионы Ln_2Cl_5^+ , образующиеся в результате диссоциативной ионизации димерных молекул Ln_2Cl_6 . Позднее в ходе систематических исследований процесса испарения хлоридов лантанидов, выполненных в нашей лаборатории [см., например, 4, 5] было показано, что димерные молекулы присутствуют в насыщенных парах над всеми изученными трихлоридами. Результаты наших исследований получили подтверждение при изучении трихлоридов церия, празеодима, неодима и диспрозия [6].

В данной работе проведена систематизация имеющихся данных по давлению насыщенного пара димерных молекул и в едином базисе термодинамических функций молекул в газообразном и конденсированном состояниях с использованием второго и третьего законов термодинамики рассчитаны энтальпии сублимации в форме димерных молекул. Анализ полученных результатов позволил рекомендовать набор термодинамических величин для димерных молекул всей лантанидной серии.

Парциальное давление димерных молекул (p) в насыщенном паре над трихлоридами лантанидов рассчитывали по стандартной масс-спектрометрической методике электронного удара в соответствии с уравнением:

$$p = \frac{KT}{\sigma} \sum_i \frac{I_i}{\gamma_i a_i}, \quad (1)$$

где K – константа чувствительности прибора (определяли по методике внутреннего стандарта с использованием в качестве стандарта металлического серебра, хлорида и иодида цезия); T – температура эффузионной ячейки, σ – сечение ионизации молекулы (оценивали по соотношению: $\sigma = 0.75\Sigma\sigma_i$ [7], где σ_i – сечения ионизации атома, взятые из [8]); ΣI_i – полный ионный ток всех типов ионов, образованных из данной молекулы; γ – коэффициент электронно-ионной конверсии (принимали, что $\gamma \sim M^{-1/2}$, где M – молекулярная масса иона); a_i – природная распространенность i -го изотопа.

Рассчитанные при различных температурах парциальные давления димерных молекул обрабатывали методом наименьших квадратов и аппроксимировали линейными уравнениями:

$$\ln p[\text{атм}] = -10^3 A/T + B. \quad (2)$$

Величины коэффициентов A и B представлены в табл. 1.

Энтальпии сублимации в форме димерных молекул определяли на основе температурных зависимостей давления пара (уравнение (2)) по методикам второго и третьего законов термодинамики. Необходимые для вычислений термодинамические функции димерных молекул рассчитаны в [9] с учетом квантово-механических расчетов электронного и геометрического строения, силовых полей и колебательных спектров молекул La_2Cl_6 и Lu_2Cl_6 [10]. Термодинамические функции трихлоридов в конденсированном состоянии рассчитаны Бергманом¹.

Результаты проведенных вычислений вместе с литературными данными, пересчитанными с новыми термодинамическими функциями, пред-

¹ Авторы благодарят Г.А. Бергмана (ОИВТ РАН, Москва) за предоставление результатов расчета термодинамических функций LnCl_3 в конденсированной фазе.

Таблица 1. Значения коэффициентов A и B в уравнении (2) для Ln_2Cl_6

Ln	T, K	A	B
La	1055–1144	53.72 ± 1.62	30.46 ± 1.47
Ce	996–1075	50.23 ± 1.16	29.43 ± 1.12
Pr	1063–1158	38.00 ± 3.68	17.41 ± 3.34
Nd	1026–1147	36.09 ± 1.85	18.92 ± 1.71
Sm	972–1110	32.50 ± 0.85	16.40 ± 0.81
Gd	975–1127	32.29 ± 1.52	17.14 ± 1.46
Tb	898–1053	30.88 ± 0.56	12.94 ± 0.57
Dy	919–1012	32.02 ± 1.26	17.27 ± 1.32
Er	969–1022	41.93 ± 1.44	27.21 ± 1.44
Er	1047–1115	26.8 ± 1.7	13.4 ± 1.5 [12]
Tm	868–1062	41.03 ± 0.32	27.13 ± 0.32
Lu	884–1063	41.51 ± 1.25	28.30 ± 1.27

Примечание. Со знаком “ \pm ” приведена статистическая погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу.

ставлены в табл. 2. Анализ полученных величин позволяет сделать следующие выводы.

1. В целом, энтальпии и энтропии сублимации димерных молекул, полученные двумя независимыми методами, могут быть согласованы друг с другом для различных трихлоридов соответственно в пределах от 1 до 51 кДж/моль ($\Delta_s H^\circ$) и от 1 до 40 (Дж/мольК) ($\Delta_s S^\circ$). Наибольшее различие величин $\Delta_s H^\circ$ и $\Delta_s S^\circ$ наблюдается для трихлоридов европия (43 и 29), тербия (46 и 31), эрбия (38 и 40), иттербия (51 и 36) и лютеция (42 и 31). Причем величины энтальпий и энтропий сублимации, полученные по II и III законам на основе измерений авторов [4, 5], соответствуют друг другу наилучшим образом – максимальное различие у трихлорида лютеция составляет 20 кДж/моль ($\Delta_s H^\circ$) и 22 (Дж/моль К) ($\Delta_s S^\circ$).

2. Энтальпии сублимации, определенные по III закону по данным разных авторов, в большинстве случаев согласуются между собой лучше, чем определенные по II закону. Величины энтальпии сублимации для Ce_2Cl_6 , Pr_2Cl_6 , Nd_2Cl_6 и Dy_2Cl_6 , рассчитанные по III закону по данным [4, 5] и [6], хорошо соответствуют друг другу. Величина энтальпии сублимации Er_2Cl_6 , пересчитанная из данных [12] по III закону, также согласуется с результатами [4, 5], в то же время согласие величин (как

$\Delta_s H^\circ$, так и $\Delta_s S^\circ$), рассчитанных по II закону, заметно хуже.

3. Различие энтальпий сублимации, рассчитанных по парциальным давлениям пара димерных молекул на основе тензиметрических измерений общего давления пара [11] и оцененных термодинамических характеристик процесса диссоциации димерных молекул, и полученных в [4, 5], заключено в зависимости от лантанида в пределах 3–77 кДж/моль.

На основе проведенного анализа всей совокупности литературных данных в качестве рекомендуемых приняты усредненные величины энтальпий сублимации (табл. 3), базирующиеся на результатах, полученных по III закону термодинамики.

Энтальпии диссоциации димерных молекул рассчитаны комбинацией величин энтальпий сублимации димерных и мономерных [13] молекул и приведены также в табл. 3. Для трихлоридов лантана, неодима, диспрозия и лютеция рекомендованные величины согласуются с результатами квантово-химических расчетов [6, 10, 14].

Энтальпии образования димерных молекул (табл. 3) определены на основании принятых значений энтальпий сублимации и энтальпий образования трихлоридов лантанидов в конденсированном состоянии, взятых из [15].

Оценка энтальпий образования и сублимации димерных молекул Eu_2Cl_6 и Pm_2Cl_6 . Исследование процесса испарения трихлорида европия в интервале температур 892–1087 К показало, что Eu_2Cl_6 термически нестабилен и разлагается с образованием дихлорида в конденсированном состоянии. Для стабилизации трехвалентного состояния европия авторы [3] использовали добавку трихлорида лютеция (испарение проводили из танталовой эффузионной ячейки). В этих условиях авторам [3] удалось зарегистрировать в небольших количествах ионы EuCl_3^+ и Eu_2Cl_5^+ . Мы попытались воспроизвести подобные эксперименты при исследовании испарения бинарной системы EuCl_3 – LuCl_3 с различными мольными соотношениями компонентов в системе из молибденовых и графитовых эффузионных ячеек. Однако эти попытки не увенчались успехом – ионы EuCl_3^+ и Eu_2Cl_5^+ в пределах чувствительности прибора зарегистрированы не были.

Воспользуемся для оценки энтальпии образования димерных молекул Eu_2Cl_6 и Pm_2Cl_6 энтальпией реакции



Таблица 2. Результаты расчетов (наши и литературные данные) энтальпии ($\Delta_s H^\circ$, кДж/моль) и энтропии $\Delta_s S^\circ$ (Дж/(моль К)) сублимации Ln_2Cl_6 (N – число измерений)

Ln	ΔT , К	N	II закон			III закон		Источник
			$\Delta_s H^\circ(T)$	$\Delta_s S^\circ(T)$	$\Delta_s H^\circ(298.15)$	$\Delta_s H^\circ(298.15)$	$\Delta_s S^\circ(T)$	
La	1055–1144	15	447 ± 29	253 ± 29	486 ± 29	480 ± 20	249 ± 20	[3]
	1030	1				475 ± 20	254	
Ce	1450–1650		285	125	490	472	112	[11]
	996–1075	19	418 ± 21	245 ± 21	455 ± 21	461 ± 18	255 ± 18	[6]
Pr	1036–1091	12				461 ± 18	254	[11]
	1430–1590		284	128	476	456	115	[6]
Nd	1063–1158	19	320 ± 43	148 ± 43	464 ± 43	463 ± 17	147 ± 17	[11]
	994–1186	5				(447 ± 20)	145 ± 20	[6]
Pm	1026–1106	17				451 ± 17	151	[11]
	1400–1600		290	126	479	459	113	[6]
Sm	1026–1147	33	300 ± 31	157 ± 31	435 ± 31	427 ± 17	151 ± 17	[11]
	1015–1076	9				446 ± 17	154 ± 17	[6]
Eu	1420–1620		287	120	467	461	116	[11]
						(413 ± 22)		[11]
Gd	1400–1600		292	125	465	456	120	[11]
	972–1110	31	270 ± 14	136 ± 14	407 ± 14	413 ± 17	142 ± 17	[11]
Tb	1400–1600		287	120	470	449	105	[11]
						(242 ± 20)		[11]
Dy	1400–1600		298	125	485	442	96	[11]
	975–1127	40	265 ± 11	140 ± 11	391 ± 11	392 ± 20	141 ± 20	[11]
Er	1380–1580		290	126	459	430	106	[11]
	902–1053	65	257 ± 9	108 ± 9	354 ± 9	369 ± 15	124 ± 15	[11]
Ho	1380–1580		253	115	397	351	84	[11]
	919–1012	21	269 ± 20	146 ± 20	342 ± 20	356 ± 16	163 ± 16	[6]
Lu	958–1014	8				362 ± 16	160 ± 16	[11]
	1335–1535		267	118	388	393	121	[11]
Tm	940–1051	5				373 ± 16	170 ± 16	[11]
	1003–1169	25			370 ± 84	(368 ± 20)	163 ± 20	[11]
Yb	1380–1580		273	115	405	424	128	[11]
	969–1051	16	347 ± 26	226 ± 26	368 ± 26	361 ± 16	220 ± 16	[12]
Lu	1047–1115		223 ± 34	111 ± 25	319 ± 34	357 ± 16	151 ± 16	[11]
	1330–1530		288	121	419	414	118	[11]
Yb	868–1062	37	341 ± 6	226 ± 6	361 ± 6	357 ± 16	222 ± 16	[11]
	994–1186	5				(358 ± 20)	149 ± 20	[11]
Lu	1273–1643		298	120	432	435	122	[11]
	1027–1059	3				(340 ± 20)	208 ± 20	[11]
Lu	1300–1500		307	120	468	417	84	[11]
	884–1063	69	345 ± 21	235 ± 21	365 ± 21	345 ± 19	213 ± 19	[11]
	1270–1470		225	122	388	346	91	[11]

Примечание. При расчете по II закону со знаком “±” приведена статистическая погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу, по III закону – общая погрешность, учитывающая систематические погрешности в константе чувствительности прибора, в сечениях ионизации молекул, в температуре, а также статистическую погрешность, соответствующую 95%-ному доверительному интервалу.

Значение $\Delta_s H^\circ = 475 \pm 20$ кДж/моль по III закону рассчитано по давлению пара $p(\text{La}_2\text{Cl}_6) = 7.105 \times 10^{-10}$ атм [3], определенному при 1030 К. Погрешность оцененных авторами [11] величин энтальпий сублимации составляет 25–35 кДж/моль.

Для Ln = Pm и Eu в скобках – оценка (см. текст).

Для Ln = Pr, Ho, Tm и Yb в скобках – значения, пересчитанные из энтальпий димеризации $\Delta_d H^\circ(298.15) = -207, -214, -222$ и -240 ± 20 кДж/моль, полученных при исследовании систем $\text{PrCl}_3\text{--TmCl}_3$, $\text{NdCl}_3\text{--EuCl}_3\text{--HoCl}_3\text{--LuCl}_3$, $\text{PrCl}_3\text{--TmCl}_3$ и $\text{YbCl}_3\text{--DyCl}_3$ соответственно.

Таблица 3. Рекомендуемые термохимические величины для Ln_2Cl_6 при стандартной температуре (кДж/моль)

Ln	$\Delta_s H^\circ(298.15)$	$-\Delta_f H^\circ(298.15)$	$D(298.15)$
La	480 ± 12	1663 ± 12	196 ± 13 197 [10] 182.1 [14]
Ce	461 ± 10	1658 ± 10	197 ± 11
Pr	455 ± 12	1662 ± 12	199 ± 13
Nd	436 ± 13	1646 ± 13	204 ± 14 213.7 [6]
Pm	413 ± 22	1647 ± 22	203 ± 25
Sm	413 ± 12	1637 ± 12	199 ± 15
Eu	244 ± 20	1627 ± 20	214 ± 22
Gd	392 ± 14	1644 ± 14	206 ± 15
Tb	369 ± 12	1652 ± 12	213 ± 13
Dy	359 ± 11	1627 ± 11	213 ± 12 235.3 [6] 191.5 [14]
Ho	371 ± 14	1624 ± 14	221 ± 16
Er	359 ± 12	1630 ± 12	219 ± 13
Tm	357 ± 10	1636 ± 10	225 ± 11
Yb	340 ± 20	1579 ± 21	240 ± 20
Lu	345 ± 15	1629 ± 15	219 ± 18 223 [10]

Примечание. Для Ln = Pm и Eu приведена оценка (см текст).

Сумма энтальпии реакции (3) и энтальпии образования димерной молекулы в соответствии с законом Гесса определяется выражением

$$\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Cl}_6, 298.15) + \Delta_f H^\circ((3), 298.15)$$

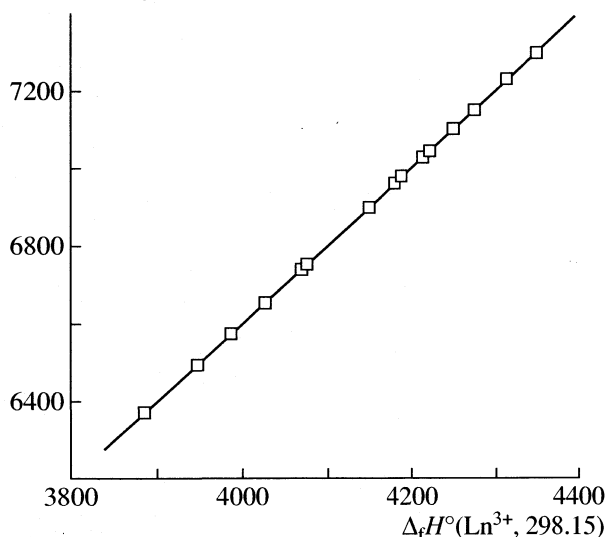


Рис. 1. Зависимость суммы энтальпии образования димерной молекулы и энтальпии реакции (3) от энтальпии образования трехзарядного иона атома лантанида.

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(3) + \Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Cl}_6) &= \\ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}) + 6\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-) = \end{aligned} \quad (4)$$

$$= 2\Delta_f H^\circ(\text{Ln}) + 2IP_3(\text{Ln}) + 6\Delta_f H^\circ(\text{Cl}^-)$$

и описывается линейным уравнением (рис. 1)

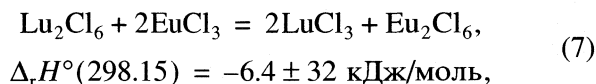
$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(3) + \Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Cl}_6) &= \\ &= -1400.7 \pm 5.8 + 2\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}), \end{aligned} \quad (5)$$

коэффициенты которого рассчитываются по известным из литературы данным ($IP_3(\text{Ln})$ – энергии ионизации атома Ln с образованием трехзарядного иона Ln^{3+} [16]), энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{Ln})$ атомов лантанидов [17] и энтальпии образования иона Cl^- [7].

Разделение суммы $\Delta_f H^\circ(3) + \Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Cl}_6)$ на ее составляющие проведено нами на основе полученного из экспериментальных данных уравнения

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Cl}_6)/\Delta_f H^\circ(3) &= -0.4292 \pm 0.0098 + \\ &+ (5.717 \pm 0.237) \times 10^{-5} \Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+}), \end{aligned} \quad (6)$$

аппроксимирующего зависимость отношения $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}_2\text{Cl}_6)/\Delta_f H^\circ(3)$ от энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(\text{Ln}^{3+})$ трехзарядного иона атома лантанида (рис. 2). Совместное решение уравнений (5) и (6) приводит к энтальпиям образования димерных молекул Eu_2Cl_6 и Pm_2Cl_6 , равным -1629 ± 20 и -1647 ± 22 кДж/моль соответственно. Для энтальпии образования димерных молекул Eu_2Cl_6 разумность полученной величины подтверждается оценочным расчетом $\Delta_f H^\circ(\text{Eu}_2\text{Cl}_6)$, выполненным нами по энтальпии реакции



рассчитанной по III закону на основе экспериментально измеренных авторами [3] интенсивностей ионных токов LuCl_3^+ , EuCl_3^+ , Lu_2Cl_5^+ , Eu_2Cl_5^+ в системе $\text{LuCl}_3\text{--EuCl}_3$. Комбинация $\Delta_f H^\circ(7)$ с энтальпиями образования $\Delta_f H^\circ(\text{Lu}_2\text{Cl}_6, 298.15) = -1629 \pm 15$ (табл. 3) и $\Delta_f H^\circ(\text{LuCl}_3, \text{к}, 298.15) = -706 \pm 7$ кДж/моль [11] приводит к величине $\Delta_f H^\circ(\text{Eu}_2\text{Cl}_6, 298.15) = -1625 \pm 40$ кДж/моль, хорошо согласующейся с приведенной выше оценкой.

Оцененным величинам энтальпий образования димерных молекул Eu_2Cl_6 и Pm_2Cl_6 соответствуют энтальпии сублимации $\Delta_s H^\circ(298.15) = 242 \pm 20$ и 413 ± 22 кДж/моль. Если для трихлорида прометия полученная величина удовлетворительно согласуется с оценкой 456 ± 35 кДж/моль [11], то для трихлорида европия энтальпия сублимации оказывается ниже на 200 кДж/моль. На рис. 3 представлена корреляционная зависимость между энтальпиями сублимации димерных молекул

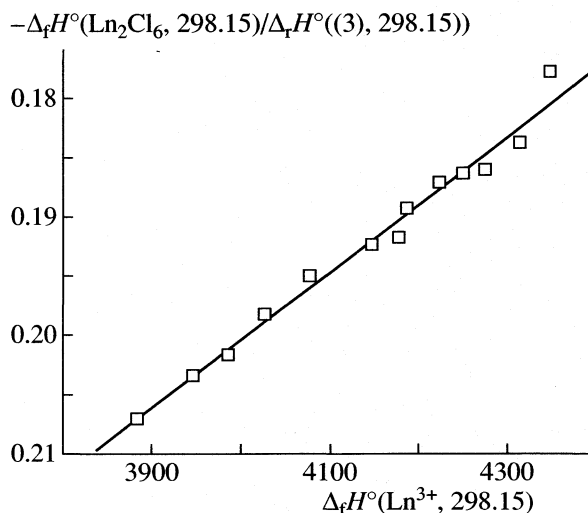


Рис. 2. Зависимость отношения энтальпии образования димерной молекулы к энтальпии реакции (3) от энтальпии образования трехзарядного иона атома лантанида.

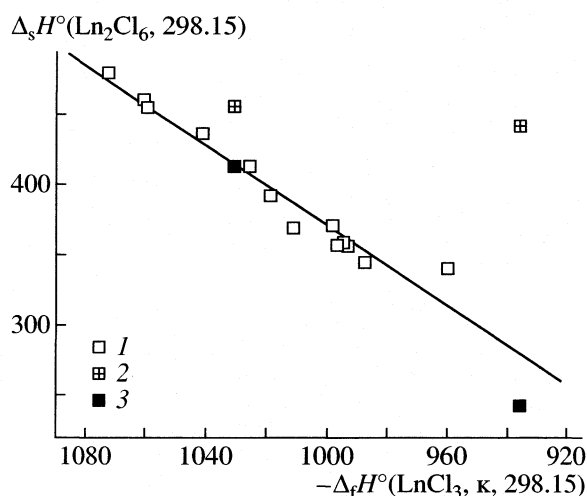


Рис. 3. Зависимость энтальпии сублимации димерных молекул трихлоридов от энтальпии образования трихлоридов лантанидов в кристаллическом состоянии: 1 – по нашим данным, 2 – по данным [11], 3 – наша оценка.

трихлоридов и энтальпиями образования молекул трихлоридов лантанидов в кристаллическом состоянии. Как видно из рис. 3, наши данные лучше соответствуют приведенной корреляционной зависимости.

Авторы выражают глубокую признательность Л.Н. Горохову за интерес к работе и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 01-03-32294а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harrison E.R. // J. Appl. Chem. 1952. V. 2. P. 601.
- Moriarty J.L. // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. P. 422.
- Hastie J.W., Ficalora P., Margrave J.L. // J. Less-Common Metals. 1968. V. 14. № 1. P. 83.
- Kudin L.S., Pogrebnoi A.M., Khasanshin I.V., Motalov V.B. // High Temperature Materials in Chemistry: Proc. X Intern. IUPAC Conf., April 10–14 2000, Forschungszentrum Julich, Germany / Ed. by K. Hilpert, F.W. Froben and L. Singheiser. 2000. V. 15. Part II. P. 435–438.
- Kudin L.S. // High Temperature Mass Spectrometry: Proc. II Intern. Symposium on High Temperature Mass Spectrometry, July 7–10 2003, Plyos, Russia / Ed. by L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov. 2003. P. 104–109.
- Kapala J., Roszak S., Cesaro S.N., Miller M. // J. Alloys and Comp. 2002. V. 345. P. 90.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х томах. 3-е изд., перераб. и расшир. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
- Mann J.B. // Recent Developments in Mass Spectrometry / Ed. by K. Ogata, T. Hayakawa. University of Tokyo Press, 1970. P. 814.
- Горохов Л.Н., Осина Е.Л. // Исследовано в России: Электронный журнал. 2005. Т. 002. С. 17.
- Соломоник В.Г., Смирнов А.Н. // Журн. структур. химии. В печати.
- Дудчик Г.П., Поляченко О.Г., Новиков Г.И. Термодинамика процессов парообразования трихлоридов редкоземельных элементов, иттрия и скандия. М., 1970. 20 с. – Деп. в ВИНТИ, № 2343–70.
- Пелипец О.В., Шлыков С.А., Гиричев Г.В., Гиричева Н.И. // Сб. докл. II Всерос. научн. конф. “Молекулярная физика неравновесных систем”. Иваново: ИВГУ, 2000. С. 180.
- Погребной А.М. Молекулярные и ионные ассоциаты в парах над хлоридами лантанидов и твердыми электролитами: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: Ин-т химии растворов РАН, 2004. 36 с.
- Kovacs A. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 329. P. 238.
- Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. // Thermochimica Acta. 2001. V. 375. P. 17.
- Martin W.E., Zalubas R., Hagan L. Atomic Energy Levels: The Rare-Earth Elements, NSRDS NBS60, Washington: Nat. Bur. Stand., 1978. 422 p.
- Термические константы веществ. Справочное изд. Вып. 8. Ч. 1, 2 / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1981.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.1:547.27:547.9

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ШУНГИТОВ НА ИХ СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2005 г. Л. Е. Горленко*, Г. И. Емельянова*, Н. А. Тихонов*, А. В. Фионов*,
Н. Н. Рожкова**, А. Янковска***, В. В. Лунин*

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

**Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт геологии, Петрозаводск

***Вроцлавский политехнический университет, Польша

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Изучено влияние озона на структуру и свободнорадикальные свойства поверхности шунгитового углерода. В работе использованы методы ЭПР-спектроскопии, рентгенофазового анализа, адсорбционный. Показано, что в результате озонирования растет количество валентно-насыщенных кислородсодержащих групп на поверхности углерода, и, как следствие, уменьшается число парамагнитных центров. Установлено, что согласно рентгенофазовому анализу деминерализованные шунгиты помимо микрокристаллической фазы графита содержат α -кварц и другие модификации оксидов кремния. Показано, что заметных изменений в структуре шунгитового углерода при озонировании не происходит, в то время как удельная поверхность и адсорбционная емкость возрастают; в несколько раз увеличивается количество микропор; вклад мезопор в общий объем пор невелик даже после озонирования. Обнаружена высокая каталитическая активность шунгита (30% С) в реакции разложения озона.

Шунгитовые породы, содержащие уникальный по своим свойствам углерод и широкий спектр минеральных компонентов, включая оксиды и сульфиды переходных металлов, в настоящее время зарекомендовали себя как весьма перспективные природные адсорбенты и катализаторы. Некоторые разновидности шунгитов проявили хорошие сорбционные свойства в отношении различных классов органических веществ, в том числе, как адсорбенты фенолов, нефтепродуктов, ряда кислот, спиртов и др. соединений [1, 2]. В силу специфики структурных и физико-химических свойств высокоуглеродистые шунгиты, в отличие от других углеродных материалов, проявили каталитическую активность в реакциях кислотно-основного типа [3] и в окислительно-восстановительных реакциях [4]. В [5] показано, что добавки шунгита увеличивают скорость деструкции бензилфенилового эфира (БФЭ), и их действие аналогично действию стандартного молибденсодержащего катализатора “ожигения” угля на начальных стадиях каталитического термолитического разложения модельных веществ. Окислительное модифицирование шунгитов озоном обнаружило несвойственный другим углеродным материалам колебательный характер скорости образования CO_2 из карбониллов, возникающих на поверхности углерода при окисления [6]. Отсутствие в продуктах реакции СО позволило предположить, что шунгитовый углерод (ШУ) в данном процессе катализирует окисление образовавшегося СО до CO_2 , а роль катали-

тически активных центров выполняют перекиси и альдегиды, которые периодически образуются при окислении и исчезают в результате восстановления углеродом.

В настоящей работе исследовано модифицирующее влияние озона и плазмы тлеющего разряда на структурные параметры, адсорбционные и свободнорадикальные свойства шунгитов. Изучена каталитическая активность минеральной фазы низкоуглеродистого шунгита в реакции разложения озона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Озон синтезировали в озонаторе лабораторного типа из кислорода марки “ос.ч.”. Анализ концентрации озона осуществляли спектрофотометрически на приборе СФ-4А. Количество израсходованного озона определяли по разности концентраций на входе и выходе из реактора в динамических условиях при температурах 20–60°C, концентрациях озона 2–5 об. %, скоростях потока 3–15 л/ч. Обработку ШУ кислородной и аргоновой плазмой тлеющего разряда проводили по методике, описанной в [7].

Изучены шунгиты месторождений: Шуньга (98 мас. % С), в дальнейшем Ш-1Ш, Максово (90 мас. % С) – Ш-1М и Загогино (30 мас. % С) – Ш-III с размером частиц <50 мкм.

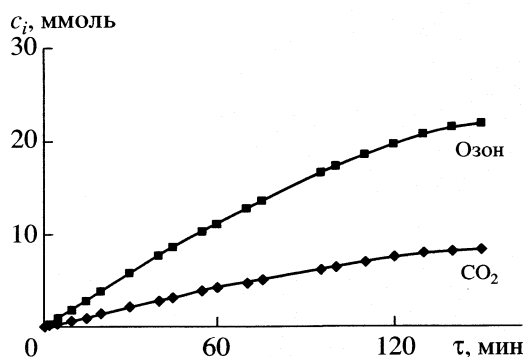


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые озонирования образца Ш-Ш при 20°C, скорости потока 5 л/ч, концентрации озона 5 об. %, масса образца 0.5 г.

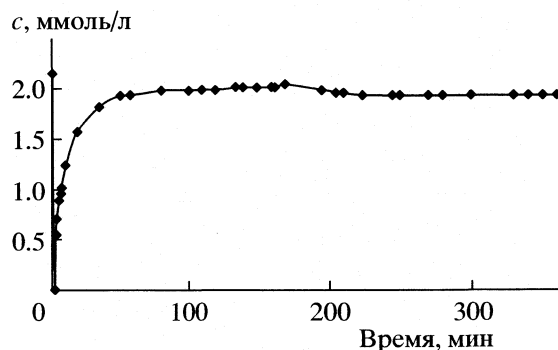


Рис. 2. Дифференциальная кинетическая кривая разложения озона на минеральной фазе Ш-Ш при 20°C.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РЭ-1306 при частоте 9300 МГц. Концентрацию парамагнитных центров в образцах измеряли, сравнивая с эталоном (сахарный уголь), через промежуточный стандарт (рубин). Относительная ошибка интегрирования не превышала 10%. g -Фактор в спектрах ЭПР определяли относительно эталона – дифенилпикрилгидразила ($g_{\text{эт}} = 2.0036$).

Рентгенограммы исследуемых образцов получены на дифрактометре Дрон-3М с использованием излучения CoK_α . Съемку проводили в диапазоне углов от 7 до 90 град (по шкале 2θ) с шагом сканирования 0.02 град. Ширину на полувысоте пиков определяли при помощи приложения WinXPow из программного пакета STOE. Размер областей когерентного рассеяния (L_c) рассчитывали по уравнению Селякова–Шеррера

$$L_c = k\lambda/B\cos\theta,$$

где λ – длина волны CoK_α (0.179030 нм), θ – угол Брегга, B – полуширина пика в радианах, k – константа, равная 0.9 для плоскости 002 и 1.84 для плоскости 110.

Адсорбционные измерения проводили на вакуумной гравиметрической аппаратуре при 25°C; в качестве адсорбатов были использованы бензол, углекислый газ и пары воды. Параметры, характеризующие пористость шунгитов, определяли из изотерм адсорбции C_6H_6 и CO_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика взаимодействия озона с шунгитами, содержащими различное количество углерода: Ш-1Ш, Ш-1М и Ш-Ш, была изучена ранее в [6]. Во всех случаях наблюдали аperiodические колебания скорости реакции образования CO_2 . Принципиальное различие состояло в том, что если при озонировании ШУ (60–98 мас. % углерода) строго выполнялось условие, соответствующее уравнению реакции: $2\text{O}_3 + \text{C} = \text{CO}_2 + 2\text{O}_2$, т.е. мо-

лярное соотношение $\text{O}_3 : \text{CO}_2 = 2 : 1$, то в случае образца Ш-Ш (28–32 мас. % углерода) расход озона, в зависимости от условий эксперимента, был выше на 15–30%. Это хорошо видно из рис. 1, где приведены интегральные кинетические кривые взаимодействия озона с Ш-Ш.

Поскольку для высокоуглеродистых шунгитов каталитического разложения озона не наблюдали, можно было предположить, что эффект катализа в данном случае связан с высоким содержанием в образце минеральной фазы (табл. 1), в которой, наряду с оксидами кремния и алюминия, содержатся значительные количества (до 0.1 вес. %) переходных металлов, высокая активность которых широко известна.

Для проверки каталитической активности минеральной фазы шунгита Ш-Ш, она была выделена из природного образца путем выжигания углерода при температуре 450°C. Минеральная фаза, как видно (рис. 2), имела стабильную каталитическую активность на протяжении всего периода эксперимента. Степень разложения озона составляла ~10% на грамм шунгита, что соответствует скорости процесса 2.4×10^{17} молекул/(с г), и лишь незначительно ниже активности одного из наибо-

Таблица 1. Состав минеральной фазы шунгита Ш-Ш

Примеси	x , мас. %
SiO_2	57.0–66.2
Al_2O_3	3.20–4.45
TiO_2	0.16–0.3
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	1.0–2.3
MgO	0.4–0.8
CaO	0.07–0.3
K_2O	0.8–1.6
Na_2O	0.11–0.3
Mn, Ni, Cr, V, Cu, Ag	<0.1

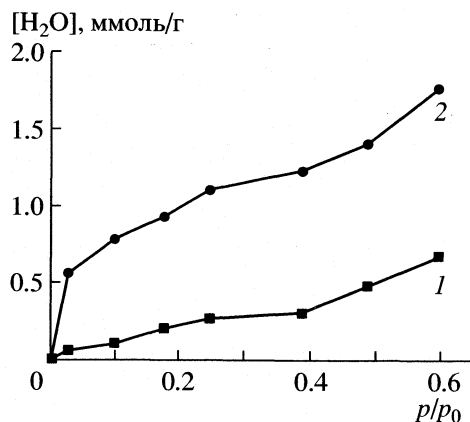


Рис. 3. Изотермы адсорбции водяного пара на исходном (1) и озонированном (2) Ш-1Ш.

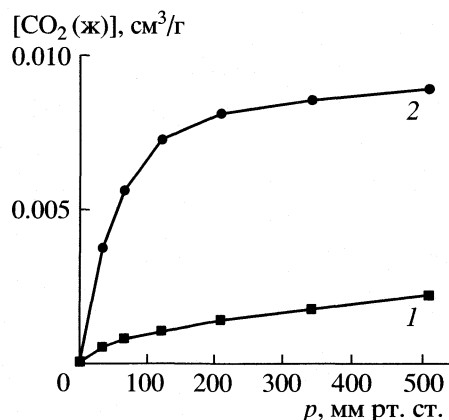


Рис. 4. Изотермы адсорбции CO₂ на исходном (1) и озонированном (2) Ш-1Ш.

лее эффективных синтезированных катализаторов разложения озона – оксида марганца на пенокорунде – 1.2×10^{18} молекул/(с г) [8].

Количество озона, расходуемого на начальном этапе озонирования, несколько превышало величину, отвечающую стационарному разложению, так как озон расходуется на окисление неорганических компонентов, например таких, как сульфиды металлов. Сульфат-ион на озонированных образцах был идентифицирован ранее методом ИК-спектроскопии (полоса 1385 см^{-1}) [6].

Модифицирование ШУ озонем сопровождается изменением его структурных и физико-химических характеристик. Методом тепловой десорбции азота были измерены удельные поверхности шунгитов до и после озонирования. Полученные данные представлены в табл. 2. Во всех случаях после озонирования удельная поверхность шунгитов возрастает. Эффект более значителен для шунгита Ш-1Ш по сравнению с Ш-III, т.е. озонирование существенно влияет лишь на углеродную составляющую шунгита. Длительное хранение мелкодисперсного шунгита, полученного дроблением в шаровой мельнице, приводит к значитель-

ному уменьшению его поверхности, что связано, очевидно, с релаксационными процессами.

Помимо окислительной обработки шунгитов озонем было изучено влияние на величину их удельной поверхности кислородной плазмы тлеющего разряда. Кратковременное воздействие плазмы (10 мин) приводит к уменьшению поверхности Ш-1Ш до $10.7 \text{ м}^2/\text{г}$. При обработке шунгитов в аргоновой плазме с поверхности углерода удаляется большая часть функциональных групп, а их удельная поверхность снижается до $7.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для изучения влияния озона на адсорбционные свойства шунгитов были использованы различные по своим адсорбционным характеристикам адсорбаты (C_6H_6 , CO_2 и пары H_2O). Полученные изотермы адсорбции приведены на рис. 3–5. Согласно классификации ИЮПАК, изотермы адсорбции C_6H_6 и CO_2 на высокоуглеродистом шунгите относятся ко II типу. Изотерма адсорбции паров воды на исходном шунгите несколько вогнута в сторону оси абсцисс, что характерно для слабо полярных поверхностей, содержащих микро- и мезопоры (III тип изотермы).

После озонирования величина адсорбции уже при низких давлениях резко возрастает, что указывает на рост количества микропор на поверхности. Изотерма адсорбции воды становится ярко выраженного II типа. Величина константы $S_{\text{БЭТ}}$ увеличивается от 8.1 для исходных образцов до 38.0 для озонированных. Объем пор, измеренный по адсорбции H_2O и CO_2 после озонирования, значительно превышает величину, найденную по адсорбции C_6H_6 . Причина в особой чувствительности молекул воды к степени полярности поверхности адсорбента. К тому же молекула воды имеет минимальные размеры (0.105 нм^2) и для нее становятся доступными большинство микропор. Количество микропор, рассчитанное по адсорбции воды, после озонирования в 3–4 раза превышает исходную величину, по адсорбции CO_2 – в 6 раз

Таблица 2. Удельные поверхности (s , $\text{м}^2/\text{г}$) шунгитов

Образец	s		
	A	B (2 ч)	B (8 ч)
Ш-1Ш	14.9	19.6	65.0
Ш-1М	307.0	351.0	368.0
Ш-III	30.3	33.6	35.5
Ш-III (I)	9.6	12.3	–
Ш-III (II)	7.1	7.9	–

Обозначения: А и В – исходный и озонированный образцы соответственно, I – образец год спустя, II – минеральная фаза образца.

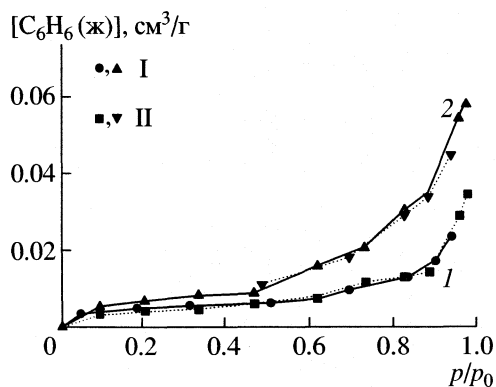


Рис. 5. Изотермы адсорбции (I) и десорбции (II) C_6H_6 на исходном (1) и озонированном (2) Ш-1Ш.

(исходный объем микропор – 0.001, после озонирования – 0.006 cm^3/g). Последний результат указывает на то, что наряду с ростом полярных свойств поверхности имеет место хемосорбция CO_2 . Количество адсорбированного бензола увеличивается в два раза. Поскольку для бензола характерен специфический тип адсорбции при участии π -связей, то, очевидно, что число таких связей возрастает. Это подтверждают и данные ИК-спектроскопии, согласно которым степень ароматичности ШУ после озонирования увеличивается [6]. Полученные изотермы характерны для адсорбентов, состоящих из плоскопараллельных частиц или имеющих щелевидные поры. Отсутствие заметной гистерезисной петли на изотерме адсорбции бензола при $p/p_0 > 0.6$ указывает на сравнительно небольшой вклад мезопор в общий объем пор ШУ: суммарный объем мезопор увеличивается от 0.009 до 0.052 cm^3/g после озонирования.

Все изученные шунгиты обладают значительным парамагнетизмом. ЭПР-измерения показали, что для всех исследованных образцов характерно однотипное резонансное поглощение в области значений g -фактора близкого к 2.0. Спектры ЭПР исходного (рис. 6а) и модифицированного (рис. 6б) шунгитов Ш-1Ш, регистрируемые в воздушной среде при 20°C, представляют собой суперпозицию двух синглетов с крайне близкими значениями g -факторов. В спектрах наблюдаются отчетливо разрешенный узкий синглет и уширенный сигнал меньшей интенсивности, присутствие которого обнаруживается по широким крыльям, симметрично расположенным относительно основного сигнала (рис. 6а). При вакуумировании вид спектра изменяется: крылья широкого сигнала исчезают, и регистрируемое в этих условиях резонансное поглощение представляет собой единственный синглет с величиной $g_{\text{эсп}} = 2.0016$ (рис. 6б). Очевидно, что сужение широкого сигнала при вакуумировании образцов связано с “кислородным эффектом” [9].

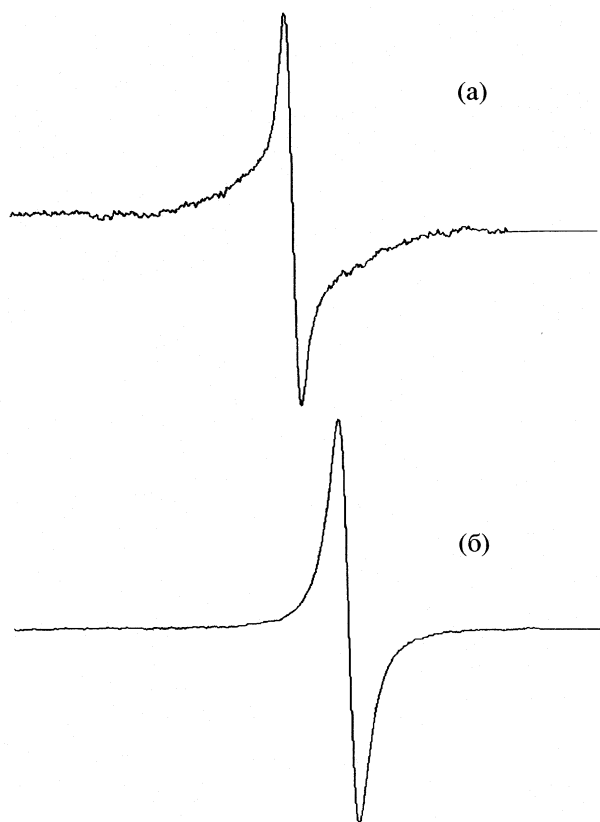


Рис. 6. ЭПР-спектры шунгита Ш-1Ш, регистрируемые при 20°C: а – исходный образец, б – тот же образец, вакуумированный до 10^{-2} мм рт. ст.

Контакт газообразного кислорода с высокодисперсными системами приводит к уширению линий с одновременным уменьшением их амплитуды. Этот процесс может быть обратим полностью или частично. Первый случай (полная обратимость) имеет чисто физическую природу и представляет собой процесс, связанный с поверхностной адсорбцией молекулярного кислорода и дипольным взаимодействием между молекулами кислорода и неспаренными электронами. Во втором случае (частичная обратимость) помимо физического взаимодействия имеет место дополнительное хемосорбционное или химическое взаимодействие кислорода с доступными электронными центрами, сила которых определяется специфичностью свойств адсорбента. Поскольку “кислородный эффект” уширения сигнала в нашем случае имеет обратимый характер, следует признать, что широкий сигнал, наблюдающийся в спектре образцов, находящихся на воздухе, соответствует поверхностным парамагнитным центрам (ПМЦ) шунгита, тогда как узкий – объемным. Отметим, что наблюдение в спектрах вакуумированных образцов единичного синглета свидетельствует о близкой природе объемных и поверхностных ПМЦ.

Таблица 3. Число ПМЦ, регистрируемых в ЭПР-спектрах шунгитов (спин/г)

Образец		Исходный	Озонированный	O ₂ -Плазма	Ag-Плазма
Ш-1Ш	Воздух	1.4×10^{19}	1.2×10^{19}	1.0×10^{19}	0.7×10^{19}
	Вакуум	2.3×10^{19}	2.2×10^{19}	1.8×10^{19}	1.7×10^{19}
Ш-1М	Воздух	0.12×10^{19}	0.08×10^{19}	$\leq 10^{15}$	$\leq 10^{15}$
	Вакуум	0.13×10^{19}	0.09×10^{19}	$\leq 10^{15}$	$\leq 10^{15}$

Таблица 4. Рентгенометрические данные исходных и озонированных шунгитов (I – относительная интенсивность)

Образец	hkl	$2\theta(\text{CoK}\alpha)$	$I, \%$	$d, \text{нм}$	$L_c, \text{нм}$	$L_a, \text{нм}$
Ш-1Ш _{иск}	002	29.8746	100.00	0.347	2.18	5.61
	101	50.6406	28.08	0.208		
		52.6903	14.77	0.202		
Ш-1Ш _{озон}	002	29.7262	91.24	0.349	2.13	6.85
	101	51.2315	27.17	0.207		
		52.6989	13.39	0.202		
Ш-1М _{иск}	002	29.6620	100.00	0.348	2.30	4.09
	100	50.9830	19.50			
Ш-1М _{озон}	002	29.7530	100.00	0.347	1.90	4.52
	100	50.6490	15.45			

Значение $g_{\text{экср}} = 2.0016$ сохраняется постоянным для вакуумированных образцов как исходного, так и модифицированного шунгита Ш-1Ш. Но для воздушно сухих образцов наблюдаются различия в величине g -фактора: основной синглет в спектре исходного шунгита (рис. 6а) характеризуется значением $g_{\text{экср}} = 2.0012$, в то время как для модифицированных образцов прослеживается тенденция к уменьшению значений g -факторов до $g_{\text{экср}} = 2.0011$ (модифицирование озоном) и до $g_{\text{экср}} = 2.0008$ (модифицирование в плазменном разряде).

Поскольку экспериментально определяемые значения g -факторов ЭПР сигналов в шунгитах ниже g -фактора свободного электрона (2.0023), и ниже опубликованных в литературе данных для различных типов углей: от 2.0026 ± 0.0002 до 2.0029 ± 0.0001 [10], можно полагать некоторое различие природы парамагнетизма в ШУ и обычных углях.

В табл. 3 приведены данные по содержанию ПМЦ в шунгитах. Озонирование и обработка шунгита в плазме тлеющего разряда уменьшают их общее число, что свидетельствует о росте валентно-насыщенных кислородсодержащих групп как во всем объеме, так и на поверхности модифицированного шунгита. Уменьшение общего числа ПМЦ наблюдается и при увеличении содержания неорганической компоненты в структуре исходного шунгита. В шунгите Ш-1М, содержание углерода, в котором на 10% ниже, чем в шунгите

Ш-1Ш, количество ПМЦ оказалось на порядок ниже, чем в исходном. В результате его плазменной обработки концентрация ПМЦ снижается до предела чувствительности прибора ($N \leq 10^{15}$ спин/г).

Рентгенофазовый анализ шунгитов Ш-1Ш и Ш-1М показал, что первый образец после деминерализации помимо рентгеноаморфного углерода содержит кристаллическую модификацию α -кварца. Шунгит Ш-1М наряду с α -кварцем содержит и другие модификации оксида кремния. Рентгенометрические данные ШУ до и после озонирования приведены в табл. 4. Полученные величины межплоскостных расстояний лежат в диапазоне 0.347–0.349 нм. Кажущаяся длина области когерентного рассеяния (L_c) составляет 1.9–2.3 нм, что согласуется с имеющимися в литературе данными о высокой степени аморфности ШУ [11–12]. В процессе озонирования заметных изменений в структуре ШУ не происходит. Незначительное уменьшение размера кристаллитов после озонирования связано, по-видимому, с их частичным окислением. Основные пики локализованы около 29.7–29.9 и 50.6–51.2 2θ (CoK α -излучение).

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что применение озона в качестве модифицирующего экологически чистого окислителя позволяет уже при низких температурах направленно влиять на физико-химические свойства ШУ. Озонирование шунгитов позволяет в несколько раз увеличить их удельную поверхность и пористость, основной вклад в которую

вносят микропоры. С ростом количества валентно-насыщенных кислородсодержащих групп усиливаются полярные свойства поверхности, увеличивается адсорбционная емкость. Обработка в аргоновой плазме тлеющего разряда очищает поверхность ШУ, что немаловажно при использовании высокоуглеродистых шунгитов в целом ряде производств.

Показано, что шунгиты типа Ш–Ш могут быть использованы в качестве дешевых и эффективных адсорбентов и, одновременно, катализаторов разложения остаточного озона, в частности, на водоочистительных станциях. Не обнаружено заметных изменений рентгеноструктурных параметров ШУ при обработке озоном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дюккиев Е.Ф., Туполев А.Г. Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск: Карельский НЦ, 1981. С. 116.
2. Бельская Р.И. Шунгиты–новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карельский НЦ, 1984. С. 124.
3. Луговская И.Г., Сладкова Г.А., Крылов И.О. и др. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 11. С. 1832.
4. Соколов В.А., Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. Шунгиты – новое углеродистое сырье. Петрозаводск: Карельский НЦ, 1984. С. 125.
5. Григорьева Е.Н., Рожкова Н.Н. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 4. С. 600.
6. Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Тихонов Н.А. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 7. С. 1232.
7. Ягодовская Т.В., Лунин В.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
8. Бельских Л.И., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 166.
9. Ingram D.J.B., Tapley J.G. // Chemistry and Industry (London). 1965. V. 3. P. 305.
10. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. М.: Наука, 2000. 316 с.
11. Федосеев Д.В., Новиков Н.В., Вишневецкий А.С. Алмаз: Справочник. Киев: Наук. думка, 1981. 77 с.
12. Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. // Carbon. 2001. V. 39. P. 243.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.127+541.313.4

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМОЛИЗА АЦИЛОКСИДИАЛКИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ

© 2005 г. О. В. Куц*, И. А. Опейда*, Н. А. Туровский*, В. А. Навроцкий**

*Национальная академия наук Украины, Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Донецк

**Волгоградский государственный технический университет

E-mail: opeida@infou.donetsk.ua

Поступила в редакцию 18.08.2004 г.

На основании кинетических исследований, изучения продуктов разложения, а также квантово-химического моделирования реакции термолита ацилоксидиалкильных пероксидов общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$ предложен механизм согласованного разрыва двух связей $-\text{OO}-$ и $-\text{C}-\text{O}-$ с образованием карбоновой кислоты и двух радикалов – *трет*-бутоксильного и ацетильного. Приведены доказательства согласованного разрыва: низкие значения энергии активации термолита; отрицательные значения энтропии активации; независимость константы скорости распада от вязкости среды; образование карбоновой кислоты (1 моль на моль распавшегося пероксида); особенности строения пероксидов. Показано, что реакция образования *трет*-бутоксильного и ацетильного радикалов и молекулы карбоновой кислоты энергетически более выгодна по сравнению с другими возможными направлениями реакции.

Мономолекулярный распад органических пероксидов может протекать двумя путями – распад по одной пероксидной связи с образованием двух радикалов и согласованный разрыв двух связей с образованием двух радикалов и молекулы. Первый путь характерен для алкильных пероксидов [1], второй – для перэфиров ряда *трет*-бутилперфенилацетата и его производных [2, 3]. Ацилоксидиалкильные пероксиды (α -*трет*-бутилпероксиэтиловые эфиры карбоновых кислот) относятся к классу функциональнозамещенных диалкильных пероксидов, что, на первый взгляд, предполагает механизм термолита с разрывом одной пероксидной связи и дальнейшей фрагментацией образовавшихся радикалов. Однако сочетание в молекуле пероксидной и эфирной групп, разделенных алкильным фрагментом, может усложнить механизм термолита.

С целью установления механизма термического разложения α -*трет*-бутилпероксиэтиловых эфиров средних и высших карбоновых кислот ранее [4] нами были изучены реакции термолита ацилоксидиалкильных пероксидов общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$, где $\text{R} = -\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 1-адамантил, (1-адамантил)метил, $-\text{C}_6\text{H}_5$, определены кинетические и активационные параметры, а также продукты распада реакций термолита пероксидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику термического распада ацилоксидиалкильных пероксидов в гексадекане и хлорбен-

золе изучали методом иодометрического титрования [5]. Хлорбензол и гексадекан очищали по общепринятым методикам [6]. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии. Бензойную кислоту определяли в виде метилового эфира, для чего ее предварительно этерифицировали раствором диазометана. Концентрацию уксусной кислоты определяли титрованием раствором щелочи в спирте. *трет*-Бутанол, ацетон, метиловый эфир бензойной кислоты количественно определяли с использованием пламенно-ионизационного детектора на колонке 2.5×4 мм с неподвижной фазой, состоящей из 10% полиэтиленгликольадипата на хромосорбе W (40–50 меш.). Образовавшиеся при распаде пероксидов метан и оксид углерода определяли хроматографически с использованием катарометра на колонке 1.5×4 мм, заполненной силикагелем, этан – на молекулярных ситах 5 \AA в изотермическом режиме при 323 К.

Дипольные моменты ацилоксидиалкилпероксидов определяли по второму методу Дебая в разбавленных растворах [7]. В качестве растворителя использовали бензол. Концентрации растворов пероксидов брали в пределах 0.001–0.01 мол. доли. Дипольные моменты рассчитывали по формуле

$$\mu = 0.01283[(P_{2\infty} - R_D^{25})T]^{1/2},$$

где коэффициент $0.01283 = 3/2(k/\pi N_A)^{1/2} \times 10^{18}$; k – константа Больцмана; N_A – число Авогадро; $P_{2\infty}$ – мольная поляризация пероксида при бесконеч-

ном разбавлении; R_D – молекулярная рефракция пероксида (для желтой линии натрия); T – температура, К.

Диэлектрическую проницаемость измеряли на высокочастотном измерителе индуктивностей и емкостей Е7-5А при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Измерительной ячейкой служил платиновый конденсатор. Измерения показателя преломления проводили на рефрактометре УРЛ при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Для расчетов молекул и радикалов использовали метод АМ1, реализованный в стандартном наборе квантово-химических методов MOPAC 93 MANUAL [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термический распад ацилоксидиалкилпероксидов следует кинетическому закону первого порядка, описывается соответствующим уравнением и не осложняется индуцированным распадом [4]. Константы скорости рассчитывали из полулогарифмических анаморфоз кинетических кривых расходования пероксидов во времени. Полулогарифмические анаморфозы линейны до 90%-ной глубины конверсии пероксидов. Энергии активации термолита пероксидов вычисляли по уравнению Аррениуса. Энтропию активации рассчитывали по уравнению

$$\Delta S = 2.303R(\lg A - \lg T - 10.75).$$

Энергии активации реакций термолита ацилоксидиалкилпероксидов имеют довольно низкие значения для такого типа реакций (85–135 кДж/моль), а энтропии активации, за исключением α -*трет*-бутилпероксиэтилового эфира бензойной кислоты, лежат в области отрицательных значений (–14...–110 Дж/(моль К)). Для исследуемой реакционной серии изменение энтальпии активации компенсируется изменением энтропии активации (рис. 1), т.е. наблюдается изокINETическая компенсационная зависимость, что может свидетельствовать об однородности механизма термолита α -*трет*-бутилпероксиэтиловых эфиров карбоновых кислот.

Основные продукты реакции термического распада ацилоксидиалкилпероксидов – *трет*-бутиловый спирт, ацетон, соответствующая ацильной части пероксида карбоновая кислота, метан, этан, СО. Исходя из состава продуктов распада, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса является гомолиз ацилоксидиалкилпероксидов по кислород-кислородной связи с образованием *трет*-бутоксильного и ацилоксиэтоксильного радикалов

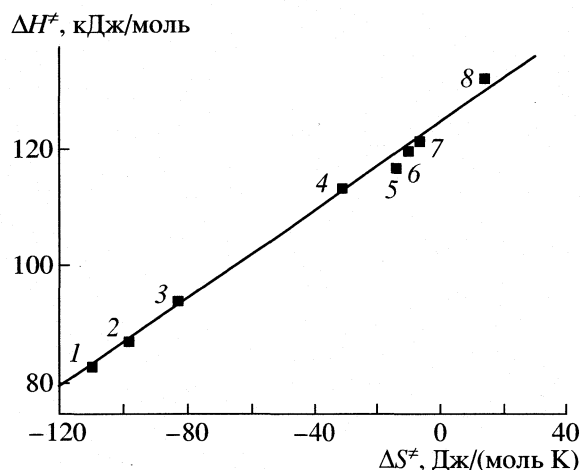
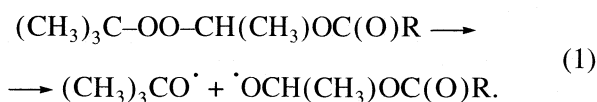
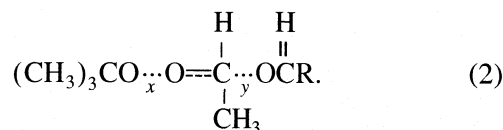


Рис. 1. ИзокINETическая компенсационная зависимость для реакций термического распада ацилоксидиалкилпероксидов $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{R}$; R: 1 – $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2 – CH_3 , 3 – $(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$, 4 – $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5 – $\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 6 – $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 7 – $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 8 – C_6H_5 .

Однако с предлагаемой схемой не согласуются два факта: отрицательные значения энтропии активации, низкие значения энергий активации, а также отсутствие продуктов декарбоксилирования ацилоксирадикалов.

Известно, что для мономолекулярного гомолитического процесса ΔS является положительной величиной [2] или небольшой отрицательной, если реакция протекает через циклический активированный комплекс. Напротив, при согласованном разрыве двух связей с образованием двух радикалов и одной молекулы активированный комплекс более компактен, чем исходная молекула, и поэтому энтропия активации мала по сравнению с получаемой при разрыве одной связи. Как правило [3], значение энтропии активации реакций термолита органических пероксидов, протекающих с разрывом только связи $-\text{OO}-$, выше 10 э.е.

Отрицательные значения энтропии, низкие значения энергии активации реакции термораспада, а также наличие в продуктах распада соответствующих ацильной части пероксида кислот позволяет предположить, что реакция может протекать с одновременным разрывом двух связей x и y



При распаде ацилоксидиалкильных пероксидов в гексадекане и хлорбензоле количественно образуется соответствующая ацильной части пероксида карбоновая кислота. Более того, в таком апротонном растворителе как гексахлорбутадиеп также обнаружена карбоновая кислота. Это свиде-

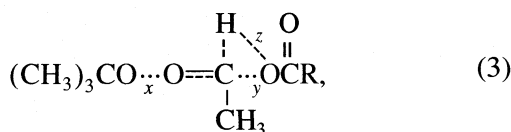
Таблица 1. Константы скорости распада α -*трет*-бутилпероксиэтилового эфира бензойной кислоты в хлорбензоле и гексадекане и динамическая вязкость растворителей

Растворитель	$k \times 10^4, \text{c}^{-1}$			$\eta(293 \text{ K}),$ сП [11]	$\eta(383 \text{ K}),$ сП
	383 K	393 K	403 K		
Хлорбензол	0.43 ± 0.02	1.60 ± 0.03	2.82 ± 0.03	0.799	0.255
Гексадекан	0.53 ± 0.03	1.68 ± 0.04	2.45 ± 0.06	3.454	1.166

Примечание. При 383 K расчет по уравнению $\eta = A_v \exp(E_v/RT)$ [3].

тельствует о том, что при распаде ацилоксиалкильных пероксидов образуются ацилоксирадикалы, которые не декарбоксилируются, а, отрывая атом водорода от этильной группы молекулы пероксида, образуют кислоту.

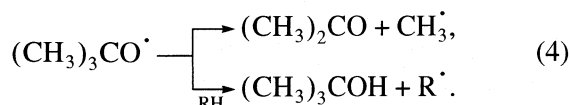
Количественное образование карбоновой кислоты свидетельствует в пользу схемы



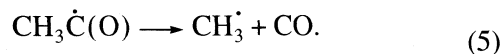
поскольку при температурах выше 100°C должно происходить декарбоксилирование образующихся ацилоксирадикалов. Известно [9], что алифатические ацилоксирадикалы декарбоксилируются при скоростях, очень выгодно конкурирующих со скоростями реакции рекомбинации, они также неэффективны в реакциях образования эфира. Константы скорости реакций декарбоксилирования алифатических ацилоксирадикалов с образованием CO_2 и алкильных радикалов $\sim 10^8\text{--}10^{10} \text{c}^{-1}$, например, константа скорости декарбоксилирования ацилоксирадикала при 110°C равна $6 \times 10^9 \text{c}^{-1}$ [10]).

Образующийся при распаде ацилоксиалкилпероксидов *трет*-бутоксильный радикал отрывает атом водорода от растворителя, образуя *трет*-бутанол или распадается на ацетон и ме-

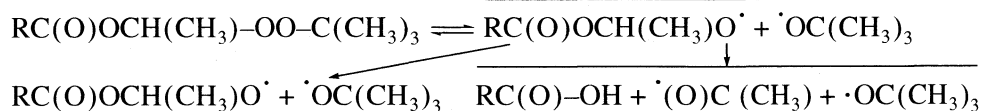
тильные радикалы, относительный выход спирта и кетона зависит от легкости отрыва водорода от растворителя



В продуктах реакции обнаружено значительное количество оксида углерода и метана. Вероятно, часть метана получается из метильных радикалов, образующихся при распаде *трет*-бутоксильных радикалов; основная же часть метана генерируется при разложении ацетильных радикалов, которые при температурах выше 373 K декарбонируют с образованием метильных радикалов



Когда молекула в растворе распадается на радикалы с разрывом только одной связи, часть радикальных пар рекомбинирует в клетке с образованием исходной молекулы. Распад на молекулу и два радикала делает невозможным воссоздание в клетке исходной молекулы [3], поэтому скорость термолиты не зависит от вязкости среды. Напротив, при разрыве одной связи экспериментально определяемая константа скорости распада зависит от вязкости растворителя: чем выше вязкость, тем ниже наблюдаемая константа скорости:



Оказалось, что константы скорости распада α -*трет*-бутилпероксиэтилового эфира бензойной кислоты в хлорбензоле и гексадекане (вязкость этих растворителей при 383 K различается в 4.5 раза, см. табл. 1) удовлетворительно совпадают, что свидетельствует в пользу схемы (3).

Таким образом, экспериментально полученные результаты позволяют предположить, что термический распад ацилоксиалкилпероксидов протекает по механизму согласованного разрыва двух

связей – пероксидной и эфирной с образованием молекулы карбоновой кислоты, *трет*-бутоксильного и ацетильного радикалов. Это предположение согласуется с данными по изучению структуры пероксидов квантово-химическими методами, а также с результатами измерения их дипольных моментов [11].

Нами были экспериментально измерены дипольные моменты ацилоксиалкилпероксидов. Значения дипольных моментов изменяются в

пределах $(1.8-2.2) \pm 0.1$ D. Конформационный анализ молекул этих пероксидов выполнен на примере α -*трет*-бутилпероксиэтилового эфира уксусной кислоты. Исследование структуры пероксида осуществляли при последовательном изменении фрагментов COOC и OOSH, а также COOC и OC(O)C с шагом 15 град [12]. Конформационный анализ позволил определить наиболее стабильную конформацию пероксида (рис. 2). Стандартная энтальпия образования конформера $\Delta_f H^\circ = -552.0$ кДж/моль. Рассчитанная методом AM1 величина дипольного момента (2.02 D) хорошо согласуется с экспериментально определенной (1.82 ± 0.10 D).

В случае наиболее стабильного конформера α -*трет*-бутилового эфира уксусной кислоты расстояние между атомами кислорода карбонильной группы и водорода алкильного фрагмента, который принимает участие в образовании карбоновой кислоты, минимально. Этот факт также свидетельствует в пользу схемы (3), поскольку, согласно принципу наименьшего ядерного движения, элементарные реакции, в которых предполагаются наименьшие изменения в положении ядер для данных реагентов, осуществляются с наименьшей энергией активации. Кроме того, при синхронном распаде ориентация отдельных фрагментов молекулы имеет важное значение, и в

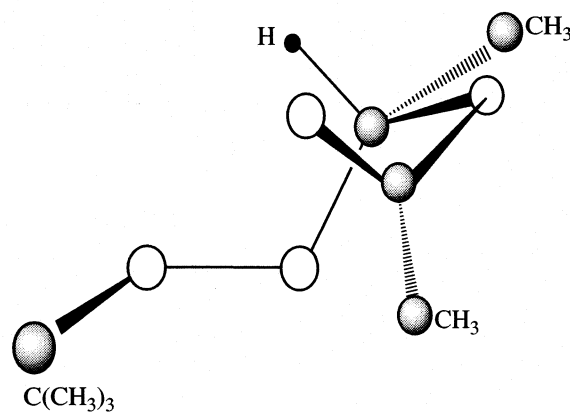


Рис. 2. Строение наиболее стабильного конформера молекулы α -*трет*-бутилпероксиэтилового эфира уксусной кислоты.

данном случае выбранная конфигурация благоприятствует образованию молекулы кислоты.

Определение наиболее выгодной конфигурации молекулы α -*трет*-бутилового эфира уксусной кислоты позволило использовать полученную геометрию пероксидного центра для расчета оптимальной геометрии других пероксидов исследуемого ряда. Стандартные теплоты образования ($\Delta_f H^\circ$) молекул и свободных радикалов (табл. 2), участвующих в реакции термического

Таблица 2. Стандартные теплоты образования радикалов и молекул, рассчитанные методом AM1 (кДж/моль)

Радикалы и молекулы	$-\Delta_f H^\circ$	Радикалы и молекулы	$-\Delta_f H^\circ$
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$	551.3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$	483.2
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	605.7	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OH}$	482.4
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	595.2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})\text{OH}$	629.1
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	602.8	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$	566.8
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	749.1	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{C}(\text{O})\text{OH}$	543.0
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	663.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OH}^*$	284.7
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	693.0	<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O}^*$	84.0
$(\text{CH}_3)_3\text{COOSH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	405.0	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}(\text{O})\text{O}^*$	229.1
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	475.3	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^*$	184.3
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	434.3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^*$	239.1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	486.6	$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{O}^*$	241.2
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	485.3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})\text{O}^*$	382.9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	627.4	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{C}(\text{O})\text{O}^*$	129.6
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{C}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	545.9	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^*$	326.9
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	571.8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^*$	38.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OSH}(\text{CH}_3)\text{O}^*$	286.3	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})^*$	172.2
$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$	471.9	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^*$	56.4
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}^*$	430.9		

* Экспериментальные теплоты образования этих молекул и радикалов приведены в литературе и использовались при расчете уравнения (6).

Таблица 3. Энтальпии ($\Delta_f H^\circ$, кДж/моль) реакций термического распада ((1)–(3)) пероксидов $RC(O)OCH(CH_3)-OO-C(CH_3)_3$ (расчет методом AM1)

R	(1)	(2)	(3)
$(CH_3)_2CH-$	36.5	109.5	-17.1
CH_3-	33.0	110.8	-20.1
$CH_3(CH_2)_2-$	35.1	110.4	-18.0
$(CH_3)_3C-$	33.4	105.3	-20.1
$C_{10}H_{16}CH_2-$	37.2	109.5	-14.2
$CH_3(CH_2)_7-$	37.6	109.5	-20.5
$C_{10}H_{16}-$	32.6	105.3	-20.9
C_6H_5-	34.3	110.4	-20.5

распада, рассчитанные методом AM1, удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями [13–16]:

$$\Delta_f H_{\text{эсп}}^\circ = 0.96(\pm 0.03)\Delta_f H_{\text{рас}}^\circ - 4.2(\pm 1.8) \quad (6)$$

$(r = 0.997)$.

Рассчитанные значения энтальпий образования молекул и свободных радикалов были использованы для анализа возможных путей термолитиза.

Согласованный разрыв двух связей с образованием молекулы и двух радикалов происходит, когда такой разрыв энергетически гораздо выгоднее, чем разрыв одной связи. Как видно из табл. 3, наиболее выгодна реакция (3), в результате которой происходит образование *трет*-бутоксильного радикала, карбоновой кислоты и ацетильного радикала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bay S., Dawid M. // Polish. J. Chem. 1998. V. 72. P. 2151.
2. Kim S.S., Baek I.S., Tuchkin A., Go K.M. // J. Org. Chem. 2001. V. 66. P. 4006.
3. Pryor W.A., Smith K. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 18. P. 5403.
4. Туровский А.А., Навроцкий В.А., Туровский Н.А. и др. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 1. С. 173.
5. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических перекисных соединений. М.: Химия, 1978. 309 с.
6. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
7. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М.: Химия, 1967. 223 с.
8. Steward J.J.P. MORAC 93 MANUAL. 1993. 414 с.
9. Srinivas S., Taylor G.K. // J. Org. Chem. 1990. V. 55. № 6. P. 1779.
10. Kaptein R., Brokken-Zijp J., de Kanter F.J.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 6280.
11. Рабинович В.А., Хавин З. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1977. 376 с.
12. Туровский М., Куц О. // Донецкий Вісник наукового товариства ім. Шевченка. 2003. Т. 3. С. 53.
13. Ван-чин-сян Ю.Я., Качурина Н.С. // Органические и элементоорганические пероксиды. Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 1996. С. 29–36.
14. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев и др. М.: Наука, 1974. 351 с.
15. Jaffe L., Prosen E.J., Szwarc M. // J. Chem. Phys. 1957. V. 17. № 2. P. 416.
16. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 807 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.183.123.2 : 66.097.3

КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СУЛЬФОКАТИОНИТОВ С ПРОТИВОИОНАМИ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

© 2005 г. Ю. Г. Егиазаров, М. Ф. Горбацевич, Л. Н. Шаченкова, Л. Л. Потапова,
В. З. Радкевич, Г. К. Березовик

Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси, Минск

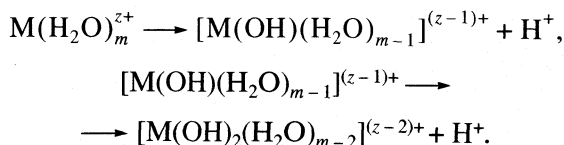
E-mail: yegiazarov@ifoch.bas-net.by

Поступила в редакцию 27.08.2004 г.

С использованием нового варианта метода термодесорбции оснований исследовано распределение кислотных центров по силе в образцах гранульного и волокнистого сульфокатионитов с разным катионным составом. Показано, что с увеличением обменной емкости Н-формы дегидратированного (120°C, 2 ч) сульфокатионита доля сильнокислотных центров повышается. Установлено наличие корреляции между кислотными свойствами сульфокатионитов с обменными катионами различной природы и их каталитической активностью.

В ряде работ [1–8] исследовано влияние природы обменного катиона, в основном катионов щелочных и щелочно-земельных металлов, на характер ионообменных равновесий и физико-химические свойства солевых форм сульфокатионита. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о закономерностях изменения кислотных и каталитических свойств сульфокатионита в зависимости от степени замещения и природы обменного катиона.

Известно, что гидратированные катионы металлов, за исключением щелочных, проявляют свойства кислот [9]. Молекулы воды, координационно связанные с полизарядным катионом, могут диссоциировать; при этом образуются аквагидрокомплексы и протоны:



Аквакомплексы металлов характеризуются константами их кислотной диссоциации, как и обычные кислоты. Таким образом, сульфокатиониты, содержащие в качестве противоионов гидратированные полизарядные катионы, можно рассматривать как системы, обладающие кислотными свойствами.

Вода, взаимодействующая с противоионами сульфокатионита, (гидратная оболочка катиона) удерживается достаточно прочно. Как показано в [8], она удаляется из Н-формы сульфокатионита при 150°C, из полностью замещенных щелочных и щелочно-земельных катионных форм – при 190–250°C. Поэтому следовало ожидать, что в

сульфокатионитах, высушиваемых обычно при температурах до 130°C [2], может также проявляться кислотность за счет диссоциации воды, координированной полизарядными катионами.

Цель настоящей работы – получить образцы гранульного и волокнистого сульфокатионитов, различающиеся катионным составом, и установить закономерности изменения их кислотных и каталитических свойств в зависимости от степени замещения и природы обменного катиона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе водородной формы гранульного макropористого сульфокатионита DOWEX msm 31 с обменной емкостью (ОЕ) 4.4 мг-экв/г и волокнистого сульфокатионита гелевой структуры ФИБАН К-1 (ОЕ 3.0 мг-экв/г, степень прививки стиролдивинилбензольного сополимера 120%) были приготовлены образцы с разной степенью замещения H⁺ на катионы Al³⁺, Cr³⁺, Mg²⁺ и Cs⁺. Волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1 (Н-форма) получали путем объемной радиационной прививки к полипропиленовому штапелю сополимера стирола (98 мас. %) и дивинилбензола (2 мас. %) с последующим сульфированием полученной матрицы концентрированной серной кислотой [10].

Образцы сульфокатионитов с разной степенью замещения H⁺ на M^{z+} получали методом ионного обмена с использованием растворов солей соответствующих металлов (нитрат алюминия, хлориды хрома, магния и цезия). Для получения образцов с однородным распределением и заданным содержанием катионов M^{z+} (эквивалентная доля 0.01–0.5) обмен проводили в присутствии

конкурирующего катиона H^+ . Через колонку с ионитом пропускали смесь растворов соли металла и HCl (общая нормальность 1.0), содержащую катионы M^{2+} и H^+ в определенном соотношении. При модифицировании ионита катионами цезия и магния обмен проводили при комнатной температуре. После того, как состав раствора на входе в колонку и выходе из нее становился одинаковым, процесс прекращали и промывали ионит дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- в промывных водах.

При получении образцов, модифицированных катионами Al^{3+} и Cr^{3+} , через ионит пропускали охлажденные до $4-5^\circ C$ смеси растворов соли металла и HCl (для подавления реакций гидролиза). После обмена образцы отмывали абсолютированным этиловым спиртом до отсутствия ионов NO_3^- и Cl^- в пробах промывной жидкости. Катионный состав частично замещенных образцов определяли исходя из объема использованного раствора и снижения в нем концентрации катионов M^{2+} в процессе ионного обмена. Содержание катионов M^{2+} в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на приборе Spectr AA-200 "Varian". Полностью замещенные формы получали пропусканием через ионит избытка 1 н. раствора соли соответствующего металла (без введения конкурирующего катиона). Обмен проводили до достижения значения рН раствора на выходе из колонки, равного рН исходного раствора.

В целях изучения влияния концентрации функциональных групп на кислотные свойства сульфокатионита синтезировали образцы ФИБАН К-1 (Н-форма), различающиеся величиной ОЕ: 0.5, 1.3, 2.1 и 3.0 мг-экв/г. Для получения данных по влиянию кислотности катионита на его каталитические свойства определяли каталитическую активность образцов в дегидратации изопропилового спирта (ИПС). Эксперименты проводили на газохроматографической установке с микрокаталитическим реактором (диаметр 5 мм, длина 70 мм), вмонтированным в линию газа-носителя на входе в узел ввода пробы. Микрореактор был снабжен системой автоматически регулируемого электрообогрева. Продукты реакции анализировали на колонке длиной 3 м, заполненной хромсорбтом АW с 12% гептадекана, при температуре термостата $80^\circ C$. Скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. В реактор загружали 0.065 г гранульного или волокнистого катионита. При испытании образца гранульного катионита его разбавляли измельченным кварцевым стеклом такого же гранулометрического состава до объема, занимаемого волокнистым образцом. Катализаторы предварительно тренировали в токе гелия при температуре опыта ($110-130^\circ C$, 2 ч). Объем вводимого импульса ИПС – 1.6 мкл, степень конверсии рассчитывали по выходу пропилена.

Для определения концентрации и силы кислотных центров в сульфокатионитах предложен новый вариант метода термодесорбции оснований. Концентрацию слабых кислотных центров определяли с использованием сильного основания (NH_3), сильных – с использованием слабого основания (диэтиловый эфир). Необходимость использования в качестве адсорбата при определении концентрации сильных кислотных центров диэтилового эфира вызвана невысокой термической стабильностью сульфокатионитов по сравнению с неорганическими оксидами (аморфные и кристаллические алюмосиликаты, оксид алюминия и др.), весь спектр кислотности которых определяют с использованием одного адсорбата, например, аммиака [11–13].

Определение концентрации слабых кислотных центров. В стеклянный реактор загружали 0.20–0.25 г катионита, взвешенного на аналитических весах, помещали его в термостат хроматографа и подключали к линии газа-носителя. Включали обогрев термостата и тренировали образец в токе осушенного гелия (расход 30 мл/мин, температура $120^\circ C$, 2 ч). Затем реактор охлаждали и насыщали ионит аммиаком в течение 30 мин при комнатной температуре. Физически адсорбированный аммиак удаляли из ионита при комнатной температуре в токе гелия, контролируя ход процесса и его завершение по нулевой линии самописца. После этого приступали к термодесорбции хемосорбированного NH_3 , повышая температуру в реакторе до $120^\circ C$ и выдерживая образец при этой температуре в токе гелия в течение 1 ч. Десорбирующийся из ионита аммиак вымораживали в U-образном стеклянном холодильнике, помещенном в сосуд Дьюара с жидким азотом. По истечении заданного времени сосуд Дьюара заменяли на емкость с горячей ($90-95^\circ C$) водой, в результате чего аммиак переходил в газообразное состояние, транспортировался газом-носителем в катарометр и фиксировался самописцем. Пользуясь предварительно полученным калибровочным графиком "объем NH_3 – площадь пика", определяли количество десорбированного аммиака и рассчитывали, исходя из взятой навески ионита и его ОЕ концентрацию слабых кислотных центров в образце.

Определение концентрации сильнокислотных центров. Навеску катионита загружали в реактор, помещенный в термостат хроматографа, и присоединяли его к пустой колонке, выполняющей функцию подогревателя газа-носителя. После тренировки образца в токе осушенного гелия (расход 30 мл/мин, $120^\circ C$, 2 ч) реактор охлаждали до комнатной температуры, отсоединяли от колонки и заливали катионит диэтиловым эфиром. По истечении 1 ч избыток диэтилового эфира сливали, реактор подключали одним концом к колонке, другим – к пламенно-ионизационному

Концентрация (c , ммоль/г) и доля (c' , %) кислотных центров в сульфокатионитах

Сульфокатионит	Слабые		Средние		Сильные		Очень сильные	
	c	c'	c	c'	c	c'	c	c'
ФИБАН К-1 (Н-форма)	0.40	12.9	2.35	75.6	0.27	8.8	0.08	2.7
6.5% Mg ²⁺ /К-1	0.90	29.7	1.82	60.3	0.24	8.1	0.06	1.9
100% Mg ²⁺ /К-1	0.83	27.3	2.20	71.8	0.03	0.9	–	–
4.2% Al ³⁺ /К-1	0.72	23.9	1.98	65.2	0.25	8.3	0.08	2.6
100% Al ³⁺ /К-1	1.05	34.6	1.93	63.9	0.03	1.0	0.02	0.5
100% Cr ³⁺ /К-1	0.81	26.8	2.22	72.2	0.03	1.0	–	–
DOWEXmsm31 (Н-форма)	0.86	19.5	3.32	75.4	0.18	4.1	0.04	1.0
9.2% Mg ²⁺ /DOWEX	0.85	19.4	3.52	79.9	0.03	0.7	–	–
100% Mg ²⁺ /DOWEX	0.99	22.6	3.41	77.4	–	–	–	–
7.8% Al ³⁺ /DOWEX	0.77	17.5	3.52	79.9	0.09	2.1	0.02	0.5
100% Al ³⁺ /DOWEX	0.96	21.8	3.44	78.1	–	–	–	–

детектору. Устанавливали температуру термостата на уровне 75°C и выдерживали образец в токе гелия до возвращения пера самописца на нулевую отметку, что указывало на завершение десорбции диэтилового эфира при этой температуре. Затем резко повышали температуру термостата до 100°C и записывали первый пик десорбирующегося эфира. После стабилизации нулевой линии самописца повышали температуру термостата до 120°C и записывали второй пик десорбирующегося эфира. Пользуясь калибровочным графиком “количество эфира – площадь пика”, определяли количество десорбированного эфира в интервале температур 75–100°C и рассчитывали, исходя из взятой навески и ОЕ ионита, концентрацию сильных кислотных центров в образце. Аналогичным образом определяли количество десорбированного эфира в интервале температур 100–120°C и рассчитывали концентрацию очень сильных кислотных центров.

В соответствии с принятой нами условной классификацией, слабыми являются кислотные центры, с которых молекулы NH₃ десорбируются при нагревании образца до 120°C, сильными и очень сильными – с которых молекулы диэтилового эфира десорбируются в интервале температур 75–100 и 100–120°C соответственно. Концентрация кислотных центров средней силы определяется по разности между общим количеством кислотных центров в сульфокатионите (численно равным ОЕ) и суммой слабых, сильных и очень сильных центров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены данные по кислотным свойствам Н-формы волокнистого (ФИБАН К-1) и гранульного (DOWEX msm 31) сульфокатиони-

тов, а также некоторых образцов, модифицированных полизарядными катионами. Представляет интерес тот факт, что концентрация сильно-кислотных центров (сумма сильных и очень сильных кислотных центров) в образце волокнистого сульфокатионита выше, чем в образце гранульного (0.35 и 0.22 ммоль/г соответственно).

До настоящего времени в научно-технической литературе нет сведений о том, какой критерий определяет долю сильнокислотных центров в сульфокатионитах (естественно, при соблюдении одинаковых условий их предварительной обработки). Мы предположили, что таким критерием является концентрация функциональных групп. Очевидно, с увеличением ОЕ ионита вероятность образования локальных участков с высокой концентрацией сульфогрупп растет. Мы полагаем, что на таких участках интенсифицируется обмен протонов между сульфогруппами, т.е. повышается подвижность протонов.

Результаты экспериментов по определению кислотности образцов сульфокатионита ФИБАН К-1, различающихся величиной ОЕ (рис. 1) подтвердили справедливость предложенной гипотезы: с повышением ОЕ доля сильных и очень сильных кислотных центров в образцах линейно возрастает.

Чтобы объяснить, почему при меньшей ОЕ (3.0 мг-экв/г) концентрация сильнокислотных центров в сульфокатионите ФИБАН К-1 выше, чем в DOWEX msm 31 (ОЕ 4.4 мг-экв/г), следует принять во внимание наличие в составе волокнистого сульфокатионита инертного полипропиленового компонента. Как было отмечено выше, степень прививки стиролдивинилбензолного сополимера к полипропиленовому волокну составляет 120%, т.е. около половины массы ионита (45%) приходится на долю полипропилена. Таким

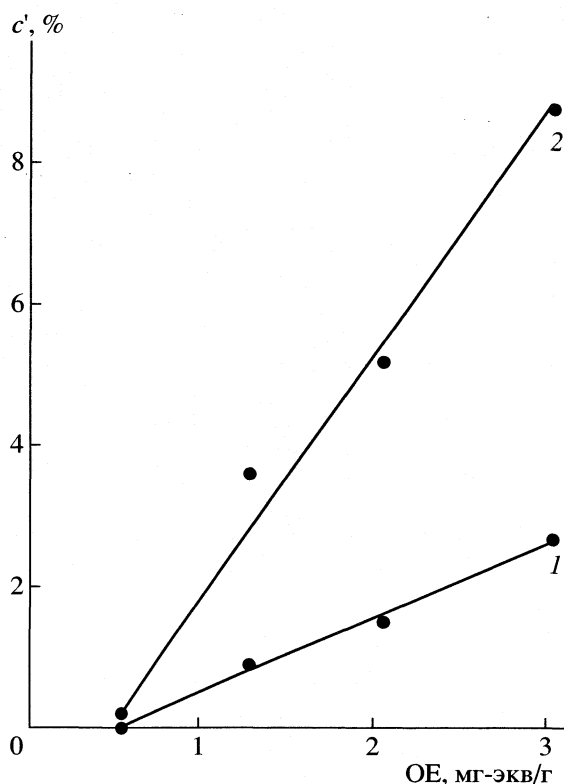


Рис. 1. Зависимости доли очень сильных (1) и сильных (2) кислотных центров в сульфокатионите ФИБАН К-1 от обменной емкости образцов.

образом, фактическое значение ОЕ исследуемого образца ФИБАН К-1 (в расчете на стиролдивинилбензольную матрицу) составляет 5.5 мг-экв/г, что существенно превышает ОЕ сульфокатионита DOWEX msm 31.

Данные по конверсии ИПС на сульфокатионитах в зависимости от степени замещения и природы обменного катиона, представленные на рис. 2, показывают, что с увеличением степени обмена H^+ на катион металла активность ионита в дегидратации ИПС снижается. Однако наблюдаемое снижение активности образцов, модифицированных катионами Al^{3+} , выражено значительно слабее, чем в случае образцов, модифицированных Mg^{2+} и, особенно, Cs^+ .

Повышение температуры реакции приводит к росту конверсии ИПС на всех исследуемых образцах. Объясняется это одновременным действием ряда факторов. Прежде всего, действует кинетический фактор: с ростом температуры повышается скорость реакции. Имеет значение и то, что с повышением температуры расширяется спектр кислотных центров, способных катализировать дегидратацию ИПС (протонизация молекул спирта может протекать на менее сильных центрах). Наконец, с ростом температуры повышается степень дегидратации сульфокатионита. В случае H^+

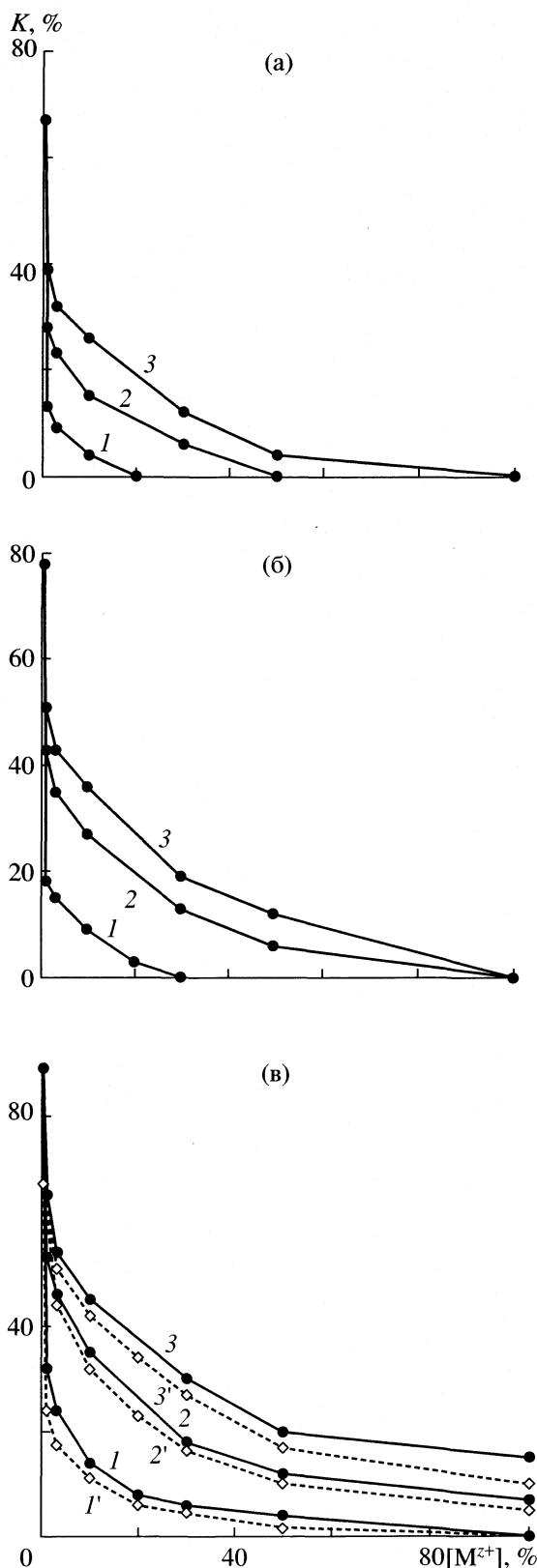


Рис. 2. Зависимости конверсии ИПС от содержания катионов M^{2+} в сульфокатионите при 110 (а), 120 (б) и 130°C (в); 1, 1' - Cs^+ , 2, 2' - Mg^{2+} , 3, 3' - Al^{3+} ; 1-3 - образцы на основе ФИБАН К-1, 1'-3' - на основе DOWEX msm 31.

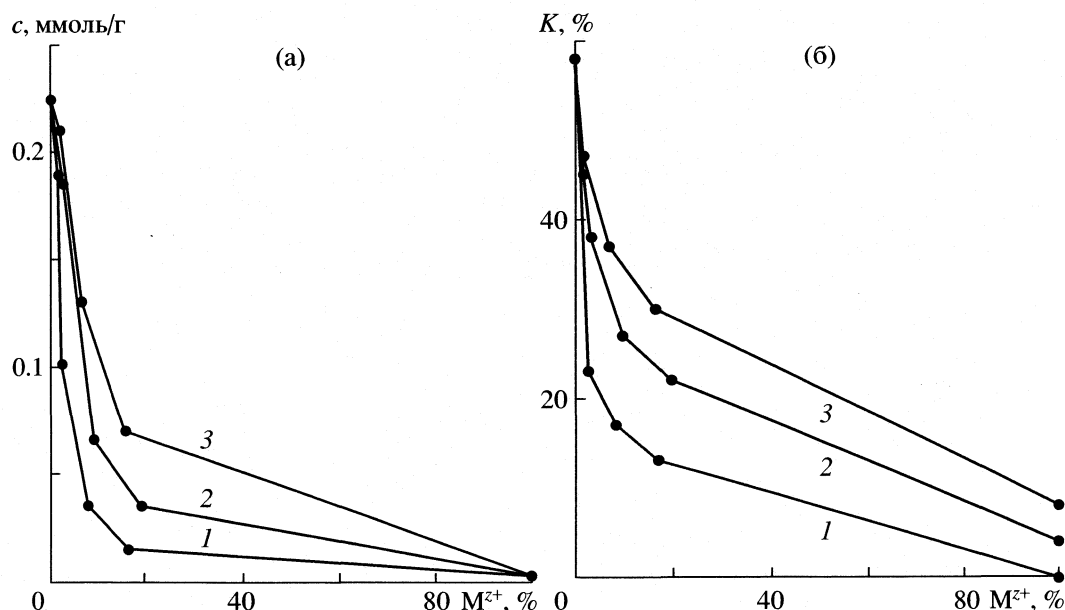


Рис. 3. Зависимости концентрации сильнокислотных центров (а) и конверсии ИПС при 120°C (б) от содержания обменного катиона в сульфокатионите DOWEX msm 31; 1 – Mg²⁺, 2 – Cr³⁺, 3 – Al³⁺.

формы катионита дегидратация сопровождается переходом диссоциированных сульфогрупп в недиссоциированное состояние [14–16]. Кислородные атомы таких сульфогрупп являются более эффективными акцепторами в водородных связях по сравнению с атомами кислорода диссоциированных сульфогрупп. Поэтому соседние OH-группы могут присоединяться к этим атомам кислорода посредством сильных водородных связей, образуя ассоциаты из двух и более SO₃H-групп. Протоны ассоциированных сульфогрупп обладают высокой подвижностью и являются очень сильными кислотными центрами. Вероятно, именно по этой причине повышение температуры влияет на активность H-формы сульфокатионита более заметно.

Так, конверсия ИПС на H-форме ФИБАН К-1 при 110, 120 и 130°C составляет соответственно 67, 78 и 89 мас. % (рис. 2); DOWEX msm 31 значительно менее активен: конверсия спирта при 130°C составляет всего 67 мас. % (рис. 2в). Введение 3% (от ОЕ) катионов Al³⁺, Mg²⁺ и Cs⁺ в H-форму ФИБАН К-1 снижает конверсию ИПС при 130°C на 35, 43 и 64%, в H-форму DOWEX msm 31 – на 16, 23 и 50% соответственно. При дальнейшем повышении содержания катионов в ионите наблюдается менее резкое падение конверсии. На полностью замещенных Al- и Mg-форме ФИБАН К-1 конверсия спирта составляет 15 и 7 мас. %, на таких же формах DOWEX msm 31–10 и 5 мас. % соответственно; Cs-форма не обладает активностью (рис. 2в). Резкое падение активности при введении в ионит небольшого количества катионов M^{z+} указывает на то, что они занимают позиции на-

иболее подвижных протонов, обладающих высокой каталитической активностью.

Различные величины конверсии ИПС, полученные в одних и тех же условиях эксперимента на образцах сульфокатионита, модифицированных одинаковым количеством катионов M^{z+}, очевидно, обусловлены различной их природой. Так, катионы Al³⁺, обладающие наибольшим зарядом и наименьшим радиусом, в большей степени способствуют диссоциации координированной воды. Образующиеся кислотные центры способны вести дегидратацию ИПС. На катионах Mg²⁺ диссоциация молекул воды протекает очень слабо, а катионы Cs⁺, обладающие наименьшим зарядом и наибольшим радиусом, вовсе не способствуют диссоциации координированных молекул воды.

Сопоставление кислотных свойств образцов сульфокатионита DOWEX msm 31 (рис. 3а) с их каталитической активностью (рис. 3б) показывает, что между ними имеется достаточно четко выраженное соответствие: наблюдаемое снижение концентрации сильнокислотных центров в сульфокатионите при увеличении степени обмена протонов на катионы металлов коррелирует с падением активности образцов в дегидратации ИПС.

Концентрация сильнокислотных центров в сульфокатионитах при одинаковой степени замещения H⁺ полизарядным катионом снижается в ряду Al³⁺ > Cr³⁺ > Mg²⁺ и коррелирует с поляризующим действием катиона ($z/r^2 = 12.0, 9.9$ и 4.7 соответственно). Константы устойчивости моногидрокомплексов катионов Al³⁺, Cr³⁺ и Mg²⁺, в основном определяющие степень генерирования кислотности

за счет диссоциации соответствующих аквакомплексов, также коррелируют с величиной z/r^2 и, согласно [17], составляют: $K_{\text{уст}}(\text{AlOH}^{2+}) = 10^9 > K_{\text{уст}}(\text{CrOH}^{2+}) = 0.6 \times 10^8 > K_{\text{уст}}(\text{MgOH}^+) = 0.4 \times 10^3$.

Таким образом, полученные результаты показывают, что путем частичного или полного замещения H^+ полизарядными катионами различной природы можно регулировать кислотные свойства сульфокатионитов, тем самым изменяя их активность в газофазных каталитических реакциях кислотно-основного типа.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X01-244).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. М.: Химия, 1973. 213 с.
2. Полянский Н.Г., Сапожников В.К. // Успехи химии. 1977. Т. 46. С. 445.
3. Исагуляни В.И. Ионообменный катализ. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1975. 207 с.
4. Полянский Н.Г., Тулупов П.Е. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 2250.
5. Тулупов П.Е., Полянский Н.Г. // Там же. 1973. Т. 42. С. 1650.
6. Uematsu T., Tsukada K., Fujishima M., Hashimoto H. // J. Catal. 1974. V. 32. P. 369.
7. Егиазаров Ю.Г., Солдатов В.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 4. С. 590.
8. Егиазаров Ю.Г., Кравчук Л.С., Радкевич В.З. и др. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 1. С. 34.
9. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. школа, 1985. 455 с.
10. Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 9. С. 2030.
11. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
12. Топчиева К.В., Тхоанг Хо Ши. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов. М.: Изд-во МГУ, 1976. 167 с.
13. Егиазаров Ю.Г., Устиловская Э.Я., Савчиц М.Ф. Гетерогенно-каталитическая изомеризация углеводов. Минск: Наука и техника, 1989. 308 с.
14. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
15. Gates B.C., Wisnouskas J.S., Heat H.W. // J. Catal. 1972. V. 24. P. 320.
16. Селеменев В.Ф., Котова Д.Л., Коренман Н.Я., Орос Г.Ю. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2579.
17. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 659 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 546.56'831–31:541.123.2

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ МЕДИ И СТРУКТУРА
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ CuO-ZrO_2 ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В РАСПЛАВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

© 2005 г. Н. Т. Васенин*, А. А. Федорова**, В. Ф. Ануфриенко*, Т. В. Ларина*,
И. В. Морозов**, Е. А. Паукштис*, З. Р. Исмагилов*

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

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

E-mail: fedorova@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.11.2004 г.

Для катализаторов CuO-ZrO_2 , полученных с использованием расплава нитрата аммония, методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) показано образование оксидных кластерных структур меди, начиная с концентрации меди 0.5 ат. %. Установлено, что для образцов с концентрацией меди 20 ат. % начинают проявляться образования дисперсных частиц фазы CuO . Образование объемной фазы CuO для системы CuO-ZrO_2 обнаружено для образцов с содержанием меди более 40 ат. %. Отсутствие зависимости ЭСДО от температуры прокалывания позволило прийти к заключению, что ионы меди стабилизируются в виде аномального твердого раствора. Методом ЭСДО обнаружены интервалентные переходы $\text{Cu}^{2+}\dots\text{Cu}^+$, что связано с легкостью восстановления ионов меди в оксидных кластерных структурах.

Системы на основе диоксида циркония, допированного оксидами *d*-металлов, в последнее время привлекают большое внимание исследователей как перспективные катализаторы [1–5]. При введении в ZrO_2 оксидов двух- или трехвалентных переходных металлов происходит стабилизация его высокотемпературных тетрагональной (*t*- ZrO_2) или кубической (*c*- ZrO_2) модификаций со структурой флюорита, обладающих высокой подвижностью кислорода. Одной из наиболее перспективных является система CuO-ZrO_2 , проявляющая высокую каталитическую активность в таких реакциях как окисление монооксида углерода [1, 2], метана [1, 3], синтез метанола [2].

Несмотря на то, что в системе CuO-ZrO_2 не установлено существование областей равновесных твердых растворов и отсутствуют какие-либо медно-циркониевые соединения [4], в ряде работ были обнаружены различные состояния меди в матрице ZrO_2 : в виде изолированных ионов Cu^{2+} [1, 3], оксидных кластеров [2, 3], монослоя на поверхности [5], мелких частиц CuO [3]. Несомненно, что особенности электронного состояния меди и взаимного распределения ионов в образце зависят от способа получения данного образца, однако этот вопрос вплоть до настоящего времени остается малоизученным. Нами предложен новый оригинальный метод синтеза образцов системы CuO-ZrO_2 с использованием расплава нитрата аммония и изучено состояние меди методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и

электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали реактивы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4NO_3 марки “х.ч.”. Смесь гидратов нитратов меди и цирконила с пятикратным мольным избытком нитрата аммония нагревали в течение 30 мин в стеклянном стакане на открытом воздухе при постепенном повышении температуры до 250°C . При этом наблюдалось образование расплава и его последующее разложение, сопровождавшееся сильным газовыделением и вспениванием реакционной смеси. Затем образцы отжигали в печи при температуре 500, 600 или 700°C в течение 2 ч. Были синтезированы образцы CuO-ZrO_2 с содержанием меди от 0.5 до 95 ат. %, а также чистые CuO и ZrO_2 . Полученные образцы с содержанием меди <25–30 ат. % были зеленого цвета, а с большим содержанием меди – темно-зеленого и черного.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на приборе ДРОН-3М (CuK_α -излучение, интервал углов $2\theta = 20\text{--}70^\circ$) и на приборе FR-552 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, внутренний стандарт Ge). Идентификацию фаз осуществляли с помощью банка данных порошковых рентгенограмм PCPDFWIN [6].

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL JSM 840A (Япония). Состав поверхности определяли методом локаль-

ного рентгеноспектрального анализа с помощью приставки к электронному микроскопу. Для определения удельной поверхности полученных образцов использовали метод тепловой десорбции азота; измерения проводили на приборе ASAP 2020 фирмы "Micromeritics".

Для исследования методом ЭСДО образцы CuO-ZrO_2 помещали в кювету ($\sim 2 \text{ см}^3$) и снимали на спектрометре UV-2501 PC "Shimadzu" в диапазоне $11000\text{--}54000 \text{ см}^{-1}$. Спектры ЭПР были получены на приборе Bruker 200D ($\lambda = 3 \text{ см}$) при 77 и 300 К. Значения параметров ЭПР определялись сравнением с ДФПГ (дифенилпикрилгидразил).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом электронной микроскопии и измерением пористости показано, что полученные образцы состоят из мезопористых частиц с размерами 10–100 мкм и имеют удельную поверхность 10–80 $\text{м}^2/\text{г}$.

На рентгенограмме полученного чистого ZrO_2 присутствуют линии тетрагональной (t) и моноклинной (m) модификаций ZrO_2 , причем при увеличении температуры отжига от 500 до 700°C относительное содержание фазы m- ZrO_2 увеличивается. На рентгенограммах образцов CuO-ZrO_2 до содержания меди 20 ат. % видны только линии t- ZrO_2 и не наблюдаются линии CuO. При малом содержании меди (<5 ат. %) на рентгенограммах также присутствуют слабые линии m- ZrO_2 . Переход метастабильной фазы t- ZrO_2 в m- ZrO_2 наблюдается при отжиге выше 600°C. Он сопровождается образованием кристаллической фазы CuO и уменьшением удельной поверхности образца. Уменьшение поверхности может быть обусловлено сегрегацией CuO в порах в результате распада системы CuO-t-ZrO_2 . Минимальное содержание CuO, начиная с которого на рентгенограмме появляются линии оксида меди (II), составляет 20–25 ат. %, что согласуется с литературными данными по растворимости CuO в ZrO_2 [1, 3]. Это также согласуется с результатами эксперимента по обработке образца с содержанием меди 40 ат. % концентрированной HNO_3 , после чего содержание меди на поверхности образца по данным локального рентгеноспектрального анализа понизилось до 25 ат. %, а на рентгенограмме исчезли линии CuO.

Спектры ЭПР

Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} (электронная конфигурация d^9) изучены для большого количества комплексов [7] и оксидных систем, в том числе проявляющих каталитическую активность [8]. Как правило, в кислородном окружении ионы Cu^{2+} стабилизируются в октаэдрических кристаллических полях с разной степенью тетрагональ-

ного искажения. Значения параметров спектров ЭПР октаэдрически координированных ионов Cu^{2+} лежат в области $g_{\parallel} = 2.39\text{--}2.41$, $A_{\parallel} = 120\text{--}130 \text{ Гс}$, $g_{\perp} = 2.07\text{--}2.08$. Часто наблюдаемое тетрагональное искажение октаэдра (вытягивание) сопровождается уменьшением g_{\parallel} и увеличением константы сверхтонкой структуры (СТС) A_{\parallel} . Для изолированных ионов Cu^{2+} , стабилизированных в виде твердого раствора замещения, особенности координационного окружения определяют значения параметров спектров ЭПР. Например, спектры ЭПР изолированных ионов Cu^{2+} , образующих твердые растворы замещения в идеальных октаэдрических матрицах MgO и CaO, являются изотропными (спектры ЭПР псевдожидкости) с параметрами $g_0 = 2.186$, $A_0 = 18 \text{ Гс}$ и $g_0 = 2.22$, $A_0 = 8 \text{ Гс}$ соответственно [9].

Образование ассоциатов (или кластеров) ионов Cu^{2+} в оксидных катализаторах обычно сопровождается уширением линий спектра за счет диполь-дипольного взаимодействия [8]. Кроме того, часто в ассоциатах имеет место упорядочение ионов Cu^{2+} с обменным взаимодействием между ними, что приводит к различным проявлениям в спектрах ЭПР этих ионов [9]. В некоторых случаях, за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера, наблюдается исчезновение СТС и появление спектров с аномальным соотношением g-факторов ($g_{\parallel} < g_{\perp}$). Это связано со способом упорядочения осей симметрии ионов в ассоциатах. Подобное влияние упорядочения за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера на спектры ЭПР ионов Cu^{2+} ранее было доказано для системы $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{WO}_6$ (при $x > 0.2$) [10] и обнаружено для цеолитов Cu-ZSM-5 [11]. Таким образом, анализ параметров спектров ЭПР позволяет определять различные особенности состояния ионов Cu^{2+} в изучаемой системе – координационное состояние изолированных ионов Cu^{2+} , наличие кластеров и особенности ассоциированных ионов Cu^{2+} в них.

Нами были изучены спектры ЭПР образцов ZrO_2 и CuO-ZrO_2 , прокаленных при разных температурах (500, 600, 700°C). Обнаружено, что для исходного ZrO_2 , прокаленного при 500°C, наблюдается спектр ЭПР радикала NO_2 с ромбической анизотропией g и A тензоров (рис. 1, 1) и со следующими величинами параметров: $g_1 = 2.0046$, $g_2 = 2.0015$, $g_3 = 1.99$, $A_1 = 52 \text{ Гс}$, $A_2 = 67.5 \text{ Гс}$, $A_3 = 50 \text{ Гс}$, хорошо совпадающими с известными данными для этого радикала [12]. Повышение температуры прокаливания до 700°C приводит к исчезновению спектра ЭПР радикала с одновременным появлением аксиального спектра ЭПР ионов Zr^{3+} (d_1 -ион) с параметрами $g_{\perp} = 1.975$ и $g_{\parallel} = 1.96$ (рис. 1, 3). Отметим, что интенсивность спектра ЭПР ионов Zr^{3+} очень мала. Особенности спектра ЭПР ионов Zr^{3+} ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) определенно свидетельствуют о тетрагонально сжатой октаэдрической координации ионов Zr^{3+} подобной цирконильным

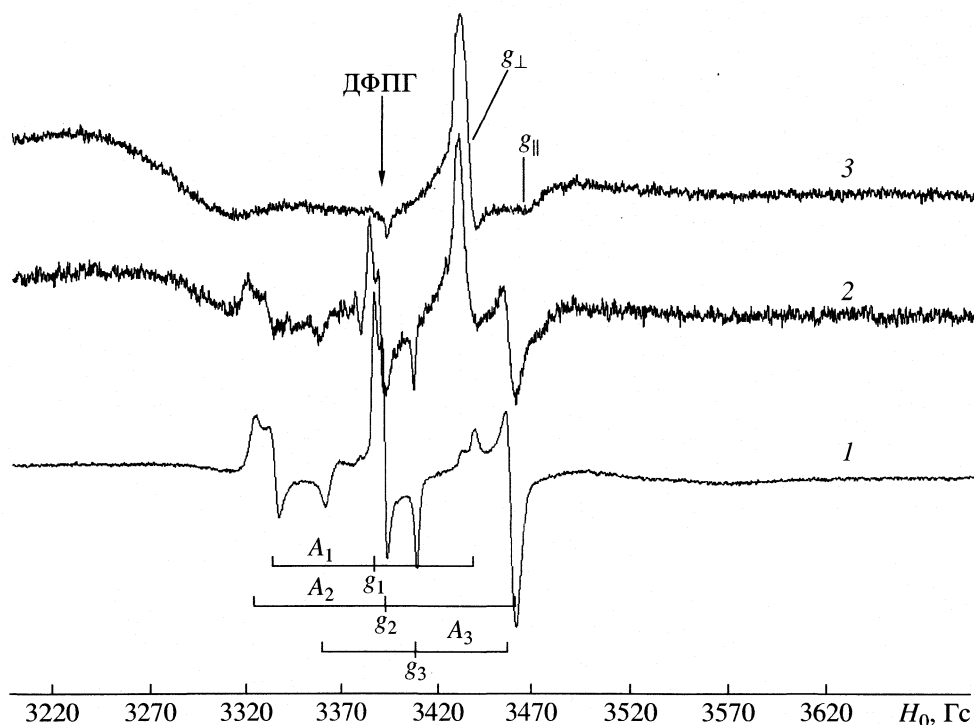


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов ZrO_2 при разных температурах прокаливания: 500 (1), 600 (2), 700°C (3).

ионам ZrO^+ или известным ванадилевым комплексам VO_2 [13]. Образование таких комплексов сопровождается заметным расщеплением t_{2g} -терма и стабилизацией неспаренного электрона на d_{xy} -орбитали [13].

Таким образом, при использовании данного способа получения ZrO_2 наблюдается образование радикала NO_2 из нитратных групп и последующее восстановление ZrO_2 при прокаливании при 600 и 700°C с образованием ионов Zr^{3+} , дающих спектры ЭПР. Это, по-видимому, связано с образованием изолированных полостей в образце, в которых мог бы удерживаться газообразный NO_2 . Аналогичное образование парамагнитных азотсодержащих групп и ионов Mo^{5+} (d^1 -ион) было обнаружено методом ЭПР при термическом разложении парамолибдата аммония [14].

Следует отметить, что в спектрах ЭПР всех образцов $CuO-ZrO_2$ наблюдаются спектры ЭПР только ионов Cu^{2+} и не наблюдаются спектры молекул NO_2 и ионов Zr^{3+} . Из анализа полученных спектров ЭПР определенно следует, что катионы Cu^{2+} в образцах присутствуют, по крайней мере, в двух различных состояниях – в виде изолированных ионов и в виде обменносвязанных ассоциатов. Для всех образцов $CuO-ZrO_2$ с содержанием меди от 0.5 до 3 ат. % при низкой температуре прокаливания (500°C) наблюдаются спектры ЭПР (рис. 2, 1) изолированных ионов Cu^{2+} с параметрами $g_{\parallel} = 2.36 \pm 0.01$ и $A_{\parallel} = 125 \pm 5$ Гс, $g_{\perp} = 2.08 \pm$

± 0.01 , соответствующие ионам Cu^{2+} в тетрагонально-искаженном октаэдрическом кристаллическом поле [9]. В области g_{\perp} спектры весьма сложные, но на фоне диполь-дипольно уширенных спектров можно выделить спектр обменно-связанных ионов без СТС. Замечено (рис. 3), что увеличение температуры прокаливания образцов с содержанием меди более 1.5 ат. % сопровождается уменьшением интенсивности спектров ЭПР изолированных ионов Cu^{2+} и увеличением интенсивности спектра обменносвязанных ионов (часть А спектра рис. 3). Появление обменносвязанного спектра является несомненным для образцов с 2–3 ат. % меди (рис. 2) с аксиальной анизотропией g-фактора, причем для такого спектра значение g_{\parallel} вероятно меньше g_{\perp} и $g_{\parallel} > g_e$. Следуя работе [10], на первый взгляд можно было бы предполагать, что обменный спектр обусловлен упорядочением ионов Cu^{2+} за счет кооперативного эффекта Яна-Теллера. Однако нечеткость спектра ЭПР не позволяет однозначно определить его параметры.

Важно отметить, что увеличение температуры прокаливания до 600 и 700°C образцов с содержанием меди от 0.5 до 3 ат. % не приводит к заметному изменению параметров спектров ЭПР изолированных и ассоциированных ионов Cu^{2+} . Хотя, казалось бы, спектры ЭПР должны заметно изменяться, так как по данным РФА прокаливание образцов $CuO-ZrO_2$ выше 600°C приводит к переходу тетрагональной модификации ZrO_2 в моно-

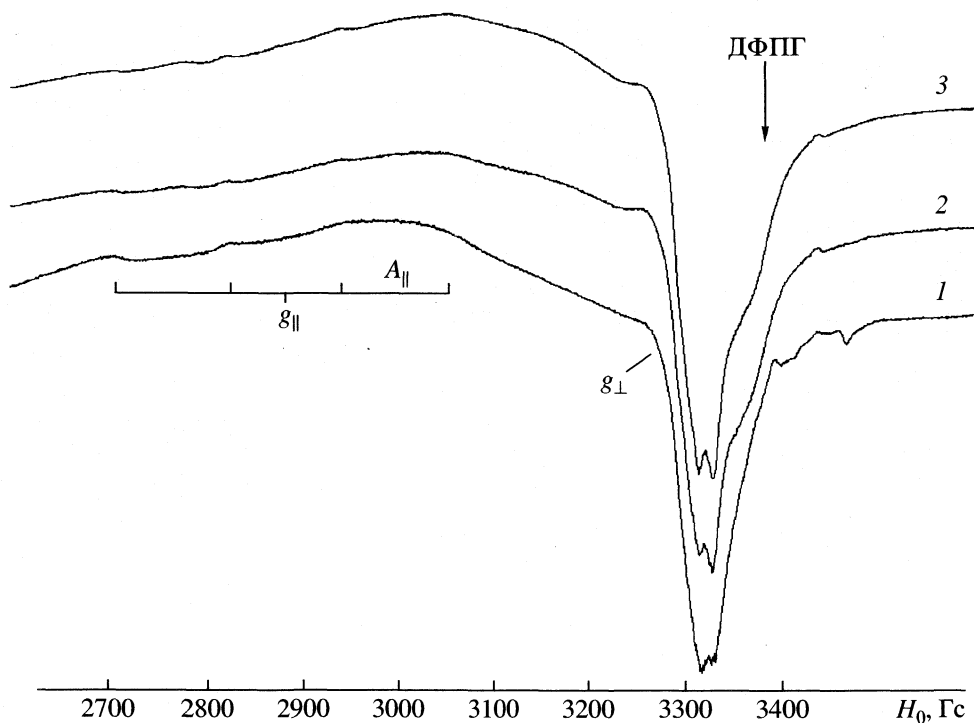


Рис. 2. Спектры ЭПР системы CuO-ZrO_2 (0.5 ат. % Cu) при разных температурах прокаливания. Обозначения см. рис. 1.

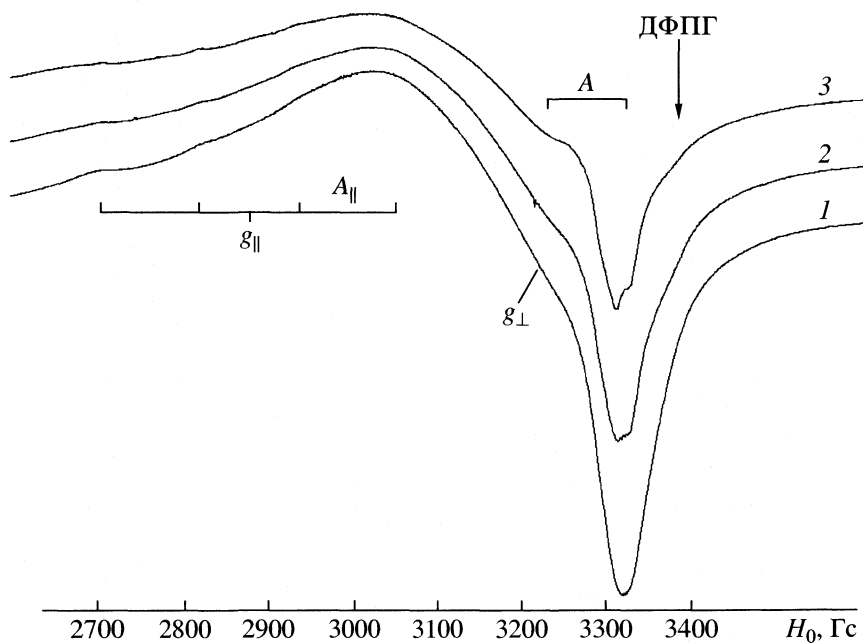


Рис. 3. Спектры ЭПР системы CuO-ZrO_2 (2.5 ат. % Cu) при разных температурах прокаливания. Обозначения см. рис. 1.

клинную. Из этого следует, что изолированные и ассоциированные ионы меди, вероятно, стабилизируются не в регулярных позициях структуры ZrO_2 , а на поверхности или между кристаллитами ZrO_2 в виде межблочных границ с заметным взаим-

ным упорядочением ионов Cu^{2+} подобно упорядочению ионов V^{4+} в межблочных границах структур когерентного сращивания, обнаруженных в ванадий-титановых оксидных катализаторах [15]. Увеличение содержания меди в системе CuO-ZrO_2

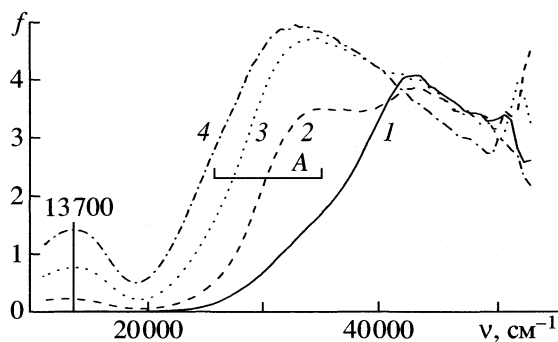


Рис. 4. ЭСДО образцов, прокаленных при 500°C: 1 – исходный ZrO_2 , 2 – $ZrO_2 + 0.5$ ат. % Cu, 3 – $ZrO_2 + 1.5$ ат. % Cu, 4 – $ZrO_2 + 3.0$ ат. % Cu; f – функция Кюбелки–Мунка, ν – волновое число.

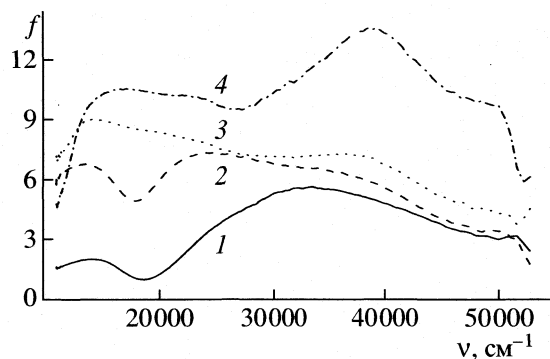


Рис. 5. ЭСДО образцов, прокаленных при 500°C: 1 – $ZrO_2 + 5.0$ ат. % Cu, 2 – $ZrO_2 + 15$ ат. % Cu, 3 – $ZrO_2 + 30$ ат. % Cu, 4 – $ZrO_2 + 80$ ат. % Cu. Обозначения см. рис. 4.

выше 5 ат. % не приводит к заметному росту интенсивности спектров ЭПР ни изолированных, ни ассоциированных ионов. Не наблюдается также появления каких-либо других спектров ЭПР.

Таким образом, можно предположить, что при содержании 5 ат. % Cu в образцах образуются медьсодержащие оксидные кластеры, спектры ЭПР которых не наблюдаются в области температур 77–300 К за счет сильного обменного взаимодействия между ионами [16]. Следует отметить, что значительная часть меди существует в форме оксидных кластерных структур уже в образце с содержанием меди только 0.5 ат. %, поскольку для этого образца интегральная интенсивность спектра ЭПР не превышает 10% от общего содержания меди.

Электронные спектры диффузного отражения

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) меди в различных оксидных катализаторах характеризуются двумя главными особенностями [8]. Во-первых, в области 11000–13000 cm^{-1} часто наблюдаются полосы поглощения, соответствующие $d-d$ -переходам за счет расщепления 2D термина иона Cu^{2+} в октаэдрической или в искаженной октаэдрической координации. Это в целом соответствует значениям g -факторов спектров ЭПР, так как величины g -факторов, как известно, определяются в основном величинами расщепления t_{2g} и e_g -термов [7]. Во-вторых, главная особенность ЭСДО меди в оксидных катализаторах связана с тем, что часто для таких систем является энергетически выгодной стабилизация ионов Cu^{2+} в виде оксидных кластеров с квадратной координацией атомов Cu, дающих полосы переноса заряда (ППЗ) лиганд–металл в области 27000–32000 cm^{-1} с большой экстинкцией [8]. Подобные кластерные структуры были обнаружены ранее для ряда медьсодержащих катализаторов, например, для Cu–Y-цеолита [16] и для Cu–ZnO

[17]. Отметим, что такие кластерные структуры не связаны с образованием мелких частиц CuO , для которых, за счет появления проводимости, спектр ЭСДО имеет большой фон поглощения.

Для исходного ZrO_2 в ЭСДО наблюдается край фундаментального поглощения (КФП) при 37000–40000 cm^{-1} (рис. 4, 1). Это согласуется с шириной запрещенной зоны, получаемой теоретическим анализом зонной структуры ZrO_2 [18]. Обнаружено, что положение КФП слабо зависит от температуры прокалывания (500, 600, 700°C) и от содержания меди в образце. На фоне КФП, уже при малых содержаниях меди (0.5 ат. %), четко проявляются ППЗ медных оксидных кластеров при 27000–32000 cm^{-1} (рис. 4, область А). Заметим, что энергия этих ППЗ близка к энергии ППЗ оксидных кластерных структур меди, обнаруженных для разных медьсодержащих катализаторов ранее [16, 17]. Увеличение содержания меди до 3 ат. % сопровождается смещением полос переноса заряда в низкочастотную область до 25000–27000 cm^{-1} , что, возможно, связано с укрупнением оксидных кластеров. Структура оксидных кластеров, образующихся при больших концентрациях меди (3.0 ат. % и выше), требует дополнительного обсуждения, однако ясно, что такие кластеры весьма далеки от фазы CuO .

Следует отметить, что при увеличении концентрации меди от 5 ат. % до 30 ат. % энергия ППЗ оксидных кластеров смещается мало (рис. 5) по сравнению со смещением ППЗ в области концентраций меди 0.5–3.0 ат. %. Интенсивность полосы поглощения 32000–35000 cm^{-1} при этом увеличивается с ростом содержания меди до 20–25 ат. % и затем не изменяется. При больших концентрациях меди (30–95 ат. %) наблюдаются спектры ЭСДО, типичные для CuO – с КФП в области 12000–20000 cm^{-1} и большим общим поглощением в УФ-области без четкого проявления $d-d$ -переходов (рис. 5). Можно предположить, что начиная с концентрации меди 20–25 ат. % появляется

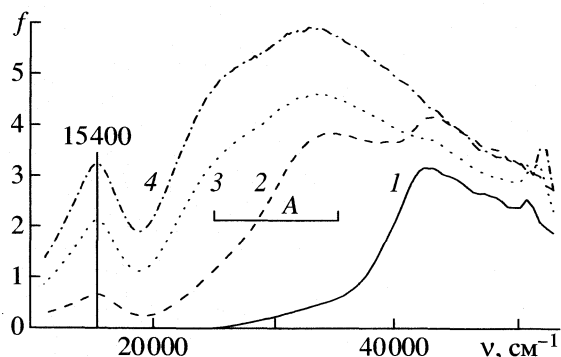


Рис. 6. ЭСДО образцов, прокаленных при 700°C: 1 – исходный ZrO_2 , 2 – $ZrO_2 + 0.5$ ат. % Cu, 3 – $ZrO_2 + 1.5$ ат. % Cu, 4 – $ZrO_2 + 3.0$ ат. % Cu. Обозначения см. рис. 4.

тонкий слой CuO на поверхности CuO– ZrO_2 . Это согласуется с тем, что содержание меди на поверхности на 10–30% превышает среднее объемное содержание меди в образце, как было показано с помощью метода локального рентгеноспектрального анализа.

Для образцов, прокаленных при 500°C, в видимой области наблюдаются $d-d$ -переходы изолированных ионов Cu^{2+} в области 13000–14000 cm^{-1} (рис. 4, 5). Энергии таких переходов соответствуют расщеплению $t_{2g}-e_g$ -термов для ионов Cu^{2+} в октаэдрической кислородной конфигурации с тетрагональным искажением. Причем энергии $d-d$ -переходов таких образцов типичны для ионов Cu^{2+} в слабоискаженной октаэдрической кислородной координации (13000–14000 cm^{-1}) [8]. Их интенсивность увеличивается с увеличением содержания меди до 5 ат. %.

Для образцов, прокаленных при 600 и 700°C, наблюдаются очень узкие интенсивные полосы поглощения в области 16000 cm^{-1} , на фоне которых $d-d$ -переходы в области 13000 cm^{-1} практически не выделяются (рис. 6). Для изолированных ионов Cu^{2+} в окружении кислородсодержащих лигандов “сдвинуть” в эту область $d-d$ -переходы маловероятно, так как это требует сильной ковалентной связи анионов кислорода с ионами меди [19], что невозможно для анионов оксидных систем. Можно было бы предположить, что для ионов Cu^{2+} возможен кооперативный эффект Яна–Теллера [10], при котором за счет орбитального упорядочения увеличивается искажение октаэдрической координации. Однако из смещения энергии полос поглощения в область 16000 cm^{-1} для образцов, прокаленных при 600 и 700°C, определенно вытекает, что такому возможному $d-d$ -переходу должен соответствовать еще один переход в низкочастотной области, вероятно в интервале 11000–12000 cm^{-1} . Анализ ЭСДО этих образцов показывает, что идентифицировать такой пере-

ход трудно или даже невозможно. Таким образом, предположение об упорядочении ионов Cu^{2+} , приводящему к сдвигу $d-d$ -переходов за счет кооперативного эффекта Яна–Теллера, также является маловероятным.

Анализ ЭСДО образцов, прокаленных при 600 и 700°C, позволяет сделать предположение, что на фоне полосы поглощения $d-d$ -переходов в области 11000–12000 cm^{-1} , появляется независимый переход 16000 cm^{-1} . Есть все основания считать [19], что этот переход обусловлен интервалентными переходами $Cu^{2+}-Cu^+$, подобно переходам, обнаруженным нами ранее для медь-оксидных катализаторов [17]. Большая интенсивность таких переходов хорошо известна. Очевидно, что в таком виде стабилизируется только часть меди. Появление узких полос поглощения интервалентных переходов свидетельствует о том, что пары ионов $Cu^{2+}-Cu^+$ являются весьма однородными, что, вероятно, свойственно однородности исходных окисленных кластерных структур меди. Не исключено, что таковыми могут быть линейные оксидные структуры меди $O-Cu^{2+}-O-Cu^{2+}-O-Cu^{2+}-O$, стабилизация и легкость к восстановлению которых обнаружена нами для Cu–ZSM-5 – цеолитов [20]. Конечно, такое предположение требует дополнительных исследований.

Появление ионов Cu^+ в результате отжига образцов при температуре 600 и 700°C по аналогии с работой [21] можно объяснить следующим образом. В результате отжига при температуре выше 600°C происходит фазовый переход $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$. Хорошо известно, что в тетрагональной модификации ZrO_2 наблюдается дефицит по кислороду, в то время как состав моноклинной модификации соответствует стехиометрическому ZrO_2 . В результате в процессе этого перехода может происходить восстановление: в случае чистого образца ZrO_2 Zr^{4+} может восстанавливаться до Zr^{3+} , а в случае смешанных образцов CuO– ZrO_2 часть ионов Cu^{2+} может восстанавливаться до Cu^+ .

Анализ спектров ЭПР и ЭСДО системы CuO– ZrO_2 позволяет сделать некоторые выводы о распределении меди в этой системе. Во-первых, интенсивность спектров ЭПР является слабой и, даже для образца с 0.5 ат. % Cu, наблюдается не более 10% от общего содержания меди. Значительная же часть меди стабилизируется в виде оксидных кластерных структур, не проявляющихся в ЭПР и дающих в ЭСДО полосы переноса заряда лиганд–металл в области 27000–32000 cm^{-1} .

Во-вторых, остается неясной природа твердых растворов CuO в ZrO_2 . Из анализа ППЗ лиганд–металл в области 27000–32000 cm^{-1} можно сделать вывод, что с ростом концентрации меди до 20–25 ат. % растут только размеры оксидных кластерных структур без образования областей CuO. Вероятно, стабилизация оксидных класте-

ров меди в ZrO_2 подобна обнаруженным аномальным твердым растворам в низкотемпературных катализаторах $CuO-ZnO$ синтеза метанола [22]. При этом большая растворимость связывается с анионным модифицированием ZnO ; для нашего случая подобное модифицирование ZrO_2 при синтезе весьма вероятно. В таком случае речь идет определенно не о твердых растворах замещения и в какой-то мере не о твердых растворах внедрения. Следуя логике работы [22], такие оксидные кластеры меди назовем аномальными твердыми растворами. В связи с вышесказанным становится понятным, что энергия ППЗ таких оксидных кластеров в системе $CuO-ZrO_2$ слабо меняется при увеличении температуры прокаливания от 500 до 700°C, поскольку трудно ожидать заметного изменения межслоевых пространств ZrO_2 при увеличении температуры прокаливания. Отметим также, что при увеличении концентрации меди от 3 ат. % и выше для образцов $CuO-ZrO_2$, прокаленных при 600 и 700°C, также наблюдается появление полосы поглощения в области 16000 см^{-1} , вероятно обусловленной интервалентными переходами $Cu^{+2}-Cu^{+}$ за счет частичного восстановления оксидных кластеров при прокаливании на воздухе. Замеченная особенность оксидных кластерных структур меди – появление их частичного восстановления при повышении содержания меди – вероятно, является характерной особенностью стабилизации таких кластеров в системе $CuO-ZrO_2$.

Таким образом, можно заключить, что в расплаве нитрата аммония при разложении гидратов нитратов циркония и меди образуются мезопористые частицы аномального твердого раствора CuO в $t-ZrO_2$ с размерами 10–100 нм. Максимальная растворимость CuO в ZrO_2 равна 20–25 ат. %. Кроме однородного распределения CuO в ZrO_2 как аномального твердого раствора [22], медь присутствует в виде тонкого слоя CuO на поверхности частиц твердого раствора. Обнаружена важная роль стабилизации меди в виде упорядоченных структур в межблочных областях, вероятно, по типу структур когерентного сращивания [15].

Авторы выражают благодарность сотрудникам Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова М.А. Новожилову за исследование образцов методом электронной микроскопии, Ю.А. Великодному и Ф.М. Спиридонову за проведение рентгенофазового анализа, а также сотруднице Института катализа СО РАН Т.М. Юрьевой за ценные замечания. Данная работа выполнена при частичной фи-

нансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32734а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dongare M.K., Ramaswamy V., Gopinath C.S. et al. // J. Catal. 2001. V. 199. P. 209.
2. Zhou R.-X., Yu T.-M., Chen X.-Y., Zheng X.-M. // Appl. Surface Science. 1999. V. 148. P. 263.
3. Kundakovic Lj., Flytzani-Stephanopoulos M. // Appl. Catal. A. Gen. 1998. V. 171. P. 13.
4. Afanasiev P., Geantet C. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. P. 1725.
5. Zhao B.-Y., Xu X.-P., Ma H.-R. et al. // Catal. Lett. 1997. V. 45. P. 237.
6. PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001, JCPDS-ICDD.
7. Альтшуллер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
8. Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г., Шинкаренко В.Г. и др. // Применение цеолитов в катализе. Новосибирск: Наука, 1977. С. 113.
9. Максимов Н.Г., Ануфриенко В.Ф. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. № 6. С. 1391.
10. Reinen D., Friebel C. // Struct. Bonding. 1979. V. 37. P. 1.
11. Anufrienko V.F., Poluboyarov V.A., Vostrikova L.A., Ione K.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1984. V. 25. № 1-2. P. 39.
12. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970. 310 с.
13. Kivelson D., Lee S.K. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 4. P. 1896.
14. Максимов Н.Г., Андрушкевич Т.В., Тюрин Ю.Н., Ануфриенко В.Ф. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 472.
15. Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В. // Там же. 2000. Т. 41. № 4. С. 628.
16. Шинкаренко В.Г., Ануфриенко В.Ф., Боресков Г.К. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 2. С. 410.
17. Hadzhieva F.S., Anufrienko V.F., Yurieva T.M. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. V. 30. P. 85.
18. Foster A.S., Sulimov V.B., F. Lopez Gejo // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 224108.
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. 445 с.
20. Ануфриенко В.Ф., Яшник С.А., Булгаков Н.Н. и др. // Докл. АН. 2003. Т. 392. № 1. С. 67.
21. Matta J., Lamonier J.F., Abi-Aad E. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. №. 1. P. 4975.
22. Плясова Л.М., Юрьева Т.М., Кригер Т.А. и др. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 464.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАЦИИ DL-ТРИПТОФАНА И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИПЕПТИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2005 г. О. Ю. Зеленин

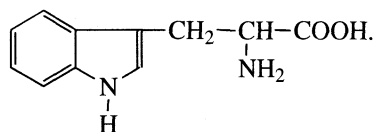
*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Ивановская государственная архитектурно-строительная академия”*

E-mail: zelenin212@hotmail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2004 г.

На изотермическом калориметре при 298.15 К определены энтальпии растворения кристаллического триптофана в воде и растворах гидроксида калия. Рассчитаны стандартные энтальпии образования водных растворов триптофана и продуктов его диссоциации в водном растворе. На основании аддитивно-групповой схемы рассчитан энергетический вклад индольного 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 ранее экспериментально не исследованных девяти дипептидов, в состав которых входит индольный ароматический фрагмент.

Ранее были определены стандартные энтальпии образования фенилаланина и продуктов его диссоциации в водном растворе [1]. Настоящая работа является продолжением систематических исследований по определению ключевых величин в термохимии аминокислот и других природных биолитангов. В качестве объекта исследования выбрана ароматическая аминокислота триптофан [НТр[±]], структурная формула которого имеет следующий вид:



В [2] приводятся данные по теплотам растворения кристаллического триптофана в воде при 298.15 К. По данным [2] величина $\Delta_{\text{sol}}H$ имеет значение 6.736 кДж/моль. Значения по другим термодинамическим характеристикам в литературе отсутствуют.

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования триптофана 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 DL-триптофана марки “хр.ч.” фирмы “Reanal” (Венгрия) без дополнительной очистки. Перед использованием препарат высушивали при 378.15 К до постоянной массы. Бескарбонатный раствор КОН приго-

тавливали из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [3].

Измерение теплот растворения кристаллического триптофана в воде и в водных растворах КОН проводили на калориметре ампульного типа с изотермической оболочкой и автоматической записью температуры [4]. 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

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения триптофана в воде при 298.15 К (кДж/моль)

q	$m \times 10^3$	n	$\Delta_{\text{sol}}H$	$-\Delta_f H^\circ$
0.00511	0.4169	133130	6.83	404.57
0.01086	0.8859	62640	6.70	404.70
0.01534	1.2514	44350	6.65	404.75
0.02068	1.6870	32900	6.72	404.68
0.03547	2.8935	19180	6.79	404.61
0.04170	3.4017	16310	6.85	404.55
0.04571	3.7288	14880	6.68	404.72
0.05021	4.0959	13550	6.87	404.53
0.05592	4.5617	12170	6.80	404.60
0.06125	4.9965	11110	6.74	404.66

Обозначения: q – масса навески триптофана, г; m – молярность, моль НТр[±]/кг Н₂O; n – разведение, моль НТр[±]/моль Н₂O; $\Delta_{\text{sol}}H$ – теплота растворения кристаллической аминокислоты, кДж/моль; $\Delta_f H^\circ \equiv \Delta_f H^\circ(\text{НТр}^\pm, \text{p-p}, n\text{Н}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К})$.

как стандартное отклонение от средней величины из трех-четырех параллельных опытов. Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы "RRSU" [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения триптофана в воде можно представить схемой

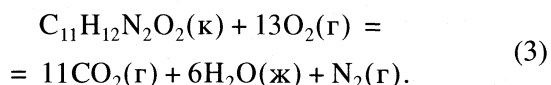


Стандартные энтальпии образования триптофана при различных разведениях рассчитывали по уравнению

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

где $\Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия образования кристаллического триптофана; $\Delta_{\text{sol}} H(\text{HTGr}^{\pm}, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – теплота растворения кристаллического триптофана при различных разведениях. Данные по теплотам растворения кристаллической аминокислоты в воде приведены в табл. 1.

Значение стандартной энтальпии образования кристаллического триптофана было рассчитано на основании экспериментально измеренной энтальпии сгорания. Реакцию сгорания кристаллической аминокислоты можно представить схемой



Стандартную энтальпию образования исследуемой аминокислоты в кристаллическом состоянии рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = \\ = 11\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К}) + \\ + 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К}) - \\ - \Delta_c H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = 11(-393.51) + \\ + 6(-285.83) - (-5632.1) = -411.4 \pm 1.0 \text{ кДж/моль}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\Delta_c H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, \text{к}, 298.15 \text{ К})$ – стандартная энтальпия сгорания, рекомендованная в [6]; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298.15 \text{ К})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ К})$ – стандартные энтальпии образования CO_2 и H_2O , взятые из справочника [7].

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

Стандартную энтальпию образования триптофана в гипотетическом недиссоциированном со-

Таблица 2. Тепловые эффекты растворения триптофана в растворе КОН при 298.15 К (кДж/моль)

q	$-\Delta_{\text{sol}} H$	q	$-\Delta_{\text{sol}} H$	q	$-\Delta_{\text{sol}} H$
$c_{\text{КОН}}^0 = 0.00497$		$c_{\text{КОН}}^0 = 0.01489$		$c_{\text{КОН}}^0 = 0.02484$	
0.03027	2.42	0.09148	2.39	0.12414	2.28
0.03044	2.45	0.09155	2.37	0.12548	2.30
0.03071	2.39	0.09158	2.35	0.12604	2.32
$c_{\text{КОН}}^0 = 0.00993$		$c_{\text{КОН}}^0 = 0.01987$			
0.06073	2.40	0.12135	2.33		
0.06086	2.39	0.12142	2.35		
0.06092	2.41	0.12153	2.32		

стоянии при конечных разведениях находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, \text{р-р}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ К}) - \\ - \alpha(\text{H}_2\text{Trp}^+) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}) + \alpha(\text{Trp}^-) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Trp}^-), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{Trp}^+)$ и $\alpha(\text{Trp}^-)$ – доли частиц H_2Trp^+ и Trp^- соответственно; $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Trp}^-)$ и $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HTGr}^{\pm})$ – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частицы Trp^- . Значения $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Trp}^-, 298.15 \text{ К}) = -3.79 \pm 0.20 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, 298.15 \text{ К}) = -47.19 \pm 0.37 \text{ кДж/моль}$ определены ранее в [8]. Расчет равновесного состава показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (5) составлял не более 0.1 кДж/моль и практически не изменялся в серии опытов.

Стандартную энтальпию образования триптофана в гипотетическом недиссоциированном состоянии (гип. недисс.) при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по (5), на нулевое значение моляльности m (рис. 1). Оптимальное положение прямой на графике было найдено с использованием метода наименьших квадратов. В результате экстраполяции

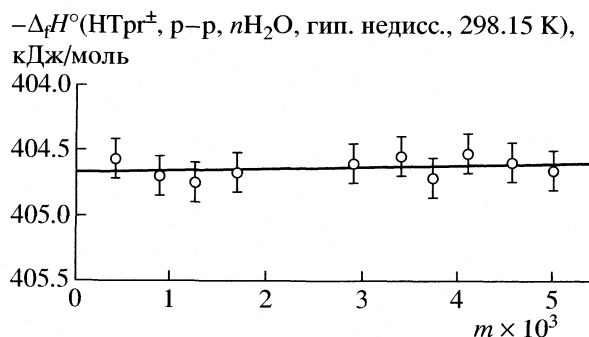


Рис. 1. Графическое определение величины $-\Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^{\pm}, \text{р-р}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ К})$ в водном растворе, m – моляльность раствора.

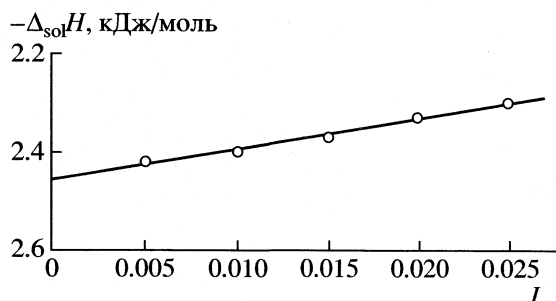
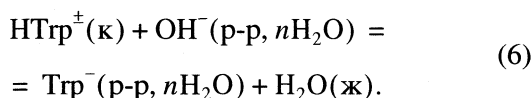


Рис. 2. Определение стандартного теплового эффекта растворения кристаллического DL-триптофана в водном растворе КОН при бесконечном разведении, I – ионная сила раствора.

по методу наименьших квадратов найдено значение: $\Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15\text{K}) = -404.7 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}$.

Следует отметить, что значение энтальпии растворения кристаллического триптофана в воде при бесконечном разведении $\Delta_{\text{sol}} H^\circ(\infty\text{HTGr}^\pm) = 6.76 \pm 0.18 \text{ кДж/моль}$ хорошо согласуются с данными, полученными в [2].

Стандартную энтальпию образования анионной частицы триптофана в стандартном состоянии в водном растворе определяли, используя данные по теплотам растворения аминокислоты в растворах КОН (при соотношении эквивалентов не менее чем 1 : 2). Процесс растворения триптофана в растворе КОН можно представить схемой



Расчет по универсальной компьютерной программе “RRSU” с известными общими концентрациями реагентов показал, что полнота протекания реакции (6) составляла не менее 99.9%. Значение теплот растворения кристаллической аминокислоты в растворе КОН представлены в табл. 2.

Поскольку в реакции (6) $\Delta z^2 = 0$, тепловые эффекты растворения аминокислот при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [9]

$$\Delta_f H_{(6)} = \Delta_f H_{(6)}^\circ + bI, \quad (7)$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии образования триптофана и продуктов их диссоциации в водном растворе

Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}),$ кДж/моль
HTGr [±]	кристалл.	411.4 ± 1.2
	p-p, H ₂ O, станд. с., гип. недисс.	405.0 ± 1.2
H ₂ Trp ⁺	p-p, H ₂ O, станд. с., гип. недисс.	408.8 ± 1.2
Trp ⁻	p-p, H ₂ O, станд. с.	358.1 ± 1.2

где $\Delta_f H_{(6)}, \Delta_f H_{(6)}^\circ$ – тепловые эффекты процесса (6) при конечном и нулевом значениях ионной силы, b – эмпирический коэффициент.

Используя величины, рекомендованные справочником [7], и значения $\Delta_f H_{(6)}^\circ = -2.46 \pm 0.15 \text{ кДж/моль}$, рассчитывали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона триптофана

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Trp}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ &+ \Delta_f H_{(6)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (8)$$

После подстановки численных значений получили следующее значение: $\Delta_f H^\circ(\text{Trp}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = -411.4 - 230.04 - 2.46 + 285.83 = -358.1 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}$.

Стандартную энтальпию образования частицы HTGr[±] рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{Trp}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HTGr}^\pm, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (9)$$

Значения стандартной энтальпии образования недиссоциированной молекулы триптофана (для второй методики: $\Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -405.3 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}$), полученные по двум методикам, в пределах погрешности хорошо согласуются между собой. В качестве наиболее вероятной принята средневзвешенная величина по результатам двух независимых определений

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -405.0 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

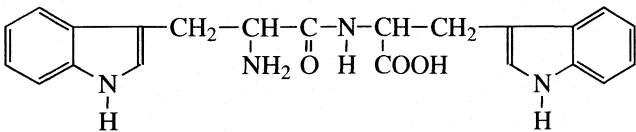
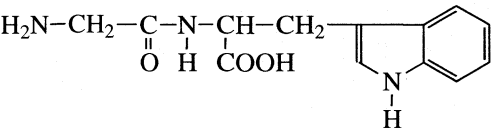
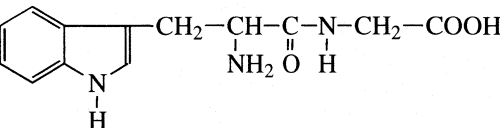
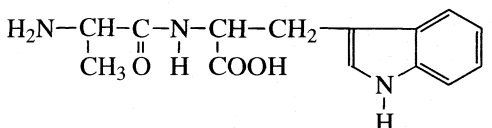
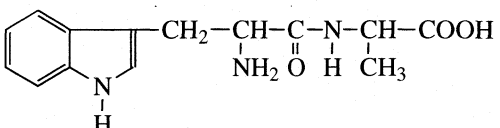
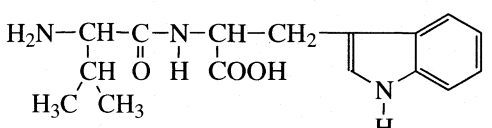
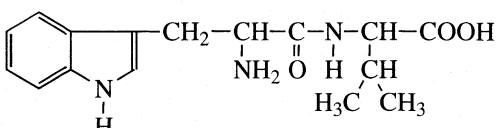
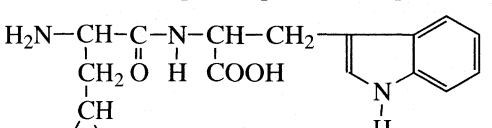
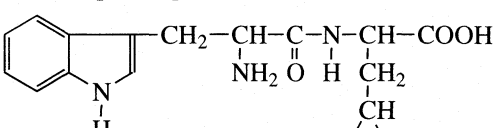
Стандартную энтальпию образования частицы H₂Trp⁺ рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Trp}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HTGr}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{Trp}^+, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (10)$$

Для триптофана имеем следующие значения: $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Trp}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = -405.0 - 3.79 = -408.8 \pm 1.2 \text{ кДж/моль}$. Результаты расчета сведены в табл. 3.

С использованием расчетной схемы, предложенной в [10], и полученных в настоящей работе стандартных энтальпий образования продуктов диссоциации триптофана, был рассчитан энергетический вклад индольного радикала, значение которого составило $\Delta_f H^\circ((\text{C})-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}) = -165.4 \pm 20.1 \text{ кДж/моль}$. На основании аддитивно-групповой схемы рассчитаны стандартные энтальпии

Таблица 4. Рассчитанные значения стандартных энтальпий образования некоторых ароматических дипептидов при 298.15 К (кДж/моль)

Название, структура		Частица	Состояние	$-\Delta_f H^\circ$
триптофил-триптофан (Trp-Trp)		H_2L^+	I	1062.7
		HL^\pm	I	1060.0
		L^-	II	1016.8
		глицил-триптофан (Gly-Trp)		H_2L^+
		HL^\pm	I	888.3
		L^-	II	845.1
		триптофил-глицин (Trp-Gly)		H_2L^+
		HL^\pm	I	931.0
		L^-	II	885.1
		аланил-триптофан (Trp-Ala)		H_2L^+
		HL^\pm	I	931.0
		L^-	II	885.1
		триптофил-аланин (Trp-Ala)		H_2L^+
		HL^\pm	I	984.0
		L^-	II	938.1
		валил-триптофан (Val-Trp)		H_2L^+
		HL^\pm	I	994.3
		L^-	II	948.4
		триптофил-валин (Trp-Val)		H_2L^+
		HL^\pm	I	994.3
		L^-	II	948.4
		лейцил-триптофан (Leu-Trp)		H_2L^+
		HL^\pm	I	994.3
		L^-	II	948.4
		триптофил-лейцин (Trp-Leu)		H_2L^+
		HL^\pm	I	994.3
		L^-	II	948.4

Обозначения: I – p-p, H₂O, станд. с., гип. недисс., 298.15К; II – p-p, H₂O, станд. с., 298.15 К. Погрешность в величинах $\Delta_f H^\circ(Y)$ находится в пределах $\pm(20-25)$ кДж/моль.

образования продуктов диссоциации девяти дипептидов, содержащих индолный радикал. В табл. 4 приведены стандартные энтальпии образования продуктов диссоциации дипептидов в водном растворе не исследованных до настоящего времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеленин О.Ю. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5.
2. Rodante F. // Thermochim. Acta. 1989. V. 149. P. 157.
3. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
4. Зеленин О.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ГОУВПО "ИГХТУ", 2003. 127 с.
5. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. 219 с.
6. Tsuzuki T., Harper D., Hunt H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 62. P. 1594.
7. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1965. Т. 1-6.
8. Зеленин О.Ю. // Журн. общ. химии. В печати.
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
10. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1713.

СТРУКТУРА СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА ЭТАНОЛА
И ЕЕ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ДАННЫМ
МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО

© 2005 г. А. А. Атамась, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин

Университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.

Методом Монте-Карло рассчитаны радиальные функции распределения для двухкомпонентного раствора этанол–вода при температурах от 5 до 35°C, на основе которых проведен анализ локальной структуры раствора. Рассмотрено влияние молекулы этанола на сетку водородных связей молекул воды в системе вода–этанол с изменением температуры.

Изучение взаимосвязи между молекулярной структурой и макроскопическим поведением жидкости дает возможность понять влияние окружающей среды на локальную структуру и активность молекул жидкости. Введение гидрофильных или гидрофобных молекул в воду приводит к изменению локальной структуры жидкости вокруг введенных молекул и образованию водородных связей между ними и молекулами воды [1, 2]. Компьютерные расчеты дали возможность исследовать такие жидкости на молекулярном уровне и проникнуть в суть как гидрофильных, так и гидрофобных эффектов.

В последние годы были проведены многочисленные компьютерные исследования для изучения сильно разбавленных растворов как полярных так и неполярных молекул [3]. Получены калориметрические и диэлектрические данные для систем органический спирт–вода, которые указывают на гидрофобный характер взаимодействия в этих системах. Основное внимание во всех этих исследованиях было сосредоточено на системе метиловый спирт–вода [4, 5]. Детальные исследования процессов гидрофильной гидратации для более сложных гидрофобных молекул практически отсутствуют. Таким образом, гидрофобное взаимодействие между молекулами в воде остается еще не достаточно изученным в случае сильно разбавленных растворов, не построено окончательной модели процессов межмолекулярного взаимодействия в них. Однако, невзирая на широкий интерес к изучению динамики водородной связи в сложных жидкостях, таких как вода и водные растворы, на сегодняшний день не построена теория водородной связи.

В данной работе проведено систематическое изучение влияния гидрофобности вводимой молекулы на локальную структуру водных растворов. В качестве полярных молекул использовалась

молекула этилового спирта, которая выступает в качестве “структурообразующего маркера” при изучении температурных особенностей изменения локальной структуры раствора.

Модель

При проведении исследований полагалось, что межмолекулярное взаимодействие в растворе может быть представлено выражением [6]

$$U = U_{LJ} + U_{COUL} = \sum_{ij} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1)$$

где σ_{ij} , ϵ_{ij} – параметры леннард-джонсовского взаимодействия, r_{ij} – расстояние между взаимодействующими частицами, q_i – заряд i -ой частицы. В выражении (1) суммирование проводилось по всем частицам системы. При проведении расчетов учитывалось, что все атомы в системе имеют размер (табл.1), электрический заряд, а межатомные связи в молекулах являются неупругими. Молекулы воды и этанола представлялись леннард-джонсовыми частицами, взаимодействие между которыми описывалось при помощи OPLS-потенциалов [7]. В табл. 2 даны значения параметров σ (Å) и ϵ (кДж/моль) для атомов молекул воды и этанола. Для определения параметров взаимодействия между нетождественными атомами использовалось комбинационное правило [5]

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}, \quad (2)$$

где σ_i и σ_j – потенциалы для атомов i -го и j -го сортов, σ_{ij} – потенциал для молекулы, которая состоит из атомов i -го и j -го сортов. Необходимо отметить, что при расчетах этильная группа в молекуле этанола представлялась как “единичный” атом, характеристики которого определя-

Таблица 1. Геометрические параметры для молекул воды и этанола [7]

Молекула	Связь	r (Å)	Связь	\angle , град
Н–О–Н	ОН	1.00	$\angle(\text{НОН})$	109.47
	ОН	0.945	$\angle(\text{НОСН}_2)$	108.5
Н–О–СН ₂ –СН ₃	О–СН ₂	1.430	$\angle(\text{НОСН}_2\text{СН}_3)$	107.8
	СН ₂ –СН ₃	1.5212		

Обозначения: r – длина связи, \angle – угол между связями.

лись также по комбинационному правилу. Для описания взаимодействия между молекулами воды между собой использовалась SPCE-модель воды.

Детали компьютерного эксперимента

Раствор моделировался с помощью метода Монте-Карло для NVT -ансамбля при 300 К и плотности 1 г/см³. Система состояла из 125 молекул воды и одной молекулы этанола в кубической решетке с периодическими граничными условиями [5, 8]. Начальная система формировалась в виде кубической решетки с ребром 18.6 Å. Межмолекулярное взаимодействие рассчитывалось согласно (1). При расчетах полагалось, что взаимодействие между частицами парное и аддитивное. При каждом шаге для образования новой конфигурации случайным образом выбиралась молекула, которую поворачивали вокруг ее случайной оси и изменяли все три ее декартовы координаты, что обеспечивало получение ~50% удачных изменений конфигураций. Интервал для смещений составлял ± 0.15 Å и ± 15 град для оборотов.

Все расчеты проводились по следующей схеме: 2×10^6 шагов для уравнивания NVT -ансамбля, последующие 10^6 шагов для получения конфигурационных данных и 5×10^5 шагов для получения энергетических характеристик системы.

Анализ полученных экспериментальных результатов

По результатам компьютерного эксперимента нами рассчитана радиальная функция распределения $g_{xy}(r)$, которая характеризует вероятность нахождения атомов сорта “у” вокруг атомов сорта “х” и является функцией расстояния [5]

$$g_{xy} = \frac{\langle N_y(R, R + dR) \rangle}{\rho_y 4\pi R^2 dR}, \quad (3)$$

где числитель равен среднему числу атомов сорта “у” в сфере радиуса между R и $R + dR$, а знамена-

тель нормализует распределение таким образом, что $g_{xy} = 1$ при N_y и равно объемной плотности ρ_y .

Необходимо отметить, что положение первого максимума радиальной функции распределения (РФР) отождествляется с длиной связи, а положение первого и второго минимумов функций $g(r)$ отождествляется с размерами первой и второй гидратных сфер: первая гидратная сфера определяется как пространство с радиусом, меньшим или равным значению первого минимума РФР, вторая гидратная оболочка определяется как пространство с радиусом R , который ограничивается пространством между первым и вторым минимумами РФР [9].

При анализе сетки водородных связей между молекулами нами использовался следующий критерий: расстояние между ближайшими соседними атомами кислорода молекул воды должно быть ≤ 3.5 Å; водородная связь между ближайшими соседями должна иметь минимальную длину $\text{O} \cdots \text{H}$ (длину водородной связи) из всех возможных межмолекулярных расстояний. Длина водородной связи для чистой воды определена по результатам нейтронного эксперимента и лежит в окрестности 2.5 ± 2.8 Å [10].

При анализе взаимодействий в сильно разбавленном водном растворе этилового спирта (концентрация $x_{\text{et}} \sim 0.004$) особое внимание уделялось анализу взаимодействий между гидрофобной или гидрофильной частями молекулы этанола с кис-

Таблица 2. Заряды q (e) и OPLS-параметры для атомов молекул воды и этанола [7]

Молекула	Атом	q	σ , Å	ϵ , кДж/моль
Н–О–Н	Н	0.4238	0.0	0.0
	О	-0.8436	3.169	0.6502
Н–О–СН ₂ –СН ₃	Н	0.265	0.0	0.0
	О	-0.7	3.071	0.71162
	СН ₂ –СН ₃	0.435	3.840	0.6542

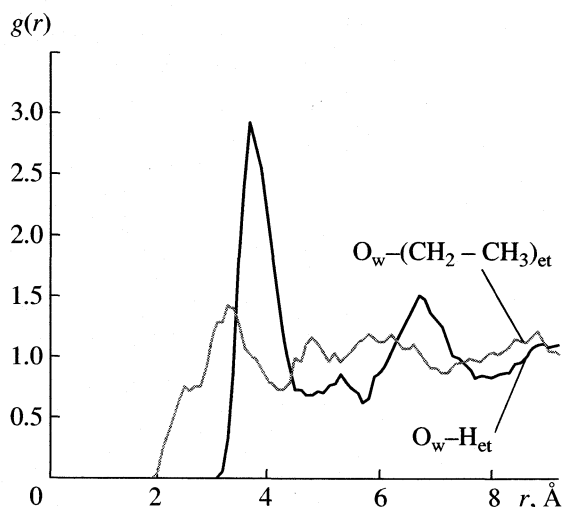


Рис. 1. Радиальные функции распределения для взаимодействий между атомами в растворе вода–этиловый спирт (O_w-H_{et} , $O_w+(CH_2-CH_3)_{et}$), при 25°C.

лородом молекулы воды, так как подобные взаимодействия должны привести к образованию водородных связей между взаимодействующими атомами, что в свою очередь приведет к изменению локальной сетки водородных связей между молекулами воды в окрестности введенной молекулы этанола.

Установлено, что в случае взаимодействия кислорода молекулы воды с этильной группой молекулы этанола $O_w-(CH_2-CH_3)_{et}$ при 300 К наблюдается первый слабо выраженный максимум при 3.3 Å и второй размытый максимум – при 5.9 Å (рис. 1). Значение функции $g(r)$ для второго максимума меньше значения для первого максимума в два раза. Наибольшее значение $g(r)$ в случае взаимодействия этанол–вода соответствует взаимодействию O_w-H_{et} с соответствующим максимумом при 3.6 Å. Таким образом, облако плотности вероятности взаимодействий с атомами молекулы этанола будет смещено в область ОН-группы молекулы этанола. Первая гидратационная сфера для раствора этанол–вода при 300 К определяется как пространство с радиусом <5.3 Å, вторая определяется как пространство с радиусом R , который ограничивается выражением $5.3 < R < 7.8$ Å. Отметим, что РФР, полученные нами в результате компьютерного эксперимента, для взаимодействия молекул воды между собой как для чистой воды, так и для системы вода–молекула этанола не отличаются друг от друга, что объясняется очень низкой концентрацией введенного в воду вещества.

На рис. 2 представлены температурные зависимости РФР для взаимодействий между кислородом молекулы воды и атомами молекулы этанола. Как видно из рис. 2 влияние температуры на

изменение локальной структуры системы вода–молекула этанола прослеживается в изменении РФР для взаимодействия между кислородом молекулы воды и атомами молекулы этанола. При увеличении температуры наблюдается увеличение значений первого и второго максимумов РФР с соответствующим уменьшением значений первого и второго минимумов РФР. Возрастание полуширины первого максимума при температуре 35°C для взаимодействия между кислородом молекулы воды и этильной группой молекулы этанола подтверждает увеличение роли флуктуаций в системе с увеличением температуры (изменение размеров первой гидратационной сферы от 5.3 до 5.9 Å).

Таким образом, установлено, что при увеличении температуры системы вода–молекула этилового спирта происходит увеличение длины водородной связи, образованной посредством взаимодействия между кислородом молекулы воды и этильной группой молекулы этанола; изменение длины водородной связи между кислородом молекулы воды и водородом молекулы этанола не наблюдается. Наибольшие изменения зафиксированы во второй гидратационной сфере, что свидетельствует об увеличении роли дальнедействующих взаимодействий без образования водородных связей при увеличении температуры в системе.

Количественной характеристикой изменений сетки водородных связей между молекулами воды при введении молекулы этанола может служить число ближайших соседей (молекул воды) вокруг молекулы этанола, численно пропорциональное площади под первым максимумом РФР. На рис. 3 представлены полученные нами температурные зависимости числа ближайших соседей для атомов молекулы этанола.

Анализ диаграммы на рис. 3 показывает, что при температурах ниже 20°C каждый атом кислорода молекулы воды не полностью использует возможности для взаимодействия как с водородом, так и с этильной группой молекулы этилового спирта, так как значения числа ближайших соседей для этих взаимодействий $n < 2 \pm 0.2$. Также из рис. 3 видно, что наиболее вероятным является установление водородной связи между молекулами воды и молекулой этанола посредством взаимодействия молекул воды с водородом молекулы этанола. Отметим, что при 20°C для взаимодействия между этильной группой молекулы этанола и кислородом молекулы воды число ближайших соседей $n = 2.3 \pm 0.2$, что свидетельствует о том, что при температурах выше 20°C основную роль в изменении сетки водородных связей между молекулами воды играют гидрофобные свойства молекул этанола. В этом случае, облако плотности вероятности взаимодействий воды с атомами

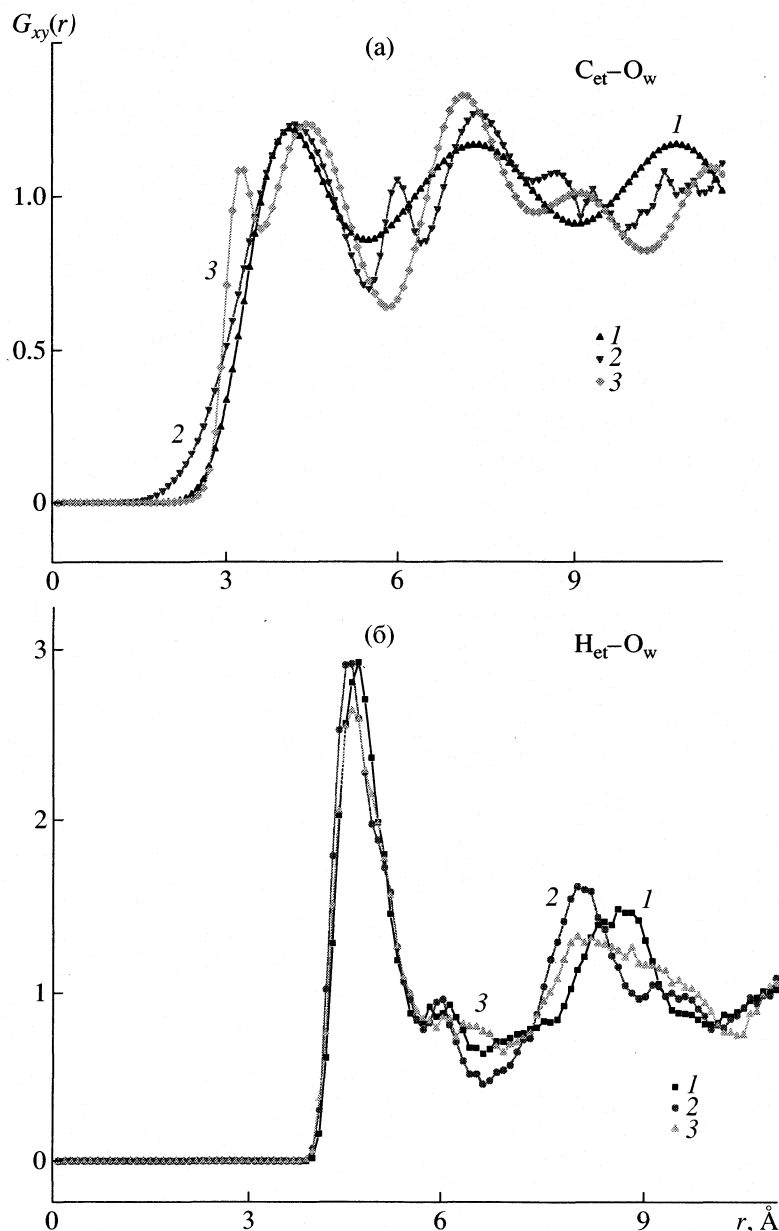


Рис. 2. Радиальные функции распределения для взаимодействий между атомами в растворе вода–этиловый спирт (O_w-H_{et} (а), $O_w-(CH_2-CH_3)_{et}$ (б)) при: 15 (1), 25 (2), 35°C (3).

молекулы этанола сместится в область этильной группы молекулы этанола. Полученный результат коррелирует с данными по термодинамическим и калориметрическим свойствам водных растворов этилового спирта [11].

При температурах выше 25°C значения числа ближайших соседей как для взаимодействия между кислородом молекулы воды с водородом молекул этанола, так и для взаимодействия кислорода молекулы воды с этильной группой молекулы этанола $n = 2.5 \pm 0.2$. Полученный результат указывает на то, что при этих температурах общее число возможных водородных связей между мо-

лекулой воды и молекулой этанола с участием кислорода молекулы воды значительно увеличивается и превышает максимально возможное ($n = 3.8 \pm 0.2$ при 30°C). Таким образом, при температурах выше 30°C упаковка молекул воды вокруг молекулы этанола может быть описана с использованием модели твердых сфер [12].

Таким образом, проведенные нами методом Монте-Карло расчеты радиальных функций распределения в растворе этанол–вода при концентрации $x_{et} \sim 0.004$ позволили получить информацию о структурных характеристиках двухкомпонентного раствора в области температур от 5 до

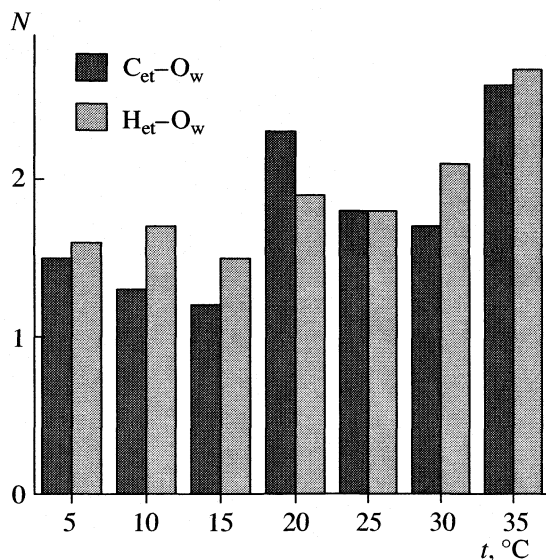


Рис. 3. Число ближайших соседей при взаимодействии между атомами O_w-H_{et}, O_w-(CH₂-CH₃)_{et} при различных температурах.

35°C. Полученные данные позволили выделить интервалы температур, в рамках которых наблюдаются изменения локальной структуры жидкости. Установлено, что при температурах 5°C < t < 20°C каждый атом кислорода молекулы воды не полностью использует возможности для установления водородных связей как с водородом так и с этильной группой молекулы этилового спирта. При этих температурах затруднено взаимодействие молекул воды с молекулами этанола, т.е. гидрофобные свойства молекул воды играют доминирующую роль в взаимодействии молекул воды и этанола. При температурах ~20°C основную роль в изменении сетки водородных связей между молекулами воды играют гидрофобные

свойства молекул этанола, что должно проявляться в усилении взаимодействия молекул этанола между собой. При t > 30°C упаковка молекул воды вокруг молекулы этанола может быть описана с использованием модели твердых сфер, что подтверждает возрастающую роль флуктуаций в системе с увеличением температуры. Установлено, что водородная связь, образуемая посредством взаимодействия кислорода молекулы воды и этильной группой молекулы этанола является более чувствительной к изменениям температуры, чем водородная связь, которая образуется при взаимодействии между кислородом молекулы воды и водородом молекулы этанола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franks F. Water: a comprehensive treatise. V. 4. Plenum. N.Y.: 1979.
2. Lazaridis T., Paulaitis M.E. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3847.
3. Okazaki S., Touhara H., Nakanishi K. // Ibid. 1984. V. 81. P. 890.
4. Ferrario M., Haughney A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 5156.
5. Tanaka H., Walsh J., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1992. V. 76. P. 1221.
6. Allen M.P., Tildesley D.Y. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarenton Press, 620 p.
7. Jorgansen W. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 335.
8. Timmermans J. Physical-Chemical Constants of Binary Systems. V. 4. London: Inter-science Publishers LTD, 1978. 1320 p.
9. Caldwell J.W., Kollman P.A. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6208.
10. Shilov I.G., Rode M. // Chem. Phys. 1999. V. 241. P. 75.
11. Ott J.B. Chemical Thermodynamics, Principles and Applications, USA: Academic Press, 2000. 664 p.
12. Bowron D. // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. P. S121.

КОНСТАНТЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИМИНОДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2005 г. Д. В. Филиппов, Л. А. Кочергина, В. В. Черников

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
“Ивановский государственный химико-технологический университет”

E-mail: dmitryfil@list.ru

Поступила в редакцию 03.08.2004 г.

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости иминодисукцинатов кальция в водном растворе при температуре 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне хлорида натрия. Установлено образование комплексов состава CaL^{2-} и CaHL^- . Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов иминодиантарной кислоты с растворами хлорида кальция при температуре 298.15 К и нескольких значениях ионной силы (0.5, 1.0 и 1.5 NaCl). Экстраполяцией на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром определены термодинамические константы устойчивости и найдены тепловые эффекты образования нормального и протонированного комплексов кальция с иминодиантарной кислотой в солевых растворах и при стандартных условиях. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования иминодиантарной кислоты с ионами кальция при температуре 298.15 К.

Иминодиантарная кислота (ИДЯК, $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4)_2$) является широко известным комплексоном. Однако, несмотря на это, комплексообразующие свойства ИДЯК изучены недостаточно.

Авторами [1] исследованы комплексообразующие свойства ИДЯК с представителями щелочноземельных металлов и магнием. Данные получены на основании анализа кривых рН-метрического титрования ИДЯК в присутствии исследуемых металлов. Исследования проводились при $I = 0.1$ на фоне нитрата калия 25°C. Авторы полагают, что биядерные комплексы типа M_2L в изучаемых системах отсутствуют, или их устойчивость крайне мала. На основании данных потенциометрического титрования найдено значение логарифма константы устойчивости комплекса ИДЯК с ионами кальция состава ML^{2-} , равное 4.42 ± 0.07 .

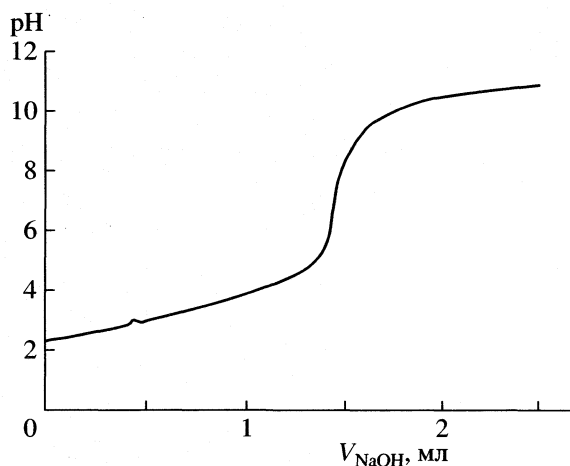
В [2] методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов ИДЯК с ионами кальция при температуре 298.15 К и ионной силе 0.1. В качестве фонового электролита использовался нитрат калия. Из приводимых авторами [2] кривых потенциометрического титрования и проведенных расчетов следует, что до рН ~ 5.0 комплексные частицы в исследованных системах не образуются. В результате получено, что $\lg \beta(\text{CaL}^{2-}) = 4.63 \pm 0.03$. В [1] и [2] вопрос о существовании протонированных комплексов даже не затрагивается. Сведения о константах образования комплексов ИДЯК с ионами кальция достаточно малочисленны, а данные о тепловых эффектах комплексообразования вообще отсутствуют.

Цель настоящей работы – потенциометрическое исследование процессов комплексообразования ИДЯК с ионами кальция в водном растворе при температуре 298.15 К и различных значениях ионной силы (0.5, 1.0, 1.5 NaCl); калориметрическое определение энтальпий образования иминодисукцинатов кальция при 298.15 К и $I = 0.5, 1.0, 1.5$ на фоне хлорида натрия; расчет стандартных термодинамических характеристик исследуемых процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый в работе препарат ИДЯК был синтезирован в Государственном университете г. Тверь. Кристаллическая ИДЯК ($\text{H}_4\text{ids}^{\pm}$) имела квалификацию “х.ч.”. В соответствии с рекомендацией, представленной в работе [1], препарат $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ перед приготовлением растворов был промыт метиловым спиртом до отрицательной реакции на хлорид-ион и высушен под вакуумом до постоянной массы при 90°C. Методом потенциометрического титрования комплекса раствором NaOH установлено, что содержание основного компонента в препарате составляет 99.8%.

Бескарбонатный раствор NaOH необходимой концентрации готовили из насыщенного раствора по обычной методике [3]. Концентрацию растворов контролировали титриметрическим методом в соответствии со стандартной методикой [4]. Хлорид кальция квалификации “х.ч.” перекристаллизовывался дважды из раствора на основе



Кривая потенциометрического титрования иминодиантарной кислоты в присутствии ионов кальция при $I = 1.5$, концентрационном соотношении $M : L = 1 : 5$ и температуре 298.15 К.

бидистиллята [3]. Концентрацию ионов металла определяли комплексонометрически [4]. Раствор фонового электролита для поддержания заданного значения ионной силы готовился по точной навеске дважды перекристаллизованного хлорида натрия квалификации “ч.д.а.” [3].

Потенциометрическое титрование проводили по стандартной методике [5]. Точный объем раствора комплексона, содержащий хлорид кальция, с заданным значением ионной силы помещали в термостатируемую потенциометрическую ячейку. Титрование проводили бескарбонатными растворами гидроксида натрия, содержащими фоновый электролит, чтобы избежать изменения ионной силы за счет разбавления. Количество добавляемого титранта определяли гравиметрически.

Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из индикаторного стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. Потенциал электрохимической цепи контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента использовали рН-метр-милливольтметр рН-340. Точность измерения потенциала составляла ± 0.1 мВ. Равновесие считалось установившимся, если измеряемое значение ЭДС не изменялось в пределах 0.1 мВ в течение 5 мин. Температуру потенциометрической ячейки поддерживали с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Перед снятием каждой кривой титрования электродную систему калибровали по стандартным растворам соляной кислоты и гидроксида натрия, содержащим фоновый электролит.

Для каждого значения ионной силы проводили не менее четырех–пяти параллельных титрований при различных соотношениях металл–лиганд

(в работе использовались следующие соотношения: 1 : 1; 1 : 3; 1 : 5).

На рисунке представлена кривая титрования ИДЯК в присутствии ионов кальция при значении ионной силы раствора 1.5, концентрационном соотношении $M : L = 1 : 5$ и температуре 298.15 К. Кривые титрования при других значениях ионной силы и соотношениях металл–лиганд имели аналогичный характер.

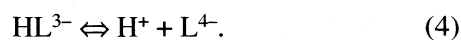
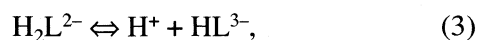
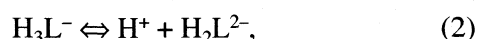
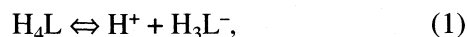
Величины тепловых эффектов диссоциации определялись в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [6]. Калибровку калориметра проводили электрическим током. Равновесный состав растворов в условиях каждого калориметрического опыта проводили по универсальной программе “RRSU” [7].

Для определения тепловых эффектов комплексообразования раствор соли кальция известной концентрацией (0.1160 моль/кг) находился в ампуле. Раствор комплексона ($c = 1 \times 10^{-2}$ моль/л), нейтрализованный до рН 10.30 – в одной серии опытов и до рН 9.35 – в другой серии опытов, помещали в реакционный стакан. Значения рН в процессе калориметрического опыта изменялось от 10.30 до 10.00 в одной серии и от 9.35 до 8.24 – в другой.

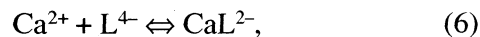
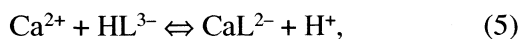
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обработке полученных результатов наряду с процессами комплексообразования в изучаемой системе учитывались и процессы ступенчатой диссоциации комплексона. Уравнения протекающих реакций можно записать в следующем виде.

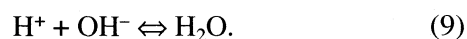
Протолитические равновесия в растворах ИДЯК:



Процессы комплексообразования:



Гидролиз соли металла и диссоциация воды:



Кроме того, предполагалось образование гидроксодиссоциатов ИДЯК



Константы ионизации ИДЯК при нулевом значении ионной силы взяты из работы [6]: $pK_1 = 2.17 \pm 0.08$, $pK_2 = 3.61 \pm 0.04$, $pK_3 = 5.10 \pm 0.04$, $pK_4 = 11.32 \pm 0.06$. Также учитывались процессы гидролиза ионов Ca^{2+} в водном растворе, константы гидролиза при нулевой ионной силе приведены в [8]. Все константы пересчитывали на заданное значение ионной силы по уравнению с одним индивидуальным параметром [9].

Экспериментальные данные, полученные в результате потенциометрического титрования, обрабатывали по универсальной программе “PHMETR”, предназначенной для расчета констант равновесий в системе с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц [10].

Определение состава и констант устойчивости образующихся комплексов проводили путем об- счёта кривых титрования. В результате расчетов установлено, что в изучаемой системе Ca^{2+} - H_4L экспериментальные данные наиболее точно описываются, если предположить образование комплексов состава CaL^{2-} и $CaHL^-$. Расчет показал, что при всех концентрационных соотношениях в исследуемом интервале pH наличие комплексов состава $CaOHL^{3-}$ не обнаружено.

Отклонение расчетных значений pH от экспериментальных знакопеременно и не превышало 0.04 единиц во всем исследуемом интервале pH. Численные значения логарифмов констант устойчивости комплексов ИДЯК с кальцием рассчитаны как средние из четырех–пяти независимых измерений и приведены в табл. 1. Погрешность определяли как вероятное отклонение среднего арифметического при доверительном интервале вероятности 0.95.

Полученные значения констант устойчивости CaL^{2-} и $CaHL^-$, определенные при различных соотношениях металл–лиганд, хорошо согласуются между собой. Данный факт свидетельствует о том, что равновесия (1)–(10) достоверно описывают экспериментальные данные.

Для определения величин термодинамических констант устойчивости комплексных соединений ИДЯК с ионами кальция использовано уравнение с одним индивидуальным параметром [9]

$$\lg \beta_i - A\Delta Z^2 \frac{I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}} = \lg \beta_i^0 + bI, \quad (11)$$

где $\lg \beta_i$ и $\lg \beta_i^0$ – логарифмы концентрационной и термодинамической константы устойчивости соответственно; ΔZ^2 – разность квадратов зарядов ионов, A – константа теории Дебая–Хюккеля, I – ионная сила, b – эмпирический коэффициент, характеризующий изменение диэлектрической постоянной вблизи ионов.

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости комплексных соединений ИДЯК с кальцием при различных значениях ионной силы и температуре 298.15 K

I	$\lg \beta(CaL^{2-})$	$\lg \beta(CaHL^-)$
0	7.09 ± 0.04	6.16 ± 0.09
0.5	4.05 ± 0.03	3.77 ± 0.09
1.0	3.25 ± 0.02	2.91 ± 0.09
1.5	2.70 ± 0.03	2.46 ± 0.09

Таблица 2. Тепловые эффекты взаимодействия комплексона с $CaCl_2$ ($\Delta_{mix}H$) и теплоты разведения $CaCl_2$ в фоновом электролите NaCl ($\Delta_{dil}H$) при различных значениях ионной силы и температуре 298.15 K

c_L , моль/л	$m_{соли}$, г	$\Delta_{mix}H$, кДж/моль	$\Delta_{dil}H$, кДж/моль	$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H$, кДж/моль
$I = 0.5$				
0.01088	0.60500	-1.40	-3.40	2.00
0.01088	0.61006	-1.55	-3.40	1.95
0.01088	0.60917	-1.60	-3.40	1.80
0.01088	0.60598	-1.48	-3.40	1.92
0.01027	0.51340	-1.37	0.58	-1.95
0.01027	0.51145	-1.45	0.58	-2.03
$I = 1.0$				
0.01089	0.60958	2.43	1.89	0.54
0.01089	0.61852	2.34	1.89	0.45
0.01089	0.61050	2.94	1.89	1.06
0.01043	0.51305	1.25	3.82	-2.57
0.01043	0.50715	1.32	3.82	-2.50
$I = 1.5$				
0.01093	0.61126	9.95	9.80	1.52
0.01093	0.61270	9.83	9.80	2.30
0.01093	0.61231	10.17	9.80	1.19
0.01093	0.60606	9.90	9.80	2.54
0.01026	0.50910	6.38	8.62	-2.12
0.01026	0.51005	6.63	8.62	-1.99

Константы устойчивости комплексных соединений ИДЯК с ионами кальция значительно уменьшаются с ростом ионной силы раствора (табл. 1). На основании полученных констант комплексобразования выбраны оптимальные условия проведения эксперимента по определению теплот комплексобразования ИДЯК с ионами кальция. Полученные значения тепловых эффектов взаимодействия комплексона с солью кальция ($\Delta_{mix}H$) и теплоты разведения раствора $CaCl_2$ в растворе фонового электролита ($\Delta_{dil}H$) приведены в табл. 2.

Таблица 3. Тепловые эффекты реакций комплексообразования ионов Ca^{2+} с ИДЯК (ΔH , кДж/моль) в зависимости от ионной силы раствора

Процесс	$I = 0.5$	$I = 1.0$	$I = 1.5$
(6)	-5.03 ± 0.50	-5.60 ± 0.50	-6.16 ± 0.50
(7)	-28.19 ± 0.81	-29.67 ± 0.95	-30.15 ± 1.06

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования ИДЯК с ионами кальция

Процесс	$\lg \beta^0$	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль К)
(6)	7.09 ± 0.04	-40.45 ± 0.25	0.16 ± 0.50	136.21 ± 1.30
(7)	6.16 ± 0.09	-32.14 ± 0.55	-23.91 ± 2.81	27.60 ± 1.20

Суммарный тепловой эффект в ходе эксперимента рассчитывали на моль металла по уравнению

$$\Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{dil}}H = (\Delta_{\text{mix}}H_{\text{M}} - \Delta_{\text{dil}}H_{\text{M}})/m_{\text{соли}}c_{\text{соли}} \quad (12)$$

Расчет тепловых эффектов комплексообразования проводили на персональном компьютере по программе "HEAT", алгоритм которой описан в [11]. Полученные значения тепловых эффектов процессов комплексообразования ИДЯК с ионами кальция при различных значениях ионной силы приведены в табл. 3. Для расчета доверительного интервала для среднего значения ΔH из пяти параллельных опытов критерий Стьюдента взят при величине доверительной вероятности 0.95. Стандартные тепловые эффекты реакций комплексообразования найдены экстраполяцией полученных величин к нулевой ионной силе раствора по уравнению с одним индивидуальным параметром [9]

$$\Delta H - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (13)$$

где ΔH и ΔH° – энтальпии реакции при конечной и нулевой ионной силах, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитанная теоретически, b – эмпирический коэффициент.

Стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования (ΔG° , ΔS°) рассчитаны по известным уравнениям [9]

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ, \quad (14)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T. \quad (15)$$

Стандартные термодинамические характеристики комплексообразования ИДЯК с ионами кальция в водном растворе приведены в табл. 4.

Как видно из данных таблицы 3, с увеличением ионной силы раствора экзотермичность реакций образования комплексов CaL^{2-} и CaHL^- возрастает. Однако при температуре 298.15 К процесс образования CaL^{2-} эндотермичен, а CaHL^- экзотермичен.

Можно предположить что, в образующихся комплексах для ИДЯК наблюдается дентатность 5. Однако известны случаи, когда эта дентатность не реализуется, причем в интервале pH от 6 до 8 происходит образование комплексов полимерного состава [12, 13]. При pH > 8 в растворе наблюдается максимальное накопление комплекса CaL^{2-} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малахаев Е.Д., Никольская В.М., Горелов М.П. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2601.
2. Тукумова Н.В. Устойчивость комплексов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} с янтарной, иминодиантарной и этилендиаминдиантарной кислотами: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1999.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 217 с.
4. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Морозова Р.П. Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000. 384 с.
5. Васильев В.П., Гридчин С.А., Кочергина Л.А., Черников В.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 866.
6. Черников В.В. Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиантарной, 1-аминоэтилендиен-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
7. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: 1985. С. 219–226.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 34.
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 261.
10. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
11. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Там же. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169.
12. Porai-Koschits M.A. // Sov. Sci. Rev. C. Chem. 1987. V. 10. P. 149.
13. Порай-Кошиц М.А., Полюнова Т.Н., Школьникова Л.М. // ЖВХО. 1984. Т. 29. С. 43.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ И РАСТВОРОВ. ИОННАЯ МОДЕЛЬ

© 2005 г. А. В. Шавлов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт криосферы Земли, Тюмень

E-mail: shavlov@ikz.ru

Поступила в редакцию 16.04.2004 г.

Рассмотрены три механизма и соответствующие математические модели возникновения потенциалов кристаллизации воды и растворов, основанные на ионах примесей, протонах, ориентационных дефектах. Показано, что за потенциал кристаллизации разбавленных растворов при скорости кристаллизации 10^{-5} м/с ответственны ориентационные дефекты.

Явление разделения зарядов на фронте кристаллизации воды было обнаружено более полувека назад. Первые опытные данные показали его перспективность в объяснении природы атмосферного и грозового электричества [1, 2]. В работе [3] явление успешно использовалось для диагностики зародышеобразования и роста льда. В [4] отмечена возможная роль данного эффекта в стимулировании химических реакций при замораживании водных растворов.

В многочисленных опытах установлено, что:

лед заряжается положительно при росте из чистой воды и слабых растворов [5];

при кристаллизации концентрированных растворов некоторых веществ лед заряжается отрицательно [6];

разность электрических потенциалов между льдом и водой (потенциал кристаллизации) максимальна в чистой воде и слабых растворах. Она может достигать 400 В [7];

потенциал кристаллизации зависит от линейной скорости роста льда и в чистой воде и слабых растворах достигает максимума при скорости $\sim 10^{-5}$ м/с [5];

диэлектрическая проницаемость среды на фронте кристаллизации в сотни раз превышает равновесное значение для воды и льда [8];

при обратном фазовом переходе – плавлении льда – интенсивность электрических процессов мала, разность потенциалов не более нескольких десятков милливольт [9].

Среди моделей, объясняющих феномен разделения зарядов на фронте кристаллизации воды, наиболее распространенной является ионная модель с участием ионов примесей [10, 11]. Она связывает разделение зарядов с различием коэффициентов диффузии и коэффициентов распределения анионов и катионов раствора. Модель имеет ряд слабых сторон [9]. Так, положительно заря-

женные ионы аммония и отрицательно заряженные ионы хлора имеют сравнительно высокие коэффициенты захвата. В зависимости от того, какие из этих ионов содержатся в растворе, растущий лед должен приобретать положительный или отрицательный заряд. Опыт не дает такой зависимости. При замерзании слабых растворов заряд льда положительный. Однако перезарядка льда при переходе от слабых к концентрированным растворам, вероятно, обусловлена ионным механизмом.

В чистой воде и слабых растворах за разделение зарядов при кристаллизации, по-видимому, отвечают собственные носители заряда, термодинамически равновесно содержащиеся в воде и во льду, например, протоны и ионы гидроксида. В работе [12] предложена модель, основанная на этих носителях. Автор предполагает, что, например, протоны за счет броуновского движения подходят из воды к кристаллу и свободно проникают в него, не возвращаясь назад. В результате в воде перед фронтом кристаллизации возникает падение концентрации протонов. Из-за различной подвижности носителей противоположного знака область с пониженной концентрацией будет иметь электрический заряд и, как следствие, электрический потенциал. Оценки дали значение 10–100 В. Слабой стороной модели является предположение о свободном проникновении протонов и ионов гидроксида из воды в кристалл, исключающем их возвращение в воду. Такое поведение было бы возможно, если бы потенциальная энергия протонов во льду была ниже, чем в воде. Подобному профилю потенциальной энергии должна соответствовать более высокая равновесная концентрация протонов во льду по сравнению с водой. Последнее не согласуется с опытом. Известно, что во льду концентрация протонов в тысячи раз меньше, чем в воде [13].

Протоны и ионы гидроксида – не единственные собственные носители заряда в водных систе-

мах. Более многочисленными являются ориентационные дефекты. Во льду их концентрация в 10^4 раз превышает концентрацию протонов [13]. В воде различие еще больше. Вплоть до настоящего времени роль ориентационных дефектов в возникновении электрических явлений на фронте кристаллизации оставалась неясной.

Справедливости ради отметим, что использование понятия ориентационного дефекта применительно к воде не является традиционным. Первоначально оно было введено для льда. Но для воды оно также годится, поскольку не требует, чтобы структура вещества была кристаллической. Существует два вида ориентационных дефектов: L- и D-дефекты [14]. Они рождаются, перемещаются и исчезают при поворотах молекул воды. D-дефект (заряд положительный) соответствует такой ориентации молекул, при которой в области между двумя ближайшими атомами кислорода оказываются два протона. L-дефект (заряд отрицательный) – ни одного протона в этой области. Один протон – бездефектное состояние. Существование ориентационных дефектов в воде косвенно подтверждается опытом. Так, например, большая низкочастотная диэлектрическая проницаемость воды (~80) может быть объяснена наличием в ней ориентационных дефектов по аналогии с интерпретацией таковой во льду (~100) [14].

В данной работе сформулированы три простейшие математические модели разделения электрических зарядов на фронте кристаллизации воды, основанные 1) на примесных ионах; 2) протонах и ионах гидроксида; 3) на ориентационных L- и D-дефектах. Первая модель учитывает различие коэффициентов распределения и диффузии ионов в воде, экранирование электрического поля во льду. Две другие построены с учетом реального профиля потенциальной энергии собственных носителей заряда в окрестности фронта кристаллизации. Рассчитан потенциал кристаллизации для каждой модели и проведен сравнительный анализ результатов, позволяющий определить области применения моделей.

Модель на ионах примесей

Сформулируем наиболее простой вариант задачи разделения заряда на примесных анионах и катионах. Будем рассматривать стационарный случай. Процессами рекомбинации анионов и катионов пренебрежем. Система уравнений в жидкой фазе, занимающей пространство $x > 0$, имеет вид:

$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v + b_n E)(n + n_0)] = 0, \quad (1)$$

$$D_p \frac{d^2 p}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v - b_p E)(p + p_0)] = 0, \quad (2)$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - p), \quad (3)$$

где n, n_0 и p, p_0 – неравновесные и равновесные концентрации анионов и катионов; D_n, b_n и D_p, b_p – коэффициенты их диффузии и подвижности; E – напряженность электрического поля, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – электрическая постоянная; v – скорость перемещения фронта кристаллизации.

Составим систему уравнений для льда. В стационарном случае концентрации анионов и катионов, внедряющихся при кристаллизации из раствора в лед, равны друг другу и равны концентрации раствора вдали от фронта кристаллизации $n_0 = p_0$. Действительно, если бы это было не так, то приток ионов к фронту кристаллизации из раствора не был бы равен их оттоку от фронта в лед. При этом концентрация в области фронта изменялась бы с течением времени, и процесс не был бы стационарным. Благодаря равенству концентраций, анионы и катионы не создают во льду объемного заряда. Они также не могут участвовать в экранировании существующего во льду электрического поля вследствие низкой подвижности. Таким образом, анионы и катионы во льду в задаче разделения зарядов учитывать не нужно.

Электрическое поле во льду экранируется собственными носителями. Самые многочисленные и подвижные из них – ориентационные L-дефекты [13]. Полагаем, что они не оказывают никакого влияния на движение примесных ионов в воде. Система уравнений для L-дефектов во льду (пространство $x < 0$) имеет вид:

$$D_m \frac{d^2 m}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v + b_m E)(m + m_0)] = 0, \quad (4)$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} m, \quad (5)$$

где m, m_0 – неравновесная и равновесная концентрации L-дефектов; D_m, b_m – коэффициент диффузии и подвижность L-дефектов. Отметим, что в [10, 11], в отличие от данной работы, в качестве основных носителей заряда во льду рассматривались протоны и молекулы гидроксида. Это, во-первых, потребовало составления большего количества уравнений для твердой фазы, а, во-вторых, привело к меньшим значениям разности потенциалов во льду.

Граничные условия в задаче имеют следующий вид:

$$n|_{x=+0} = n_0 \frac{1 - k_n}{k_n}, \quad (6)$$

$$p|_{x=+0} = p_0 \frac{1 - k_p}{k_p}, \quad (7)$$

$$E|_{x=-0} = E|_{x=+0}, \quad (8)$$

$$n|_{x \rightarrow +\infty} = p|_{x \rightarrow +\infty} = m|_{x \rightarrow -\infty} = E|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad (9)$$

где k_n, k_p – коэффициенты распределения анионов и катионов.

Условия (6) и (7) следуют из утверждения, что в стационарном случае концентрации внедряющихся в лед анионов и катионов равны концентрации раствора вдали от фронта, n_0 . Действительно, по определению $k_n = \tilde{n}|_{x=-0} / \tilde{n}|_{x=+0}$, где $\tilde{n}|_{x=-0}$, $\tilde{n}|_{x=+0}$ – полные концентрации анионов во льду и воде у фронта кристаллизации. Отсюда, учитывая, что $\tilde{n}|_{x=+0} = n|_{x=+0} + n_0$, $\tilde{n}|_{x=-0} = n_0$, следует (6). Аналогично получили (7). Условие (8) вытекает из требования полной электронейтральности кристаллизующейся системы. Условие (9) требует затухания решений вдали от фронта кристаллизации.

Получим численное значение разности потенциалов. Для этого выберем значение концентрации раствора, при которой потенциал достигает наибольшей величины: $n_0 = p_0 = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ [5]. Примем $D_n = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_p = 2D_n$, $k_n = 10^{-3}$, $k_p = 10^{-4}$ [10, 11]. Параметры L-дефектов во льду следующие: $m_0 = 10^{22} \text{ м}^{-3}$ [13], $D_m = 1.6 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Значение D_m нами оценено на основании известных особенностей движения ориентационных дефектов [14]. Проходя по цепочке молекул воды, L-дефект так переориентирует молекулы, что следующий L-дефект уже не может пройти по той же траектории до тех пор, пока по ней не пройдет ион гидроксида или в обратном направлении протон и не вернет молекулы в исходное состояние. Таким образом, токи протонов и L-дефектов, а также их электропроводности равны друг другу: $eb_c c_0 = eb_m m_0$, где $b_c = 8 \times 10^{-7} \text{ м}^2/(\text{В с})$, $c_0 = 10^{17} \text{ м}^{-3}$ – подвижность и концентрация протонов во льду [13]. Отсюда, с учетом формулы Эйнштейна $D_m = b_m kT/e$, получим $D_m = kTb_c c_0 / (em_0) = 1.6 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

Возможен еще один способ оценки D_m с помощью опытных значений высокочастотной и низкочастотной электропроводностей льда. Отметим, что высокочастотная электропроводность обеспечивается движением ориентационных дефектов, не стесненным протонной подсистемой, поскольку ориентационные дефекты совершают возвратно-поступательные движения малой амплитуды и траектории их движения не накладываются друг на друга. Низкочастотная электропроводность, напротив, значительно стеснена протонной подсистемой, как отмечено выше, так как ориентационные дефекты совершают возвратно-поступательные движения большой амплитуды и траектории их движения накладываются друг на друга. Поэтому, D_m можно определить с помощью формулы Эйнштейна и соотношения

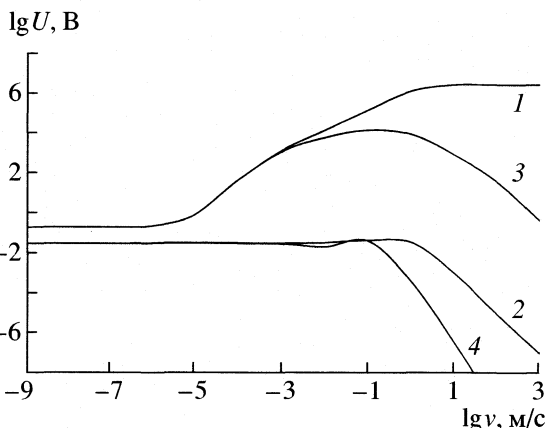


Рис. 1. Потенциалы кристаллизации в ионной модели. 1 и 2 – падение потенциала, соответственно, во льду и в растворе при постоянных коэффициентах распределения анионов и катионов; 3, 4 – то же при переменных коэффициентах распределения; v – скорость кристаллизации, U – разность потенциалов.

$b_m(\text{нч})/b_m(\text{вч}) = \sigma(\text{нч})/\sigma(\text{вч})$. Получим $D_m(\text{нч}) = (kT/e)b_m(\text{вч})\sigma(\text{нч})/\sigma(\text{вч})$, где $\sigma(\text{нч}) = 2 \times 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, $\sigma(\text{вч}) = 2 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ – низкочастотная и высокочастотная электропроводности льда, $b_m(\text{вч}) = 2 \times 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В с})$ – высокочастотная подвижность L-дефектов [13]. Формула дает значение $D_m(\text{нч}) = 4 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, близкое к оцененному выше.

На рис. 1 (кривые 1, 2) приведены численно рассчитанные методом Рунге–Кутты четвертого порядка зависимости межфазной разности потенциалов от скорости кристаллизации в ионной модели. Видно, что при часто цитируемом в литературе значении скорости кристаллизации 10^{-5} м/с падение потенциала не превышает нескольких десятых долей вольта (в опытах – сотни вольт). Значение же выше 100 В достигается в данной модели при скорости более 10^{-4} м/с .

Расчет разности потенциалов был выполнен в предположении, что коэффициенты распределения анионов и катионов не зависят от скорости кристаллизации. Если учесть, что при высоких скоростях значения коэффициентов распределения могут увеличиваться [14], межфазная разность потенциалов окажется еще меньше.

Предложим простейшую схему расчета, позволяющую на основании модели энергетических уровней и переходов анионов и катионов между ними в растворе и во льду найти зависимость коэффициентов распределения от скорости кристаллизации и рассчитать кристаллизационную разность потенциалов.

На рис. 2 изображена диаграмма энергетических уровней анионов в растворе и во льду (аналогичная диаграмма годится для катионов). Потенциальная энергия анионов во льду (E_1) выше, чем в растворе (E_2). Вследствие этого равновесная

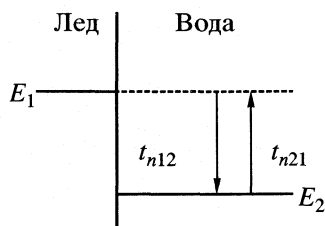


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней анионов. E_1 , E_2 – энергии анионов во льду и в воде; t_{n12} , t_{n21} – времена релаксации и теплового возбуждения анионов между уровнями.

концентрация анионов во льду (n_1) меньше, чем концентрация в растворе (n_0). Отношение концентраций связано с высотой потенциального барьера $W = E_1 - E_2$ на границе лед–раствор соотношением $k_{n0} = n_1/n_0 = t_{n12}/t_{n21} = \exp(-W/kT)$, где k_{n0} – коэффициент распределения при нулевой скорости кристаллизации, t_{n12} , t_{n21} – времена релаксации и теплового возбуждения анионов между уровнями энергии E_1 и E_2 в растворе. Уровень энергии E_1 в растворе является вспомогательным и служит для описания диффузии через фазовую границу. Характерное время релаксации определяется выражением: $t_{n12} = 1/(sv_T N)$, s – сечение захвата, v_T – тепловая скорость анионов, N – плотность состояний анионов на уровне E_2 .

Отторжение анионов происходит следующим образом. При замораживании раствора среда вокруг анионов кристаллизуется и они оказываются на уровне E_1 во льду. Часть анионов диффундирует от поверхности льда вдоль уровня E_1 в раствор, затем релаксирует в основное состояние с энергией E_2 . Вернуться из раствора снова в лед за счет диффузии анионы уже не могут, так как диффузии препятствует потенциальный барьер. Таким образом, мы имеем механизм отторжения анионов. Катионы отторгаются аналогичным образом.

Новые граничные условия для системы уравнений (1)–(5) имеют вид:

$$n|_{x=+0} = \frac{n_0}{-v t_{n12} y_n + t_{n12}/t_{n21}}, \quad (10)$$

$$p|_{x=+0} = \frac{n_0}{-v t_{p12} y_p + t_{p12}/t_{p21}}, \quad (11)$$

$$E|_{x=-0} = E|_{x=+0}, \quad (12)$$

$$n|_{x \rightarrow +\infty} = p|_{x \rightarrow +\infty} = m|_{x \rightarrow -\infty} = E|_{x \rightarrow \pm\infty} = 0, \quad (13)$$

где t_{p12} , t_{p21} – времена релаксации и теплового воз-

буждения катионов; $y_n = -\frac{v}{2D_n} - \left(\frac{v^2}{4D_n^2} + \frac{1}{D_n t_{n12}} \right)^{1/2}$,

$$y_p = -\frac{v}{2D_p} - \left(\frac{v^2}{4D_p^2} + \frac{1}{D_p t_{p12}} \right)^{1/2} - \text{корни характеристических уравнений}$$

$D_n(y_n)^2 + v y_n - 1/t_{n12} = 0$ и $D_p(y_p)^2 + v y_p - 1/t_{p12} = 0$ (см. разъяснения ниже), соответственно, для анионов на уровне E_1 и катионов на соответствующем возбужденном уровне – оба в растворе.

Граничное условие (10) получено из условия равенства потока анионов слева от фронта кристаллизации $j_{n|x=-0}$ сумме четырех потоков: а) потока захвата $-v(n|_{x=+0} + n_0)$ с уровня E_2 в растворе на уровень E_1 во льду, б) потока захвата $-v(i|_{x=+0} + n_1)$ с уровня E_1 в растворе на возбужденный уровень (для упрощения на уровень E_1) во льду (где $(i|_{x=+0} + n_1)$ – полная (неравновесная и равновесная) концентрация на уровне E_1 в растворе), в) потока диффузии $-D_n(di/dx)$ на уровне E_1 в растворе, г) электродрейфового потока $-(i|_{x=+0} + n_1)b_n E|_{x=+0}$, т.е.

$$-j_n|_{x=-0} = v(n|_{x=+0} + n_0) + v(i|_{x=+0} + n_1) + D_n \frac{di}{dx} \Big|_{x=+0} + b_n E|_{x=+0} (i|_{x=+0} + n_1), \quad (14)$$

где $j_{n|x=-0} = -v(n|_{x=-0} + n_1)$. Диффузией ионов во льду в данном случае пренебрегли по сравнению со слагаемым $v(n|_{x=-0} + n_1)$ в силу низкого значения коэффициента диффузии. Учет диффузии здесь не приводит к заметным изменениям решения.

Три последних слагаемых в уравнении (14) составляют полный поток $-j_i|_{x=+0}$ на уровне E_1 в растворе, т.е.

$$-j_i|_{x=+0} = D_n \frac{di}{dx} \Big|_{x=+0} + (v + b_n E|_{x=+0})(i|_{x=+0} + n_1).$$

Уравнение непрерывности на уровне E_1 в растворе имеет вид

$$\frac{di}{dt} = -\frac{d}{dx} j_i - \frac{i}{t_{n12}} + \frac{n}{t_{n21}} = 0. \quad (15)$$

Два последних слагаемых в уравнении (15) описывают убыль анионов на уровне E_1 за счет релаксации на уровень E_2 , а также прибыль за счет обратного теплового возбуждения с уровня E_2 .

Проинтегрировав уравнение (15) на интервале $[0, \infty)$, получаем:

$$-j_i|_{x=+0} = \frac{i|_{x=+0}}{t_{n12} y_n} - \frac{n|_{x=+0}}{t_{n21} y_n} + v n_1, \quad (16)$$

где $i|_{x=+0} = n|_{x=-0} = n_0$ – следствие свободной диффузии через границу вдоль уровня E_1 , y_n является корнем характеристического уравнения $D_n(y_n)^2 + v y_n - 1/t_{n12} = 0$, полученного из (15) в естественном для данной задачи предположении, что релаксация на уровне E_1 в растворе преобладает над тепловым возбуждением с уровня E_2 , т.е. $i/t_{n12} \gg$

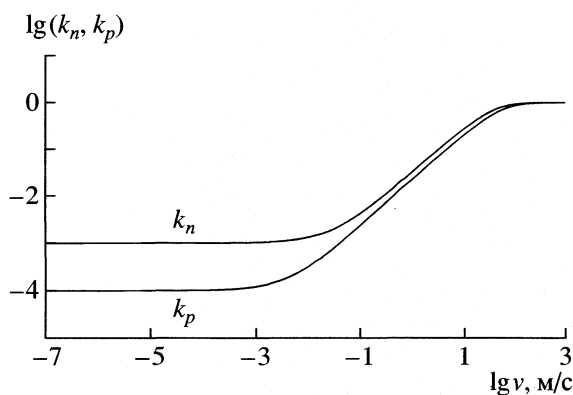


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения анионов (k_n) и катионов (k_p) от скорости кристаллизации.

$$k_n = \frac{n|_{x=-0} + n_1}{n|_{x=+0} + n_0 + n_1} = (n_0 + n_1) / \left[n_0 \left(\frac{1}{-v t_{n12} \gamma_n + t_{n12} / t_{n21}} + 1 \right) + n_1 \right]. \quad (17)$$

Кристаллизационная разность потенциалов в данном варианте задачи (рис. 1, кривые 3, 4), как и ожидали, оказывается при высоких скоростях ниже, чем в случае с независимым от скорости коэффициентом распределения (рис. 1, кривые 1, 2).

Границы применимости и работоспособность ионной модели при описании потенциалов кристаллизации чистой воды и растворов могут быть установлены при сравнении с другими моделями, в частности с моделями на протонах и ориентационных дефектах.

$\gg n/t_{n21}$, а решение для концентрации имеет вид $i \sim \exp(\gamma_n x)$. Слагаемым, описывающим дрейф носителей в электрическом поле (по порядку величины оно равно i/θ_n ($\theta_n = \epsilon \epsilon_0 / (e b_n n_0)$)), пренебрегли по сравнению i/t_{n12} , так как $\theta_n \gg t_{n12}$. Подставив (16) в (14), получим (10); граничное условие (11) получили аналогичным образом. Остальные граничные условия остались прежними.

На рис. 3 приведены результаты численного расчета коэффициентов распределения анионов и катионов в зависимости от скорости кристаллизации. Использованы значения времен: $t_{n12} = t_{p12} = 1/(s v_T N) = 10^{-12}$ с (при $s = 10^{-19}$ м², $v_T = 300$ м/с, $N = 3 \times 10^{28}$ м⁻³), $t_{n21} = t_{n12}/k_{n0} = 10^{-9}$ с ($k_{n0} = 10^{-3}$), $t_{p21} = t_{p12}/k_{p0} = 10^{-8}$ с ($k_{p0} = 10^{-4}$ – коэффициент распределения катионов при нулевой скорости кристаллизации). Коэффициенты распределения являются наименьшими при низкой скорости, $k_n = k_{n0}$, $k_p = k_{p0}$, и увеличиваются до единицы $k_n = k_p = 1$ при большой скорости, когда диффузия не успевает за фронтом и механизм отторжения ионов не срабатывает. Отметим, что высокие значения скорости кристаллизации, до 10^3 м/с, рассматривались в данной работе с целью выяснить “высокоскоростные” особенности решения в данной модели. С практической точки зрения использование рассматриваемой “стационарно-равновесной” модели при таких скоростях может быть не вполне корректным.

Зависимость коэффициента распределения, например, анионов, от скорости может быть выражена аналитически:

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Workman E.G., Reynolds S.E. // Phys. Rev. 1950. V. 78. № 3. С. 254.
2. Качурин Л.Г., Бекряев В.И. // Докл. АН. 1960. Т. 130. № 1. С. 57.
3. Shibkov A.A., Golovin Yu.I., Zheltov M.A. et al. // J. of Crystal Growth. 2002. V. 236. P. 434.
4. Шавлов А.В. Лед при структурных превращениях. Новосибирск: Наука, 1996. 188 с.
5. Качурин Л.Г., Бекряев В.И., Псаломщиков В.Ф. // Докл. АН. 1967. Т. 174. № 5. С. 1122.
6. Мельникова А.М. // Кристаллография. 1969. Т. 14. В. 3. С. 548.
7. Берри Б.Л., Григоров И.О., Качурин Л.Г. и др. Проблемы инженерной гляциологии. Новосибирск: Наука, 1986. С. 24.
8. Качурин Л.Г., Григоров Н.О. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 7. С. 2864.
9. Розенталь О.М., Четин Ф.Е. Многослойное структурное упорядочение в гетерогенных процессах льдообразования. Свердловск: Изд. гос. пед. ин-та, 1974. 134 с.
10. Чернов А.А., Мельникова А.М. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 477.
11. Чернов А.А., Мельникова А.М. // Там же. 1971. Т. 16. С. 488.
12. Качурин Л.Г. // Электрохимия. 1970. Т. VI. В. 9. С. 1294.
13. Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 231 с.
14. Hobbs P.V. Ice physics. Oxford: Clarendon Press. 1974. 837 p.

СТРУКТУРА ЖИДКОГО ТОЛУОЛА И ЕГО СМЕСЕЙ
С БЕНЗОЛОМ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2005 г. Т. В. Богдан, Л. В. Ланшина, Е. В. Исаева

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

E-mail: bogdan@lcc.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование структуры жидкого толуола и его смесей с бензолом с целью интерпретации экспериментальных данных по молекулярному светорассеянию. Показано, что в жидком толуоле преимущественно преобладают стопочные конфигурации молекул. Установлено, что структура смеси в области малых концентраций растворенного вещества отвечает структуре растворителя, а в области средних концентраций – определяется наличием агломератов смешанного состава, локальные структуры отдельных компонентов в смеси практически совпадают со структурами чистых компонентов. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными по молекулярному светорассеянию.

В последние годы появились работы, посвященные исследованию методами молекулярного светорассеяния структур бензола, его производных и смесей бензола с другими ароматическими соединениями [1–4], в которых были сделаны предположения о структуре этих смесей (агломерации молекул и типе ориентационных молекулярных корреляций). Проведенные исследования концентрационной зависимости степени деполяризации и интенсивности молекулярного светорассеяния растворов бензола с толуолом при 25°C показали [1], что концентрационная зависимость $R(x)$ определяется анизотропной частью рассеяния R_α . При этом $R_\alpha(x)$ не является аддитивной функцией в зависимости от состава смеси, тогда как изотропная часть рассеяния R_{is} , обусловленная флуктуациями плотности, хорошо описывается соотношением

$$R_p = R_{1p}x_1 + R_{2p}x_2,$$

где R_{1p} и R_{2p} – коэффициенты рассеяния на флуктуациях плотности в чистых компонентах 1 и 2. По данным о степени деполяризации и коэффициенте рассеяния R_α была рассчитана угловая функция корреляции. Ее концентрационная зависимость позволила предположить некоторую модель структуры этой системы, основные элементы которой – различные контакты бензольных циклов [5]: ортогональные T -конфигурации, искаженные $OBzC$ -контакты со смещением и поворотом бензольных колец, а также стопочные конфигурации с параллельным расположением

бензольных колец, наблюдаемые в кристаллическом толуоле (S -конфигурации).

Структура бензола в жидком состоянии исследовалась как дифракционными методами [6, 7], так и путем моделирования методами молекулярной динамики [8–10]. Результаты моделирования свидетельствуют о том, что для бензола в жидком состоянии перпендикулярные и параллельные ориентации молекул в ближайшем окружении практически равновероятны. Известно, что в кристаллическом бензоле преобладают ортогональные бензольные контакты [11], а по данным неэмпирических расчетов димер бензола с перпендикулярной ориентацией бензольных колец наиболее устойчив, хотя димер с параллельно-смещенной конфигурацией близок ему по энергии [12, 13].

Структуру жидкого толуола, по нашим данным, не исследовали ни дифракционными, ни численными методами. Для толуола в кристаллическом состоянии характерны S -конфигурации, а также такие, при которых молекулы наклонены под углом 66.4° друг к другу [14]. Долгое время считалось, что для газообразного димера толуола – так же, как и для димера бензола, существуют две устойчивые конфигурации: с параллельной и перпендикулярной ориентациями бензольных колец [15], и расчеты энергии димеров толуола в вакууме и в водном окружении как будто бы подтверждали это мнение [16]. Однако согласно последним данным, полученным с помощью неэмпирических расчетов и молекулярно-динамического моделирования, существующие два минимума на по-

верхности потенциальной энергии димера толуола относятся к стопочным конфигурациям с параллельным и антипараллельным расположением метильных групп, а перпендикулярная ориентация бензольных колец для димера толуола не свойственна [17].

Известно, что для смесей бензола с другими органическими веществами: метиловым спиртом, ацетоном, ацетатами, циклогексаном, гексафторбензолом, хлорбензолом и др. обычно характерны большие положительные отклонения от аддитивности термодинамических свойств (теплот смешения, теплоемкости при постоянном давлении, изотермической сжимаемости, мольного объема) [18]. Но для растворов бензола с толуолом концентрационная зависимость термодинамических свойств мало отличается от аддитивной, и факт немоного изменения угловой функции корреляции в зависимости от изменения концентрации компонентов необходимо было объяснить.

Перед компьютерным экспериментом ставили следующие вопросы:

- 1) в чем состоит отличие локальных структур жидких бензола и толуола;
- 2) каков характер агломерации молекул бензола и толуола;
- 3) существует ли тенденция к образованию смешанных типов агломератов или контакты бензол-бензол и толуол-толуол преобладают в их смесях.

Следует отметить, что под структурой как жидких компонентов, так и их смесей в данной статье подразумевается такая структура, информацию о которой можно извлечь из парных корреляционных и радиально-угловых функций распределения. Подобные исследования бинарных ароматических смесей бензола, гексафторбензола и трифторбензола показали, что, изучая такие распределения, можно сделать вполне обоснованные выводы как об изменении структуры компонентов при смешивании, так и о преобладании в смеси определенных типов взаимодействий [19].

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Численный эксперимент проводили методом молекулярной динамики с помощью компьютерной программы ПУМА, разработанной в лаборатории Н.К. Балабаева в Институте математических проблем биологии РАН. Для интегрирования уравнений движения был использован алгоритм Верле второго порядка. Шаг интегрирования составлял 0.0005 пс.

Все расчеты проводили с использованием системы потенциальных функций AMBER [20] с допущением полной подвижности атомов. Потенци-

ал межмолекулярных взаимодействий для всех пар атомов состоял из потенциалов Кулона и Леннард-Джонса. Параметры потенциала Леннард-Джонса для ароматического атома углерода (CA) и атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации (CT) модифицировали таким образом, чтобы рассчитанная плотность чистых компонентов и их смесей разного состава наилучшим образом совпадала с экспериментальными данными [1], при этом значения параметров ϵ и R_{\min} для CA составляли 0.08 ккал/(моль \AA^2) и 1.95 \AA , а для CT – 0.06 и 2.03 соответственно. Заряды на атомах были рассчитаны методом MNDO, реализованном в программе HYPERCHEM. Радиус отсечения для межмолекулярных взаимодействий составлял 10.5 \AA .

Все расчеты проводили для кубических ячеек с наложением периодических граничных условий при 300 К. Были построены смеси бензола и толуола, соответствующие концентрации бензола 0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.35, 0.50, 0.60, 0.70, 0.90, 0.95 и 1.0 мол. доли. В расчетной ячейке чистых бензола и толуола было 540 молекул. Для моделирования смесей первоначально были построены небольшие ячейки, содержащие $n = 20$ –40 молекул в заданной пропорции, которые после релаксации в течение 25 пс в NPT -ансамбле использовались для создания расчетной ячейки, содержащей большее число молекул ($N = 8n$ при $n = 30, 40$; $N = 27n$ при $n = 20$). Релаксацию системы из N молекул первоначально проводили в NPT -ансамбле (постоянные число частиц, давление и температура) в течение 150 пс, после чего в NVE -ансамбле (постоянные число частиц, объем и энергия) в течение 200 пс происходила запись координат атомов с шагом 0.5 пс.

Радиально-угловые функции распределения, которые отражают ориентационные корреляции пар молекул i и j , рассчитывали путем усреднения по всем точкам траектории по формуле:

$$G(r, \theta) = \frac{1}{N\rho(r, \theta)} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \delta(\theta - \theta_{ij}) \right\rangle,$$

r_{ij} – расстояние между центрами бензольных колец молекул i и j , θ_{ij} – угол между их плоскостями, $\rho(r, \theta) = (N/V)2\pi r^2 \sin\theta \Delta r \Delta \theta$ – число молекул в элементе объема.

Полученная радиально-угловая функция распределения для жидкого бензола (рис. 1) по виду близка к приведенным в [7–10].

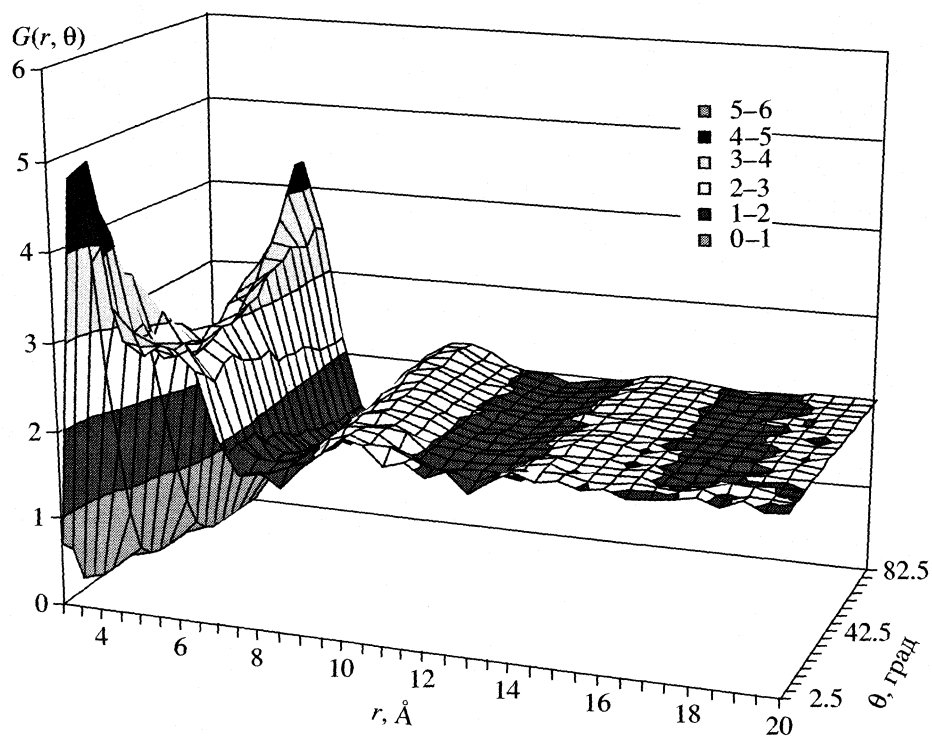


Рис. 1. Радиально-угловая функция распределения для жидкого бензола.

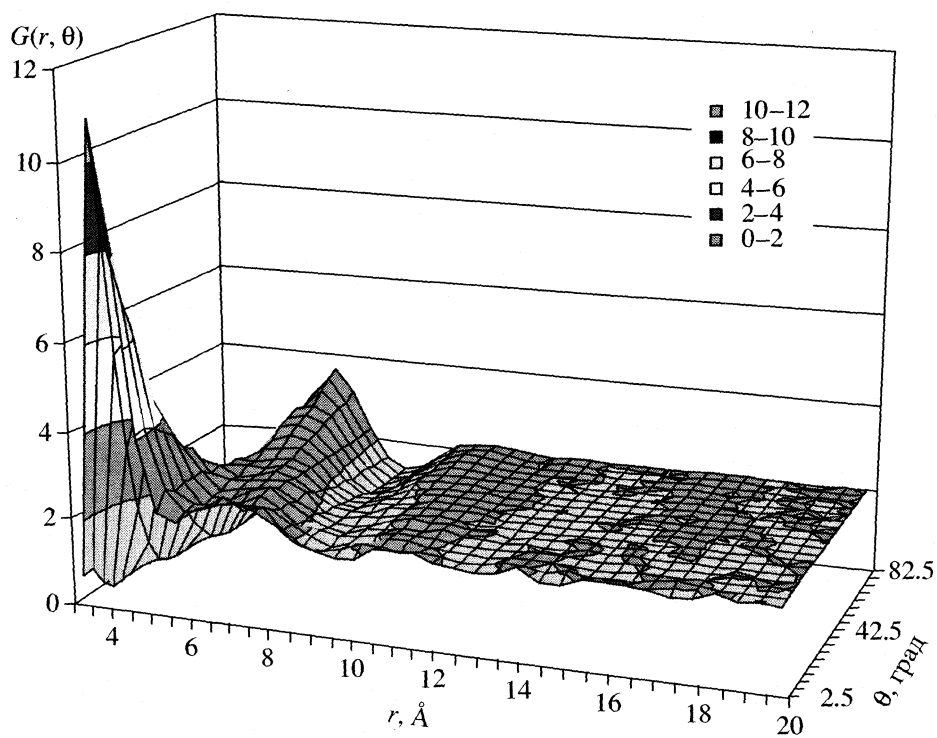


Рис. 2. Радиально-угловая функция распределения для жидкого толуола.

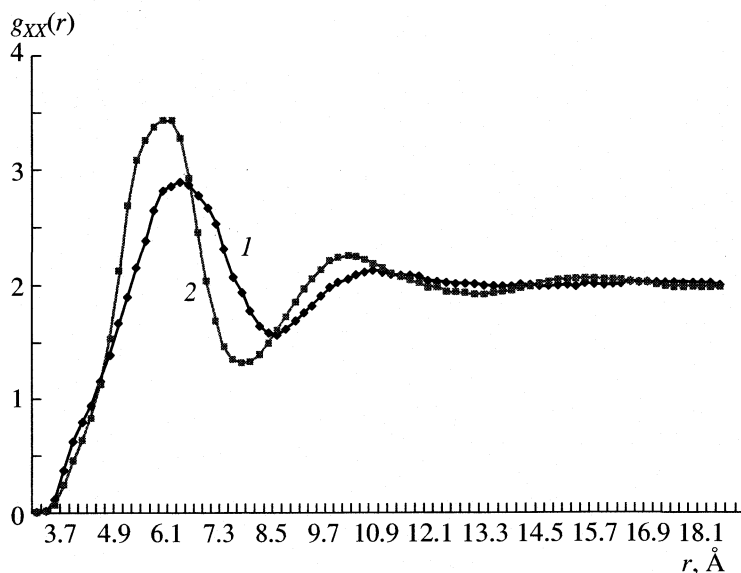


Рис. 3. Функции распределения $g_{XX}(r)$ для жидких толуола (1) и бензола (2).

СТРУКТУРА ЖИДКОГО ТОЛУОЛА

По данным моделирования была построена радиально-угловая функция распределения для жидкого толуола $G(r, \theta)$ (рис. 2), а также парная корреляционная функция распределения расстояний между центрами бензольных колец $g_{XX}(r)$ (рис. 3). Вид функции $G(r, \theta)$ показывает, что для чистого толуола в ближайшем окружении молекул типична параллельная ориентация бензольных колец. Доля молекул с перпендикулярными ориентациями оказывается невелика по сравнению с параллельными.

Следовательно, локальная структура жидкого толуола характеризуется преобладанием стопочных конфигураций, и в этом состоит основное отличие структур жидких толуола и бензола, поскольку для бензола как параллельные, так и перпендикулярные контакты молекул практически равновероятны [7–10].

На функции $G(r, \theta)$ (рис. 2) можно отметить области корреляции при 10.5 и 16 Å, которые, по-видимому, отвечают агломератам, состоящим из молекул толуола. Однако на функции $g_{XX}(r)$ (рис. 3) заметен только второй максимум, близкий к 10.5 Å, тогда как при 16 Å экстремальное поведение функции явно не выражено. Судя по виду $G(r, \theta)$ и $g_{XX}(r)$, можно заключить, что агломераты с числом молекул больше, чем 2, в толуоле возможны, однако в меньшей степени, чем в жидком бензоле, и структура толуола в целом определяется димерами с параллельной ориентацией молекул.

СТРУКТУРА СМЕСЕЙ БЕНЗОЛА И ТОЛУОЛА

Для анализа структуры смесей были построены радиально-угловые функции распределения, характеризующие корреляции между плоскостями бензольных колец и расстояниями между геометрическими центрами последних для каждого вида взаимодействий: бензол–бензол, толуол–толуол, бензол–толуол и суммарную функцию для всех видов контактов. Было обнаружено, что в области концентраций 0.05–0.1 мол. доли растворенное вещество практически не оказывает влияния на свойства растворителя, а локальная структура смеси отвечает структуре компонента с большей концентрацией. Как только концентрация растворенного вещества становится существенной (начиная от 0.2–0.3 мол. доли), возможны контакты между этими молекулами. Вид функций $G(r, \theta)$ для каждого компонента в смеси близок к соответствующим функциям для чистых компонентов.

Интересно отметить тот факт, что контакты бензол–толуол занимают важное место в структуре смесей. Так, в области концентраций от 0.3 до 0.5 мол. доли компонентов доля контактов между одноименными молекулами сопоставима по количеству с контактами бензол–толуол (рис. 4). Функция радиально-углового распределения для взаимодействия бензол–толуол отражает факт существования смешанных агломератов (рис. 5), в первой координационной сфере которых отмечается преобладание параллельной ориентации молекул; доля молекул с перпендикулярной ори-

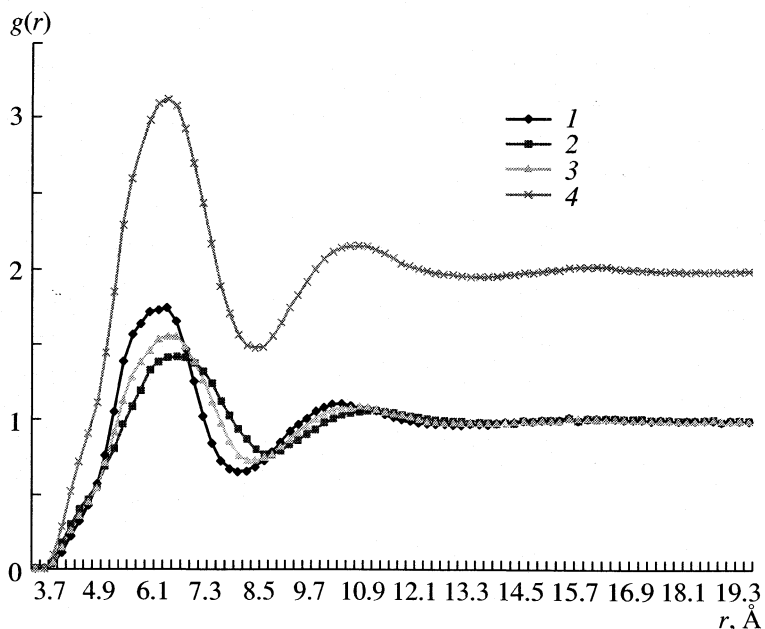


Рис. 4. Парные корреляционные функции $g_{XX}(r)$ распределения контактов бензол–бензол (1), толуол–толуол (2), бензол–толуол (3) и суммарная по всем видам контактов (4) для смеси бензол и толуол 1 : 1.

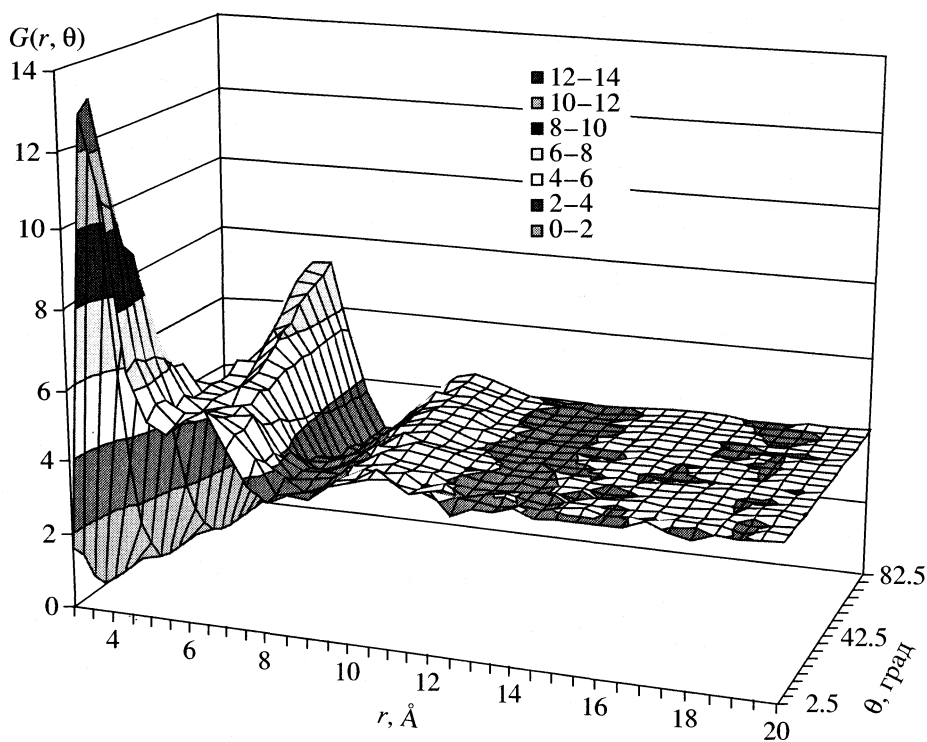


Рис. 5. Радиально-угловая функция распределения контактов бензол–толуол в смеси компонентов 1 : 1.

ентацией больше, чем в чистом толуоле, но меньше, чем в чистом бензоле. Размер конгломератов редко превышает 15 Å. Агломерация на расстояниях, больших 15 Å, более характерна для молекул одного сорта.

Авторы благодарят Н.К. Балабаева за предоставленную программу молекулярно-динамических расчетов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 01-03-32670 и № 03-32882).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2180.
2. Ланишина Л.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 1. С. 128.
3. Ланишина Л.В. // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 6. С. 1084.
4. Rozhdestvenskaya N.B., Smirnova L.V. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 2. P. 1223.
5. Zorky P.M., Zorkaya O.N. // Adv. Mol. Struc. Res. 1997. V. 3. P. 147.
6. Bartsch E., Bertagnolli H., Schutz G., Chieux P. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. B. 89. S. 147.
7. Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al. // J. Phys. Chem. B 1997. V. 101. P. 6977.
8. Chelli R., Cardini G., Procacci P. et al. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 6851.
9. Chelli R., Cardini G., Ricci M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 2803.
10. Lorenz S., Walsh T.R., Sutton A.P. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 2903.
11. Cox E.G., Cruickhank D.W.J., Smith J.A.S. // Proc. Roy. Soc. A 1958. V. 247. P. 1.
12. Hobza P., Selzle H.L., Schlag E.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3500.
13. Sinnokrot M.O., Vallev E.F., Sherrill C.D. // Ibid. 2002. V. 124. P. 10887.
14. Anderson M., Bosco L., Bruneaux-Poulla J., Fomme R. // J. Chem. Phys. Phys. Chem. Biol. 1977. V. 74. P. 68.
15. Schauer M., Bernstein E.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 3722.
16. Chipot C., Jaffe R., Maigret B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 11217.
17. Gervasio F.L., Chelli R., Procacci P., Schettino V. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 2945.
18. Alcart E., Tardajos G., Diaz Pena M. // J. Chem. Eng. Data. 1981. V. 26. P. 283.
19. Cabaco M.I., Danten Y., Besnard M. et al. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 10712.
20. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5179.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ГИДРАТИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МЕМБРАННЫХ СТРУКТУР

© 2005 г. Е. В. Турлей*, К. В. Шайтан*, Н. К. Балабаев**

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

**Российская академия наук, Институт математических проблем биологии, Московская область, Пущино
E-mail: yegor@moldyn.org

Поступила в редакцию 26.07.2004 г.

Методом молекулярной динамики рассчитаны распределения и энергии переноса ряда молекул и атомных групп между водой и структурированной гидрофобной фазой. Оценены коэффициенты диффузии кислорода в тетрадекановой мембране. Для заряженных атомных групп показана корреляция энергии переноса и изменения борновской энергии сольватации. Показано отсутствие аддитивности вкладов атомов в энергию переноса функциональных групп. Развита метод управляемой динамики для оценки кинетических параметров проникновения молекул через границу раздела фаз.

Молекулярная динамика гетерогенных и мембранных структур в настоящее время представляет значительный интерес в связи с развитием молекулярных технологий и биотехнологий. Вместе с тем эти объекты достаточно трудны для экспериментальных исследований [1, 2] и фундаментальные закономерности динамического поведения таких структур остаются не вполне ясными. Это касается и детальной микроскопической картины массо- и энергопереноса в сильно анизотропных структурированных гетерогенных средах, формирования и релаксации неравновесных надмолекулярных структур, особенностей распределения молекулярных групп с различной полярностью на границах раздела фаз. В работе метод молекулярной динамики с использованием полноатомных силовых полей, специальных процедур и достаточно длинных траекторий применяется для уточнения микроскопической картины диффузионных процессов на границе водной и мембранной фаз [3–5].

Интенсивное изучение динамики биологических мембран [6–9] и белок-мембранных комплексов ставит также вопрос об оптимизации расчетных процедур и моделировании мембранных структур некоторой гидрофобной средой [10]. Имеются относительно простые модели виртуальной гидрофобной среды [11]. Параметры изменения энергии групп при переходе из воды в мембрану в этих моделях определяются из данных по константам равновесия в системе вода–октанол [10, 11]. Метод молекулярной динамики (МД) позволяет рассчитать функции распределения молекулярных групп в системе вода–мембрана и оценить возможные неаддитивные эффекты.

В работах, посвященных изучению диффузии малых молекул в мембранах, состоящих как из

биолипидов, так и из более простых органических соединений [12] обычно не удается полностью проследить пассивный трансмембранный транспорт даже очень маленьких молекул, например воды, кислорода, этанола, аммиака, ионов калия, хлора. Сравнительно новым подходом здесь является развиваемый ниже вариант метода управляемой динамики (Steered Molecular Dynamics, SMD) [13], который позволяет за разумные времена расчета получить несколько полных проходов исследуемой молекулы-пенетранта через мембрану.

Ниже на примере гидратированной углеводородной мембраны рассчитывалась динамика нескольких типов молекул – как реалистических и биологически важных, так и модельных (ван-дер-ваальсовых сфер). Для поддержания изотермических условий использовался столкновительный термостат [14], который не приводит к нелинейным аттракторным режимам, искажающим статистически равновесное распределение энергии по степеням свободы [15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения расчетов молекулярной динамики (МД) пакет PUMA [16, 17] модифицировался специальным образом. Решение системы классических уравнений движения атомов производилось в силовом поле Amber99 [18].

Проводились расчеты мембран, состоящих из моно- и бислоев *n*-тетрадекана C₁₄H₃₀. Расчетная ячейка содержала 24 молекулы тетрадекана на монослой (рис. 1а). Использовались периодические граничные условия. Начальная структура соответствовала перпендикулярному положению оси наибольшей протяженности молекул относи-

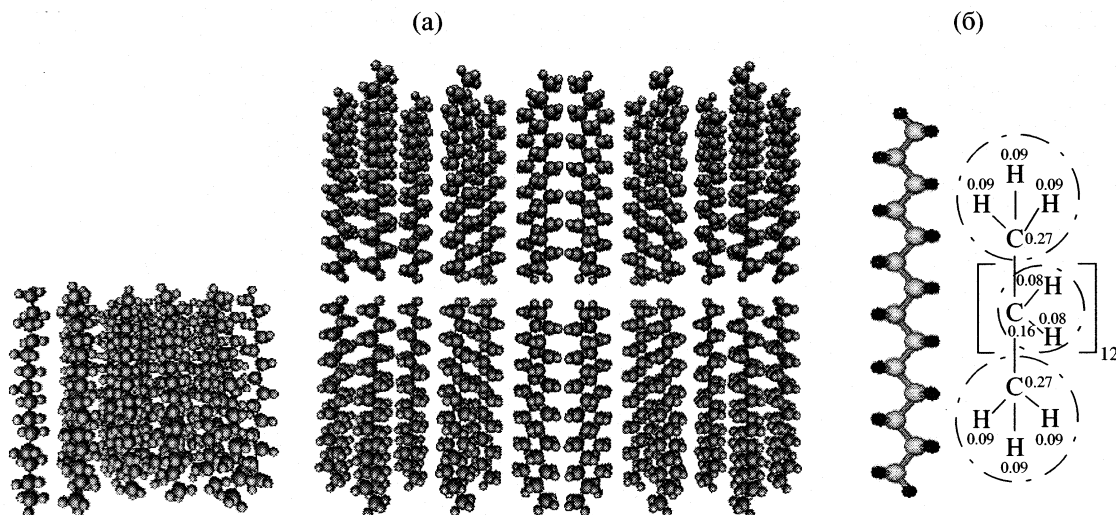


Рис. 1. Моно- и бислои *n*-тетрадекана (а). Распределение зарядов в молекуле тетрадекана (б) (CH₂- и CH₃-группы считались электронейтральными).

тельно плоскости мембраны. Плотность углеводорода в расчетах при постоянном объеме и температуре составляла, в зависимости от размера ячейки, от 0.707 до 0.771 г/см³ (экспериментальная плотность для объемной фазы 0.761 г/см³ при нормальных условиях).

Парциальные заряды атомов в тетрадекане оценивались с использованием неограниченного метода Хартри–Фока, базиса 6-31G* и метода Малликена. Принятые в расчетах величины зарядов приведены на рис. 1б. Для формирования упорядоченной мембранной структуры использовался параболический потенциал, связывающий концевой углеродный атом тетрадекана с фиксированной плоскостью. В случае с бислоем таких плоскостей было две; они находились в середине бислоя на расстоянии 4 Å друг от друга. Использовалась модель воды ТРЗР. Валентные связи и валентные углы в молекулах воды не фиксировались. В стартовой конфигурации молекулы воды помещались на расстоянии не менее 2.3 Å от крайних атомов мембраны. Степень сольватации определялась соотношением 15 молекул воды на молекулу углеводорода.

Радиус обрезания кулоновских взаимодействий составлял 10 Å. Обрезание ван-дер-ваальсовских взаимодействий проводилось путем умножения потенциалов Леннарда-Джонса на сглаживающую (переключающую) функцию $W(r)$

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

где r – расстояние между взаимодействующими атомами, параметр R_{on} выбирался равным 10 Å, $R_{\text{off}} = 10.5$ Å, диэлектрическая проницаемость – 1, шаг интегрирования – 1 фс.

Расчет проводился с периодическими граничными условиями при постоянной температуре. Использовались как условия постоянного объема (*NVT*-ансамбль), так и постоянного давления (*NPT*-ансамбль). Баростатирование осуществлялось в баростате Берендсена с одинаковым для всех трех направлений временем релаксации 100 пс.

Температура выбиралась от 300 до 1000 К. Для поддержания постоянной температуры использовалась виртуальная столкновительная среда (столкновительный термостат) [16, 17]. Средняя частота столкновений виртуальных частиц с атомами – 1 пс⁻¹, масса частиц – 18 а.е.м.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первой стадии расчета проводилась релаксация монослоя в течение 200 пс (рис. 2). Релаксация бислоя занимала практически то же время. Гидрофобные свойства ряда небольших молекул изучались, исходя из их распределения между двумя фазами – гидрофобной и водной.

Изучалась динамика диффузии молекулы кислорода в бислое тетрадекана. Моделирование производилось в *NVT*- и *NPT*-ансамблях при температуре 300 К. Стартовое положение кислорода находилось на границе раздела фаз. На рис. 3 представлены распределение кислорода между двумя фазами и энергия Гиббса переноса из воды в бислое при 300 К и внешнем изотропном давлении 1 атм.

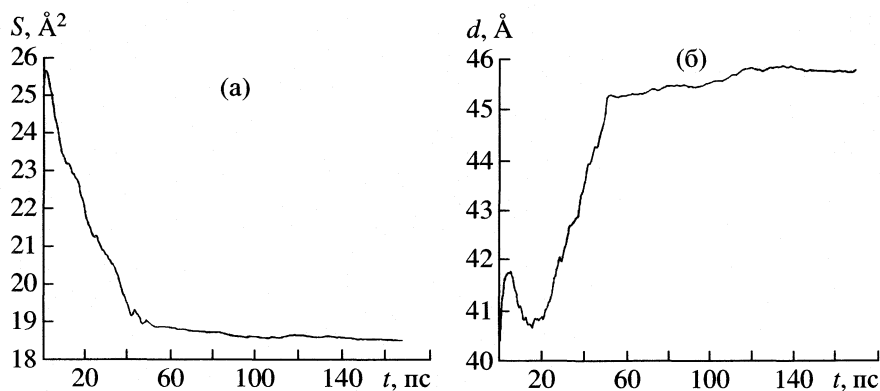


Рис. 2. Релаксационные кривые для удельной поверхностной площади (а) и толщины ячейки (б) в системе с монослоем тетрадекана.

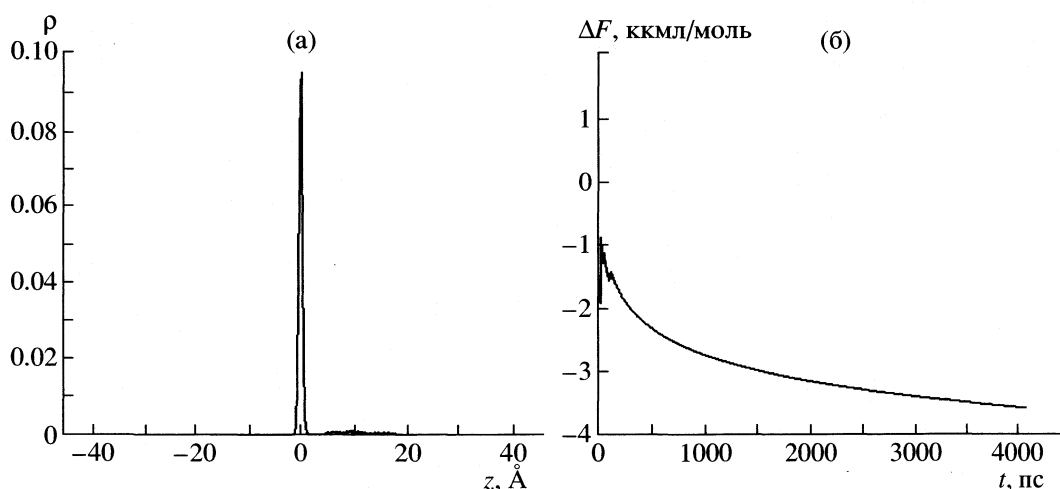


Рис. 3. Распределение молекулы кислорода между бислоем и водой (а) и энергия Гиббса переноса кислорода из воды в бислой (б) при 300 К и постоянном изотропном давлении. Обозначения указаны в тексте.

Энергия переноса кислорода из воды в мембрану при заданных объемах водной и мембранной фаз оценивалась как

$$\Delta F = \lim_{t \rightarrow \infty} \Delta F(t) = -kT \lim_{t \rightarrow \infty} \ln \frac{\int_{-a/2}^{+a/2} \rho(z, t) dz}{\int_{\omega} \rho(z, t) dz},$$

где $\rho(z, t)$ – функция плотности вероятности нахождения молекулы кислорода в определенном положении на оси z в данный момент времени, $+a/2$ и $-a/2$ – правая и левая границы бислоя, а область интегрирования ω определяется как $z > +a/2$ и $z < -a/2$. Таким образом, энергия переноса кислорода из воды в гидрофобную зону составляет по абсолютной величине более 3.6 ккал/моль и определяется как мера вероятности нахождения молекулы кислорода в бислой (включая погранич-

ную гидрофобную зону толщиной порядка 3 Å) по сравнению с вероятностью его нахождения в воде. Длина траектории в нашем численном эксперименте составляла чуть больше 4 нс. В биологических мембранах по экспериментальным оценкам время трансмембранной диффузии кислорода составляет от 50 нс до 500 нс [19, 20].

Из рис. 3 видно, что за относительно малое время (<50 пс) кислород проникает в мембрану и остается в ней в течение большей части расчетного времени, причем преимущественно он локализуется в центре бислоя – там, где самый большой свободный объем. Для биомембран аналогичный эффект был экспериментально показан в опытах со спиновыми метками [21–23].

Коэффициент одномерной диффузии кислорода в направлении нормали к мембране, двумерной диффузии в плоскости бислоя и трехмерной диффузии рассчитывался как коэффициент линейной аппроксимации кривых

$$\langle z(t)^2 \rangle = 2D_z t,$$

$$\langle x(t)^2 + y(t)^2 \rangle = 4D_{xy} t,$$

$$\langle x(t)^2 + y(t)^2 + z(t)^2 \rangle = 6D_{xyz} t$$

соответственно. Угловые скобки означают усреднение по всей траектории.

Коэффициенты диффузии кислорода (см²/с) в системе бислой–вода при температуре 300 К и давлении 1 атм равны для бислоя: $D_z = 1.71 \times 10^{-5}$, $D_{xy} = 3.09 \times 10^{-5}$, $D_{xyz} = 2.63 \times 10^{-5}$ и 4.73×10^{-5} – для воды.

Полученные коэффициенты диффузии кислорода согласуются с известными экспериментальными оценками для диффузии кислорода в биологических мембранах – от 1.5×10^{-5} см²/с до 4.7×10^{-5} см²/с [19, 20, 24]. Также эти данные согласуются и с коэффициентами диффузии, полученными в МД-расчетах (например, с коэффициентом диффузии в гексадекановом монослое – 2.6×10^{-5} см²/с [25]). Вычисленные коэффициенты диффузии кислорода в воде более чем в два раза больше, чем экспериментально известные значения для объемной диффузии (от 1.76×10^{-5} до 2.3×10^{-5} см²/с при 300 К [26–28]). Такие результаты согласуются с данными [29], согласно которым коэффициент самодиффузии воды TIP3P тоже завышен по сравнению с экспериментальным более чем в два раза. Если воспользоваться для коэффициента диффузии кислорода формулой Стокса–Энштейна

$$D = k_B T / 6\pi\eta r$$

(где η – вязкость растворителя, а r – радиус молекулы), то получим, величину вязкости тетрадекана в объемной фазе составляет 2.0–2.6 сПз [30], что близко к вычисленным значениям.

При постоянном объеме (рис. 4) имеется несколько иная картина распределения кислорода между двумя фазами. Условие постоянства объема и относительно небольшие размеры расчетной ячейки ограничивают флуктуации плотности в обеих фазах. При этом значительную часть времени кислород проводит на поверхности гидрофобного слоя.

В работе оценивалось также влияние заряда молекулы на распределение между двумя фазами – монослоем тетрадекана и водой. Была рассчитана динамика семи типов атомов с парциальными зарядами, которые соответствуют основным типам неводородных атомов в силовом поле Amber (табл. 1). Подобные расчеты могут быть полезными при разработке непрерывных моделей гидрофобной среды. Например, в [10] взаимодействие с мембраной моделировалось изменением потенциальной энергии атомов при переходе из водной в гидрофобную фазу. Эти изменения рассчитывались исходя из энергий переноса амина-

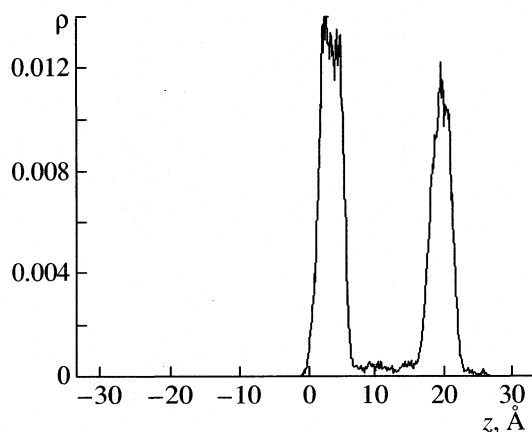


Рис. 4. Распределение молекулы кислорода между бислоем и водой при 300 К и постоянном объеме. Длина траектории 6 нс.

кислот из воды в октанол [31]. Однако полного согласия с экспериментальными данными по шкале гидрофобности аминокислот при этом получено не было. В [11] было предложено учитывать не только удельные гидрофобные характеристики атомов, но и долю площади атомных сфер, экспонированную в мембранную и водную среды. В данной работе изучается более простая модель, в которой удельные гидрофобные характеристики типичных атомов силового поля рассчитываются исходя из функций распределения атомов в системе мембрана–вода.

В системе мембрана–вода изучались распределения атомных частиц, характеризуемых параметрами силового поля Amber. Заряд каждого типа атома определялся усреднением по всем возможным, которые он принимает в составе аминокислот с учетом их встречаемости в белках [32].

В табл. 1 представлены также эффективные заряды атомов, их ван-дер-ваальсовы радиусы, а также энергетические константы ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Рассчитывались траектории длиной от 5 нс до 7 нс. Расчет велся в *NVT*-ансамбле. Для ускорения процедуры сканирования

Таблица 1. Основные типы атомов силового поля Amber (e – заряд атома)

Тип атома	e	r_{VDW} , Å	ϵ , ккал/моль
C _{алиф}	-0.0463	1.9080	0.1094
C _{аро}	0.2924	1.9080	0.0860
C _{гетеро}	0.5382	1.9080	0.0860
N	-0.4698	1.8240	0.1700
O	-0.3180	1.7210	0.2104
O*	-0.6137	1.6612	0.2100
S	-0.2525	2.0000	0.2500

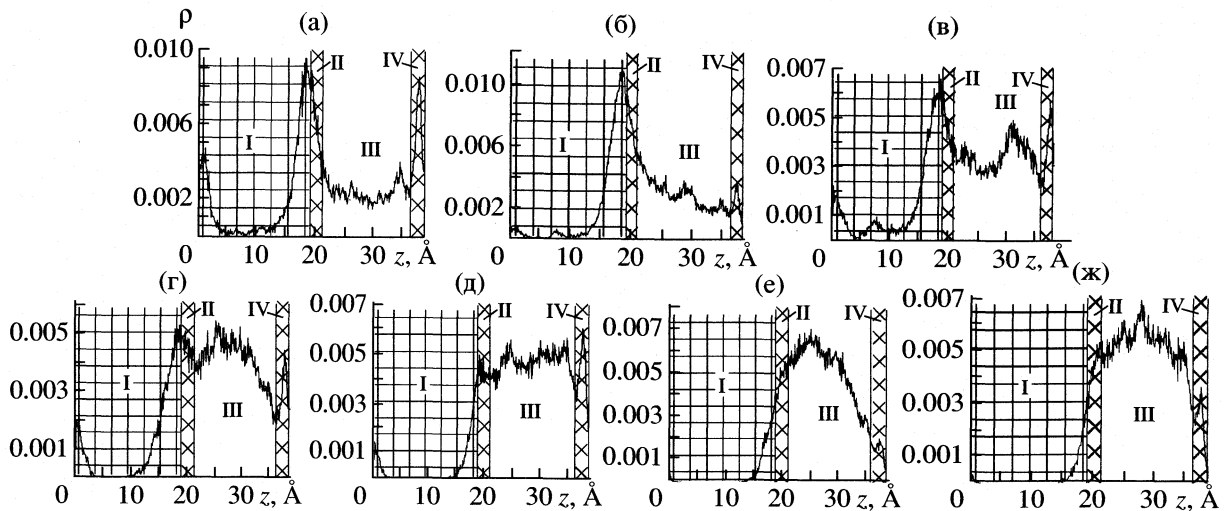


Рис. 5. Профили распределения для атомов $C_{\text{алиф}}$ (а), S (б), $C_{\text{аро}}$ (в), O (г), N (д), O^* (е), $C_{\text{гетеро}}$ (ж). Очередность зон: углеводородный монослой (I), приповерхностный гидрофобный слой (II), водный слой (III), приповерхностный гидрофобный слой (IV) (с противоположной стороны углеводородного монослоя).

конфигурационного пространства расчет проводили при 1000 К.

На рис. 5 представлены распределения для самых гидрофобных ионов (верхний ряд) и самых гидрофильных ионов (нижний ряд). Больше гидрофобностью обладают, как и следовало ожидать, ионы с меньшим зарядом.

Отметим, что соотношение между зарядом иона z и степенью его гидрофобности может быть оценено из теории Борна, которая учитывает также и размер иона r . Согласно этой теории, изменение электростатической составляющей энергии Гельмгольца при переходе иона из воды в мембранный бислой можно оценить как

$$\Delta W_B = \frac{z^2 e^2}{8\pi r \epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right),$$

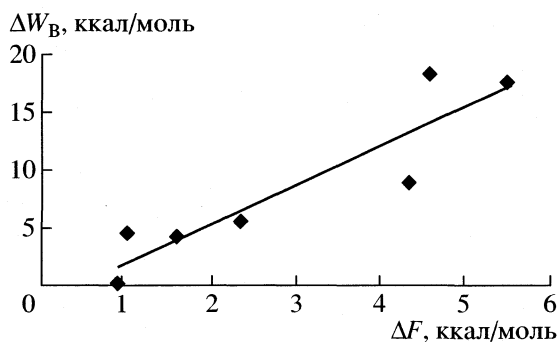


Рис. 6. Корреляция между вычисленной энергией переноса семи типов атомов и соответствующей энергией Борна. Коэффициент корреляции 0.9167.

где ϵ_1 и ϵ_2 – относительные диэлектрические проницаемости воды и неполярного растворителя ($\epsilon_1 \approx 80$, а $\epsilon_2 \approx 2-3$).

Расчитанные величины энергии переноса атомов из воды в монослой коррелируют с величиной изменения энергии Борна (рис. 6). Большая стабилизация в мембране происходит у ионов с меньшим зарядом и большим диаметром. Такие результаты согласуются с экспериментальными данными по проникновению ионов через границу раздела фаз вода–масло, которые показывают хорошее соответствие с борновской энергией сольватации [33].

Специально проведенные расчеты показали, что для распределений функциональных групп не наблюдается аддитивности вкладов отдельных атомов (сравните рис. 5 и 7). Так, например, распределение CO -группы не есть сумма распределений $C_{\text{гетеро}}$ и O^* , из которых состоит CO -группа.

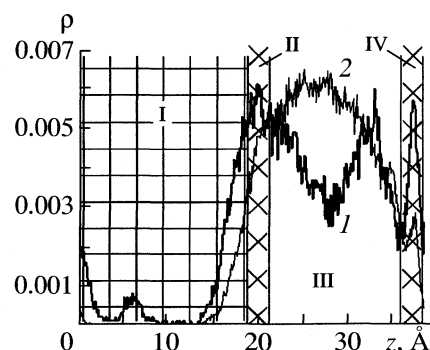


Рис. 7. Профиль распределения CO -группы (1) и полусумма профилей распределения $C_{\text{гетеро}}$ - и O -атомов (2). Длина траектории 5 нс. Обозначения зон (I–IV) см. рис. 5.

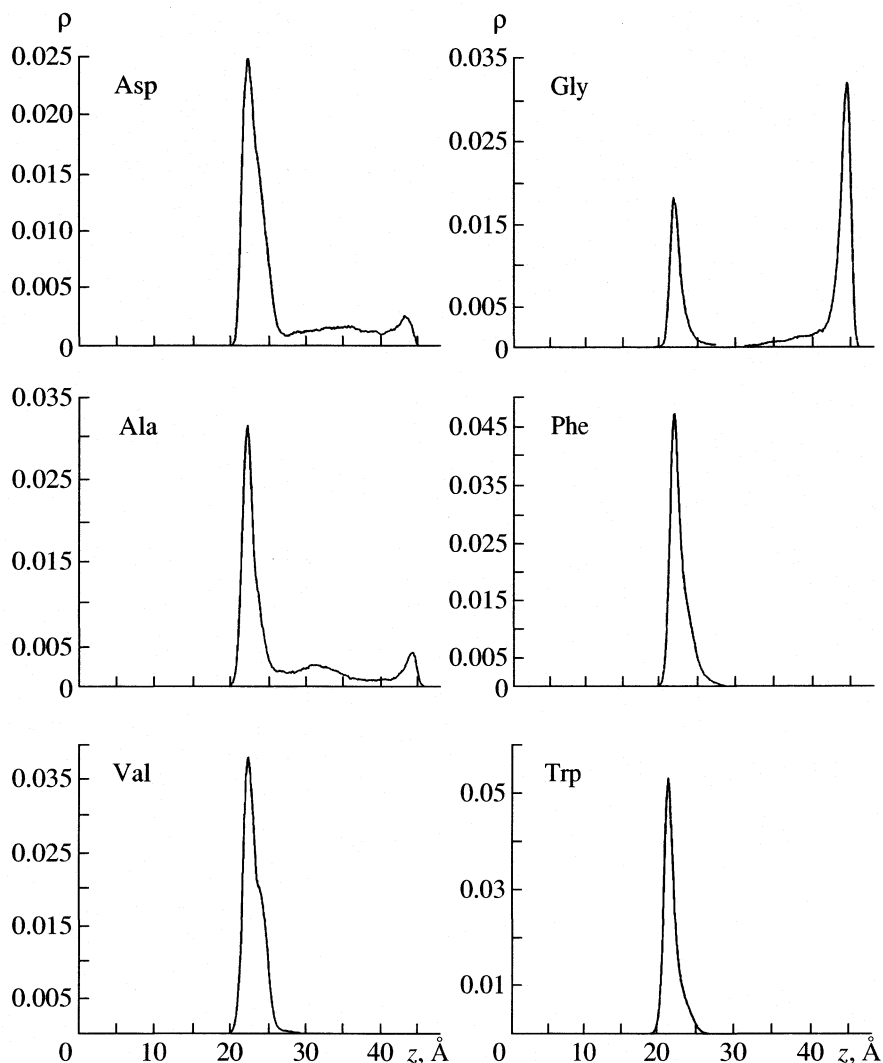


Рис. 8. Усредненная по атомам плотность распределения остатка аминокислоты по нормали к мембране z (усреднение по атомам проводится с весовыми множителями, пропорциональными массам атомов). Порядок расположения графиков (слева направо и сверху вниз) соответствует уменьшению энергии Гиббса переноса аминокислоты из воды в октанол. Границы монослоя по оси z – 0 и 20 Å (с учетом периодических граничных условий границей монослоя является также положение на оси $z = 46$ Å). Водная фаза – между 20 и 46 Å.

По-видимому, в данном случае это обусловлено возникновением дипольного момента при образовании группы. Таким образом, возможность использования простой модели, основанной на введении какой-либо удельной гидрофобной характеристики для каждого типа атомов, оказывается весьма проблематичной.

Рассматривались также распределения между водной и углеводородной фазами для шести аминокислотных остатков с различной полярностью (Ala, Asp, Gly, Phe, Trp, Val) при температуре 300 К. Ячейка с гидратированным монослоем тетрадекана при этом подвергалась баростатированию при 1 атм. Удельная площадь поверхности на молекулу тетрадекана составляла 18.2 \AA^2 . Стартовая позиция аминокислот находилась у границы с

монослоем. Графики распределения остатков приведены на рис. 8. За время расчета 10 нс ни один из остатков не успевает проникнуть в монослой. Это показывает, что при данной плотности мембраны поверхность раздела фаз является значительным препятствием для проникновения аминокислотных остатков.

Энергия переноса аминокислот из воды в октанол [30] обычно используется как показатель гидрофобности соответствующих остатков. В соответствии с этим критерием в данном случае оказывается, что самые гидрофобные аминокислотные остатки концентрируются на границе с тетрадеканом, тогда как более гидрофильным остаткам свойственно несколько большее время пребывания в водной фазе.

Таблица 2. Характерные времена прохода сферы через мембрану под действием периодической силы вида $F(t) = \bar{F}_0 + C_0 \sin(2\pi t/T)$, где $C_0 = 2$ ккал/(Å моль) для приведенных ниже значений \bar{F}_0 (7 и 10 ккал/(Å моль)). При $T = \infty$ $F(t) = \bar{F}_0 = \text{const}$. Радиус частицы – 4 Å

\bar{F}_0 , ккал/(Å моль)	T , пс	τ_1 , пс	$\bar{\tau}$, пс	$\bar{\tau}_2$, пс
7	0.1	>2500 пс	–	–
7	1	1268	214	108
7	∞	724	149	101
10	0.1	155	15	13
10	1	1547	48	15
10	∞	1899	173	29

Обозначения: \bar{F}_0 – средняя внешняя сила, T – период, τ_1 – время первого прохода, $\bar{\tau}$ – среднее время всех проходов, $\bar{\tau}_2$ – среднее время всех проходов, кроме первого.

Таблица 3. Время прохода молекул разного размера через мембрану под действием постоянной силы (F_0)

F_0 , ккал/(Å моль)	R_0 , Å	τ_1 , пс	$\bar{\tau}$, пс	τ_2 , пс
7	3.1	660	25	16
7	4	724	149	101
10	3.1	21	18	15
10	4	1899	173	29

Обозначения: R_0 – эффективный радиус молекулы, остальные обозначения см. табл. 2.

Описанные выше расчеты проводились в условиях равновесия. Вместе с тем, в последнее время развиваются методы неравновесной динамики в применении к неравновесным системам. В работе также развивается подход к изучению динамики мембранных структур, использующий методы неравновесной управляемой динамики. При этом к отдельным атомам прикладываются дополнительные внешние силы (постоянные или переменные во времени).

Изучалась динамика модельных сфер, взаимодействующих с остальными атомами только посредством сил Ван-дер-Ваальса. К пробным частицам прикладывалась сила, изменяющаяся синусоидально во времени и направленная по нормали к мембране. Среднее значение силы бралось от 1 до 10 ккал/(Å моль) (1 ккал/(Å моль) \approx 70 пН).

Численный эксперимент показал, что в модельной водной среде ГРЗР сфера радиусом 2 Å при внешней постоянной силе 10 ккал/(Å моль) движется со скоростью 10 Å/пс, а радиусом 4 Å – со средней скоростью 2.6 Å/пс. То есть формула Стокса, по-видимому, несколько нарушается при радиусах частицы, меньших или близких к радиусу молекул среды. При движении частицы радиуса 2 Å эффективная вязкость среды оказывается примерно в два раза ниже, чем эффективная вязкость для движения крупных частиц.

Изучался процесс проникновения частиц под действием внешней силы через мембранный слой. Под действием силы, среднее значение которой не менее 7 ккал/(Å моль) (табл. 2) пробные сферы проникают через монослой за время порядка 2.5 нс.

Значительное сокращение времени повторных проходов указывает на решающее значение процесса порообразования для проникновения через монослой тетрадекана. Продавливание сферы через монослой приводит к образованию поры и деформации окружающей структуры мембраны. Причем время релаксации такой поры достаточно велико. Так после серии многочисленных проходов молекулы под действием постоянной силы 10 ккал/(Å моль) (табл. 2) время последнего прохода составляло всего 9 пс. Если при этом сместить пробную сферу в плоскости мембраны на величину радиуса, то время прохода увеличится до 12 пс, а при смещении на расстояние, равное диаметру, время прохода становится немногим больше – 20 пс.

Процесс форсированного перемещения пробной молекулы в среде при рассмотренных значениях параметров не является линейно зависимым от величины приложенной силы. Не выявлено также резонансных эффектов в рассмотренном диапазоне частот изменения внешней силы.

Сравнение направленного перемещения сферы радиусом 4 Å и остатка аланина с эффективным радиусом 3.1 Å (табл. 3) через слой тетрадекана показывает, что увеличение силы не сопровождается пропорциональным увеличением скорости повторных проходов аланина через мембрану. Для сферы увеличение скорости существенно нелинейное. Следует иметь в виду, что остаток аланина, в отличие от сферы, обладает определенной гибкостью. По-видимому, степень деформации мембраны и величины активационных барьеров, связанных с процессом образования поры в этих случаях весьма различны.

Таким образом, использованная в работе простейшая полноатомная модель гидратированной мембранной структуры позволяет исследовать закономерности формирования распределения различных молекул между двумя фазами – гидрофобной структурированной и водной. Как было показано, лишь очень маленькие и сильно гидро-

фобные молекулы, например кислород, способны за времена меньше 10 нс самостоятельно проникнуть в мембранный слой при нормальных условиях. При фиксированном объеме проникновение в структурированную мембранную среду сильно затруднено. Обнаружено накопление кислорода в середине бислоя, что обусловлено повышенной рыхлостью структуры на интерфейсе двух монослоев.

Изучение динамики спонтанной трансмембранной диффузии за времена порядка 10 нс требует проведения расчетов при повышенной температуре. Энергия переноса, вычисленная при температуре 1000 К для основных типов атомов Amber99, варьируется от 0.9 ккал/моль до 5.5 ккал/моль. Эти изменения энергии находятся в тесной корреляции с изменением соответствующей борновской энергией сольватации. При этом в ряду атомов $C_{\text{алиф}}$, S, $C_{\text{аро}}$, O, N, O^* , $C_{\text{гетеро}}$ увеличиваются значения энергии переноса (т.е. гидрофобность уменьшается). Важно отметить отсутствие аддитивности вкладов атомов в свободную энергию переноса функциональных групп. Это затрудняет континуальную имитацию гидрофобной среды путем включения в потенциальную энергию дополнительного термина, описывающего взаимодействие атомов с этой средой.

Вычисленные распределения аминокислотных остатков между фазами находятся в соответствии с их известными гидрофобными свойствами. Следует отметить, что мембрана при указанных условиях расчета является весьма значительным барьером для проникновения в нее аминокислотных остатков.

Рассмотрение процессов равновесной динамики даже относительно небольших молекул в такой системе не позволяет за разумные времена численного эксперимента сделать окончательные выводы о балансе гидрофобных сил при комнатной температуре. Развиваемый в работе метод неравновесной динамики (SMD) позволяет организовать направленный и более быстрый сценарий развития событий по определенным степеням свободы. Вычисляемые таким способом кинетические коэффициенты термодинамическими и статистическими соотношениями связаны с равновесными параметрами системы. Однако необходимо при этом контролировать степень неравновесности системы. Так, например, уже при скоростях 10^5 см/с выявляются нелинейные зависимости в скоростях направленного перемещения молекул от величины внешней силы. Специальные исследования причины этого эффекта (слабая неравновесность системы и (или) неньютоновский характер среды) выходят за рамки данной работы. Аналогично обстоит дело и с динамикой образования и релаксации надмолекулярных мембранных структур (в данном контексте, пор). Об-

разование поры кардинально меняет динамику трансмембранного транспорта. Время релаксации поры в исследуемой мембране относительно велико (более 10 пс), и эффекты памяти в динамике мембран могут быть весьма существенными.

Авторы признательны Минпромнауки РФ, Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 04-04-49645) и Минобразования РФ (код проекта И0431, программа "Интеграция") за частичную финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Armen R.S., Uitto O.D., Feller S.E. // *Biophys. J.* 1998. V. 75. P. 734.
2. Bürsing H., Kundu S., Vöhringer P. // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 2404.
3. Heller H., Schaefer M., Schulten K. // *Ibid.* 1993. V. 97. P. 8343.
4. Шайтан К.В., Пустошилов П.П. // *Биофизика.* Т. 44. № 3. С. 436.
5. Балабаев Н.К., Рабинович А.Л., Пунамти П.О., Корнилов В.В. // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. № 4. С. 686.
6. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K. // *J. Biol. Physics.* 1999. V. 25. P. 245.
7. Rabinovich A.L., Ripatti P.O., Balabaev N.K., Leermakers F.A.M. // *Phys. Rev. E.* V. 67. 011909.
8. Leermakers F.A.M., Rabinovich A.L., Balabaev N.K. // *Ibid.* V. 67. 011910.
9. Рабинович А.Л., Пунамти П.О., Балабаев Н.К. // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 11. С. 2007.
10. Edholm O., Jähnig F. // *Biophys. Chem.* 1998. V. 30. P. 279.
11. Efremov R., Volynsky P., Nolde D. et al. // *Theor. Chem. Acc.* 2001. V. 106. P. 48.
12. Tieleman D.P., Marrink S.J., Berendsen H.J.C. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1997. V. 1331. P. 235.
13. Park S., Schulten K. // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 120. P. 5946.
14. Шайтан К.В., Сарайкин С.С. // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76. № 6. С. 1091.
15. Голо В.Л., Шайтан К.В. // *Биофизика.* 2002. Т. 47. № 4. С. 611.
16. Lemak A.S., Balabaev N.K. // *Mol. Simul.* 1995. V. 15. P. 223.
17. Lemak A.S., Balabaev N.K. // *J. Comp. Chem.* 1996. V. 17. P. 1685.
18. Wang J., Cieplak, Kollman P.A. // *Ibid.* 2000. V. 21. P. 1049.
19. Lavi A. // *Biophys. J.* 2002. V. 82. P. 2101.
20. Roslaniec M. // *J. Photochem. Photobiol. B.* 2000. V. 57. P. 149.
21. Ligeza A., Tikhonov A.N., Hyde J.S., Subczynski W.K. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1998. V. 1365. № 3. P. 453.
22. Marsh D. // *PNAS.* 2001. V. 98. № 14. P. 7777.
23. Dzikovski B.G., Livshits V.A., Marsh D. // *Biophys. J.* 2000. V. 385. P. 1005.

24. *Merx M.V.* // *FASEB J.* 2001. V. 15. P. 1077.
25. *McKinnon S.J., Whittenburg S.L., Brooks B.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 10497.
26. *Bouwer S.Th., Hoofd L., Kreuzer F.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1997. V. 1338. P. 127.
27. *Itoh T., Yaegashi K., Kosaka T., Fukushima H.* // *Biorheology.* 1996. V. 33. № 1. P. 80.
28. *St-Denis C.E., Fell C.J.* // *Canad. J. Chem. Eng.* 1971. V. 49. P. 885.
29. *Mahoney M.W., Jorgensen W.L.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 363.
30. *Park H.S., Chang T., Lee S.H.* // *Ibid.* 2000. V. 113. P. 5502.
31. *Fauchère J.L., Pliska V.* // *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.* 1986. V. 18. P. 369.
32. *Шульц Г.Е., Ширмер Р.Х.* Принципы структурной организации белков. М.: Мир, 1982. 361 с.
33. *Wu K., Iedema M.J., Cowin J.P.* // *Science.* 1999. V. 286. P. 2482.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.257

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ 3-ТИАЗОЛИЛХРОМОНА

© 2005 г. А. Д. Рошаль*, М. И. Львовская*, В. П. Хиля**

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Научно-исследовательский институт химии

**Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко

E-mail: Alexandre.D.Rochal@univer.kharkov.ua

E-mail: vkhilya@univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 03.11.2004 г.

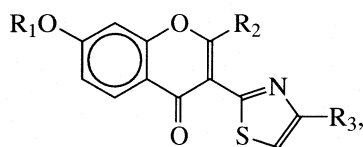
Проведено изучение механизма прототропных превращений производных 3-тиазолилхромона. Исследованы спектральные свойства образующихся кислотно-основных форм.

Производные фенилхромон (ФХ) являются интересными моделями для изучения внутримолекулярных процессов переноса заряда или переноса протона в возбужденном состоянии [1]. Некоторые представители класса ФХ используются как флуоресцентные зонды для нужд биофизики и молекулярной биологии [2], другие применяются в качестве лекарственных средств [3]. Замена фенильного фрагмента гетероциклическим зачатую приводит как к изменению спектральных

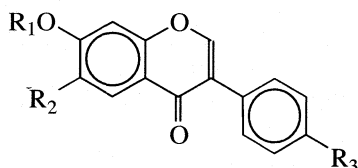
свойств и появлению новых интересных хромофоров и флуорофоров, так и к изменению биологической активности соединений [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производные 3-тиазолилхромона (ТХ) синтезированы из α -(4-тиазолил)ацетофенонов по методике, приведенной в [5]. Структуры исследованных 3-тиазолилхромон (I) и 3-фенилхромон (II) приведены ниже



(I)



(II)

где $R_1 = H$ (Ia, c, e, f; IIa, b), CH_3 (Ib, d, g; IIc); $R_2 = CF_3$ (Ie, f, g), H (IIa), C_2H_5 (IIb, c); $R_3 = CH_3$ (Ic, d, f, g), OCH_3 (IIa), H (IIb, c).

Изофлавоны, использованные в качестве модельных соединений, синтезированы по методике [6]. Исследование кислотно-основных форм ТХ в интервале рН от 1 до 12 проводили в водно-этанольных растворах с соотношением вода : метанол – 2 : 8 (по объему), используя в качестве титрантов растворы NaOH и HCl в том же растворителе. Измерения в интервале H_0 от 0 до –10 проводили в водных растворах серной кислоты.

Спектральные характеристики исследуемых соединений измеряли на спектрофотометре Hitachi U3210. Обработку серий спектральных кривых, полученных в процессе фотометрического титрования, и расчет констант равновесия (в трех–четырех повторностях) проводили с использованием комплекта программ Spectral Data Lab [7].

Квантово-химические расчеты, включающие оптимизацию геометрии молекул, определение энтальпий и энтропий образования ТХ, расчет зарядов на атомах, проводили при помощи метода AM1 (программа MOPAC 97 [8]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из структурных формул ТХ, приведенных выше, все исследуемые вещества являются слабыми основаниями и, в отличие от изофлавонов, имеют два основных центра – атом кислорода карбонильной группы и атом азота тiazольного цикла. Кроме того, соединения Ia, Ic, Ie и If имеют способную к диссоциации гидроксильную группу и в основных средах могут диссоциировать с образованием аниона. Таким образом, все ТХ могут образовывать от двух до трех катионных и анионных кислотно-основных форм.

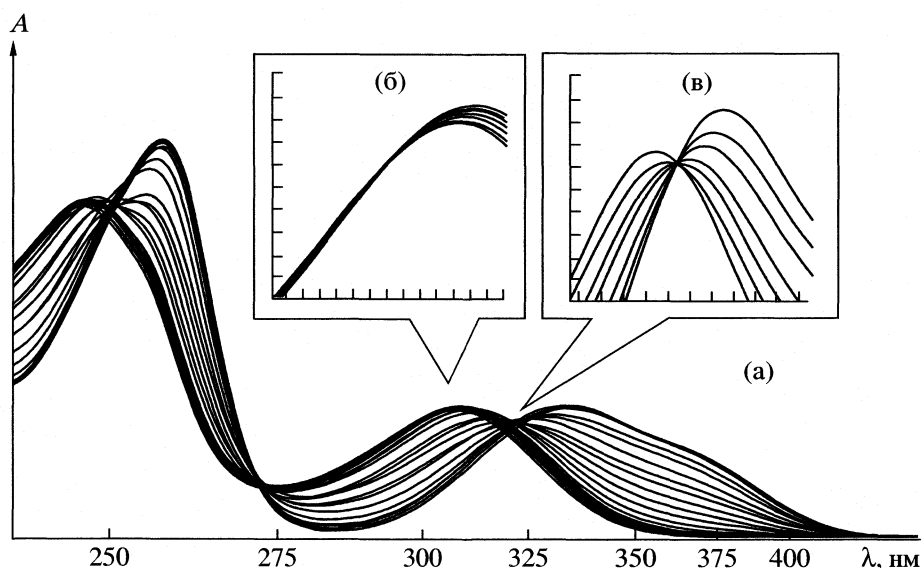


Рис. 1. Серия спектральных кривых, полученных в процессе титрования Ib в интервале H_0 от 0.5 до -9.8 (а), изосбестическая точка при 300 нм, соответствующая равновесию нейтральной и катионной формы Ib в интервале H_0 от 0.5 до -4 (б), изосбестическая точка при 320 нм, соответствующая равновесию катионных форм в интервале H_0 от -4 до -9.8 (в).

Как следует из литературных данных, основность карбонильной группы и тиазольного цикла примерно одинаковы: для изофлавона $pK_b = -2.4 \dots -2.9$ [9], для незамещенного тиазола -2.53 [10]. Поэтому важной задачей является установление механизма протонирования: установление очередности присоединения протонов к фрагментам ТХ.

В процессе титрования ТХ растворами кислоты увеличение кислотности растворов в области

H_0 от 0 до ~ 4 приводит к слабому bathochromному сдвигу длинноволновой полосы в спектрах поглощения (рис. 1а). Несмотря на небольшие изменения спектральных параметров, серии спектров образуют три изосбестические точки, что свидетельствует о наличии равновесия в системе (рис. 1б).

Дальнейшее увеличение кислотности ($H_0 > 5$) приводит к значительному смещению полос поглощения в красную область, при этом образуются новые изосбестические точки (рис. 1в).

Таблица 1. Константы основности и кислотности 3-тиазолилхромонов и изофлавонов

Соединения	$-pK_{b1}$	$-pK_{b2}$	pK_a
3-Тиазолилхромоны			
Ia	2.3 ± 0.1	5.6 ± 0.1	8.55 ± 0.01
Ib	2.1 ± 0.1	5.6 ± 0.1	–
Ic	3.0 ± 0.3	6.4 ± 0.4	8.71 ± 0.01
Id	2.6 ± 0.3	6.1 ± 0.3	–
Ie	3.5 ± 0.2	4.1 ± 0.3	8.12 ± 0.01
If	3.7 ± 0.3	7.3 ± 0.3	8.11 ± 0.01
Ig	4.2 ± 0.1	7.2 ± 0.1	–
Изофлавоны			
IIa	2.9 ± 0.1	–	8.50 ± 0.01
IIb	2.4 ± 0.1	–	9.03 ± 0.01
IIc	2.3 ± 0.1	–	–

Константы протонирования ТХ и изофлавонов приведены в табл. 1. Полученные pK_b изофлавонов находятся в том же интервале, что и pK_b производных тиазола, поэтому сопоставление величин констант модельных систем и ТХ в данном случае не может быть использовано в целях отнесения. Тем не менее, установить последовательность присоединения протонов к фрагментам молекул ТХ можно путем анализа влияния заместителей на константы протонирования, оценкой передачи электронных эффектов между фрагментами при протонировании, сравнением теоретических величин энергий образования Гиббса каждой из протонированных форм ($\Delta_f G$), а также сравнением поведения полос в спектрах ТХ с поведением таковых для изофлавонов.

Анализ влияния заместителей на величины pK_{b1} и pK_{b2} для ТХ (табл. 1) позволили установить следующие закономерности:

Метилирование гидроксигруппы в положение 7 хромонового цикла не приводит к достоверно значимому изменению констант основности; анало-

гичный эффект наблюдается и при метилировании изофлавонов (см. табл. 1, соединения IIb и IIc).

Введение метильной группы в положение 3 тиазольного фрагмента приводит к достоверному увеличению констант на 0.5–1.0 порядка.

Введение электронноакцепторного CF₃-фрагмента приводит к увеличению констант на порядок и более.

Как видно из табл. 1, изменения констант первой и второй ступени происходят параллельно. В случае производных Ie, If и Ig снижение основности ТХ независимо от места присоединения первого протона обусловлено введением электронноакцепторной CF₃-группы, находящейся в прямом сопряжении как с карбонильным фрагментом, так и с атомом азота тиазольного цикла. Присоединение второго протона будет происходить уже к положительно заряженной молекуле, что, вместе с влиянием CF₃-заместителя, приведет к значительному снижению основности второго центра протонирования.

Наблюдаемые синхронные изменения констант при введении метильной группы в тиазольный цикл могут быть объяснены лишь в случае, если первым протонируется тиазольный фрагмент. Расчеты показывают, что в случае присоединения протона к атому азота величины зарядов на тиазольном и 3-метилтиазольном фрагментах различаются на величину $\Delta q_T = 0.010 - 0.011 e$. Следовательно, у соединений с 3-метильной группой и без нее (в парах Ia и Ic, Ie и If) передача электронных эффектов на хромоновый фрагмент также должна быть различной. Если же первой стадией является протонирование по карбонильной группе, заряд на тиазольном фрагменте меняется в значительно меньшей степени – всего на 0.001 – 0.002 e. Ослабление передачи электронных эффектов во втором случае объясняется значительным увеличением торсионного угла между фрагментами (θ).

Помимо оценки передачи электронных эффектов при протонировании, косвенно связанных с величинами констант, нами был сделан квантово-химический расчет стандартных величин энергий Гиббса для процессов протонирования по атомам кислорода и азота. Для соединения Ia величина $\Delta_r G^{298}$ реакции протонирования карбонильной группы равна –862.8 кДж/моль, в случае протонирования тиазольного фрагмента – –927.9 кДж/моль. Для трифторметил-производного If эти величины равны соответственно –836.3 кДж/моль и –931.6 кДж/моль. Таким образом, термодинамически более выгодно образование катиона, протонированного по тиазольному циклу.

Аналогичное заключение можно сделать, сравнивая спектральные характеристики полос поглощения изофлавонов и ТХ (табл. 2): по количеству и расположению максимумов спектры од-

Таблица 2. Положения максимумов полос поглощения (нм) нейтральных, анионных и катионных форм ТХ и изофлавонов

Соединения	N	C ⁺	C ⁺⁺	A ⁻
Ia	250 (4.22) 304 (4.11)	251 (4.59) 307 (4.10)	255 (4.30) 313 (3.75)* 349 (3.75)*	244 (4.30) 271 (4.71) 309 (3.90)* 365 (4.16)*
Ib	249 (4.26) 303 (4.14)	252 (4.31) 307 (3.86)	259 (4.62) 318 (3.80)* 359 (4.15)*	–
Ic	265 (4.54) 306 (4.08)	252 (4.55) 307 (4.08)	255 (4.58) 318 (3.84)* 354 (4.03)*	245 (5.13)* 273 (4.60) 314 (3.83)* 349 (4.03)*
Id	249 (4.67) 303 (4.25)	252 (4.69) 307 (4.25)	258 (4.76) 322 (4.06)* 358 (4.31)*	–
Ie	247 (4.33) 311 (4.00)	253 (4.40) 320 (3.97)	259 (4.52) 332 (3.95)* 367 (3.86)*	231 (4.19)* 264 (3.71) 329 (3.71)* 365 (3.95)*
If	247 (4.51) 311 (4.10)	251 (4.53) 317 (4.10)	259 (4.60) 334 (4.09)* 373 (3.87)*	249 (4.29)* 264 (4.55) 329 (3.59)* 365 (4.14)
Ig	247 (4.49) 311 (4.09)	250 (4.50) 315 (4.08)	262 (4.53) 340 (4.06)* 379 (3.90)*	–
IIa	249 (4.44) 303 (4.05)	252 (4.49) 318 (4.01)* 360 (3.87)*	–	249 (4.40)* 270 (4.44)* 314 (3.84)* 346 (4.04)*
IIb	254 (4.44) 310 (4.11)	254 (4.54) 327 (4.05)* 356 (4.03)*	–	243 (4.23)* 266 (4.51)* 322 (3.93)* 353 (4.20)*
IIc	254 (4.47) 310 (4.13)	255 (4.41) 329 (4.06)* 358 (4.17)*	–	–

Примечание. В скобках приведены десятичные логарифмы коэффициентов экстинкции; N – нейтральная форма, C⁺ и C⁺⁺ – катионные формы, A⁻ – анионная форма. Звездочкой отмечены положения максимумов полос, полученные деконволюцией спектральных кривых.

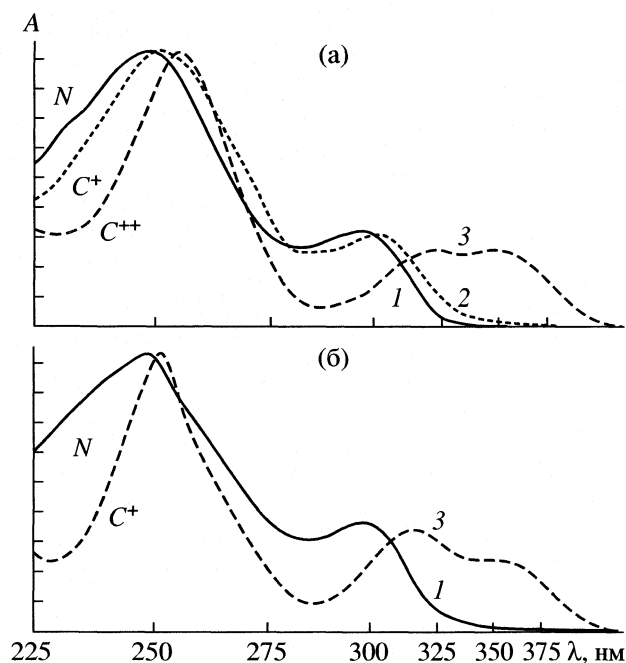


Рис. 2. Спектры поглощения Ia (а) и IIa (б): 1 – спектр нейтральной формы N, 2 – спектр катионной формы C^+ (Ia), 3 – спектры катионных форм C^+ (IIa) и C^{++} (Ib). Спектры нормированы по длинноволновой полосе поглощения.

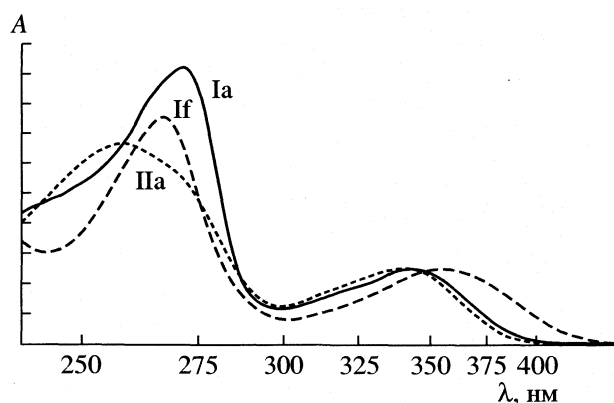
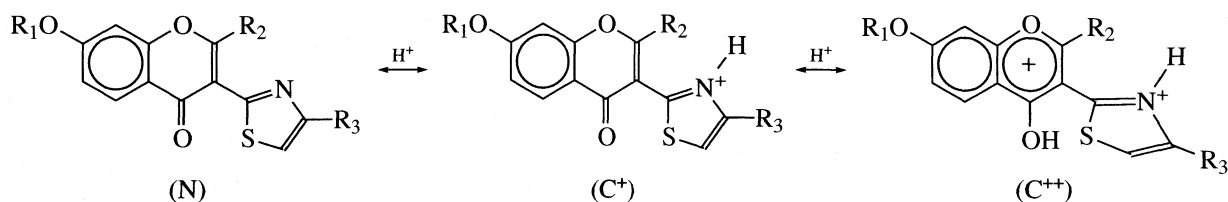


Рис. 3. Спектры поглощения анионных форм TX: Ia, If и изофлавона IIa. Спектры нормированы по коротковолновой полосе поглощения.

ральным характеристикам двухзарядный катион TX подобен катиону бензопирилия, образуемому при протонировании хромонового фрагмента изофлавонов. Сходство спектральных кривых отчетливо видно на рис. 2, где представлены спектры поглощения различных кислотно-основных форм 3-тиазолилхромона Ia и изофлавона IIa.

Таким образом, суммируя экспериментальные результаты и теоретические оценки, можно предположить, что протонирование 3-тиазолилхромонов протекает по механизму, изображенному ниже: первый протон присоединяется к тиазольному циклу, второй – к хромоновому фрагменту.

нозарядного катиона близки к таковым для незаряженных изофлавонов. В то же время по спек-



Необычным кажется изменение положения полос поглощения в процессе протонирования – слабый батохромный сдвиг длинноволновой полосы при присоединении первого протона (4–7 нм) и существенный батохромный сдвиг (48–56 нм) при образовании дважды протонированных TX. Логично было бы ожидать большего батохромного эффекта на первой ступени протонирования и гипсохромного сдвига, обусловленного взаимодействием одноименно заряженных фрагментов, на второй ступени.

Наблюдаемое спектральное поведение может быть объяснено, исходя из специфической локализации хромофорных фрагментов в молекулах хромонов. Как было установлено ранее на примере хромонов [11] и изофлавонов [12], интенсивные полосы в спектрах поглощения обусловлены электронными переходами, локализованными на

“орто-оксибензальдегидной” части хромонового фрагмента. Переходы другой локализации имеют низкую интенсивность либо являются запрещенными и не влияют на вид спектральных кривых.

Интенсивные полосы в спектрах поглощения 3-тиазолилхромонов также имеют “бензальдегидную” природу и по спектральным характеристикам идентичны полосам в спектрах изофлавонов (табл. 2, рис. 3). Поскольку тиазольный цикл геометрически удален от “орто-оксибензальдегидной” части хромонового фрагмента и непосредственно не сопряжен с ней, процессы, затрагивающие тиазольный цикл, не оказывают значительного влияния спектральное поведение соответствующих полос поглощения.

Присоединение протона к карбонильной группе (первая ступень протонирования у изофлавонов и вторая – у TX) приводит к образованию аромати-

ческого бензопирилиевого катиона, электронное строение которого существенно отличается от строения хромона. Таким образом, мы полагаем, что батохромный сдвиг при присоединении второго протона к молекулам ТХ обусловлен образованием структуры с кардинально другой системой хромофорных фрагментов и иным спектральным поведением. Как уже было отмечено выше, при образовании бензопирилиевого катиона молекула ТХ разуплощается – торсионный угол между тиазольным циклом и плоскостью молекулы увеличивается от 0 до 50 град (у CF_3 -производных от 45–48 до 60 град). Это приводит к уменьшению сопряжения и ослаблению взаимодействия между заряженными фрагментами молекул ТХ.

Влияние заряженного тиазольного фрагмента в спектрах C^{++} катиона ТХ проявляется, по нашему мнению, лишь в изменении относительной интенсивности длинноволновых полос поглощения бензопирилиевого катиона в области 300–400 нм, а также, в ряде случаев, в небольшом (~5 нм) гипсохромном смещении длинноволновой полосы поглощения C^{++} формы ТХ по отношению к положению этой полосы у C^+ катиона изофлавонов (табл. 2, Па и Ia).

Кислотные свойства 7-гидроксипроизводных ТХ (Ia, Ic, Ie и If) подобны таковым у 7-гидроксиизофлавонов (IIa и IIb). Как следует из данных, приведенных в табл. 1, введение электронноакцепторной группы CF_3 приводит к некоторому увеличению кислотности ТХ.

В спектрах анионов ТХ и изофлавонов наблюдаются некоторые различия. Как видно на рис. 3, интенсивная коротковолновая полоса поглощения ТХ смещена в красную область по сравнению с аналогичной полосой изофлавона.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что длинноволновая полоса поглощения в спектрах анионов фторметилированных ТХ (Ie,) смещена в красную область на 16 нм по сравнению с анионами ТХ, не имеющими CF_3 -группы. Уменьшение энергии электронного перехода, соответствующего длинноволновой полосе поглощения, по нашему мнению, объясняется тем, что при образовании аниона заместитель CF_3 способствует большей делокализации отрицательного заряда в

хромоновом фрагменте. Расчеты величин зарядов на атомах кислорода в анионах Ia и Ie подтверждают сделанное заключение: при введении CF_3 -группы отрицательный заряд на атоме кислорода в положении 7 хромонового цикла значительно понижается ($-0.455\bar{e}$ для Ia и $-0.438\bar{e}$ для Ie).

Суммируя приведенные данные, можно сделать вывод, что, несмотря на различия в механизме протонирования и величинах pK_b , ТХ и изофлавоны, в целом, демонстрируют сходное спектральное поведение. Данное заключение может быть использовано при разработке спектрофотометрических методов анализа ТХ для промышленного контроля качества фармацевтических препаратов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Formosinho S., Arnaut L.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V. 75. P. 21.
2. *Catalan J., Del Valle J.C., Diaz C. et al.* // Int. J. Quant. Chem. 1999. V. 72. P. 421.
3. *Ercelen S., Klymchenko A.S., Demchenko A.P.* // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 464. P. 273.
4. *Казаков А.Л., Хиля В.П., Межеричкий В.В., Луткеи Ю.* Природные и модифицированные флавоноиды. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского ун-та, 1985. 181 с.
5. *Хиля В.П., Сабо В., Гришко Л.Г. и др.* // Журн. орган. химии. 1973. Т. 9. Вып. 12. С. 2561.
6. *Хиля В.П., Лукьянчиков М.С., Казаков А.Л., Горбуленко Н.В.* // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. Вып. 12. С. 1301.
7. *Дорошенко А.О.* Пакет программ “Spectral Data Lab”. НИИ химии при Харьковском национальном университете, 1999.
8. Пакет программ “MOPAC 97”. Fujitsu Limited Corp. 1997.
9. *Георгиевский В.Г., Рыбаченко А.И., Казаков А.П.* Физико-химические и аналитические характеристики флавоноидных соединений. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского ун-та, 1988. 143 с.
10. *Ивановский В.И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высш. школа, 1978. С. 193.
11. *Roshal A.D., Sukhorukov A.A., Orlov V.D., Ponomarev A.O.* // Funct. Mater. 1997. V. 1. № 4. P. 114.
12. *Roshal A.D., Sukhorukov A.A., Orlov V.D., Ponomarev A.O.* // Ibid. 1997. V. 1. № 4. P. 121.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4.42.5.51+546.654

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТОВ ЛАНТАНА ПО ДАННЫМ ИК- И МАСС-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2005 г. Н. Н. Костюк, Т. А. Дик, Н. В. Терешко

Научно-исследовательское учреждение “Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко” Белорусского государственного университета, Минск

Поступила в редакцию 04.10.2004 г.

На основании данных ИК-спектроскопии показано, что для хелатокомплексов лантана наблюдается образование квазиароматического металлоцикла. Идентифицированы устойчивые металлосодержащие осколки молекулярных ионов *бис*- и *трис*-бензоилацетоната лантана у хелатокомплекса.

Спектральные методы анализа относятся к числу наиболее широко применяемых физических методов идентификации химических соединений, строения молекул и количественного анализа смесей. Благодаря большой чувствительности и экспрессности данные методы исследования используются при решении многих теоретических и практических вопросов [1].

Как отмечено в [2, 3], в среде этанола (EtOH) и ацетонитрила (CH₃CN) получены хелатокомплексы лантана с бензоилацетоном (1-фенил-1,3-бутандион, НБА) следующего состава: La(BA)₃ · EtOH (I) La(BA)₂ (II) и La(BA)₂ · CH₃CN (III). Выделенный *бис*-бензоилацетонат (II) доокисляли до трехвалентного состояния металла, добавляя к соединению эквимольное количество нонадекановой кислоты (НДК, C₁₈H₃₇COOH). Таким образом был получен La(BA)₂ · НДК (IV). Сведений в литературе о соединениях II–IV не найдено.

В настоящей работе хелатокомплексы лантана с бензоилацетоном исследованы методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрически.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры полученных соединений записывались на спекрофотометре “Specord 75 IR” в интервале частот 4000–400 см⁻¹ в виде пленок, полученных из ацетонового раствора β-дикетонатов лантана и вазелиновой суспензии. Масс-спектры регистрировались на масс-спектрометре МХ-1320 при энергии ионизации 50 В, в токе эмиссии 60 мкА и ускоряющем напряжении 30 кВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены частоты спектров ИК-поглощения хелатокомплексов I–IV. Отнесение абсорбционных полос сделано на основании [4–8]. В ИК-спектрах исследуемых образцов отсутствуют полосы поглощения 1660, 1735 см⁻¹, характер-

ные для ν(C=O) НБА [4]. В области 1585–1495 см⁻¹ для всех соединений наблюдается интенсивное поглощение, соответствующее валентным колебаниям (C≡O)-, (C≡C)-связей квазиароматического металлоцикла, что хорошо согласуется с литературными данными [5–8]. В ИК-спектре *трис*-бензоилацетоната лантана (I) присутствуют три очень сильные абсорбционные полосы с максимумами 1580, 1547 и 1504 см⁻¹ и два плеча 1557 см⁻¹ и 1515 см⁻¹. В спектре соединения II (La(BA)₂) наблюдаются две интенсивные полосы 1550 и 1515 см⁻¹ и одна слабая полоса 1530 см⁻¹. В ИК-спектре III (La(BA)₂ · CH₃CN) в данной области поглощения присутствуют две очень сильные полосы – 1505 и 1495 см⁻¹; в спектре соединения La(BA)₂ · НДК (IV) три интенсивные полосы – 1532, 1520 и 1505 см⁻¹ и плечо 1550 см⁻¹. В целом батохромный сдвиг полос поглощения валентных колебаний двойной связи СО за счет понижения ее кратности до полутора составляет 75–240 см⁻¹ для всех соединений. Такое смещение подтверждает переход бензоилацетона из нейтральной в ацидоформу. Присутствие полос поглощения в области 1000–850 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям СО-, СС-полуторных связей и деформациям хелатоцикла, согласуется с наблюдаемой спектральной картиной в области 1585–1495 см⁻¹ и также подтверждает образование квазиароматического металлоцикла. В ИК-спектре La(BA)₃ · EtOH наблюдаются широкие полосы поглощения в области частот валентных колебаний гидроксильных групп ν(OH) в интервале 3500–3220 см⁻¹, принадлежащие этанолу, входящему в состав соединения в качестве нейтрального лиганда. Сильная полоса поглощения в ИК-спектре соединения III с максимумом 2250 см⁻¹ относится к ν(C≡N) ацетонитрила. Наличие в составе хелатокомплексов I, III нейтральных лигандов было подтверждено методами термического анализа. Согласно данным ТГ потери массы образцов наблюдались в интервале температур 313–383 К для

Таблица 1. Значения колебательных частот (см^{-1}) хелатокомплексов и их отнесение

$\text{La}(\text{BA})_3 \cdot \text{EtOH}$	$\text{La}(\text{BA})_2$	$\text{La}(\text{BA})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{La}(\text{BA})_2 \cdot \text{HDK}$	Отнесение
3500–3220 о.с.о.ш	–	–	–	$\nu(\text{OH})$
2927с	2920с	2915с	2910с	$\nu(\text{CH}_2)$
–	2895пл	–	2885пл	–
–	–	2250с	–	$\nu(\text{CN})$
–	–	–	1645ср	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ кислоты
1580о.с	1585пл	–	–	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(\text{C}\equiv\text{C}), \delta(\text{CH}_3)$
1557пл	1550с	–	1550пл	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(\text{C}\equiv\text{C}), \delta(\text{CH})_3, \delta$ фенил
1547о.с	1530сл	–	1532о.с	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, $\delta(\text{CH})_3$
1515пл	1515о.с	1505о.с	1520о.с	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
1504о.с	1485ср	1495с	1505о.с	$\delta(\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5)), \delta$ фенил
1495пл	–	–	1487пл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил
1464о.сл	–	–	1450ср	$\delta(\text{CH})_3, \nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил
1416пл	–	–	1435сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(\text{C}\equiv\text{C}), \nu(\text{CC}), \delta(\text{CCH}\gamma)$
1385ср	1383о.сл	–	1385ср	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \delta(\text{CCH}\gamma)$
1350ср	1370сл	–	–	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил
1340пл	1335о.сл	–	–	–
1270сл	1270сл	–	1270о.сл	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{C}\equiv\text{C}), \nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, дхелат
1247ср	–	–	–	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил
1205сл	1200ср	1209сл	1200ср	$\nu(\text{C}\equiv\text{O}), \delta(\text{CCH}\gamma)$
1165сл	1160о.сл	–	–	$\nu(\text{CH})_3$
1061сл	1092о.сл	1045о.сл	1070о.сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, δ фенил
990ср	945сл	920сл	935сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, $\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \nu(\text{C}\equiv\text{O}), \delta$ фенил, дцикла
897о.сл	880сл	–	–	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}), \delta$ цикла, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, дхелат, дцикла
830сл	830ср	825сл	–	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, дцикла внепл, дхелат неплоские
764пл	785сл	–	772о.сл	$\nu(\text{CC}), \nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, дхелат неплоские, $\delta(\text{CH}\gamma)$ вн, $\delta(\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5))$
755ср	745сл	755ср	–	$\delta(\text{CH}\gamma)$ неплоские, дхелат неплоские
–	–	–	720–710ср	$\nu(\text{CH}_2)$
670ср	695о.сл	–	–	$\nu(\text{LaO}), \nu(\text{C}\equiv\text{O}), \nu(\text{CC}), \delta(\text{CCH}_3)$ вн, δ фенил
–	–	655ср	663ср	дхелат вн, $\nu(\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3), \delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3), \delta$ фенил, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ фенил, $\delta(\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_5))$
615о.сл	590ср	615о.ср	615сл	$\nu(\text{CCC}), \nu(\text{LaO}), \delta$ фенил
555сл	542о.сл	575сл	575сл	$\nu(\text{LaO}), \delta$ фенил
–	495о.сл	470сл	–	дцикла, δ фенил
–	–	440сл	455о.сл	$\delta(\text{OLaO}), \nu(\text{CC}), \delta$ хелат неплоские

соединения I, 313–353 К для соединения II и составляют 7.2, 8.9% соответственно, что близко к рассчитанным значениям при отщеплении этанола и ацетонитрила (6.9, 8.1% соответственно). В ИК-спектрах продуктов изотермического нагревания хелатокомплексов исчезают абсорбционные полосы в области 3600–3000 см^{-1} для соединения I и 2250–2220 см^{-1} для соединения III,

что также подтверждает потерю нейтральных лигандов при соответствующих температурах.

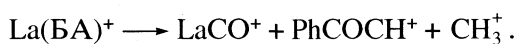
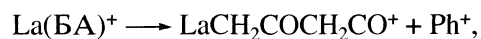
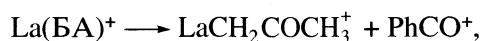
О взаимодействии *бис*-бензоилацетоната лантана с нонадекановой кислотой можно судить по отсутствию полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям ОН-групп кислоты в области частот 3600–3000 см^{-1} и по синхронному усилению интенсивности полос валентных С–Н-колебаний в

интервале 3000–2800 см⁻¹, полос деформационных колебаний CH₃- и CH₂-групп в области 1480–1340 см⁻¹ и колебаний углеводородного скелета в интервале частот 720–710 см⁻¹ [8]. В то же время в ИК-спектре IV появляется полоса поглощения средней интенсивности 1645 см⁻¹, относящаяся к ν(C≡O) карбоновой кислоты.

В табл. 2 представлены масс-спектры бензоилацетонатов лантана.

При анализе масс-спектров исследуемых соединений большее внимание уделено сигналам металлосодержащих осколков, дающих основную информацию о составе и строении хелатокомплексов.

В масс-спектре комплекса La(БА)₃ · EtOH значения относительной интенсивности иона [La(БА)₃–3H]⁺ (*M/e* = 618) довольно велики (11.5%), что говорит об устойчивости [La(БА)₃]⁺ в условиях масс-спектрометрического эксперимента. Основным направлением распада ионов [La(БА)₃]⁺ является отрыв лиганда БА[·]. Интенсивность образующихся при этом молекулярных ионов [La(БА)₂]⁺ (16.5%) имеет более высокие значения, чем [La(БА)₃–3H]⁺ (табл. 2). Дальнейший распад ионов [La(БА)₂]⁺ идет по двум путям: отщепление фрагмента C₄H₄O₂, в результате чего образуется осколок [La(БА)Ph–H]⁺ (*M/e* = 376) с относительной интенсивностью 20.4% и отщепление радикалов PhCH₂[·] (*M/e* = 91) и CH₃[·] (*M/e* = 15), что приводит к образованию осколков [La(БА)C₂O₂ + 2H]⁺ (*M/e* = 358) относительной интенсивности 14.2% и т.д. В масс-спектре соединения I отсутствуют сигналы моно-бензоилацетоната лантана. Фрагментация в данной области спектра имеет более сложный характер. Это подтверждается наличием в спектре линий метастабильных моно-металлосодержащих ионов, имеющих незначительную интенсивность. Распад ионов [La(БА)]⁺ можно представить следующим образом:



Все фрагменты распада [La(БА)]⁺, представленные на данной схеме, подтверждаются наличием в масс-спектре линий, соответствующих сигналам осколков (см. табл. 2). В результате деструкции и перегруппировки под действием электронного удара в спектре соединения можно наблюдать полосы, принадлежащие [LaH₂OH]⁺ (*M/e* = 158; *I/I*₀ = 3.3%) и [LaCH₃]⁺ (*M/e* = 154; *I/I*₀ = 1.2%).

При отнесении частот масс-спектра вещества I оказалось, что пик с максимальной интенсивностью 100% может принадлежать двум ионам: металлосодержащему осколку [LaCO]⁺ или органическому осколку [Ph₂CH]⁺, получение которого возможно в ходе деструкции бензоилацетона. Отсутствие сигналов *M/e* = 167 для остальных хелатокомплексов II–IV позволяет утверждать, что он специфичен для вещества I и не связан с деструкцией бензоилацетона как такового. Следовательно, он должен принадлежать монокарбонилу лантана.

В масс-спектрах хелатокомплексов II–VI максимальная относительная интенсивность принадлежит осколку [PhCO]⁺ с *M/e* = 105.

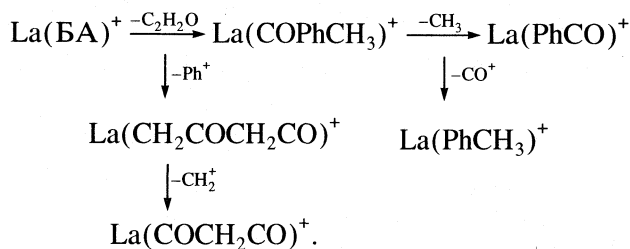
В спектре комплекса La(БА)₂ не обнаружены сигналы, соответствующие *бис*- и *трис*-бензоилацетонатным ионам лантана. Также отсутствуют полосы, соответствующие [La(БА)]⁺, что говорит о неустойчивости данного молекулярного иона в условиях записи масс-спектра. Процесс диссоциативной ионизации соединения происходит в основном до ионов [LaH₄]⁺ (*M/e* = 143), обладающих относительной интенсивностью 8.2% и [LaH₂OH]⁺ (*M/e* = 157) с относительной интенсивностью 8.6% [9, 10]. Данные молекулярные ионы имеют наиболее высокую интенсивность среди металлосодержащих осколков соединения II. Обнаруженные гидридо- и гидроксодержащие осколки отражают возможность проявления у лантана степени окисления +2, что хорошо согласуется с литературными данными [9, 10]. В результате разложения под действием электронного удара иона [La(БА)]⁺ в масс-спектре хелатокомплекса наблюдаются линии слабой интенсивности, соответствующие осколкам [La(C₂H₂O) + 4H]⁺ (*M/e* = 185; *I/I*₀ = 4.3%), [LaCH₂COCH₃ + 3H]⁺ (*M/e* = 199; *I/I*₀ = 1.2%) и [LaPh + 2H]⁺ (*M/e* = 218; *I/I*₀ = 0.3%).

В спектре аддуктированного хелатокомплекса La(БА)₂ · CH₃CN не обнаружены линии ионов, соответствующие молекулам аддукта [La(БА)₂ · CH₃CN]⁺. Однако значительной интенсивностью 23.8% обладают линии [CH₃CN]⁺ (*M/e* = 41), что подтверждает присутствие ацетонитрила в составе соединения. Так же, как и у неаддуктированного комплекса La(БА)₂, в масс-спектре La(БА)₂ · CH₃CN отсутствуют *бис*- и *трис*-бензоилацетонатные ионы лантана. Несколько отличается фрагментация иона [La(БА)]⁺, однако, учитывая возможность образования в условиях снятия масс-спектра гидридо- и гидроксо-ионов лантана, ее отнесение не составило труда. Наибольшей интенсивностью среди металлосодержащих осколков обладает молекулярный ион [La(C₂H₂O) + 4H]⁺ (*M/e* = 185) с относительной интенсивностью 9.8%, полученный в результате отщепления от [La(БА)]⁺ радикалов PhCO[·] и CH₃[·].

Таблица 2. Масс-спектры бензоилацетонатов лантана

<i>M/e</i>	<i>I, %</i>	<i>M/e</i>	<i>I, %</i>	<i>M/e</i>	<i>I, %</i>	<i>M/e</i>	<i>I, %</i>	Отнесение
La(БА) ₃ · EtOH		La(БА) ₂		La(БА) ₂ · CH ₃ CN		La(БА) ₂ · НДК		
–	–	15	6.3	–	–	–	–	[CH ₃] ⁺
17	1.3	17	6.1	17	16.3	17	16.3	[OH] ⁺
27	1.5	27	8.7	27	24.8	27	24.8	[CO] ⁺
29	0.9	–	–	29	31.0	–	–	[HCO] ⁺ или [CH ₂ CH ₃] ⁺
39	1.9	38	12.6	–	–	–	–	[C ₂ CH ₃] ⁺
41	4.6	–	–	41	23.8	–	–	[COCH] ⁺ , [CH ₃ CN] ⁺
–	–	42	39.9	–	–	–	–	[COCH ₂] ⁺
43	3.2	–	–	43	38.8	42	16.2	[COCH ₃] ⁺
44	2.1	–	–	–	–	–	–	[HCOCH ₃] ⁺
55	2.4	–	–	–	–	–	–	[CHCOCH ₂] ⁺
57	2.0	57	14.9	57	54.5	–	–	[CH ₃ COCH ₂] ⁺
69	4.7	–	–	69	5.2	–	–	[COHCO] ⁺
70	1.5	–	–	–	–	–	–	[COCH ₂ CO] ⁺
–	–	–	–	71	10.4	–	–	[CH ₃ CH ₂ COCH ₂] ⁺
73	1.8	73	8.6	–	–	–	–	[CH ₃ CH ₂ COCH ₃ + H ⁺] ⁺
–	–	76	9.5	–	–	76	9.1	[Ph–2H] ⁺
–	–	–	–	77	68.2	77	70.6	[Ph–H] ⁺
78	12.2	78	20.9	78	13.3	78	23.5	[Ph] ⁺
82	1.6	82	7.0	–	–	–	–	[CH ₂ COCCO] ⁺
86	7.7	86	16.6	86	96.3	–	–	[CH ₃ COHCO] ⁺
91	2.2	91	7.9	91	8.1	–	–	[PhCH ₂] ⁺
–	–	105	100	105	100	105	100	[PhCO] ⁺
118	3.1	–	–	–	–	–	–	[PhCOCH] ⁺
–	–	119	79.9	119	43.9	119	69.3	[PhCOCH ₂] ⁺
–	–	–	–	121	10.5	121	7.7	[PhCOCH ₃ + H ⁺] ⁺
–	–	143	8.2	–	–	–	–	[LaH ₄] ⁺
147	2.2	–	–	147	10.9	147	7.0	[Ph–CH ₂ CH ₂ COCH ₂] ⁺
154	1.2	–	–	–	–	–	–	[LaCH ₃] ⁺
158	3.3	158	8.6	158	15.9	–	–	[LaH ₂ OH] ⁺
–	–	160	12.11	–	–	–	–	[HBA–2H] ⁺
161	2.4	161	1.1	161	12.9	–	–	[HBA–H ⁺] ⁺
167	100	–	–	–	–	–	–	[LaCO] ⁺
–	–	185	4.3	185	9.8	–	–	[La(C ₂ H ₂ O) + 4H ⁺] ⁺
197	0.7	–	–	–	–	–	–	[LaCH ₂ COCH ₃ + H ⁺] ⁺
–	–	199	1.2	–	–	–	–	[LaCH ₂ COCH ₃ + 3H ⁺] ⁺
–	–	–	–	209	0.9	209	10.5	[LaCOCH ₂ CO] ⁺
–	–	218	0.3	–	–	–	–	[LaPh + 2H ⁺] ⁺
223	0.5	–	–	223	1.1	223	8.3	[LaCH ₂ COCH ₂ CO] ⁺
233	0.7	–	–	233	3.5	–	–	[LaPhCH ₃ + 2H ⁺] ⁺
243	0.7	–	–	–	–	–	–	[LaPhCO–H ⁺] ⁺
–	–	–	–	246	1.2	–	–	[LaPhCO + 2H ⁺] ⁺
–	–	–	–	–	–	310	45.8	[La(CH ₂) ₉ COO] ⁺
–	–	–	–	–	–	312	9.2	[La(CH ₂) ₉ COO + 2H ⁺] ⁺
358	14.2	–	–	–	–	–	–	[La(БА)C ₂ O ₂ + 2H ⁺] ⁺
376	20.4	–	–	–	–	–	–	[La(БА)Ph–H ⁺] ⁺
458	9.5	–	–	–	–	–	–	[La(БА) ₂ –H ⁺] ⁺
459	16.5	–	–	–	–	–	–	[La(БА) ₂] ⁺
618	11.5	–	–	–	–	–	–	[La(БА) ₃ –3H ⁺] ⁺

Последующий распад иона $[La(BA)]^+$ можно представить следующим образом:



Все процессы, приведенные на этой схеме, подтверждаются наличием в масс-спектре линий соответствующих метастабильных ионов (табл. 2), завершающих цепочки превращений.

Фрагментация металлосодержащих осколков хелатокомплекса $La(BA)_2 \cdot НДК$ имеет значительное сходство с данной областью спектра аддуктированного комплекса $La(BA)_2 \cdot CH_3CN$. Удаётся идентифицировать линии ионов, характерные для $[LaCH_2COCH_2CO]^+$ ($M/e = 223$; $I/I_0 = 8.3\%$) и $[LaCOCH_2CO]^+$ ($M/e = 209$; $I/I_0 = 10.5\%$). В условиях записи масс-спектрометрического эксперимента происходит распад углеродного скелета нонадекановой кислоты. Образующийся при этом ион $[La(CH_2)_9COO]^+$ ($M/e = 310$) обладает самой высокой интенсивностью 45.8% среди металлосодержащих осколков данного соединения. Отсутствие и бис-ионов бензоилацетоната лантана в спектре данного соединения свидетельствует о большей устойчивости связей осколка карбоновой кислоты и лантана, чем связей лантана и асимметричного бензоилацетона в условиях записи масс-спектров.

Сравнивая масс-спектры соединений I–VI, можно констатировать тот факт, что для соединений двухвалентного лантана II и III и смешаннолигандного хелатокомплекса IV не наблюдаются сигналы, принадлежащие осколкам хелатокомплексов, сохранивших целым хотя бы один из своих ацидолигандов (табл. 2). Для соединений II и III это подчеркивает двухвалентное состояние, так как для трис-β-дикетонатов металлов характерным является наличие интенсивного бис-лигандного осколка [9, 10], что и проявляется для соединения I (табл. 2). В случае смешаннолигандного соединения IV доминируют осколки, содержащие лантан с деструктурированной нонодекановой кислотой.

Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии показано, что для полученных хелатокомплексов лантана наблюдается образование квазиароматического металлоцикла, что свиде-

тельствует о вхождении в состав исследуемых соединений молекул бензоилацетона в ацидоформе. Присутствие нейтральных лигандов в составе хелатокомплексов I и III подтверждается наличием в спектре соединения I широкой полосы поглощения в области частот валентных колебаний водородных связей (EtOH) и интенсивной полосы колебаний ($C \equiv N$) у соединения II. Анализ масс-спектрометрических данных позволил идентифицировать устойчивые металлосодержащие осколки молекулярных ионов бис- и трис-бензоилацетоната лантана у хелатокомплекса I. К характерной особенности спектров всех соединений можно отнести отсутствие молекулярного иона $La(BA)^+$. В результате фрагментации данного иона в условиях масс-спектрометрического эксперимента образуются метастабильные ионы путем рекомбинационных процессов, связанных с переносом различных групп и радикалов к атому металла. Отсутствие бис-ионов бензоилацетоната лантана у соединений II, III свидетельствует о двухвалентном состоянии металла-комплексообразователя в хелатокомплексах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. // Макромолекулярные металлохелаты. М: Химия, 1991. 304 с.
2. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Требников А.Г. Матер. Междунар. науч.-технич. конф. "Создание и применение высокоэффективных наукоемких ресурсосберегающих технологий, машин, комплексов". Могилев, 25–26 октября. 2001. С. 107.
3. Костюк Н.Н., Дик Т.А., Терешко Н.В., Требников А.Г. // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 11. С. 1380.
4. Нейланд О.Я., Страдынь Я.П., Силиньш Э.А. и др. // Строение и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений. Рига: Зинатне, 1977. 448 с.
5. Краденов К.В., Колесов Б.А. Расчет распределения колебательной энергии по естественным координатам на примере β-дикетонатов меди(II). № 8695-B86, Новосибирск. 1986. С. 1.
6. Дик Т.А., Костюк Н.Н., Умрейко Д.С. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 54. № 5. С. 736.
7. Дик Т.А., Костюк Т.А., Умрейко Д.С. // Там же. 1991. Т. 54. № 6. С. 899.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
9. Гаврищук Е.М., Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И. Теоретическая и прикладная химия β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1985. С. 86.
10. Михеев Н.Б., Кулюхин С.А., Каменская А.Н. и др. // Радиохимия. 2000. Т. 42. № 5. С. 385.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.127:541.183

РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА АДсорбЦИИ ИМИДАЗОЛА
И ТРИАЗОЛА ИЗ РАСТВОРОВ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

© 2005 г. Ю. Л. Полякова*, А. В. Буланова*, Р. Ш. Вартапетян**, Н. А. Эльтекова**

*Самарский государственный университет

E-mail: bulanova@ssu.samara.ru

**Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

E-mail: vartapet@serv1.phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 25.05.2004 г.

Изучена кинетика и равновесная адсорбция имидазола (1,3-диазола) и триазола (1,2,4-триазола) из водных растворов на активных углях типа ФАС различной степени активации (ФАС-1 и ФАС-2). Обсуждено влияние химического строения молекул адсорбтива и размеров пор активного угля на величину и характер адсорбции. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля измерены коэффициенты самодиффузии молекул имидазола и триазола в растворах D₂O и H₂O различной концентрации, а также в растворах D₂O при адсорбции на ФАС-2.

Имидазол, триазол и их производные вызывают особый интерес среди химических соединений. Это, в первую очередь, обусловлено широкими возможностями их практического применения в качестве базовых структур при создании веществ с заданными свойствами (ингибиторов коррозии, лекарственных препаратов) [1–3]. Интерес в изучении адсорбции имидазола и триазола на активных углях вызван потребностью в знаниях механизмов и особенностей переноса этих веществ через мембраны, в том числе и биологические, моделями пористой структуры которых могут служить активные угли.

Жидкости и растворенные вещества перемещаются через мембраны и пористые структуры под действием различных движущих сил. Авторы [4] выделяют следующие способы переноса веществ:

1) активный транспорт, который имеет место только в области клеточных мембран. В процессе активного транспорта вещества могут переноситься против градиента концентрации и, благодаря этому, накапливаться по какую-либо сторону мембраны в значительных количествах;

2) пассивный транспорт, который происходит в направлении трансмембранных градиентов концентрации, осмотического либо гидростатического давления. К пассивному транспорту относятся диффузия, осмос и фильтрация.

Движущей силой диффузии растворенного вещества служит концентрационный градиент (в общем случае, градиент химического потенциала). В соответствии с законом Фика диффузионный поток частиц вещества (Q) прямо пропорционален разности концентрации (Δc) и площади об-

менной поверхности S и обратно пропорционален расстоянию, на которое осуществляется перенос вещества Δx [4]

$$Q_i = D_i S (\Delta c / \Delta x), \quad (1)$$

где Q_i – диффузионный поток вещества i (моль/с), D – коэффициент диффузии вещества i (см²/с), S – диффузионная площадь (см²), Δc – градиент концентрации вещества i (моль см³), создаваемый на расстоянии Δx (см).

Коэффициент диффузии (D) зависит от свойств растворенного вещества и растворителя. В связи с тем, что коэффициенты диффузии различных веществ в водных растворах очень малы (порядка 10⁻⁹–10⁻¹² м²/с) [4] и, кроме того, время диффузии пропорционально квадрату диффузионного расстояния, диффузионный транспорт веществ на макроскопические расстояния (~1 мм и более) малоэффективен и существенно уступает конвекционному переносу. Если два раствора с различными концентрациями разделены мембраной, проницаемой для растворенного вещества, то равновесие между этими двумя растворами будет устанавливаться путем диффузии. Проницаемость клеточных мембран для растворенных веществ, как было показано экспериментально [5], зависит также и от ряда других факторов. Особенно большое значение имеет липофильность вещества, а также его способность к образованию водородных связей с молекулами воды. На способность вещества перемещаться через пористые структуры существенно влияет размер его молекул. В случае если размер пор мембраны соотносится с размером молекулы низкомолекулярного вещества, если отсутствуют стерические препятствия, то вещество может проникать в поры.

Таблица 1. Параметры пористой структуры изученных активных углей, рассчитанные по изотермам адсорбции паров азота при 77 К

Тип угля	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{МЕ}$, м ² /г	W_0 , м ³ /г	x_0 , нм
ФАС-1	680	30	0.32	0.24
ФАС-2	1600	120	0.60	0.66

Обозначения: $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность угля, $S_{МЕ}$ – поверхность мезопор, W_0 – общий объем микропор, x_0 – полуширина микропор.

С этой точки зрения, исследование адсорбции веществ из водных растворов активными углями, особенно в области малых концентраций, представляет не только теоретический, но и практический интерес. Активные угли широко используются как для поглощения паров органических веществ из воздуха и газов, так и для удаления нежелательных компонентов из водных сред, в том числе и из биологических жидкостей. Знание кинетики сорбции веществ позволяет выявить особенности их поведения в реальных биологических объектах, а также оценить возможность использования активных углей в качестве энтеро- и гемосорбентов.

Метод ЯМР-диффузометрии (ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, ИГМП) позволяет измерить величины коэффициентов самодиффузии (КСД) молекул как в свободном, так и в адсорбированном состоянии, выявить доступность пор сорбента для молекул сорбатов [6, 7]. С этой точки зрения, информация, полученная в ходе ЯМР измерений, безусловно, является ценной и может использоваться для целей направленного синтеза и установления связи между структурой и свойством соединений.

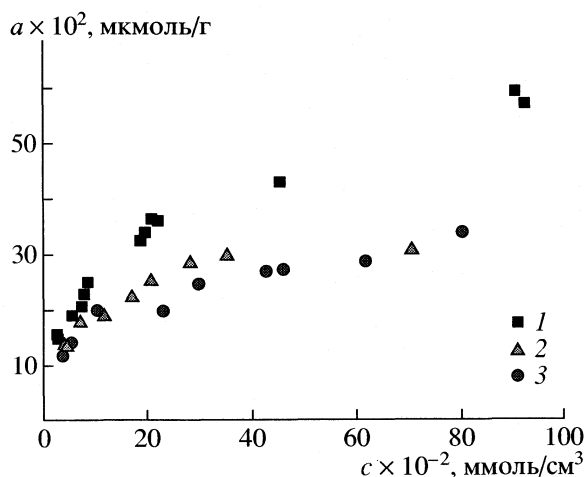


Рис. 1. Изотермы адсорбции имидазола при 293 (1), 309 К (2) и триазола при 293 К (3) на угле ФАС-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов настоящего исследования были выбраны имидазол и триазол – базовые структуры исследованных ранее азолидов [8, 9]. Использовали активные угли типа ФАС (гранулы сферической формы), изученные ранее в [10]. Параметры пористой структуры изучаемых в работе углей, определенные по изотермам адсорбции паров азота при 77 К, представлены в табл. 1 [10]. Перед адсорбционными испытаниями образцы углей прокачивали в течение 2 ч при температуре 393 К.

Измерение равновесных концентраций имидазола и триазола в водных растворах проводили с помощью предварительно прокалированного лабораторного жидкостного интерферометра ИТР-2 по методике [11, 12]. В стеклянные ампулы помещали навеску активного угля – 0.1 г, к навеске приливали 2 мл водного раствора имидазола или триазола и выдерживали в термостате до установления адсорбционного равновесия.

Расчет избыточной адсорбции компонента (a) проводили по формуле [13]

$$a = V(c_0 - c_1)/m, \quad (2)$$

где V – объем исследуемого раствора, c_0 – исходная концентрация компонента в растворе, c_1 – равновесная концентрация компонента в растворе, m – площадь поверхности адсорбента. Эффективные коэффициенты диффузии D_e для гранул угля сферической формы рассчитывались по формуле [14]

$$D_e = 0.308R^2/\pi^2\tau_{0.5}, \quad (3)$$

где R – радиус сферической гранулы, $\tau_{0.5}$ – время достижения половины величины адсорбции.

Коэффициенты самодиффузии измеряли методом ЯМР с ИГМП [7, 8]. В измерениях в основном использовали обычную трехимпульсную последовательность стимулированного эха [6, 7]. Времена диффузии составляли 5–20 мс. Измерения проводили в основном при температуре 309 К. Как правило, наблюдаемые диффузионные затухания веществ при адсорбции в активных углях были неэкспоненциальными, поэтому во всех случаях определяли средние величины КСД.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции имидазола и триазола из водных растворов на угле ФАС-2. Для обоих соединений наблюдается положительная адсорбция, и изотермы идут довольно круто (рис. 1). Это свидетельствует о преимущественном взаимодействии молекул имидазола и триазола с поверхностью активного угля. Из рис. 1 также видно, что при температуре 293 К имидазол сорбируется лучше, чем триазол. По-

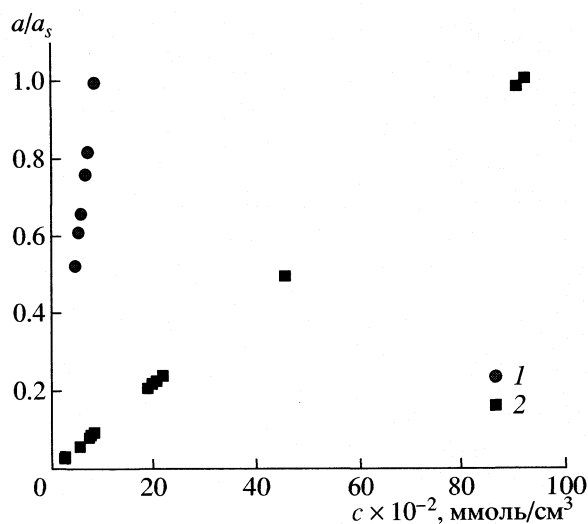


Рис. 2. Адсорбция имидазола на углях ФАС-1 (1) и ФАС-2 (2) при 293 К.

видимому, это связано с более сильными межмолекулярными взаимодействиями молекул триазола между собой в объемном растворе, а также их меньшей полярностью и более слабыми дисперсионными взаимодействиями типа адсорбат-адсорбент по сравнению с молекулами имидазола. При этом повышение температуры понижает адсорбцию имидазола.

Характер адсорбции из растворов зависит не только от свойств объемного раствора, но и химической природы поверхности и размера пор адсорбента. Влияние пористости адсорбента на характер и величину адсорбции иллюстрирует рис. 2, на котором в относительных координатах приведены изотермы адсорбции имидазола при температуре 293 К на ФАС-1 и ФАС-2. Нетрудно видеть, что изотерма адсорбции на ФАС-1 более крутая. Это, очевидно, связано с большим адсорбционным потенциалом в меньших по размерам микропорах ФАС-1 по сравнению с более широкими порами ФАС-2. Заполнение тонких пор молекулами происходит уже при относительно низких концентрациях адсорбата в растворах. Предельные значения адсорбции имидазола на углях ФАС-1 и ФАС-2 составляют соответственно 1.9 и 5.0 ммоль/г, что согласуется с величинами адсорбционного объема микропор, определенными по адсорбции паров азота (см. табл. 1). Следует отметить, что аналогичный характер имеют изотермы адсорбции триазола на этих же АУ, при этом предельная адсорбция достигает 1.4 и 3.0 ммоль/г соответственно для ФАС-1 и ФАС-2.

На рис. 3 приведены кинетические кривые адсорбции имидазола при температуре 293 К на ФАС-1 и ФАС-2. По этим кривым определяли времена достижения половины предельной величины адсорбции ($\tau_{0.5}$). На ФАС-2 при температуре

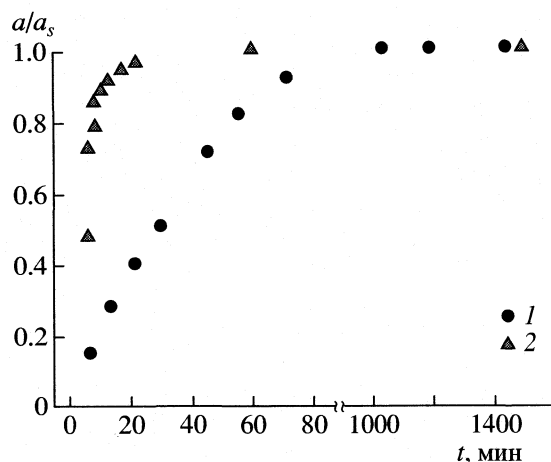


Рис. 3. Кинетические кривые адсорбции имидазола при 293 К на углях ФАС-1 (1) и ФАС-2 (2).

293 К адсорбция протекает достаточно быстро, величина $\tau_{0.5}$ не превышает 10 мин; на угле ФАС-1 этот параметр значительно больше (30 мин), что связано с меньшими размерами микропор этого активного угля. Узкие микропоры ФАС-1 соизмеримы с размерами молекул имидазола и триазола, поэтому кинетика адсорбции на этом активном угле заметно растянута по сравнению с ФАС-2.

Для сопоставления размеров микропор активных углей и адсорбированных веществ с помощью программы “HyperChem Professional 5.1.” [15, 16] в рамках полуэмпирического метода АМ 1 для индивидуальных молекул рассчитывали размеры молекул имидазола и триазола. Эти размеры составляют 0.21 и 0.19 нм² соответственно. В таком случае радиусы молекул этих веществ составляют примерно 0.25 нм. Эти величины близки к полуширине микропор угля ФАС-1 и заметно меньше размеров микропор ФАС-2 (см. табл. 1). Используя величины $\tau_{0.5}$, по формуле (3) рассчитывали эффективные коэффициенты диффузии D_c имидазола и триазола (радиус сферических гранул угля $d = 0.7$ мм). Данные расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Кинетические параметры изученных систем адсорбат-адсорбент

Тип угля	Вещество	$\tau_{0.5}$, мин	T , К	$D_c \times 10^{10}$, м ² с	$D_c \times 10^{10}$, м ² с (КСД, 298 К)
ФАС-2	Имидазол	10	293	25.5	4.0
ФАС-2	Имидазол	6	309	42.5	4.5
ФАС-2	Триазол	6	309	42.5	5.0
ФАС-1	Имидазол	30	293	8.5	2.5
ФАС-1	Триазол	30	293	8.5	2.1

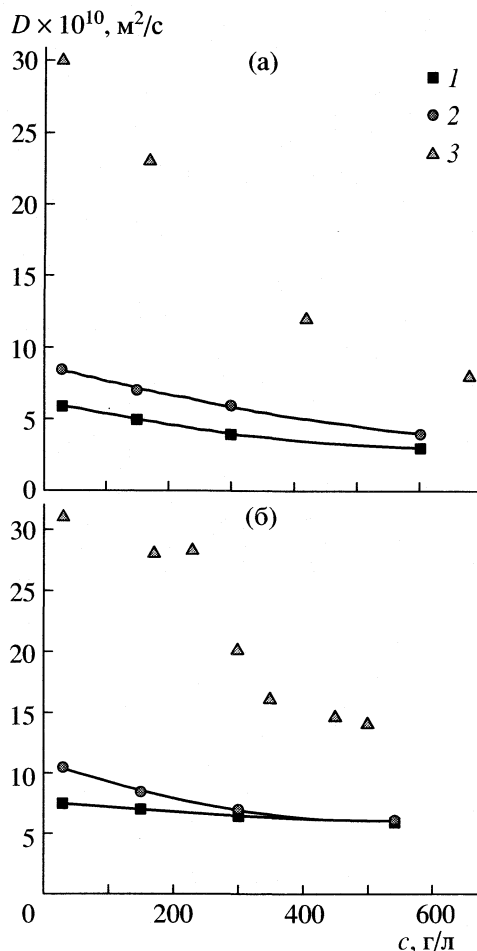


Рис. 4. Концентрационные зависимости средних КСД растворов имидазола (а) и триазола (б) в D_2O при адсорбции в ФАС-2 при температурах 298 К (В) и 303 К (С). Объем раствора 0.1 мл, масса угля 0.126 г; 3 – КСД свободного раствора при 303 К.

Коэффициенты самодиффузии (КСД) для растворов с концентрацией 600 г/л также представлены в табл. 2. Нетрудно видеть, что с увеличением температуры наблюдается рост эффективного коэффициента диффузии, аналогичная тенденция наблюдается и для КСД. На ФАС-1 значения эффективных коэффициентов диффузии и КСД меньше, чем на угле ФАС-2. (Сравнение величин эффективных коэффициентов диффузии и КСД в общем случае некорректно и является самостоятельной сложной задачей, поэтому касаться ее в рамках данной работы мы не будем.)

Для объемных растворов в исследованном диапазоне концентраций диффузионные затухания спинового эха имели экспоненциальный характер, свидетельствующий о гомогенности растворов (скорость молекул одинакова). При адсорбции в АУ диффузионные затухания описывались несколькими экспонентами, что свидетельствовало о наличии молекул, движущихся с различными

скоростями. В этом случае определяли средние величины КСД, найденные по начальному наклону кривой диффузионного затухания [6].

На рис. 4 представлены соответственно концентрационные зависимости средних КСД растворов имидазола и триазола в D_2O при адсорбции на ФАС-2 при температурах 298 и 309 К, а также в объемных свободных растворах. При измерениях КСД имидазола и триазола в адсорбированном состоянии соотношение объема раствора к массе АУ выбирали так, чтобы все поры АУ полностью заполнялись раствором (отметим, что в ФАС-2 величины КСД воды при полном заполнении всех пор составляют около $1 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{c}$).

Как видно из рис. 4, с ростом концентрации объемных растворов величины КСД падают примерно в 3 раза для имидазола (рис. 4а) и в 2 раза для триазола (рис. 4б). В то же время в ФАС-2 с ростом концентрации растворов величины КСД уменьшаются примерно в 1.5 раза. Следует отметить, что во всем исследованном диапазоне концентраций молекулы триазола более подвижны, чем молекулы имидазола, как в свободном, так и в адсорбированном состояниях. Видно, что с ростом концентрации растворов различия между КСД имидазола и триазола в углях уменьшаются и уменьшается их различие с КСД в свободных растворах.

Из данных, полученных при измерении КСД разбавленных растворов, можно получить информацию о размере молекул, если рассматривать их как жесткие сферы. Радиус этой сферы можно оценить по формуле Стокса–Эйнштейна [17]

$$D_0 = kT/6\pi\eta r, \quad (4)$$

где T – температура, k – постоянная Больцмана, η – коэффициент вязкости среды, r – эффективный радиус частицы.

Расчеты показали, что если бы молекулы были жесткими сферами, то их КСД были бы в приблизительно 10 раз ниже, чем измеренные на опыте. Из этого следует, что модель жестких сфер, заложенная в соотношение Стокса–Эйнштейна, не подходит для молекул имидазола и триазола – форма молекул этих гетероциклов существенным образом отличается от сферической и ближе к плоской, что удовлетворительно согласуется с теоретическими расчетами.

Таким образом, на основании изучения равновесных и кинетических характеристик водных растворов имидазола и триазола на углеродных адсорбентах ФАС-1 и ФАС-2 показано, что наблюдается достаточно большая положительная величина адсорбции имидазола и триазола, при этом коэффициенты диффузии достигают значительных величин. В случае узкопористого адсорбента наблюдается некоторое замедление процесса адсорбции.

На основании полученных результатов можно предположить, что биологически активные вещества на основе имидазола и триазола будут проникать через клеточные мембраны, размеры пор которых сопоставимы с размерами пор изученных АУ. Кроме того, в случае использования АУ в качестве энтеро- или гемосорбентов, эти вещества, их метаболиты или продукты распада будут сорбироваться и выводиться из организма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (код № КО № 357).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пурьгин П.П., Драгунова А.В., Лимарева Л.В., Данильченко О.П. // Хим. фарм. журн. 1998. № 32. С. 19.
2. Молчанова М.С., Пивина Т.С., Арнаутова Е.А., Зефирова Н.С. // Тез. докл. XVII Менд. съезда по общей и прикладной химии. Москва. 1988. С. 215.
3. Драгунова А.В., Зарубин Ю.П., Трещанина Н.А. и др. // Вестн. СамГУ. 1997. № 4. С. 1.
4. Физиология человека / Под. ред. П.К. Костюка. Т. 4. М.: Мир, 1986. С. 312.
5. Christensen H.N. Biological Transport (2 nd. ed.) London: Benjamin, 1975.
6. Stejskal E.O., Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 288.
7. Маклаков А.И., Скирда И.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1987. С. 224.
8. Полякова Ю.Л., Буланова А.В., Вартапетян Р.Ш., Ларионов О.Г. // Тез. докл. Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов". Москва. 2000. С. 294.
9. Полякова Ю.Л., Буланова А.В., Егорова К.В. и др. // Изв. АН Сер. химическая. 2000. № 8. С. 1401.
10. Хозина С.В., Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. // Коллоидный журнал. 1997. Вып. 2. № 59. С. 252.
11. Киселев А.В., Никитин Ю.С., Эльтеков Ю.А. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 334.
12. Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Там же. 1994. Т. 68. С. 2052.
13. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 360.
14. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 95.
15. Dewar M.J.S., Helay E. // J. Comput. Chem. 1983. V. 4. P. 158.
16. Dewar M.J.S., Helay E. // J. Stewart M.J.S., J. Comput. Chem. 1988. V. 5. P. 358.
17. Физическая химия / Под. ред. К.С. Краснова. М.: Высш. школа, 1995.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.128

“ФРАГМЕНТНЫЙ” МЕТОД РАСЧЕТА АДСОРБЦИИ
СФЕРИЧЕСКИХ СИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ В МИКРОПОРАХ

© 2005 г. Ю. К. Товбин, А. Г. Петухов, Д. В. Еремич

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: tovbin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.

Рассмотрено применение статистически точного “фрагментного” метода для расчета адсорбционных характеристик в микропорах. Метод использован для описания адсорбции сферически симметричных адсорбатов (инертные газы, метан и т.д.) в микропорах разной геометрии: в активированных углях (щелевидные поры) и цеолитах (цилиндрические и сфероцилиндрические поры). Область применения фрагментного метода ограничена периодическими элементами микропористой структуры небольшого объема. Показано, что он позволяет тестировать все приближенные (как теоретические, так и численные) методы описания адсорбции.

По мере увеличения плотности адсорбата растет вклад межмолекулярных взаимодействий в общую энергию адсорбционной системы. Эти взаимодействия во многом определяют кооперативное поведение адсорбата, и вопрос о точности их учета играет важную роль. В настоящее время для расчета адсорбции активно используются теоретические уравнения квазихимического приближения и численные методы Монте-Карло и молекулярной динамики [1–4]. Все методы имеют свои достоинства и ограничения. Так, квазихимическое приближение обеспечивает быстрые и достаточно точные расчеты вне критических областей, но точность в критических областях недостаточна (хотя в последнее время появился способ улучшения этого приближения [5, 6]). Метод Монте-Карло – стохастический и допускает получение статистически точных результатов при очень длинных (бесконечных) траекториях. На практике всегда имеют дело с траекториями конечной длины, что может приводит к недостаточно точным результатам.

Аналогичная ситуация имеет место для метода молекулярной динамики. Очевидно, что всегда желательно иметь возможность сравнения используемых подходов с независимым статистически точным результатом. Возможности аналитической теории в этом отношении резко ограничены [7, 8], поэтому в работах [9–11] был предложен так называемый “фрагментный” метод расчета в рамках модели решеточного газа. Суть его состоит в переборе всех допустимых конфигураций молекул, расположенных на дискретной решеточной структуре с произвольными расположениями адсорбционных центров разной природы и произвольной энергетикой межмолекулярного взаимодействия. Однако он применим только для малых

объемов систем. (Ранее такие объемы содержали до 24 центров, тогда как сейчас они могут быть увеличены в связи с увеличением вычислительных возможностей). Сам фрагментный метод был предложен для расчета динамических и равновесных характеристик адсорбции на плоских неоднородных поверхностях.

В данной работе фрагментный метод распространен на неплоские структуры и использован для расчета изотерм адсорбции простейших типов адсорбатов (инертные газы и сферически симметричные молекулы метана, четыреххлористого углерода и др.) в микропористых системах. Надмолекулярная структура таких систем моделируется с помощью участков простых регулярных геометрий (цилиндрических и сферических) с дополнительным включением сочленений разных типов участков пор. Такие структуры могут моделировать разные типы пористых систем, начиная от полостей цеолитов, аппроксимируемых сферами, при относительно короткой длине цилиндрической части разного диаметра, до моделирования сочленений (пересечений) длинных цилиндрических участков в новых мезопористых материалах, например, типа МСМ-41 и МСМ-49. В работе рассмотрены узкие щелевидные поры в кристаллитах активированных углей, а также трехмерные системы микроканалов в цеолитах с помощью цилиндрических и сфероцилиндрических пор (при разных соотношениях длин каналов и размера полостей и в зависимости от специфики строения узких окон, соединяющих полости в цеолитах). Для сравнения аналогичные расчеты были проведены также в квазихимическом приближении (уравнения и методика расчета которого многократно описаны [1, 12, 13]).

Расчет состояний системы в фрагментном методе осуществляется согласно следующей процедуре. Пусть функция $\sigma(i, f)$ описывает занятость узла f (данный узел занят или свободен) в конфигурации i ($1 \leq f \leq N$, $1 \leq i \leq B$). Полная совокупность конфигураций частиц на решетке из N узлов равна $B = 2^N$. Статистическая сумма системы Z и энергия E_i конфигурации i имеют вид

$$Z = \sum_{i=1}^B \exp(\beta E_i), \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad (1)$$

$$E_i = \sum_{f=1}^N [\beta^{-1} \ln(a_f^0 P)^{1/m} + Q_f] \sigma(i, f) + \sum_{i=1}^N \sum_{h \in z_f} \epsilon_{fh} \sigma(i, f) \sigma(i, h),$$

где Q_f – энергия связи молекулы с узлом f ; ϵ_{fh} – энергия взаимодействия молекул на узлах f и h , a_f^0 – предэкспонента локальной константы Генри для узла f ; $a_f = a_f^0 \exp(\beta Q_f)$, P – равновесное давление, m – степень диссоциации молекулы газовой фазы.

Изотерма адсорбции определяется как

$$\theta = \sum_{i=1}^B n_i \theta_i / N, \quad \theta_i = \exp(\beta E_i) / Z,$$

где θ_i – вероятность реализации конфигурации i ($\sum_{i=1}^B n_i \theta_i = 1$), n_i – число занятых узлов в конфигурации i .

При рассмотрении конкретных систем существует обычная проблема, связанная с моделированием сложного характера энергии взаимодействия молекул со стенками пор произвольной геометрии. Взаимодействия молекул со стенками приводят к реализации неоднородности их распределения как по сечению щелевидных или цилиндрических пор, так и внутри рассматриваемого элемента объема сфероцилиндрических пор. Взаимодействия моделируются потенциалом Леннарда-Джонса (12–6) [14] для молекул адсорбата и усредненным потенциалом взаимодействия этих молекул со стенками поры (10–4) или (9–3) с учетом реальной структуры искривленности твердой фазы цеолитов [13]. Ниже расчеты выполнены с учетом вкладов первых и вторых соседей (вклад вторых соседей равен $\epsilon_{\text{АгАг}}/8$, а энергия взаимодействия первых соседей $\epsilon_{\text{АгАг}}$ для аргона составляет 1 кДж/моль).

С помощью фрагментного метода можно исследовать любой тип топографий участков неоднородных поверхностей, отличающихся значениями локальных констант Ленгмюра и энергиями латеральных взаимодействий адсорбированных

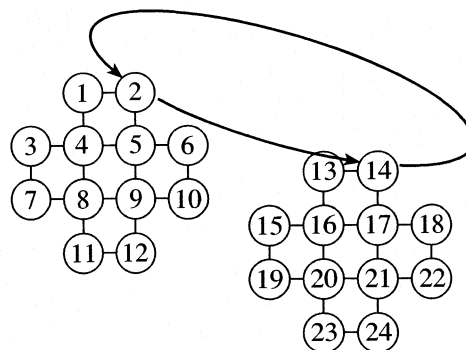


Рис. 1. Схема замыкания связей для фрагмента, состоящего из двух сечений в цилиндре диаметром 4λ .

молекул, который реализуется на фрагменте, состоящем из N узлов. Метод дает точное решение задачи о распределении молекул на конечном числе узлов фрагмента. Расчеты на основе уравнений (1) при фиксированном давлении осуществляются простым суммированием по вкладам разных конфигураций без итерационных процедур. Время расчета увеличивается с ростом N .

При переходе на трехмерные объекты пространство пор разбивается на равные ячейки, каждая из которых содержит не более одной частицы. Из общего множества ячеек выделяется один фрагмент, который периодически повторяясь, заполняет все пространство системы. Для применения фрагментного метода необходимо определить, как происходит замыкание связей между ячейками рассматриваемого фрагмента, чтобы он отражал периодичность его расположения в объеме всей системы. Так, когда одна из частиц (а) находится около границы фрагмента, и связь проходит через определенную грань фрагмента и заканчивается на частице (с) в другом фрагменте, то одновременно с этим через противоположную грань фрагмента должна входить та же связь и заканчивается на частице (b) внутри данного фрагмента (т.е. частицы (с) и (b) являются периодическими образами одной частицы).

На рис.1 показана структура узкой цилиндрической поры для цилиндра с диаметром 4λ . Диаметр D_c измеряется в единицах λ ; λ – параметр решеточной структуры. В цилиндрической поре выделены два сечения, которые состоят из множеств узлов, находящихся в плоскостях, перпендикулярных к оси цилиндра. В первом сечении расположены узлы 1–12, и во втором сечении узлы 13–24. Каждый узел первого сечения (например, 2) имеет связи с ближайшими соседями 1 и 5 внутри данного сечения, а также связь с узлом из второго сечения (14), которая находится внутри рассматриваемого фрагмента. Аналогично расположенная связь, начинающаяся в узле из второго сечения (14), выходит за грань и, пересекая

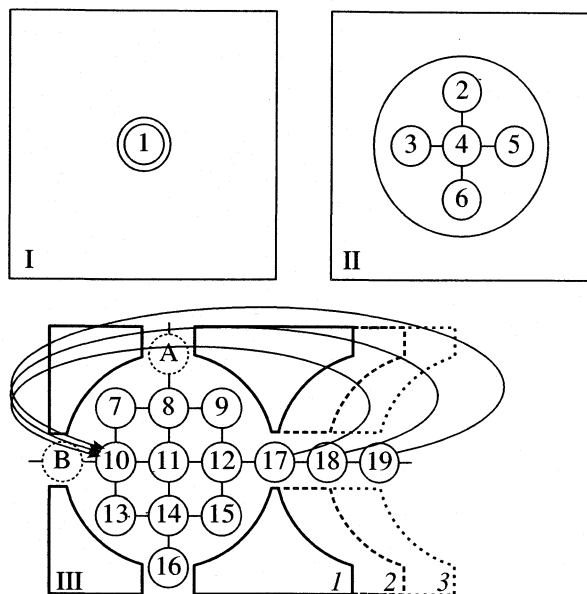


Рис. 2. Схема замыкания связей в сфероцилиндрах 3-1-1, 3-1-2 и 3-1-3, содержащих одинаковые диаметры усеченной сферы $D_s = 3\lambda$ и цилиндрической части $D_c = 1\lambda$, но с разной длиной цилиндрической части $L_c = 1, 2$ и 3λ .

противоположную грань, заканчивается на узле 2 из первого сечения. (Частица в узле 2 также взаимодействует со стенкой, что учитывается через энергию Q_5 .)

В качестве другого примера рассмотрим структуру сфероцилиндрических пор. Сфероцилиндрическая пора представляет собой сферу, расположенную в начале координат, и три цилиндрических канала, направление осей которых совпадают с декартовыми осями X, Y, Z . Параметрами сфероцилиндрической структуры является диаметр сферы (D_s), диаметр цилиндров (D_c) и длина цилиндров (L_c), соединяющих сферы (по определению $D_s \geq D_c$). Для сокращенной записи параметров в дальнейшем будет форма $D_s-D_c-L_c$ (например, 4-1-1 означает, что диаметр сферы равен 4λ , диаметр цилиндров равен λ и длина цилиндрических каналов равна λ). Замыкание происходит через все три грани, расположенные на концах цилиндров.

На рис. 2 приведены схемы сфероцилиндров, имеющих один диаметр сферы и разные длины "цилиндрического" участка единичного диаметра: 3-1-1, 3-1-2 и 3-1-3. Показаны три слоя системы (отмеченные римскими цифрами) по нормали к плоскости рисунка. Для наглядности использована кубическая решетка узлов с числом ближайших соседей $z = 6$. Слой I проходит через узел канала, находящийся за узлами 4 и 11 слоев II и III, которые относятся к сферической части поры. Слой III проходит через центральную часть сферы и через каналы, соединяющие эту сферу со своими соседями. Замыкание между слоями

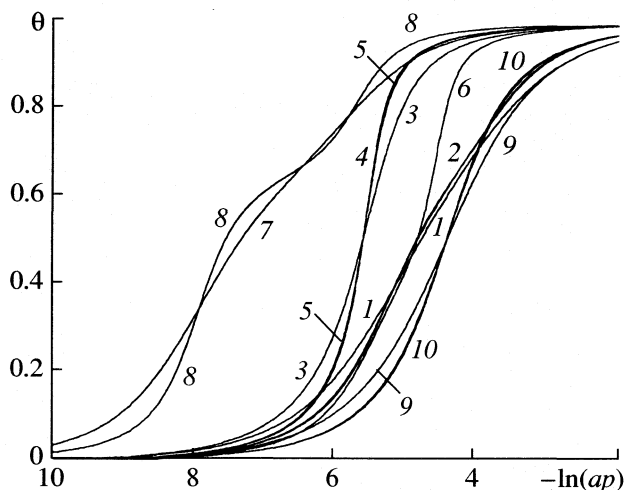


Рис. 3. Изотермы адсорбции для узкопористых систем. Влияние типа сечения пор, числа рассматриваемых сечений во фрагментном методе, структурного фактора решеточной модели $z = 12$ и 6, а также температуры на вид изотерм адсорбции. Пояснения в тексте.

происходит следующим образом: узел 1 связан с узлом 4, узел 4 связан с узлом 11 и все остальные узлы (2, 3, 5, 6) в слое II связаны с узлами 8, 10, 12, 14 в слое III. Аналогичным образом описываются связи между такими же пятью молекулами в вышележащих слоях: слой IV идентичен слою II, а слой V идентичен слою I. Узлы А и В в каналах слоя III только формально отражают структуру сфероцилиндрической системы, а способ замыкания связей зависит от длины канала. Если $L_c = 1$, то замыкание узла 17 происходит непосредственно на узел 10 (аналогично узел 16 замыкается на узел 8). А если $L_c > 1$, то на узел 10 замыкаются связи узла 18 ($L_c = 2$) или 19 ($L_c = 3$).

На рис. 3 показаны примеры изотерм адсорбции для простейших узкопористых систем: идеальные (бесконечно протяженные) щелевидные (1-8) и цилиндрические (9, 10) поры. Расчеты выполнены для 273 К, за исключением кривых 7 и 8, относящихся к 180 К. Для расчета принято, что энергия связи атомов аргона на плоской поверхности графита $Q_1 = 9.24\epsilon_{\text{ArAr}}$ [14]. Для поверхностей цилиндров принято $Q_1 = 8.1\epsilon_{\text{ArAr}}$, поэтому изотермы адсорбции для цилиндров сдвинуты в область больших давлений.

Сравнение числа сечений в порах, необходимых для получения результатов, относящихся к бесконечно длинным порам, показано на рис. 3 (кривые 1, 2 и 3, 4 для щелевидной поры $H = 3\lambda$ с решеточной структурой $z = 6$ и 12 соответственно и кривые 9 и 10 для цилиндрического канала с $D_c = 3\lambda$). Данные расчеты показывают, что ис-

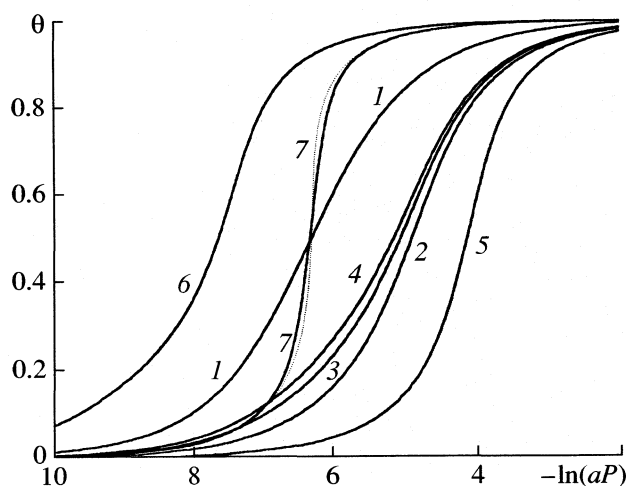


Рис. 4. Влияние структурных свойств сфероцилиндров с разными диаметрами сфер и цилиндрическими участками (их длины и диаметр) на изотермы адсорбции аргона. Расчет со структурой $z = 6$; пунктир – расчет в квазихимическом приближении; пояснения в тексте.

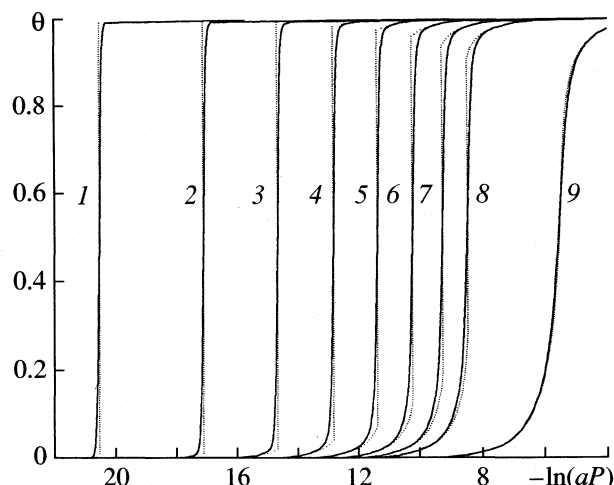


Рис. 5. Влияние температуры на вид изотермы адсорбции Ar в щелевидной поре SiO_2 с $Q_1 = 3.9\epsilon_{\text{ArAr}}$ для $z = 12$ при варьировании температуры от сверхкритических температур до температуры твердого аргона в объемной фазе; $T = 60$ (1), 75 (2), 90 (3), 105 (4), 120 (5), 135 (6), 150 (7), 180 (8), 273 (9). Аналогичные кривые, рассчитанные в квазихимическом приближении, показаны пунктиром.

пользование одного сечения недостаточно для получения результатов, которые бы хорошо аппроксимировали бесконечно длинную пору (эффект самовоздействия узлов самих на себя при циклическом замыкании связей относительно велик), тогда как использование двух и трех сечений приводит практически к одинаковым результатам.

Влияние температуры иллюстрируют кривые 7 и 8, рассчитанные для щелевидной поры с $H = 3\lambda$ при (180 К) и тех же параметрах модели. Как и выше, учет одного и трех сечений (структура $z = 6$) существенно меняют тип кривой, тогда как изотерма при учете двух сечений практически совпадает с изотермой, рассчитанной по трем сечениям. Кривые 5 и 6 получены для щелевидных пор разной ширины $H = 3\lambda$ и 4λ . Обе кривые содержат по 12 узлов в сечении. Кривой 5 отвечает четыре узла в направлении, перпендикулярном к оси поры и к поверхности стенки ($3\lambda \times 4\lambda$), а кривой 6 отвечают три узла в этом же направлении. Кривая 5 практически совпадает с кривой 3, содержащей девять узлов ($3\lambda \times 3\lambda$), что указывает на достаточность как минимум трех узлов в одном из направлений для исключения эффекта самовоздействия и правильного описания свойств протяженной системы. Кривая 6 с большей шириной поры H (ее сечение равно $4\lambda \times 3\lambda$) смещена к большим значениям давлений, так как она содержит два вторых монослоя, и роль второй стенки существенно уменьшена.

Роль структурного фактора решеточной структуры z демонстрируют кривые 1 и 2 для $z = 6$, а также 3 и 4 для $z = 12$. Изменение геометрии решеточной структуры сохраняет расстояние между

частицами, но уменьшает расстояние между стенками поры и меняет полную энергетику системы. Поэтому изотермы адсорбции с увеличением z смещаются в область пониженных давлений.

Влияние структуры сфероцилиндров на вид изотерм адсорбции показан на рис. 4. Расчет по фрагментному методу для кривых 1–5 проведен со структурой $z = 6$ при температуре 273 К. Кривая 1 относится к пересекающимся цилиндрическим порам (длина цилиндрического участка равна 4λ). Для кривых 2–4 при постоянном размере сферы увеличивается длина цилиндрического участка, а для кривой 5 вдвое увеличен диаметр цилиндрического участка. Влияние температуры (180 К) для систем 3–1–2 и 3–2–1 демонстрируют кривые 6 и 7. Аналогичные кривые, рассчитанные в квазихимическом приближении, показаны пунктиром. Сравнение результатов обоих методов показывает, что они практически совпадают за исключением кривой 7, т.е. при высоких температурах оба метода дают эквивалентные кривые, тогда как при понижении температуры и приближении к критической температуре T_c результаты обоих методов могут отличаться. Это различие зависит от геометрии системы (оно растет с увеличением расстояния между стенками пор, здесь увеличивается диаметр цилиндрического канала) и от близости температуры к T_c . Для атомов аргона в объемной фазе $T_c \approx 151$ К [15], но для пористых систем дополнительно следует учитывать, что значение T_c понижается с уменьшением характерного размера пор [16].

Более детально влияние температуры на вид изотерм адсорбции показан на примере щелевид-

ных пор шириной $H = 3\lambda$ (рис. 5). Сопоставление обоих методов расчета показывает, что оба метода при высоких температурах дают один и тот же результат. По мере понижения температуры появляются отличия, которые увеличиваются вблизи критической температуры. Эти расхождения наблюдаются на кривых 4–8. Дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению расхождений.

Напомним, что во фрагментном методе отсутствует возможность учета двухфазных состояний; в точных методах расчета необходим предельный переход на бесконечные объемы [17]. Но по мере понижения температуры наклон изотермы становится все более крутым, и участок изотермы вблизи области конденсации приближается к скачку. В квазихимическом приближении этому участку изотермы отвечает реальный скачок плотности, получаемый по правилу Максвелла для сосуществующих разреженной и плотной фаз. Таким образом, поведение изотерм адсорбции при низких температурах свидетельствует о принципиальных различиях приближенного и точного методов расчета. В работе [18] с помощью квазихимического приближения для разных сфероцилиндрических пор показано наличие фазовых переходов только при таких низких температурах, которые не реализуются в экспериментальных условиях. Поэтому теоретические методы согласуются с экспериментальными данными об отсутствии фазовых переходов в узкопористых системах (активных углях и цеолитах) при низких температурах.

Таким образом, впервые точный фрагментный метод использован для расчета физической адсорбции газов в микропористых структурах. Рассчитаны изотермы адсорбции аргона в активных углях и цеолитных сорбентах. Аналогичным образом могут быть получены точные результаты для теплот и теплоемкостей адсорбата в микропористых системах, а также рассчитаны скорости адсорбции, десорбции и коэффициенты самодиффузии [19]. Проведено сопоставление с приближенным квазихимическим методом. Установлено, что вне области фазовых переходов оба метода дают практически точные одинаковые результаты. При сверхкритических температурах квазихимическое приближение является достаточно точным во всем диапазоне концентраций газа. (Поэтому при высоких температурах квазихимическое приближение применимо для пор любых размеров.) Вблизи и ниже критической темпера-

туры оба метода дают приближенные результаты, которые отличаются друг от друга. Поэтому требуется более детальное исследование с целью выяснения областей двухфазных состояний (с помощью калибровочных функций [5, 6]). При низких температурах вдали от критической температуры результаты обоих методов совпадают.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32072а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
2. Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics / Ed. by K. Binder // Topics in Current Physics. Berlin: Springer Verlag. 1979. V. 7; 1984. V. 36.
3. Nicolson D., Parsonage N.G. Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption. N.Y.: Acad. Press, 1982.
4. Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces / Ed. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich // Studies in Surface Science and Catalysis. V. 104. Amsterdam; Elsevier, 1997.
5. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1531.
6. Tovbin Yu.K., Rabinovich A.B. // Langmuir. 2004. V. 20. № 12. P. 6041.
7. Baxter R.J. Exactly Solved Model in Statistical Mechanics. L.: Acad. Press, 1982.
8. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
9. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
10. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 2. С. 75.
11. Tovbin Yu.K. // Langmuir. 1997. V. 13. № 5. P. 979.
12. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1875.
13. Еремич Д.В., Товбин Ю.К. // Там же. 2004. Т. 78. С. 720.
14. Steele W.A. The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974.
15. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
16. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 1. С. 48.
17. Монтролл Э.В. // Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973. С. 92.
18. Товбин Ю.К., Еремич Д.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2208.
19. Товбин Ю.К., Петрова Т.В. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 4. С. 870.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИТРАТА КАЛЬЦИЯ,
ДИСПЕРГИРОВАННОГО В СИЛИКАГЕЛЕ: ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОР**

© 2005 г. И. А. Симонова*, Ю. И. Аристов**

*Новосибирский государственный университет

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

E-mail: aristov@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.08.2004 г.

Синтезированы и исследованы новые композитные сорбенты воды “Ca(NO₃)₂ в мезопорах силикагеля”. В интервале температур 30–160°C измерены изобары сорбции паров воды при давлении 17 мбар в зависимости от размера пор силикагеля (6, 10, 12 и 15 нм). Показано, что поглощение воды композитом происходит по трем механизмам: а) гетерогенная адсорбция силикагелем, б) образование дигидрата соли и в) образование водного раствора соли в порах силикагеля. Установлено, что модифицирование силикагеля солью существенно увеличивает его сорбционную емкость по воде (с 0.04–0.06 до 0.2–0.3 г/г), причем сорбционные свойства композита не являются линейной комбинацией свойств силикагеля и массивного нитрата кальция. Обнаружен сдвиг перехода между безводной солью и ее двухводным кристаллогидратом в область более высоких температур при уменьшении размера пор матрицы-хозяина. В области этого перехода обнаружен сорбционный гистерезис, который сужается при увеличении степени диспергирования Ca(NO₃)₂. Свойства раствора в порах такие же, как у массивного раствора, и гистерезис не наблюдался. Методами дифференцирующего растворения, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что изменение свойств соли скорее происходит за счет ее диспергирования до наноразмеров, чем вследствие взаимодействия соли с матрицей.

К настоящему времени уже достаточно хорошо изучен новый класс композитных сорбентов воды – селективные сорбенты воды (ССВ) на основе галогенидов и сульфатов щелочных и щелочно-земельных металлов [1–12]. Для этих композитов исследованы сорбционное равновесие с парами воды в зависимости от содержания соли в композите и размера пор матрицы [1–3], взаимодействие импрегнированной соли и матрицы-носителя, теплоемкость и теплопроводность [4] и другие характеристики. Как для галогенидов, так и для сульфатов обнаружено изменение сорбционной способности соли и температуры плавления ее гидратов при помещении в поры матрицы-хозяина [1–3, 11, 12]. Это изменение свойств может происходить как за счет диспергирования соли до наноразмеров (так называемый “размерный эффект”), так и вследствие взаимодействия между солью и матрицей [11, 12]. Оба эффекта позволяют целенаправленно варьировать свойства таких композитных сорбентов в широких пределах, для того чтобы получить материал, наиболее подходящий для конкретных практических приложений, среди которых осушка газов, получение питьевой воды из воздуха, адсорбционные тепловые насосы и др. [8–10].

При наличии упомянутых общих закономерностей конкретные различия между свойствами дисперсных галогенидов и сульфатов связаны с

их различной растворимостью в воде, способностью образовывать кристаллогидраты, температурой их разложения и другими индивидуальными характеристиками. В связи с этим значительный интерес представляет исследование ССВ на основе еще одного класса солей – нитратов щелочных и щелочно-земельных металлов, которые являются достаточно гигроскопичными веществами и образуют ряд гидратов. Важно, что для массивных систем нитрат металла–вода в литературе имеются термодинамические характеристики (растворимость в воде, давление паров, температура плавления и др.) [13, 14], необходимые для сравнения с дисперсными системами. Кроме того, нитраты являются дешевыми и доступными солями, будучи продуктами крупнотоннажного производства.

Данная работа посвящена изучению свойств композитов “нитрат кальция в силикагеле” в зависимости от размера пор матрицы-хозяина. Пористую структуру чистых матриц и композитов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота. Фазовый состав композитов исследовали методами дифференцирующего растворения (ДР) и рентгенофазового анализа (РФА), а методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) измеряли температуру плавления массивной и дисперсной соли.

Характеристики пористой структуры синтезированных композитов (D_{cp} – размер пор, нм)

Композит	[Ca(NO ₃) ₂], мас. %	D_{cp} , нм	$s_{\text{уд}}$, м ² /г	$V_{\text{уд}}$, см ³ /г	δ
ССВ-6	40	6	200	0.33	0.08
ССВ-10	42	10	120	0.32	0.06
ССВ-12	46	12	90	0.27	0.13
ССВ-15	46	15	60	0.24	0.08

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композитных сорбентов воды “нитрат кальция в силикагеле” в качестве пористой матрицы использовали промышленные силикагели марки КСК (средний диаметр пор $D_{\text{cp}} = 15$ нм, удельная поверхность $s_{\text{уд}} = 200$ м²/г, удельный объем пор $V_{\text{уд}} = 0.8$ см³/г) (ССВ-15), КСС-2 ($D_{\text{cp}} = 12$ нм, $s_{\text{уд}} = 300$ м²/г, $V_{\text{уд}} = 0.9$ см³/г) (ССВ-12), КСС-3 ($D_{\text{cp}} = 10$ нм, $s_{\text{уд}} = 350$ м²/г, $V_{\text{уд}} = 0.9$ см³/г) (ССВ-10) и Grace Silicagel 8749.01 ($D_{\text{cp}} = 6$ нм, $s_{\text{уд}} = 580$ м²/г, $V_{\text{уд}} = 0.9$ см³/г) (ССВ-6). Предварительно высушенную при 200°C навеску силикагеля пропитывали при 20°C насыщенным раствором нитрата кальция и прокачивали при 180°C до прекращения изменения массы образца (~2 ч).

Сорбционное равновесие синтезированных сорбентов с парами воды изучали термогравиметрическим методом на термовесах “Rigaku Thermoflex”. Образец сорбента в количестве 10–30 мг загружали в алюминиевый тигель, взвешивали и помещали в измерительную ячейку весов. Термопара, измеряющая температуру, находилась на расстоянии ~1 мм от образца. Перед измерением изобар сорбции (десорбции) образец выдерживали до прекращения уменьшения массы при 200°C в токе воздуха. Затем образец охлаждали до комнатной температуры и в измерительную ячейку объемом ~40 см³ подавали воздух (скорость потока 60–150 см³/мин), насыщенный парами воды до парциального давления $p_{\text{H}_2\text{O}} = 17$ мбар в термостатируемом сатураторе.

Для измерения изобар десорбции образец насыщали парами воды при комнатной температуре, а затем ступенчато поднимали температуру и выдерживали образец до достижения постоянной массы. Равновесное количество адсорбированной воды $m(p_{\text{H}_2\text{O}}, T)$ измеряли непосредственно по конечному изменению массы образца. Содержание воды в образцах (г/г) рассчитывали следующим образом:

$$w = m(p_{\text{H}_2\text{O}}, T)/m_{\text{сух}},$$

где $m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца. Другим способом сорбцию характеризовали количеством молей

воды, сорбированной одним молем соли при данных $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и T :

$$N(p_{\text{H}_2\text{O}}, T) = [m(p_{\text{H}_2\text{O}}, T)/M_{\text{H}_2\text{O}}]/[m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}/M_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}],$$

где M – молекулярная масса, $m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}$ – масса соли в образце. Температуру изменяли в интервале 30–150°C и поддерживали с точностью ± 0.5 К.

Измерения температуры плавления нитрата кальция как массивного, так и диспергированного в порах силикагеля, проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC404C Regasus фирмы NETZCH. Типичная масса образца составляла 5–15 мг. Измерения проводили в закрытых тиглях при скорости нагрева 20 К/мин. Фазовый состав образцов изучали методом РФА на дифрактометре HZG-4C с графитовым монохроматором, используя CuK_α -излучение. Химический фазовый анализ проводили методом дифференцирующего растворения [11], т.е. путем последовательного растворения фаз, входящих в состав образца, в различных растворителях – сначала в воде, затем в растворе HCl (0.1 М) и наконец в водном растворе HF (1 : 5). Продукты растворения направляли непосредственно в детектор спектрометра ИСП АЭС для определения концентрации кальция и кремния.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пористую структуру синтезированных сорбентов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Оказалось, что удельный объем пор $V_{\text{уд}}$ композитных сорбентов уменьшается в 2.8–3.3 раза по сравнению с исходными силикагелями. Это уменьшение происходит за счет того, что а) объем нормируется на общую массу композита, в которой доля пористого силикагеля составляет чуть больше половины (таблица), б) поры силикагеля частично заняты солью, в) доступ к части пор силикагеля может быть блокирован введенной солью. Для оценки степени блокировки пор $\delta = (V_{\text{м}} - (V_{\text{уд}} - V_{\text{с}}))/(V_{\text{уд}} - V_{\text{с}})$ мы рассчитали объем пор матрицы (силикагеля) на 1 г композита $V_{\text{м}}$ и объем $V_{\text{с}}$, занимаемый в порах солью (на 1 г композита), полагая, что плотность нитрата кальция в порах равна плотности массивной соли. Оказалось, что для синтезированных композитов степень блокировки пор (δ) солью невелика и составляет 6–13% (таблица), что близко к точности измерения самой этой величины.

На рис. 1 представлены изобары сорбции паров воды массивным нитратом кальция, силикагелем КСС-2 (средний диаметр пор 12 нм), а также кривая, рассчитанная как линейная комбинация

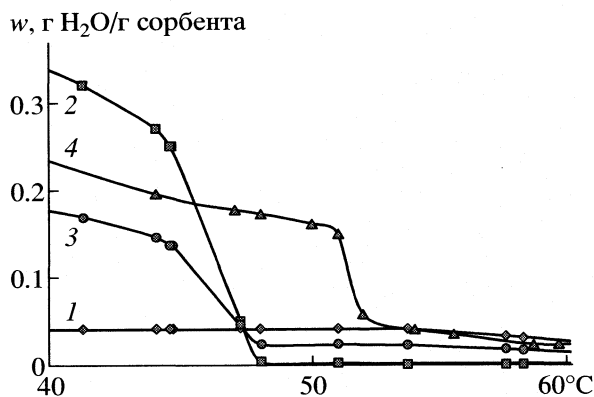


Рис. 1. Изобары сорбции паров воды силикагелем с размером пор 12 нм (1), массивным $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (2), линейная комбинация (m_Σ) сорбционных свойств силикагеля и массивного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (3) и ССВ-12 (4).

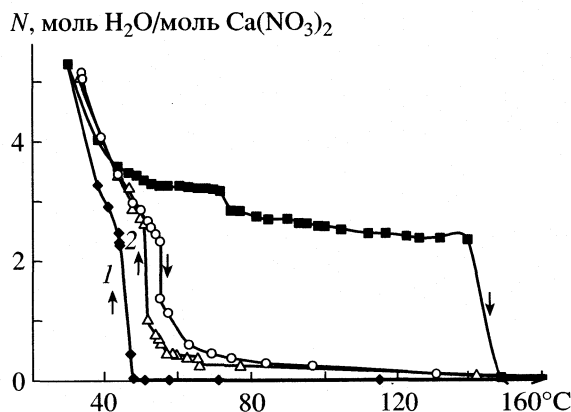


Рис. 2. Изобары сорбции/десорбции паров воды массивным $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (1) и композитом ССВ-12 (2).

ция этих изобар с соответствующими весовыми вкладами

$$m_\Sigma(T) = \alpha m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}(T) + (1 - \alpha) m_{\text{SiO}_2}(T),$$

где α – массовая доля нитрата кальция в композите, $m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2}(T)$ и $m_{\text{SiO}_2}(T)$ – количество воды (г), поглощенной при температуре T 1 г массивного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и 1 г силикагеля соответственно. Для силикагеля сорбция плавно растет при уменьшении температуры и достигает 0.04 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$. В отличие от этого поглощение воды массивной солью протекает ступенчато – путем образования двухводного гидрата соли



Поскольку в системе присутствуют три фазы (безводная соль, ее кристаллогидрат и водяной пар) и два компонента (соль и вода), по правилу фаз Гиббса в общем случае число степеней свободы равновесной системы $\nu = k + 2 - f$ (где k – число компонентов системы, а f – число фаз) равняется 1, т.е. такая система моновариантна. Это означает, что вдоль кривой равновесия из двух внешних параметров (T и $p_{\text{H}_2\text{O}}$) можно варьировать только один. Если, например, зафиксировано давление (как в наших экспериментах), то вариантность системы $\nu = k + 1 - f$ становится равной нулю, и переход от безводной соли к двухводному гидрату происходит ступенчато при некоторой пороговой температуре. При $p = 17$ мбар эта температура оказалась равной $45 \pm 2^\circ\text{C}$, что соответствует относительной влажности $\sim 18\%$.

Для нитрата кальция в порах силикагеля со средним размером 12 нм переход (1) происходит при температуре $51 \pm 2^\circ\text{C}$, т.е. более высокой, чем для массивной соли (указанной температуре соответствует относительная влажность 13%). Это свидетельствует о большей прочности связывания

воды дисперсной солью либо о большей подвижности воды в дисперсном гидрате.

Сравнение кривой, рассчитанной как линейная комбинация изобар сорбции массивной соли и чистого силикагеля КСВ-2 с соответствующими весовыми вкладами, с изобарой, экспериментально измеренной для композита ССВ-12, показывает, что а) модифицирование силикагеля нитратом кальция приводит к увеличению сорбционной способности в несколько раз (с 0.04 до 0.2–0.3 г $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ сорбента); б) сорбционные свойства композита в области образования дигидрата не являются линейной суперпозицией свойств массивного нитрата кальция и чистого силикагеля; в) сорбционные свойства раствора соли в порах такие же как массивного раствора.

Оказалось, что для массивного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и композита ССВ-12 в области перехода (1) наблюдается сорбционный гистерезис, причем для соли в порах различие между кривыми сорбции и десорбции существенно меньше, чем для массивной соли (рис. 2). Этот гистерезис может быть связан с кинетическими затруднениями при встраивании молекул воды в кристаллическую решетку соли. Уменьшение гистерезиса для композита может быть вызвано как диспергированием соли, сопровождающимся увеличением количества дефектов, так и взаимодействием соли с поверхностью носителя. Для раствора в порах силикагеля сорбционный гистерезис не наблюдался.

На рис. 3 представлены изобары сорбции воды композитами, синтезированными на основе силикагелей с различным размером пор, а также массивным нитратом кальция. Температура перехода между безводной солью и ее двухводным кристаллогидратом при уменьшении размера пор матрицы-хозяина монотонно сдвигается в область более высоких температур или в область более низких относительных влажностей (от 18 до 9–11%). Таким образом, диспергирование соли

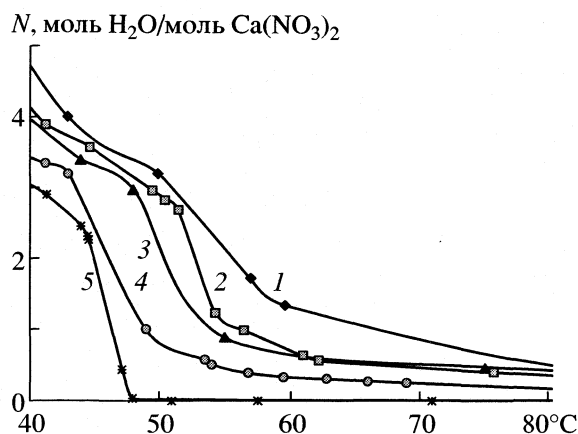


Рис. 3. Изобары сорбции паров воды композитами ССВ-6 (1), ССВ-10 (2), ССВ-12 (3), ССВ-15 (4) и массивным $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (5).

до наноразмеров увеличивает ее способность поглощать воду. Это свойство может быть использовано для синтеза сорбентов, поддерживающих постоянную влажность в упомянутом диапазоне.

Кроме сдвига в более высокие температуры область перехода уширяется: для композитов ССВ-15 и ССВ-6 ее протяженность составляет 5–7 и 12–15 К соответственно (рис. 3). По нашему мнению, это указывает на неоднородность свойств микрокристаллитов соли, диспергированной в порах силикагеля, так что для разных кристаллитов переход (1) протекает моновариантно, но при разных температурах, в целом сдвигаясь в область более высоких температур, чем для массивной соли. Причиной такой неоднородности может быть как распределение кристаллитов дисперсной соли по размерам, так и взаимодействие соли с матрицей.

Более детальное исследование фазового состояния соли методом РФА показало, что в сухом образце ССВ-15 (150°C, 17 мбар) присутствуют микрокристаллиты $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, причем размер области их когерентного рассеяния близок к размеру пор силикагеля. Кристаллические фазы взаимодействия соли с силикагелем обнаружены не были. Методом дифференцирующего растворения, который позволяет регистрировать не только кристаллические, но и рентгеноаморфные фазы [11], продукты взаимодействия также не обнаружены.

Другой вероятной причиной изменения свойств соли в порах может быть уменьшение размеров ее кристаллитов и соответственно увеличение их поверхностной энергии. Одним из возможных следствий этого может быть понижение температуры плавления соли при ее помещении в поры матрицы, выступающей в роли диспергирующего агента. Мы измерили методом ДСК температуру плавления массивной соли и соли, помещенной в

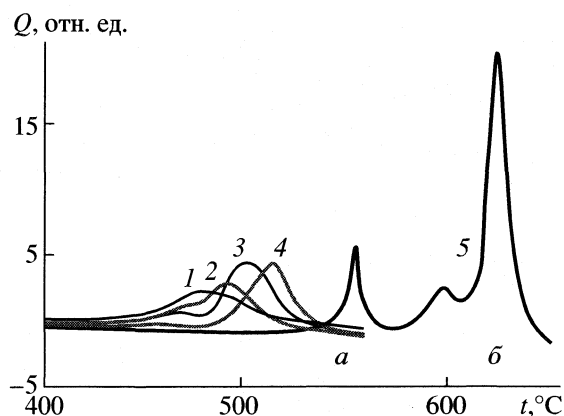


Рис. 4. Калориметрические кривые для плавления/разложения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в порах различного размера: (1 – 6, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 15 нм) и для массивного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (5, а – плавление, б – разложение).

поры исследованных в данной работе силикагелей (рис. 4). Известно, что массивный нитрат кальция плавится при 560°C, а при 600°C происходит его разложение (см. [16] и рис. 4). Для соли, помещенной в поры со средним диаметром 15 нм, оба пика уширяются и смещаются в область более низких температур (пик плавления – до 455°C, а разложения – до 515°C), но их все еще можно разделить. В меньших порах (6, 10 и 12 нм) плавление и разложение протекают практически одновременно, поэтому на калориметрических кривых оба пика перекрываются, что не позволяет количественно определить сдвиг каждого из них и применить для анализа уравнение Гиббса–Томсона [17, 18]. Видно, однако, что сдвиг монотонно увеличивается при уменьшении размера пор и превышает 70–100 К, что свидетельствует о существенном изменении термодинамических свойств соли при ее диспергировании в нанопорах силикагеля, которое, по-видимому, происходит за счет увеличения поверхностной энергии нанокристаллитов соли.

Авторы благодарят ИНТАС (грант 03-51-6260), Российский фонд фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-32304, 03-02-39017 и 04-02-81028) и СО РАН (грант 133) за частичную финансовую поддержку, В.В. Малахова, А.В. Губаря и Л.М. Плясову – за исследование образцов физико-химическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. // *React. Kinet. Cat. Lett.* 1996. V. 59. № 2. P. 325.
2. Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Cacciola G., Restuccia G. // *Ibid.* 1996. V. 59. № 2. P. 335.
3. Aristov Yu.I., Di Marco G., Tokarev M.M., Parmon V.N. // *Ibid.* 1997. V. 61. № 1. P. 147.

4. *Аристов Ю.И., Токарев М.М., Каччиола Г., Рестучча Д.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 391.
5. *Gordeeva L.G., Restuccia G., Cacciola G., Aristov Yu.I.* // React. Kinet. Cat. Lett. 1998. V. 63. № 1. P. 81.
6. *Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Каччиола Г., Аристов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1229.
7. *Гордеева Л.Г., Рестучча Д., Токарев М.М. и др.* // Там же. 2000. Т. 74. № 12. С. 2211.
8. *Гордеева Л.Г.* Новые катализаторы и сорбенты для термохимического преобразования энергии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 1998.
9. *Токарев М.М.* Свойства композитных сорбентов "хлорид кальция в мезопористой матрице": Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2003.
10. *Аристов Ю.И.* Термодинамическое запасаение энергии: новые методы и материалы: Автореф. дис. ... доктора хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2003.
11. *Гордеева Л.Г., Глазнев И.С., Малахов В.В., Аристов Ю.И.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 11. С. 2019.
12. *Гордеева Л.Г., Глазнев И.С., Аристов Ю.И.* // Там же. 2003. Т. 77. № 10. С. 1906.
13. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Calcium Teil B – Lieferung 2 / Hauptredakteur E.H. Erich. Pitsch: Verlag Chemie GmbH, 1957. S. 342–372.*
14. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972.
15. *Galwey Andrew K., Ettarh Clodagh* // *Thermochimica Acta*. 1996. V. 288. P. 203.
16. *Gibbs J.* *Collected Works*, N.Y., 1928.
17. *Thomson (Lord Kelvin)* // *Philos. Mag.* 1871.V. 42. P. 448.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**АДСОРБЦИЯ БИЛИРУБИНА НА ПОВЕРХНОСТИ
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

© 2005 г. Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, О. В. Севериновская

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: pokrovskaya@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.08.2004 г.

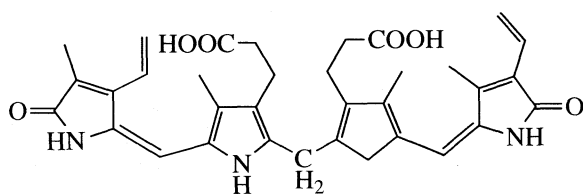
Изучена адсорбция билирубина из водных растворов на поверхности высокодисперсного кремнезема в зависимости от pH, концентрации адсорбента и ионной силы раствора. Определены константы равновесия реакции образования комплексов молекулярной формы и дианиона билирубина с силанольными группами поверхности кремнезема. Предполагается, что адсорбция билирубина происходит за счет “гидрофобного выталкивания” его из водного раствора.

Билирубин – желто-оранжевый пигмент, катаболический продукт распада гема в печени. В избыточных количествах проявляет нейротоксическое действие и является составной частью желчных камней [1]. Известно, что для лечения заболеваний печени с успехом применяются угольные энтеросорбенты [2]. Использование аморфного высокодисперсного кремнезема дает аналогичный эффект, в основе которого, возможно, лежит адсорбция билирубина и желчных кислот из желчи [3].

Целью настоящей работы было изучение адсорбции билирубина на поверхности высокодисперсного кремнезема из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем А-300 с удельной поверхностью 300 м²/г (Украина, г. Калуш), билирубин (“ч”, Fluka, Швейцария), хлорид натрия (“ч”, Merck, Германия), стандарт-титры NaOH и HCl (Titrisol, Merck, Германия).



Адсорбцию билирубина изучали при комнатной температуре (20 ± 1 °С). Использовали суспензии с различной концентрацией кремнезема (2 и 10 г/л) и хлорида натрия (0.02 и 0.1 М). Исходный раствор билирубина (0.1 ммоль/л) готовили растворением навески в 0.2 М NaOH. Этот раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде и в отсутствие света в течение 2–3 ч. Затем к су-

спензии кремнезема добавляли раствор билирубина, так чтобы концентрация последнего составляла 1 мкмоль/л. Отбирали 10–12 проб по 10 мл каждая и доводили pH (в интервале от 2 до 8) до необходимых значений добавлением растворов щелочи или кислоты. Образцы перемешивали в течение 1 ч в темноте, так как билирубин претерпевает необратимые изменения под действием света.

Предварительно было установлено, что равновесие адсорбции достигается в течение 30–60 мин, при этом водный раствор билирубина устойчив как минимум в течение 6 ч. Затем проверяли значения pH (Иономер ЭВ-74), отделяли кремнезем центрифугированием (8000 об/мин, в течение 10 мин) и определяли концентрацию билирубина спектрофотометрически (спектрофотометр Спекорд М-40, Германия). Спектры поглощения билирубина зависят от pH: при увеличении pH от 2 до 8 полоса поглощения в видимой области смещается в коротковолновую область (максимум изменяется от 443 до 432 нм) и увеличивается ее интенсивность (рис. 1). По спектрам поглощения растворов с различными значениями pH определяли коэффициенты молярной экстинкции, которые затем использовали для расчета равновесной концентрации билирубина после адсорбции. Величину адсорбции билирубина рассчитывали по разности начальной и равновесной концентраций.

Константы равновесия реакций образования поверхностных комплексов рассчитывали с помощью программы GRFIT с использованием базовой модели Штерна для двойного электрического слоя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлены результаты изучения адсорбции билирубина на поверхности кремнезе-

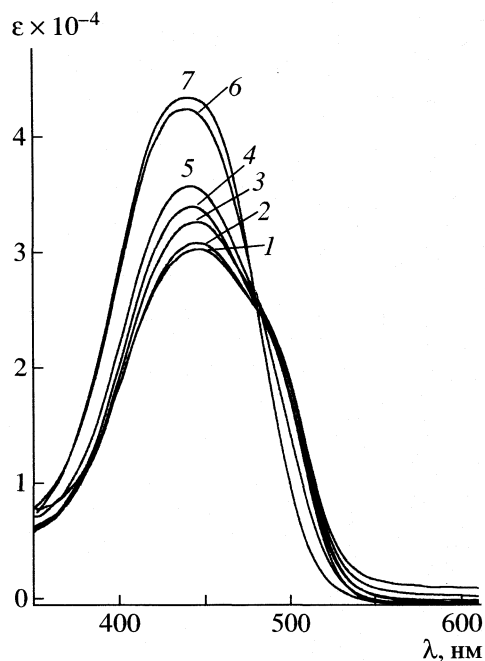


Рис. 1. Спектры поглощения билирубина при различных значениях рН: 1 – 2.1, 2 – 2.9, 3 – 3.8, 4 – 4.8, 5 – 5.8, 6 – 6.8, 7 – 8.1.

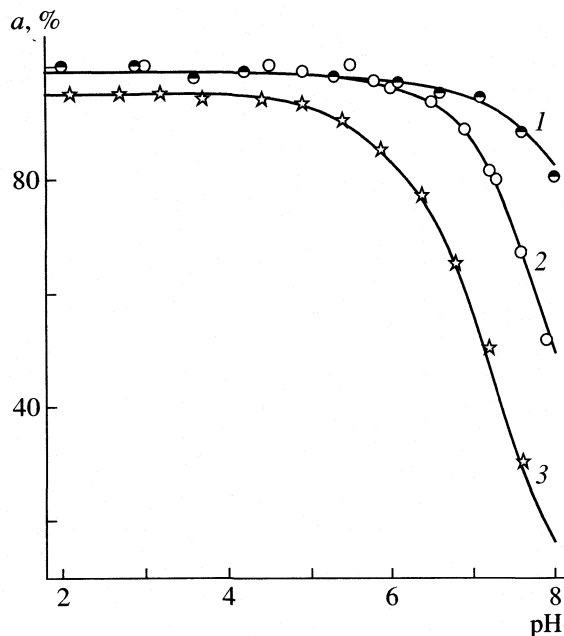


Рис. 2. Зависимости адсорбции билирубина от рН при различных концентрациях кремнезема (1, 2 – 10; 3 – 2 г/л) и хлорида натрия (1 – 0.1; 2, 3 – 0.02 М); билирубин – 1 мкмоль/л во всех суспензиях.

ма. Зависимости адсорбции от рН имеют одинаковый вид для различных концентраций кремнезема и хлорида натрия. Величина адсорбции понижается при увеличении рН, в кислой области она составляет практически 100% от общей концентрации билирубина. При рН > 6 адсорбция билирубина уменьшается, причем для суспензий с концентрацией хлорида натрия 0.02 М это уменьшение значительнее, чем при более высокой концентрации фонового электролита. Наибольшая адсорбция наблюдается для суспензии с большей концентрацией кремнезема и хлорида натрия. Невысокие абсолютные величины адсорбции билирубина (от 0.1 до 0.5 мкмоль/г кремнезема) определяются низкой исходной концентрацией билирубина вследствие его плохой растворимости в воде. Полную адсорбционную емкость кремнезема по отношению к билирину (10 мкмоль/г или 5.8 мг/г г кремнезема) определяли путем многократного добавления раствора билирубина к одной и той же навеске сорбента.

Адсорбционные взаимодействия между молекулами билирубина и силанольными группами поверхности были рассмотрены нами как реакции комплексообразования на поверхности. Возможные реакции были выбраны нами на основании сопоставления состава раствора билирубина и состояния силанольных групп кремнезема в зависимости от рН. Молекула билирубина содержит две карбоксильные группы – остатки пропионовой кислоты. Известно, что способность этих

боковых заместителей к ионизации и величины соответствующих констант являются ключевым фактором в гепатическом транспорте, нейротоксичности и образовании желчных камней [4–6]. Однако до настоящего времени не существует единой точки зрения относительно величин констант диссоциации билирубина. Прежде всего это связано с трудностью непосредственного их определения любым подходящим методом вследствие низкой растворимости билирубина в воде. Общепринятым считается тот факт, что константы диссоциации билирубина выше, чем для пропионовой кислоты, особенно в присутствии молекул, солибилизирующих билирубин.

Из большого числа литературных данных нами были выбраны величины констант диссоциации билирубина, которые кажутся нам наиболее разумными: $pK_{a1} = 5.4$ и $pK_{a2} = 6.0$ [7]. Дополнительным доказательством таких величин констант диссоциации служит тот факт, что заметные изменения в спектрах поглощения билирубина наблюдаются при рН > 6 (рис. 1). Диаграммы распределения кислотно-основных форм билирубина, рассчитанные с использованием приведенных выше констант диссоциации по программе GRFIT [8], представлены на рис. 3. На том же рисунке показаны относительные концентрации нейтральных и ионизированных силанольных групп поверхности кремнезема, рассчитанные по данным потенциометрического титрования суспензий кремнезема по той же программе с использованием ба-

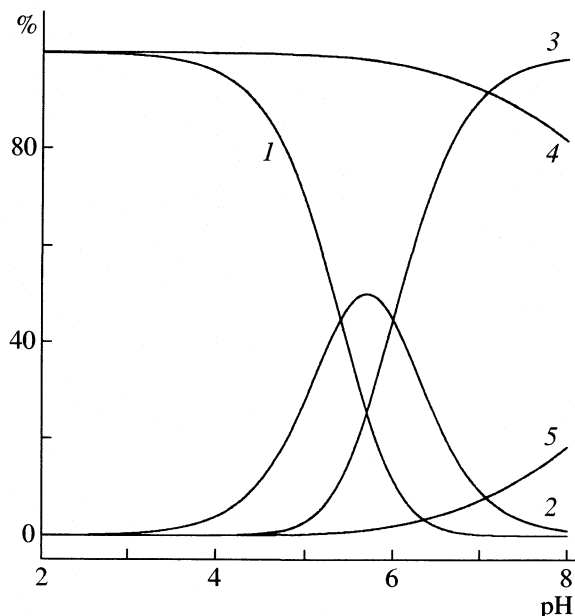
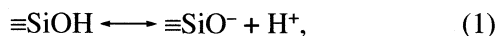


Рис. 3. Диаграмма распределения молекулярной формы (1), моноаниона (2) и дианиона (3) билирубина в растворе, а также SiOH (4) и SiO⁻ (5) на поверхности кремнезема в зависимости от pH.

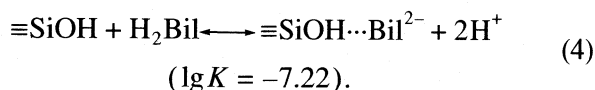
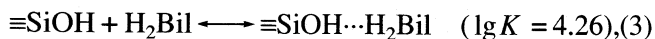
зовой модели Штерна для двойного электрического слоя [9]. В соответствии с этой моделью, силанольные группы поверхности диссоциируют и образуют внешнесферные комплексы с ионами натрия:



Константы равновесия реакций диссоциации (1) и комплексообразования с ионами натрия (2), рассчитанные нами ранее [10], составляют $\lg K_{S, H} = -7.5$ и $\lg K_{S, Na} = -7.0$.

Рассматривая диаграммы распределения, можно предположить, что все три формы билирубина (молекулярная, моноанион и дианион) сорбируются на поверхности кремнезема. Уменьшение адсорбции при $\text{pH} > 6$ можно объяснить взаимным отталкиванием между дианионом билирубина и ионизированными силанольными группами поверхности. Выбор реакций комплексообразования и расчет соответствующих констант равновесия по программе GRFIT осуществляются таким образом, чтобы при заданных константах диссоциации билирубина, силанольных групп и константе равновесия реакции комплексообразования силанольных групп с ионами натрия рассчитанные кривые зависимости адсорбции от pH как можно лучше совпадали с экспериментальными. Для представленных на рис. 2 данных наилучшее совпадение для всех трех экспериментальных кривых адсорбции достигалось при учете следую-

щих реакций образования внешнесферных комплексов билирубина с силанольными группами:



Возможно, моноанион не адсорбируется на поверхности кремнезема в силу того, что его относительная концентрация меньше концентраций молекулярной формы и дианиона билирубина. Кроме того, дианион билирубина стабилизируется за счет образования нескольких внутримолекулярных водородных связей с образованием “свернутой” структуры, которая становится возможной только при диссоциации протонов обеих карбоксильных групп [7].

Поскольку константа равновесия реакции (4) включает в себя константу диссоциации обеих карбоксильных групп билирубина, мы рассчитали константу равновесия реакции связывания дианиона билирубина с недиссоциированными силанольными группами:



Сравнение констант равновесия реакций (3) и (5) показывает, что способность к связыванию силанольными группами поверхности для молекулярной формы и дианиона билирубина практически одинакова.

Адсорбция билирубина на поверхности кремнезема происходит, по-видимому, вследствие “гидрофобного выталкивания” [11] его из водного раствора, т.е. адсорбция оказывается энергетически более выгодной, чем гидратация билирубина в объеме растворителя. Это предположение подтверждается тем фактом, что при увеличении ионной силы раствора адсорбция билирубина увеличивается (рис. 2). Уменьшение диэлектрической проницаемости воды вблизи поверхности раздела фаз оксид–раствор электролита [12] способствует адсорбции гидрофобных молекул.

На рис. 4 представлены диаграммы распределения поверхностных комплексов билирубина от pH для суспензий с различной концентрацией кремнезема и фонового электролита. Видно, что концентрация комплекса, содержащего дианион билирубина, зависит от ионной силы раствора в большей степени, чем концентрация комплекса с молекулярной формой.

Таким образом, установлено, что билирубин адсорбируется из водных растворов на поверхности кремнезема. Молекулярная форма и дианион билирубина образуют комплексы с силанольными группами поверхности. Сорбцию билирубина определяет его гидрофобность, в результате которой

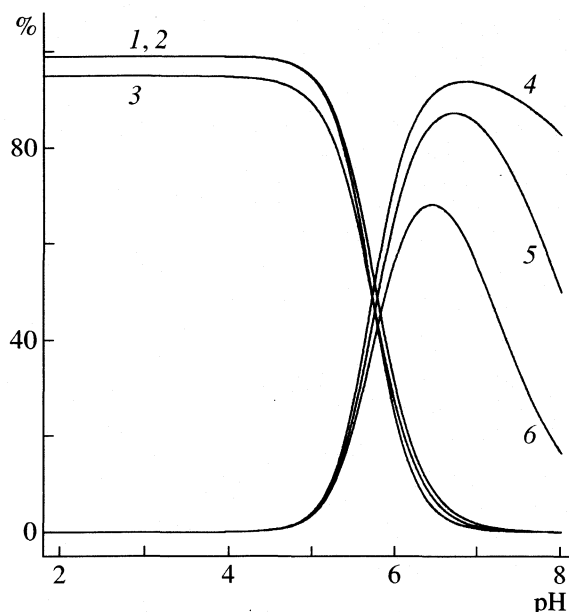


Рис. 4. Диаграмма распределения поверхностных комплексов молекулярной формы, $\equiv\text{SiOH}\cdots\text{H}_2\text{Bil}$ (1–3) и дианиона билирубина, $\equiv\text{SiOH}\cdots\text{Bil}^{2-}$ (4–6) для суспензий с различными концентрациями кремнезема (1, 2, 4, 5 – 10; 3, 6 – 2 г/л) и NaCl (1, 4 – 0.1; 2, 3, 5, 6 – 0.02 М) в зависимости от pH.

адсорбция становится энергетически выгоднее гидратации. При этом возможно образование водородных связей между функциональными группами билирубина и силанольными группами кремнезема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bile Pigments and Jaundice / Ed. by J.D. Ostrow. N.-Y.: Marcel Dekker, 1986.
2. Энтеросорбция / Под. ред. Н.А. Белякова. Л.: Центр сорбц. технологии, 1991.
3. Штатько Е.И. Экспериментальное обоснование применения полисорба в качестве средства для лечения острых кишечных инфекций и вирусных гепатитов: Дис. ... канд. мед. наук. Винница, 1993.
4. Колосов И.В., Шаповаленко Е.П. // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. № 8. С. 2149.
5. Moroi Y., Matuura R., Hisadome T. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. P. 1426.
6. Lightner D.A., Holmes D.L., McDonagh A.F. // J. Biol. Chem. 1996. V. 271. P. 2397.
7. Kurtin W.E., Heo R., Breimer D. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1998. P. 1677.
8. Ludwig Chr. GRFIT (a Program for Solving Speciation Problems, Evaluation of Equilibrium Constants, Concentrations, and Other Physical Parameters). Internal Report of University of Bern, 1992.
9. Encyclopedia of Surface and Colloid Science. N.Y.; L.: Marcel Dekker, 2001. P. 1.
10. Власова Н.Н., Головкина Л.П. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 1.
11. Schindler P.W. // Rev. Mineral. 1990. V. 23. P. 281.
12. Brown G.E., Henrich V.E., Casey W.H. et al. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 1. P. 77.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.12

**ДИНАМИКА РЕДОКС-СОРБЦИИ С УЧЕТОМ ВНЕШНЕ-
И ВНУТРИДИФфуЗИОННОГО ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА
И СКОРОСТИ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
НА ДВУХ ПОДВИЖНЫХ ГРАНИЦАХ**

© 2005 г. Т. А. Кравченко, Д. В. Конев, Л. Н. Полянский, В. А. Крысанов

Воронежский государственный университет

E-mail: krav@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 04.08.2004 г.

На основании кинетической модели редокс-сорбции с учетом основных стадий внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах дано описание поведения неподвижного зернистого слоя сорбента при однокомпонентной сорбции в реакторе колоночного типа. Установлена связь между динамическими характеристиками слоя и безразмерными кинетическими параметрами сорбционной системы. Полученные закономерности применены к описанию восстановительной сорбции кислорода зернистым слоем медьсодержащего электронообменника ЭИ-21 в водородной форме. Найден оптимальный способ поиска кинетических констант на основании экспериментальных данных. Выявлены области лимитирования восстановительной сорбции различными диффузионными стадиями, прослежено изменение вкладов внешне- и внутридиффузионного сопротивлений с развитием сорбционного процесса во времени.

Для осуществления сорбционных процессов в промышленной и лабораторной практике наибольшее распространение получили реакторы с зернистым фильтрующим слоем. Подходы к математическому описанию их работы предполагают последовательное рассмотрение равновесия, кинетики и динамики сорбции [1]. Специфика каждой конкретной сорбционной системы, как правило, заложена в кинетических уравнениях [2, 3], адекватность и границы применимости динамической модели во многом определяются детальностью и гибкостью положенной в ее основу модели кинетики процесса. Для сложных многостадийных сорбционных систем это особенно важно и в первую очередь касается процессов редокс-сорбции. Они включают не только традиционные внешние и внутренние стадии диффузии, но и последовательную химическую реакцию с пространственным разделением ее стадий. В предложенных решениях [4–8] не была учтена в рамках единой модели редокс-сорбции стадия внешней диффузии, имеющая, как известно, важное значение для сорбционных процессов в динамических условиях. Наиболее полное описание кинетики редокс-сорбции с учетом внешне- и внутридиффузионного переноса вещества и скорости его химического превращения на двух подвижных границах дано в [9, 10].

Целью настоящей работы является решение задачи динамики однокомпонентной редокс-сорбции с использованием представлений о внешне- и внутридиффузионном переносе окислителя и стадий-

ном механизме процесса на отдельной частице сорбента, его экспериментальная проверка, а также рассмотрение результатов решения обратной кинетической задачи с позиций применимости полученных кинетических параметров к описанию работы зернистого слоя в различных условиях.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
ДИНАМИКИ РЕДОКС-СОРБЦИИ
НА ЗЕРНИСТОМ СЛОЕ СОРБЕНТА**

Расчет распределения сорбируемого вещества по высоте зернистого слоя осуществлялся численным решением системы уравнений, состоящей из уравнений материального баланса и движения реакционных фронтов, разделяющих слои промежуточного и конечного продуктов последовательной химической реакции в сферической частице сорбента. Математически задача поставлена следующим образом

$$-u \frac{\partial c}{\partial y} = (1 - \kappa) \frac{\partial c}{\partial t} + \kappa J_{\text{vol}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \xi_1}{\partial t} = -\frac{2\bar{D}_2 c \gamma d_{12} \xi_2}{\epsilon r_0 Z_c}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \xi_2}{\partial t} = -\frac{2\bar{D}_2 c \gamma \xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2}{\epsilon r_0 Z_c}.$$

Уравнение (1) получено в предположении о квазигомогенности слоя частиц сорбента (размер ча-

стицы значительно меньше параметров слоя) и незначимом вкладе продольной диффузии в общую скорость переноса вещества. Здесь c – концентрация сорбата (окислителя), t – время, y – координата по оси, направленной вдоль слоя, $y \in [0, l]$, l – высота слоя сорбента, κ – доля сорбента в его объеме, u – линейная скорость протока раствора, $J_{vol}(t, y)$ – поток сорбата из раствора в сорбент, рассчитанный на единицу объема, r_0 – радиус зерна сорбента, ξ_i – безразмерная координата i -того реакционного фронта в зерне сорбента, γ – константа Генри, ε – редокс-емкость сорбента, \bar{D}_2 – эффективный коэффициент диффузии сорбата в слое отработанного сорбента, d_{ij} – безразмерные комплексы кинетических констант, Bi – критерий Био, определяющий отношение диффузионных сопротивлений сорбента и раствора,

$$Z_c = \left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) \times \\ \times (\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2) - \\ - d_{22} (\xi_1^2 - \xi_1 \xi_2 - d_{11} \xi_2).$$

Величина $J_{vol}(t, y)$ связана с плотностью потока сорбируемого вещества на границе зерно/раствор $j(t, y)$: $J_{vol}(t, y) = \frac{S_c}{V_c} j(t, y)$, где S_c и V_c – площадь и объем сферической частицы сорбента. Исходя из следующего распределения сорбата во внешней отработанной части зерна [10] $\bar{c}_2 = \frac{a_2}{r} + b_2$, для $j(t, y)$ получим

$$j(t, y) = \bar{D}_2 \frac{a_2}{r_0}, \quad (3)$$

где a_2 – некоторая постоянная, величина которой определяется положением реакционных фронтов и комплексами кинетических констант d_{ij} . С учетом выражения для a_2 [10, уравнение (13)] соотношение (3) преобразуется к виду

$$j(t, y) = \begin{cases} -\bar{D}_2 \gamma c r_0^{-1} \xi_2 \frac{(\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{12} \xi_1^2 + d_{11} \xi_2^2)}{Z_c}, \\ \xi_1 > 0, \quad \xi_2 > 0; \\ -\bar{D}_2 \gamma c r_0^{-1} \frac{\xi_2^2}{\left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) \xi_2 + d_{22}}, \\ \xi_1 = 0, \quad \xi_2 > 0 \\ 0, \quad \xi_1 = \xi_2 = 0. \end{cases} \quad (4)$$

В соответствии с физическим смыслом задачи начальные и граничные условия системы уравнений (1), (2) определены в виде

$$c(0, y) = 0, \quad c(t, 0) = c_0, \quad c(t, \infty) = 0. \quad (5)$$

При решении осуществлялся переход к безразмерным переменным $Y = y/l$, $C = c/c_0$, $T = ut/l$. С учетом этого задача преобразуется к виду

$$(1 - \kappa) \frac{\partial C}{\partial T} + \frac{\partial C}{\partial Y} = -3\kappa R C f(\xi_1, \xi_2), \quad (6)$$

$$\frac{\partial \xi_i}{\partial T} = -\frac{2c_0}{\varepsilon} R C \varphi_i(\xi_1, \xi_2), \quad (i = 1, 2), \quad (7)$$

где

$$R = \bar{D}_2 \gamma l / u r_0^2, \quad (8)$$

$$f(\xi_1, \xi_2) =$$

$$= \begin{cases} \frac{\xi_2 [\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{12} \xi_1^2 + d_{11} \xi_2^2]}{Z_c}, \\ \xi_1 > 0, \quad \xi_2 > 0; \\ \frac{\xi_2^2}{\left(1 - \xi_2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right)\right) \xi_2 + d_{22}}, \quad \xi_1 = 0, \quad \xi_2 > 0; \\ 0, \quad \xi_1 = \xi_2 = 0; \end{cases} \quad (9)$$

$$\varphi_1(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \frac{d_{12} \xi_1}{Z_c}, \quad \xi_1 > 0; \\ 0, \quad \xi_2 = 0; \end{cases} \quad (10)$$

$$\varphi_2(\xi_1, \xi_2) = \begin{cases} \frac{\xi_1 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2}{Z_c}, \quad \xi_1 > 0, \quad \xi_2 > 0; \\ [\xi_2 (1 - \xi_2) + d_{22}]^{-1}, \quad \xi_1 = 0, \quad \xi_2 > 0; \\ 0, \quad \xi_1 = \xi_2 = 0. \end{cases} \quad (11)$$

Начальные и граничные условия в безразмерных переменных сформулированы следующим образом:

$$\begin{aligned} T = 0, \quad \xi_1 = \xi_2 = 0, \quad C = 0; \\ T > 0, \quad Y = 0, \quad C = 1; \\ Y \rightarrow \infty, \quad C = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

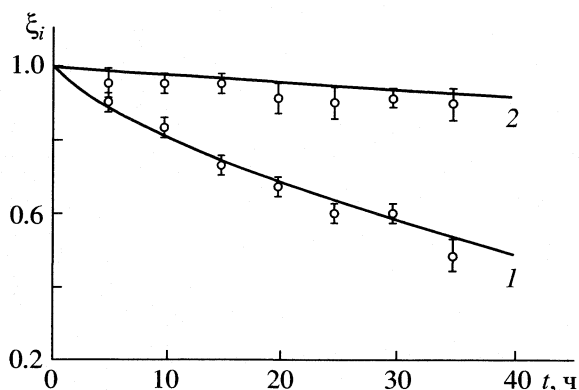


Рис. 1. Кинетические кривые окисления ЭИ-21-75 в H^+ -форме кислородом, растворенным в воде. Точки – экспериментальные данные; сплошные кривые – рассчитанные из решения обратной кинетической задачи: 1 – ξ_1 , 2 – ξ_2 . Условия эксперимента: $r_0 = 3.5 \times 10^{-4}$ м, $T = 293$ К, $c_0 = 2.4 \times 10^{-4}$ моль/л O_2 в воде, $u = 5 \times 10^{-3}$ м/с (18 м/ч). Метод тонкого слоя.

Интегрирование системы (6), (7) осуществлялось численно. Для этого использовалась следующая разностная аппроксимация:

$$\frac{1 - K}{\tau} (C_n^{m+1} - C_n^m) + \frac{1}{h} (C_{n+1}^m - C_n^m) = -3\kappa R \frac{C_n^m + C_n^{m+1}}{2} f_n^{m+1}, \quad (13)$$

$$\frac{\xi_{i,n}^{m+1} - \xi_{i,n}^m}{\tau} = \frac{2c_0}{\varepsilon} R C_n^m \Phi_{i,n}^m, \quad \xi_{i,n}^1 = 0, \quad (i = 1, 2). \quad (14)$$

Здесь τ и h шаги интегрирования по времени и высоте колонны соответственно.

Таким образом, на основе представлений о кинетике процесса решена задача динамики редоксорбции, наиболее полно учитывающая основные стадии процесса: внешнюю и внутреннюю диффузию вещества и последовательную химическую реакцию между веществом и реакционными центрами сорбента на двух подвижных границах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовалась восстановительная сорбция молекулярного кислорода из воды медьсодержащим электронообменником ЭИ-21-75. Электронообменные свойства обеспечивались ультрадисперсной медью, адсорбированной на поверхности и в порах сульфокатионообменника КУ-23 в H^+ -форме. Величина кислородоемкости составляла 75 г O_2 /л загрузки. Экспериментально определенная величина восстановительной емкости

по металлической меди составила 10.4 мг-экв/см³ (2.6×10^{-3} моль O_2 /см³). Использовалась фракция зерен диаметром 0.5–1.0 мм, средний радиус частиц составил $r_0 = 3.5 \times 10^{-4}$ м.

Для решения поставленной задачи первоначально снимали кинетическую кривую методом тонкого зернистого слоя [1]. Скорость восстановительной сорбции кислорода из воды и соответственно степень полноты окисления ЭИ во времени оценивались микроскопически согласно [5]. На срезах зерен при 100-кратном увеличении фиксировали границы раздела $\xi_1(Cu/Cu_2O)$ и $\xi_2(Cu_2O/CuO)$. Содержание кислорода в газовой фазе, равновесной с водой, было равным 20%. В воде его концентрация составила в среднем $c_0 = 2.4 \times 10^{-4}$ моль/л O_2 , скорость протока воды $u = 5 \times 10^{-3}$ м/с (18 м/ч). Температура опытов 293 ± 2 К. Результаты представлены на рис. 1.

Выходные кривые сорбции кислорода $c/c_0(t)$ на различной высоте зернистого слоя снимались при той же скорости протока, что и кинетические зависимости в тонком слое. Данные приведены на рис. 2.

Для сопоставления экспериментальных результатов с рассчитанными согласно предложенной модели динамики необходимо знание кинетических параметров $D_2\gamma$, d_{11} , d_{12} , d_{22} и Vi . Эти параметры находятся из решения обратной кинетической задачи. Приведенные в [10] значения вполне удовлетворительно описывают экспериментальные кинетические кривые по восстановительной сорбции кислорода медьсодержащим ЭИ-21 в статических условиях, а найденные толщины диффузионного слоя имеют тот же порядок, что и известные в других работах. Однако предварительный анализ показал, что эти параметры не описывают процесс на зернистом слое в динамических условиях. Сопоставление с данными работы Попкова и Николаева [11], полученными при сорбции кислорода анионитом в сульфитной форме в аналогичных условиях, указывает на завышенные значения критерия Био и соответственно заниженные в 2–2.5 раза толщины диффузионных слоев. Из чего можно сделать вывод о слишком большом числе кинетических параметров, которое должно быть найдено, исходя из одного эксперимента. В таком случае параметры, зависящие от гидродинамических условий эксперимента, целесообразно ориентировочно определить независимым путем. Согласно [11] при 20°C и 500 об/мин (8 с^{-1}) значение толщины диффузионного слоя δ составляет 5.4×10^{-5} м. При заданном порядке величины $\delta = (4-6) \times 10^{-5}$ м по совокупности полученных ранее [12, 13] экспериментальных зависимостей степени сорбции α (газометрический метод) и положения реакционных фронтов ξ_1 и ξ_2 (микроскопический метод) от времени для данной системы была решена обратная кинетиче-

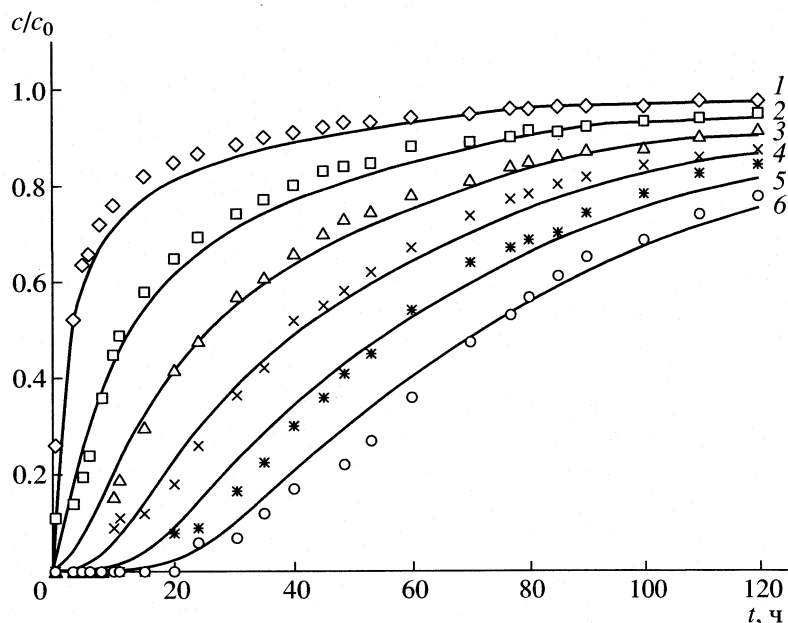


Рис. 2. Выходные кривые восстановления молекулярного кислорода из воды слоем ЭИ-21-75 (H^+) различной высоты $l \times 10^2$, м: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25, 6 – 30. Сплошные кривые рассчитаны, точки – экспериментальные данные. Условия эксперимента: $r_0 = 3.5 \times 10^{-4}$ м для фракции зерен с $r_0 = (2.5-5.0) \times 10^{-4}$ м, $T = 293$ К, $c_0 = 2.4 \times 10^{-4}$ моль/л O_2 в воде, $u = 5 \times 10^{-3}$ м/с (18 м/ч), $\kappa = 0.6$, $\text{Bi} = 80$.

ская задача. Методом градиентного спуска [10] найден минимум суммы квадратов отклонений, которому отвечают приведенные комплексы кинетических констант $D_2\gamma$, d_{11} , d_{12} и d_{22} и по ним рассчитаны и другие кинетические параметры процесса в статических условиях. Ниже приведены кинетические параметры восстановительной сорбции молекулярного кислорода из воды медьсодержащим электроноинообменником ЭИ-21-75 в H^+ -форме в статических условиях при скорости перемешивания $u = 7.7 \text{ с}^{-1}$: $\bar{D}_1\gamma = 5.51 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $\bar{D}_2\gamma = 4.02 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, $d_{11} = 0.027$, $d_{12} = 1.287$, $d_{22} = 0.937$, $\bar{D}_1/\bar{D}_2 = 1.37$, $k_1/k_2 = 47.7$, $\text{Bi} = 33$, $\delta = 6.0 \times 10^{-5}$ м.

Полученные кинетические комплексы в наибольшей мере соответствуют реальной физической картине процесса. Они указывают на преимущественный контроль скорости процесса сорбции кислорода из воды внутренними стадиями. Критерий Био составляет 33, что согласуется с результатами обработки начальных участков кинетических кривых по методу, предложенному в [14]. Отмечается существенное различие констант скоростей последовательных реакций образования оксидов меди (I) и (II), что в полной мере соответствует представлениям о высокой скорости окисления металлов и сравнительно замедленном окислении промежуточных продуктов их окисления, обладающих, как правило, полупроводниковыми свойствами. Из данных таблицы сле-

дует, что скорость реакции на границе $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ больше, чем на границе $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, поскольку полупроводник Cu_2O обладает значительной шириной запрещенной зоны и окисляется медленнее дисперсного металла. Различия в константах скорости естественно обуславливают более быстрое распространение промежуточного продукта по зерну. Различия же в коэффициентах внутренней диффузии кислорода по макропорам, на стенках которых находятся продукты окисления меди (I) и (II), невелики вследствие макропористой структуры полимерного носителя металла.

При переходе к теоретическому расчету кинетических кривых на тонком слое необходимо учитывать возрастающее в сравнении с экспериментом в статических условиях число контактов зерна с другими зернами. Это приводит к изменению параметров внешнелитературного массопереноса и прежде всего эффективной толщины диффузионного слоя, что ставит задачу отыскания δ независимым методом. С этой целью полезно было бы воспользоваться теорией подобия [15, 16]. Однако в тонком слое коэффициент заполнения колонки зернами имеет неопределенную величину, что затрудняет расчет. Рассчитанная применительно к нашим условиям эксперимента, согласно [11], δ имеет значение порядка 7×10^{-5} м.

Кинетические зависимости для безразмерных координат реакции ξ_1 и ξ_2 , рассчитанные путем решения обратной кинетической задачи по най-

денным кинетическим параметрам и заданном порядке δ , удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, представленными на рис. 1. Результаты расчета и опыта находятся в пределах допустимых погрешностей. Имеющиеся расхождения обусловлены неточностью определения координаты ξ_1 вследствие размытости фронта. Найденная эффективная толщина диффузионного слоя δ составляет 5.8×10^{-5} м, т.е. имеет тот же порядок, что и приведенный в других работах.

Таким образом, в результате теоретического учета вклада стадии внешней диффузии и с использованием одних и тех же кинетических параметров внутренних стадий с достаточной степенью точности описана кинетика восстановительной сорбции кислорода медьсодержащим ЭИ при различных условиях постановки эксперимента (статика, тонкий слой). Совокупность известных ранее и полученных в настоящей работе фактов свидетельствует в пользу адекватности кинетической модели и эксперимента.

В случае зернистого слоя конечной высоты для оценки толщины диффузионного слоя целесообразно воспользоваться теорией подобия, согласно которой для выбранных гидродинамических условий получено уравнение

$$\delta' = 0.83 d_s \text{Re}_s^{-1/3} \text{Sc}^{-1/3}, \quad (15)$$

где d_s , Re_s и Sc – эквивалентный диаметр зерна, эквивалентное число Рейнольдса и число Шмидта соответственно, $\delta' = \delta(1 + \delta/r_0)^{-1}$ согласно [14].

Приведем пример расчета эффективной толщины внешнедиффузионного слоя при следующих условиях эксперимента на зернистом слое ЭИ: скорость протока воды $u = 18$ м/ч (5×10^{-3} м/с), вязкость воды $\nu = 0.01008$ Пу, $r_0 = 3.5 \times 10^{-4}$ м для фракции $r_0 = (2.5-5.0) \times 10^{-4}$ м, коэффициент заполнения колонки зернами $\kappa = 0.6$, коэффициент диффузии растворенного в воде кислорода $D = 2 \times 10^{-9}$ м²/с. Расчет дает $d_s = 3.1 \times 10^{-4}$ м, $u_s = 1.25 \times 10^{-2}$ м/с, $\text{Re}_s = 3.88$, $\text{Sc} = 504$. При этом $\delta' = 2.2 \times 10^{-5}$ м. Для фракции $r_0 = (2.5-5.0) \times 10^{-4}$ м эффективная толщина диффузионного слоя находится в пределах $(2-3) \times 10^{-5}$ м. Критерий Био составляет 80 (60–90 для исследуемой фракции зерен).

Теоретическое описание динамики работы слоя ЭИ-21-75(H⁺) проводилось на основании кинетических параметров $D_2\gamma$, d_{11} , d_{12} и d_{22} и вычисленном критерии Би. По уравнениям (13) и (14) проведен расчет выходных кривых сорбции кислорода для различной высоты зернистого слоя l редокс-сорбента. Полученные в результате решения кривые изображены на рис. 2. Они указывают на удовлетворительное согласование расчета с данными эксперимента. Расхождение теории и эксперимента, наиболее заметное при больших вы-

сотах зернистого слоя, связано главным образом с прерыванием эксперимента по получению выходных кривых. Такой эксперимент длителен и обычно проводится в лабораторных условиях с периодическими остановками, в течение которых градиент концентрации кислорода в зерне уменьшается. В условиях внутридиффузионного контроля скорости процесса это приводит к повышенной сорбции кислорода при последующем продолжении работы реактора.

Таким образом, проведен расчет динамических характеристик редокс-реакторов колоночного типа по кинетическим параметрам, найденным из независимых исследований.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим закономерности динамики редокс-сорбции при различных соотношениях кинетических параметров парциальных процессов.

Как известно [17], необходимым условием образования двух слоев продуктов реакции является различие констант скорости отдельных стадий k_1 и k_2 , причем с увеличением отношения k_1/k_2 при постоянных $\bar{D}_1\gamma$ и $\bar{D}_2\gamma$ наблюдается ускорение процесса в начальный период, т.е. до завершения реакции образования промежуточного продукта. На общую скорость процесса также влияет отношение индивидуальных коэффициентов диффузии \bar{D}_1/\bar{D}_2 , если константы скорости отдельных стадий химической реакции различны.

С этих позиций выполнен теоретический анализ динамики процесса восстановления кислорода, характеризующийся изменением его относительной концентрации в зависимости от высоты реактора и времени, динамические кривые для процессов с двухстадийной реакцией окисления приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3а, двухстадийность процесса является фактором, благоприятствующим поглощению кислорода. Отсюда следует практический вывод, что выбор меди в качестве носителя активных свойств ЭИ является оправданным и весьма удачным. После достижения границей ξ_1 центра зерна по всей высоте реактора наблюдается существенное снижение эффективности его работы. Наибольшая же глубина обескислороживания достигается, если на данном активном сорбенте $k_1/k_2 \gg 1$. Что касается влияния диффузионной проницаемости слоев продуктов реакции в зерне, то оптимальное использование заполнения реактора, как видно из рис. 3б, возможно при соблюдении неравенства $\bar{D}_1/\bar{D}_2 \gg 1$.

В результате анализа выходных кривых поглощения кислорода (рис. 3в), лимитируемого скоростью двухстадийной реакции, установлено,

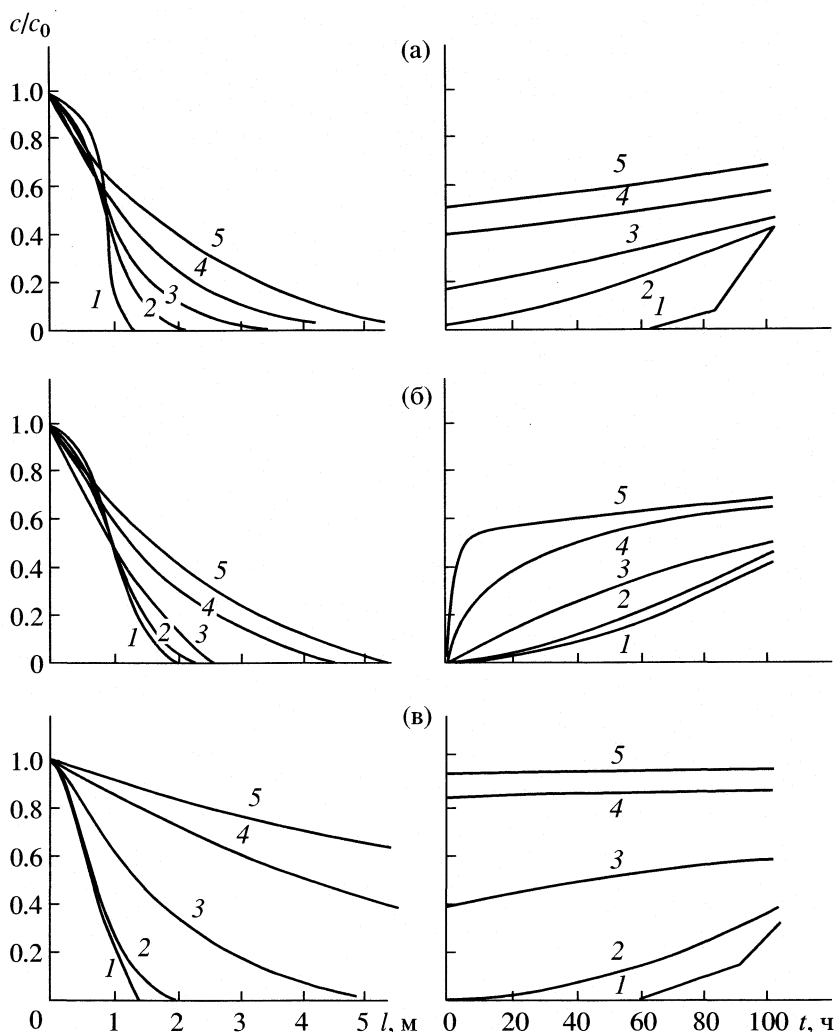


Рис. 3. Выходные кривые молекулярной сорбции с необратимой последовательной реакцией первого порядка. Соотношения кинетических параметров парциальных стадий: а) $k_1/k_2 = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.5 (4), 1 (5); б) $D_1/D_2 = 100$ (1), 10 (2), 1 (3), 0.1 (4), 0.01 (5); в) $d_{22} = 0.005$ (1), 0.1 (2), 1 (3), 5 (4), 10 (5).

что при $d_{22} < 0.05$ они имеют излом, возникающий по причине одновременного и независимого протекания отдельных стадий. В начальный период работы реактора скорости стадий суммируются, а по завершении первой стадии по всей высоте слоя сорбента количество поглощаемого кислорода определяется скоростью образования конечного продукта. При увеличении параметра d_{22} эффективность работы реактора резко падает, а величина c/c_0 становится линейной функцией времени.

Очевидно, что стационарного протекания процесса в реакторе можно добиться, если $k_1 \gg k_2$ и $D_1 \gg D_2$. При постоянном значении параметра d_{22} с увеличением величины отношений k_1/k_2 и D_1/D_2 процесс ускоряется. В предельных случаях, когда $k_1 = k_2$ или $D_1/D_2 \rightarrow 0$ он идет без накопления промежуточного продукта и характеризуется самой низкой скоростью.

Учитывая последовательный характер распространения оксидов Cu_2O и CuO от периферии к центру зерна ЭИ-21-75 в процессе поглощения кислорода, можно сделать вывод, что четко выраженные координаты реакции подтверждают высказанное ранее [8] положение о внутридиффузионном лимитировании редокс-процесса. Найденный из решения обратной кинетической задачи критерий Био составляет 30 для тонкого зернистого слоя.

Однако необходимо учитывать, что вклад внешней диффузии меняется во времени. В таком случае наиболее удобным методом оценки меняющегося во времени вклада внешней диффузии является анализ зависимости относительной концентрации кислорода на межфазной границе зерно/раствор $c_s/c_0(t)$. Аналитическое выражение для

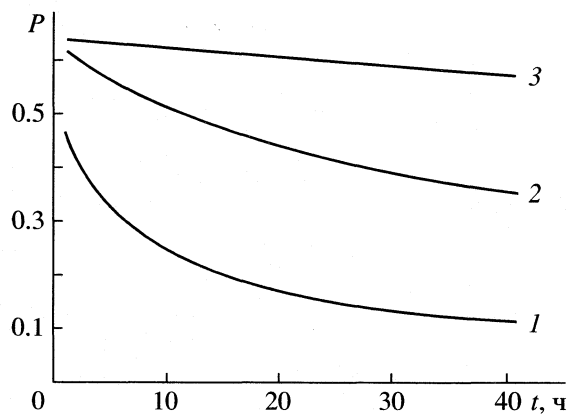


Рис. 4. Зависимости вклада внешнедиффузионного торможения P в скорость поглощения кислорода из воды тонким слоем ЭИ-21-75(H^+) от времени t при различной концентрации растворенного кислорода $c_0 \times 10^4$ моль/л: 1 – 2.4, 2 – 0.24, 3 – 0.024; $u = 5 \times 10^{-3}$ м/с.

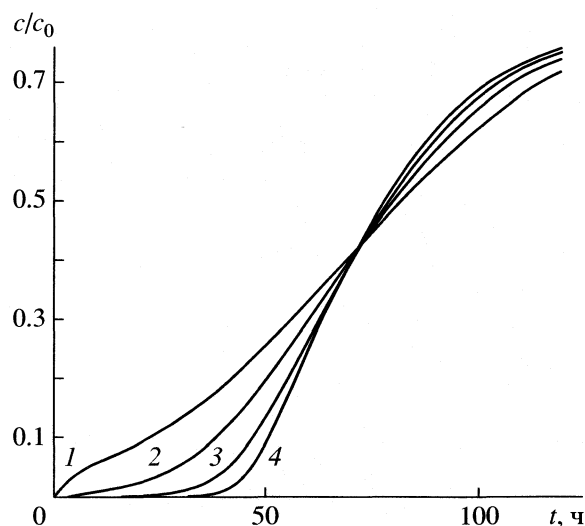


Рис. 5. Зависимости относительной концентрации кислорода на выходе из слоя ЭИ-21-75 (H^+) высотой $l = 0.3$ м от времени при скорости протока $u = 5 \times 10^{-3}$ м/с и концентрации кислорода на входе $c_0 = 2.4 \times 10^{-4}$ М для $\text{Bi} = 5$ (1), 10 (2), 25 (3), 100 (4).

данной характеристики получено ранее для мембран [9]. Для зерен оно имеет вид

$$\frac{c_s}{c_0} = 1 - \frac{1}{\text{Bi}} \left[\frac{\xi_2(\xi_1 \xi_2 (\xi_2 - \xi_1) + d_{11} \xi_2^2 + d_{12} \xi_1^2)}{Z_c} \right]. \quad (16)$$

В качестве критерия оценки вкладов диффузионных сопротивлений введем величину

$$P = 1 - \frac{1}{t} \int_0^t \frac{c_s(t)}{c_0} dt, \quad (17)$$

где t – некоторый момент времени. Значение P меняется в пределах от 0 (внутридиффузионный контроль) до 1 (внешнедиффузионный контроль).

Расчет по приведенным выше параметрам показывает, что вклад внешней диффузии максимален в начале процесса, составляя 40–60% на тонком слое даже при высоком значении критерия Bi , равном 30, с течением времени уменьшается и существенно зависит от концентрации окислителя (рис. 4). Из этого очевидно, что внешняя диффузия должна быть принята в рассмотрение, что согласуется с данными лазерно-интерферометрических измерений [18] и представляет особую важность для сорбционного процесса в динамических условиях.

Характер зависимости формы выходной кривой от величины вклада внешнедиффузионного торможения иллюстрирует рис. 5. Видно, что и при высоких Bi положение кривой зависит от его величины. Данный факт говорит о значимости вклада внешней диффузии при описании динамики работы слоя ЭИ, так как при этом значительная часть загрузки колонны омывается раствором, обедненным кислородом, что способствует

перемещению градиента концентрации из фазы сорбента в раствор. Для анализа вклада внешней диффузии в динамике аналогичная P характеристика может быть рассчитана по уравнению

$$P^* = 1 - \frac{1}{t} \int_0^t \int_0^l \frac{c_s(y, t)}{c} dy dt. \quad (18)$$

Принимая $l = 30 \times 10^{-2}$ м и $t = 20$ ч (время проскока) получим $P^* = 0.19$, т.е. вклад внешнедиффузионного торможения довольно значителен (почти 20%), несмотря на малое значение δ' (высокое значение Bi).

Таким образом, найденные кинетические параметры с достаточной степенью точности описывают динамику процесса восстановительной сорбции кислорода из воды медьсодержащим ЭИ-21-75(H^+). Вид выходных кривых и эффективность работы редокс-фильтра существенно зависят от соотношения кинетических параметров лимитирующих стадий. Вклад внешнедиффузионного торможения в общую скорость сорбции значим даже при высоких скоростях протока раствора и его учет необходим для корректного теоретического описания процесса.

Работа поддержана Конкурсным Центром фундаментального естествознания Министерства образования Российской Федерации (код проекта № Е00–5.0–42) и грантом Президента РФ на поддержку молодых российских ученых и ведущих научных школ на выполнение научных исследований (код проекта № МК–1835.2003.03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 238 с.
2. Кравченко Т.А., Шинкевич Л.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2599.
3. Венецианов Е.В., Дягелев С.А., Шубин В.Н. // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 3019.
4. Греков С.П., Калюсский А.Е. // Там же. 1986. Т. 60. № 11. С. 2782.
5. Шинкевич Л.А., Задорожний В.Г., Кравченко Т.А. и др. // Там же. 1986. Т. 60. № 10. С. 2601.
6. Шинкевич Л.А., Калиничев А.И., Кравченко Т.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1988. № 1. С. 45.
7. Шинкевич Л.А., Калиничев А.И., Кравченко Т.А. и др. // Там же. 1991. С. 892.
8. Kravchenko T.A., Aristov I.V. // Ion Exchange. Highlights of Russian Science. V. 1 / Ed. by D. Muraviev, V. Gorshkov, A. Warshawsky. N.Y.; Basel: M. Dekker, 2000. P. 691.
9. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Конев Д.В. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2240.
10. Кравченко Т.А., Полянский Л.Н., Конев Д.В. и др. // Там же. 2003. Т. 77. № 1. С. 87.
11. Попков Ю.М., Николаев Н.И. М., 1969. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 13.01.69, № 5651.
12. Александрова З.Ф. Электрохимия окислительно-восстановительных превращений редокситов: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1973. 176 с.
13. Шинкевич Л.А. Кинетическая модель окисления металлсодержащих редокситов молекулярным окислителем в растворах: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГУ, 1987. 150 с.
14. Кузьминых В.А., Кравченко Т.А., Калядина Н.А. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 12. С. 2211.
15. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Н.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем. Л.: Химия, 1979. 176 с.
16. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144 с.
17. Шинкевич Л.А., Кравченко Т.А., Калиничев А.И. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2063.
18. Кравченко Т.А., Шапошник В.А., Малыхин М.Д. и др. // Там же. 1997. Т. 71. № 8. С. 1483.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 541.183.24

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ОБМЕНА
ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И НАТРИЯ НА АМИНОФOSFONОВОМ
ПОЛИАМФОЛИТЕ ПЬЮРОЛАЙТ S950

© 2005 г. В. А. Иванов, В. Д. Тимофеевская, О. Т. Гавлина, В. И. Горшков, А. А. Ярославцев

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

Поступила в редакцию 08.07.2004 г.

Экспериментально изучено равновесие обмена ионов кальция и натрия из смешанного раствора хлоридов с концентрацией 2.5–2.6 М (концентрация CaCl_2 варьировалась в интервале 2.5×10^{-3} – 4×10^{-2} М) при температурах 294 и 354 К и оценены термодинамические функции обмена ионов на аминокислотном полиамфолите Пьюролайт S950.

Исследование влияния температуры на равновесие ионного обмена на аминокислотном полиэлектролите является очередным этапом в цикле работ по изучению роли температуры в ионном обмене [1–8]. Интерес к данному направлению связан со следующими обстоятельствами. Длительное время подробно исследовались лишь сульфокислотные ионообменники и общепринятым был вывод об относительно слабом влиянии температуры на равновесие ионного обмена. Однако обнаруженные авторами данной работы эффекты сильного влияния температуры для ряда ионитов других типов (например, при обмене ионов первой и второй групп на полиметакриловых катионитах) изменило представления по этому вопросу. В результате исследования ионообменников различных типов была выявлена корреляция между их строением и влиянием температуры на равновесие обмена ионов. Но для ионитов на основе стирол – дивинилбензольного сополимера с аминокислотными группами этот вопрос до сих пор не исследовался, хотя иониты данного типа выпускаются в больших объемах для решения различных практических задач по удалению ионов кальция, магния и других металлов из концентрированных растворов солей щелочных металлов (например, при подготовке расолов для электролиза), выделению тяжелых металлов (таких как цинк, свинец и др.) [9, 10].

В настоящей работе экспериментально изучено равновесие обмена ионов кальция и натрия из смешанного раствора хлоридов с общей концентрацией 2.48–2.61 М (концентрация CaCl_2 варьировалась в интервале 2.5×10^{-3} – 4×10^{-2} М) при различных температурах и оценены термодинамические функции обмена ионов на одном из аминокислотных полиамфолитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

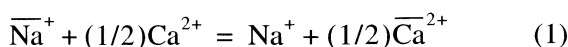
Объекты исследования.

Методы изучения равновесия

Исследовали макропористый полиамфолит Пьюролайт S950 на основе сополимера стирола и дивинилбензола с аминокислотными активными группами $-\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3\text{M}_2$ (M – противоион, в качестве которого могут быть H^+ , Na^+ , Ca^{2+} и другие ионы).

Методика определения характеристик равновесия ионного обмена заключалась в том, что две навески ионита (~5 г высушенного на воздухе ионита) в форме ионов Na^+ и Ca^{2+} приводили в равновесие с большим избытком смешанного раствора NaCl и CaCl_2 определенного состава, в котором хлорид кальция являлся микрокомпонентом. Далее равновесный раствор отделяли от соответствующей порции ионита и составы ионита и равновесного раствора анализировали. Совпадение результатов для порций ионита, которые первоначально находились в форме ионов Na^+ и Ca^{2+} , являлось критерием достижения равновесия. Данная методика (в деталях она описана ранее в [1–3, 6]) позволяла также определять объем фазы равновесного ионита и находить концентрации обменивающихся ионов в ионите в расчете на единицу его собственного объема. Величины pH ~ 8–9 в изучаемых растворах и высокая концентрация гарантировали, что в равновесных с ними ионитах максимально использовалась обменная емкость по катионам металлов.

По результатам экспериментов для реакции ионного обмена



рассчитывали коэффициент равновесия и коэффициент селективности соответственно:

$$\tilde{K} = \frac{\bar{c}_{\text{Ca}}^{1/2} c_{\text{Na}}}{\bar{c}_{\text{Na}} c_{\text{Ca}}^{1/2}} \quad \text{и} \quad (2)$$

$$K_{x,y} = \frac{y_{\text{Ca}}^{1/2} x_{\text{Na}}}{y_{\text{Na}} x_{\text{Ca}}^{1/2}}, \quad (3)$$

где \bar{c} , c – молярные концентрации ионов в фазе ионита и во внешнем растворе; y и x – эквивалентные доли компонентов в ионите и в растворе соответственно; чертой отмечена принадлежность ионов и параметров к фазе ионита. Максимальные относительные ошибки в величинах \tilde{K} и $K_{x,y}$, рассчитанные по методу накопления ошибок всех аналитических операций, не превышали 10–15%.

Для оценки роли сверхэквивалентной сорбции через порцию ~30 мл суспензии ионита Пьюролайт S950 в форме иона Na^+ в колонке пропустили избыток 2.5 М раствора NaCl с pH 9. Затем равновесный раствор отделили от ионита с помощью водоструйного насоса таким же образом, как и при изучении равновесия ионного обмена, и через колонку пропустили воду. В фильтрате с помощью меркуриметрического титрования определили содержание Cl^- -ионов и по их общему количеству нашли величину сверхэквивалентной сорбции хлорида натрия.

Дифференциальные термодинамические функции

По результатам экспериментального изучения равновесия ионного обмена рассчитывали величины исправленного коэффициента ионообменного равновесия

$$\tilde{K} = \frac{\bar{c}_{\text{Ca}}^{1/2} c_{\text{Na}} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2}{\bar{c}_{\text{Na}} c_{\text{Ca}}^{1/2} \gamma_{\pm\text{CaCl}_2}^{3/2}} \quad (4)$$

и далее в соответствии с теоретическим рассмотрением [5] рассчитывали значения дифференциального изменения энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta G_{\bar{n}} &= \frac{1}{2} \bar{\mu}_{\text{Ca}} - \bar{\mu}_{\text{Na}} + \mu_{\text{Na}}^{\circ} - \frac{1}{2} \mu_{\text{Ca}}^{\circ} = \\ &= RT \ln \frac{a_{\text{Ca}}^{1/2}}{a_{\text{Na}}} = RT \ln \frac{c_{\text{Ca}}^{1/2} \gamma_{\pm\text{CaCl}_2}^{3/2}}{c_{\text{Na}} \gamma_{\pm\text{NaCl}}^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где a_i – активность иона i в растворе, равновесном с ионитом определенного состава, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности соли, $\bar{\mu}_i$ – химический потенциал иона i в ионите опре-

деленного состава, μ_i° – стандартный химический потенциал иона i в растворе.

Дифференциальное изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\bar{n}}$ относится к иониту фиксированного по всем компонентам состава (при фиксированных количествах молей ионов кальция и натрия, воды, ко-ионов и фиксированных групп ионита \bar{n}_{Ca} , \bar{n}_{Na} , $\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}$, \bar{n}_{Cl} , \bar{n}_{R}). Эта величина может быть интерпретирована как изменение энергии Гиббса при замещении 1 г-экв ионов Na^+ из бесконечно большого количества ионита определенного состава на 1 г-экв ионов Ca^{2+} из раствора, когда ионы Ca^{2+} и Na^+ находятся в растворе в стандартных состояниях.

При расчетах, как и ранее в [7], вместо коэффициентов активности в молярной шкале концентраций использовали моляльные коэффициенты активности, так как в литературе данные по коэффициентам активности электролитов приведены для моляльной шкалы. Для нахождения численных значений коэффициентов активности CaCl_2 в 2.5 моляльном смешанном растворе, в котором хлорид кальция является микрокомпонентом, использовали выведенное ранее в работе [7] корреляционное уравнение

$$\ln \gamma_{\pm\text{CaCl}_2} = -2502/T + 54.54 - 8.206 \ln T. \quad (6)$$

Значения $\gamma_{\pm\text{NaCl}}$ брали из [11] для индивидуального 2.5 моляльного раствора NaCl . Проведенные расчеты показали, что для рассматриваемых растворов различия отношения коэффициентов активности в уравнении (5) при переходе от молярной концентрационной шкалы к моляльной не превышает 2.5%.

Как было показано ранее [5], в результате дифференцирования (5) при постоянстве давления и чисел молей всех компонентов в ионите получается соотношение, аналогичное изобаре Вант-Гоффа

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{K}}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}_j} = \frac{\Delta H_{\bar{n}}}{RT^2}. \quad (7)$$

Дифференциальное изменение энтальпии $\Delta H_{\bar{n}} = \frac{1}{2} \bar{h}_{\text{Ca}} - \bar{h}_{\text{Na}} - \frac{1}{2} h_{\text{Ca}}^{\circ} + h_{\text{Na}}^{\circ}$ относится, так же как и $\Delta G_{\bar{n}}$, к иониту фиксированного состава и интерпретируется таким же образом (здесь h_i – парциальная молярная энтальпия иона; подстрочные индексы p и \bar{n}_j обозначают постоянство давления и состава (чисел молей всех компонентов) фазы ионита).

Известно [6, 12], что для ионообменников на основе сшитых полиэлектролитов их набухаемость (сорбция воды) при фиксированных числах молей

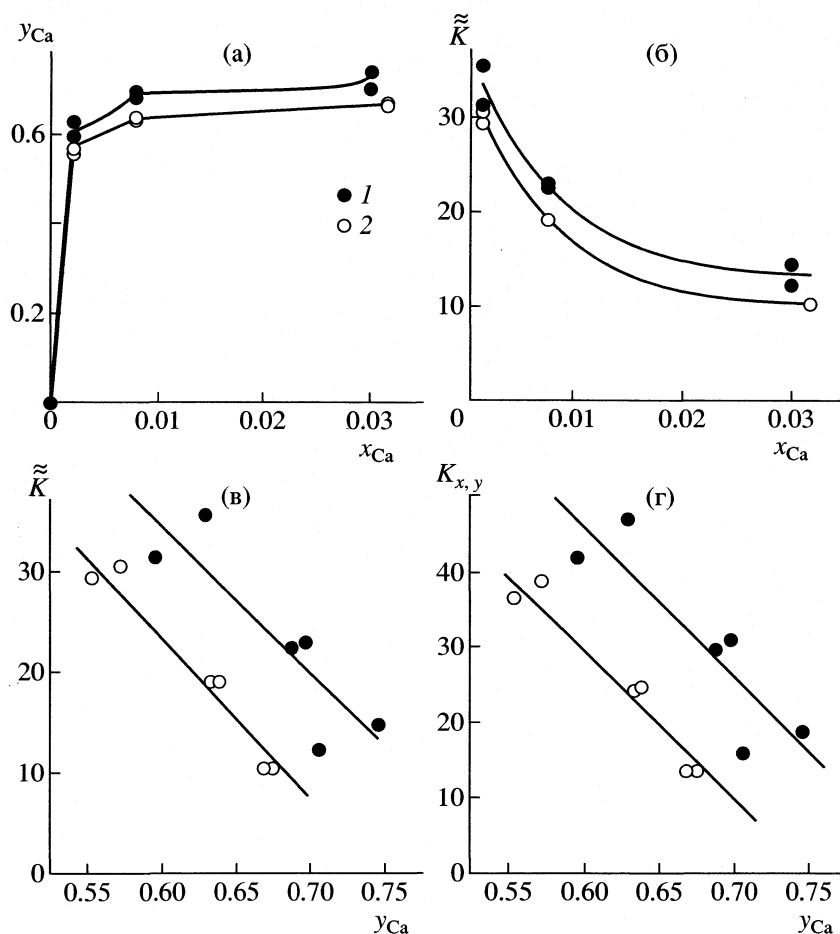


Рис. 1. Равновесные характеристики обмена ионов кальция и натрия из смешанного 2.5–2.6 М раствора хлоридов на ионите Пьюролайт S950 при 354 (1) и 294 К (2); а–г – см. текст.

обменивающихся ионов может зависеть от температуры. В этих случаях фиксация состава ионита при изменении температуры невозможна и по температурной зависимости \tilde{K} , измеренной экспериментально при постоянстве лишь соотношения ионов (эквивалентных долей y) в ионите, можно найти некоторую величину ΔH_y в результате формального применения уравнения

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{K}}{\partial T}\right)_{p,y} = \frac{\Delta H_y}{RT^2} \quad (8)$$

аналогичного (7). Но величина ΔH_y , строго говоря, по физическому смыслу отличается от дифференциальной энтальпии $\Delta H_{\bar{n}}$ и не имеет столь же ясной интерпретации. Различие величин ΔH_y и $\Delta H_{\bar{n}}$ определяется изменением соотношения коэффициентов активностей противоионов в ионите за счет изменения с температурой содержания воды (набухаемости ионита) при постоянстве состава по всем остальным компонентам и оценить

это различие строго в общем случае достаточно сложно [7].

По полученным экспериментально зависимостям \tilde{K} от ионного состава ионита при разных температурах были оценены значения ΔH_y по интегральному соотношению

$$\Delta H_y = [\ln \tilde{K}(T_2) - \ln \tilde{K}(T_1)]_y RT_1 T_2 / (T_2 - T_1) \quad (9)$$

эквивалентному (8) при условии независимости величины ΔH_y от температуры. Фактически таким образом определены величины, усредненные для исследованного температурного интервала (294–354 К).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вследствие макропористости ионита Пьюролайт S950 для него характерен большой вклад необменной сорбции в системах, включающих растворы высокой концентрации. Оказалось, что в случае 2.5 М раствора NaCl при 293 К необменная сорбция составила 50% от его обменной емкости.

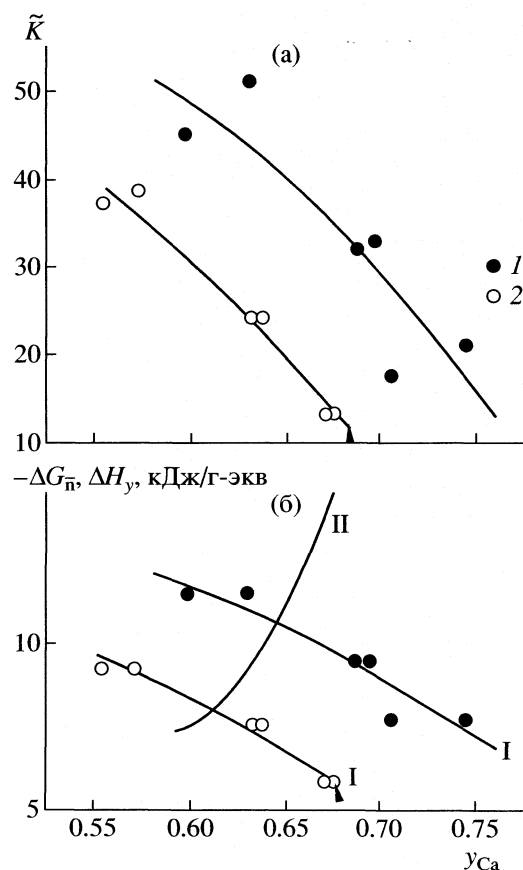


Рис. 2. Зависимости \tilde{K} (а), $-\Delta G_{\bar{n}}$ (I) и ΔH_y (II) (б) от эквивалентной доли иона кальция в ионите Пьюролайт S950 при 354 (1) и 294 К (2).

Повышение температуры привело к небольшому (на ~10%) снижению необменной сорбции. Таким образом, обсуждаемые ниже селективность и термодинамические характеристики ионита Пьюролайт S950 при контакте с растворами с концентрацией 2.5 г-экв/л определяются одновременным влиянием сорбции обменивающихся ионов на фиксированных группах и необменной сорбцией электролитов. Но роль первого фактора преобладает.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1а и 1б, показывают, что на аминофосфоновом полиамфолите Пьюролайт S950 увеличение температуры слабо влияет на равновесие обмена ионов кальция и натрия из раствора одного и того же состава. Это коррелирует с опубликованными ранее [3, 4, 6] результатами, из которых следует, что и на других типах полиамфолитов – иминодиацетатном и винилпиридиновом температура оказывала очень слабое влияние на равновесие, тогда как для всех типов катионообменников (сульфо-кислотных, карбоксильных, фосфоновых) без донорных азотсодержащих групп селектив-

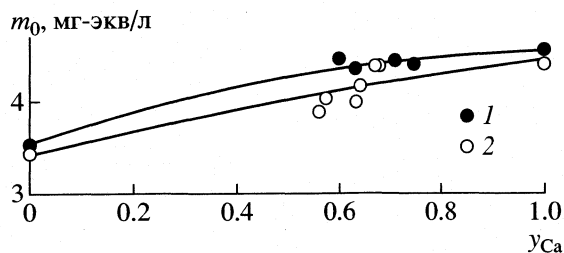


Рис. 3. Зависимости суммарной концентрации обменивающихся ионов в фазе ионита Пьюролайт S950 от доли иона кальция при 354 (1) и 294 К (2).

ность к двухзарядным ионам увеличивалась с температурой.

В то же время для аминофосфонового полиамфолита величины \tilde{K} и K_{xy} (рис. 1в и 1г), а также рассчитанные значения \tilde{K} и $-\Delta G_{\bar{n}}$ (рис. 2) при фиксированной доле ионов кальция в ионите заметно увеличиваются при повышении температуры. Это изменение оказалось несколько более значительным, чем для изученных ранее полиамфолитов ВПК и АНКБ-50, но более слабым, чем для катионитов. Соответственно, для полиамфолита Пьюролайт S950 найденные величины ΔH_y составили достаточно высокие значения 7–14 кДж/г-экв. Учитывая то обстоятельство, что набухаемость данного ионита с фиксированной величиной u_{Ca} от температуры зависит относительно слабо, величины ΔH_y можно считать весьма близкими к дифференциальной энтальпии $\Delta H_{\bar{n}}$. О слабом влиянии температуры на набухаемость ионита свидетельствуют данные рис. 3, на котором приведены зависимости суммарной концентрации обменивающихся ионов в ионите от доли иона кальция при двух температурах. Различия значений концентрации в ионите фиксированного ионного состава при температурах 294 и 354 К не превышают 5–7%.

Для исследованной системы характеристики равновесия обмена ионов \tilde{K} и K_{xy} (рис. 1), а также величины \tilde{K} и $-\Delta G_{\bar{n}}$ (рис. 2) возрастают при уменьшении относительного содержания двухзарядного иона в ионите. Это, вероятно, связано с тем, что при разных ионных составах полиэлектролита образуются комплексы различного строения. При небольших содержаниях двухзарядного иона в ионите образуются комплексы с максимальным использованием координационных мест иона металла лигандными группами полиэлектролита, имеющие максимальную устойчивость. При увеличении содержания иона металла в ионите из-за ограниченной подвижности полимерных цепей и связанных с этим стерических и кон-

формационных затруднений образуются менее устойчивые комплексы, часть координационных мест в которых занята молекулами растворителя или коионами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-03-81004 и 04-03-33020) и НШ № 1275.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеевская В.Д., Иванов В.А., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2531.
2. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Гришенина С.Н. // Там же. 1989. Т. 63. № 7. С. 1867.
3. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В. // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2455.
4. Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Timofeevskaya V.D., Drozdova N.V. // React. Func. Polymers. 1998. V. 38. № 2-3. P. 205.
5. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 4. С. 730.
6. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Дроздова Н.В., Горшков В.И. // Там же. 2000. Т. 74. № 4. С. 734.
7. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Дроздова Н.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 917.
8. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Дроздова Н.В. // Там же. 2003. Т. 77. № 12. С. 2235.
9. Wolff J.J., Anderson R.E. // AIChE Symposium Series. 1982. V. 78. № 219. P. 46.
10. Eccles H., Greenwood H. // Solv. Extr. Ion Exch. 1992. V. 10. № 4. P. 713.
11. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Том III. Л.: Химия, 1965. 1005 с.
12. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 223 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ *изо*-БУТИЛАРИЛКАРБОНАТОВ
В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2005 г. Н. П. Макаренко*, Т. А. Глухова*, И. Л. Федюшкин*, С. Н. Ланин**,
Д. В. Муслин*, Н. М. Хвойнова*

*Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород

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

E-mail: SNLanin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2004 г.

Методом ВЭЖХ в нормально-фазовом и обращенно-фазовом вариантах изучено влияние строения галоген- и алкилзамещенных *изо*-бутиларилкарбонатов на их хроматографическое удерживание. Определены относительные изменения энергии адсорбции Гиббса при введении в молекулу *изо*-бутиларилкарбоната различных заместителей. Предложены корреляционные уравнения “свойство–удерживание” для описания хроматографического поведения исследуемых соединений.

Установление качественных и количественных зависимостей между структурой веществ и параметрами хроматографического удерживания является одним из наиболее актуальных направлений в высокоэффективной жидкостной хроматографии, поскольку является экспериментальной основой для развития полуэмпирической молекулярной теории удерживания [1]. Однако исследование подобного рода зависимостей сопряжено с рядом трудностей, связанных главным образом с необходимостью учета всех межмолекулярных взаимодействий в системе “сорбат–адсорбент–элюент”.

Набор параметров, используемых в корреляционных зависимостях “структура–удерживание” довольно разнообразен: стерические и электронные константы заместителей [2, 3], число атомов углерода [2, 4], дипольные моменты соединений [5], топологические индексы [6] и многие другие [7–17].

Изо-бутиларилкарбонаты представляют большой интерес, поскольку используются в качестве синтонов в синтезе биологически активных веществ. Исследование их поведения в различных хроматографических системах дает возможность подобрать оптимальные условия разделения и определения данных соединений и производных на их основе.

Цель настоящей работы – измерение параметров хроматографического удерживания серии *изо*-бутиларилкарбонатов в нормально-фазовом (НФ) и обращенно-фазовом (ОФ) вариантах ВЭЖХ и определение влияния строения и физико-химических свойств молекул-сорбатов на их взаимодействия с компонентами хроматографической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

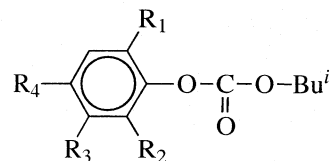
Исследования проводили на жидкостном хроматографе “Knauer” (Германия), детектор – УФ-спектрофотометр ($\lambda = 254$ нм). Использовали стеклянные разделительные колонки 150×3.3 мм, температура колонки 18°C .

В качестве адсорбента для НФ ВЭЖХ использовали Separon SGX CN (“Tessek”, Чехия), размер зерен 5 мкм, удельная поверхность $450 \text{ м}^2/\text{г}$. Подвижная фаза – гексан, объемная скорость 1 мл/мин. Для определения мертвого объема использовали четыреххлористый углерод.

В качестве адсорбента для ОФ ВЭЖХ использовали Separon SGX C18 (“Tessek”, Чехия), размер зерен 5 мкм, удельная поверхность $100\text{--}150 \text{ м}^2/\text{г}$. Подвижная фаза – метанол–вода в соотношении 80 : 20 об. %, объемная скорость 0.4 мл/мин. Для определения мертвого объема использовали бензойную кислоту.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены характеристики удерживания *изо*-бутиларилкарбонатов общей формулы



на силикагеле, модифицированном цианоэтильными группами, при элюировании гексаном и на силикагеле с привитыми октадецильными группами при использовании бинарной подвижной фазы метанол–вода в соотношении 80 : 20 об. %.

Характеристики удерживания *изо*-бутиларилкарбонатов в НФ и ОФ ВЭЖХ

№	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	<i>t</i> ' _R , мин	-Δ(ΔG), Дж/моль	<i>t</i> ' _R , мин	-Δ(ΔG), Дж/моль
					НФ ВЭЖХ		ОФ ВЭЖХ	
1	H	H	H	H	4.87	-	3.63	-
2	Me	H	H	H	5.35	230	4.59	570
3	H	H	Me	H	4.58	-150	5.21	880
4	H	H	H	Me	4.67	-100	5.30	920
5	Cl	H	H	H	4.90	15	3.98	220
6	H	H	H	Cl	2.60	-1500	5.40	970
7	Br	H	H	H	5.66	370	4.29	410
8	H	H	Br	H	2.71	-1400	6.90	1600
9	H	H	H	Br	2.65	-1500	6.30	1300
10	H	H	H	I	2.90	-1300	7.44	1700
11	H	H	H	Et	3.53	-780	7.56	1800
12	H	H	H	Pr	3.01	-1200	11.03	2700
13	H	H	H	MeO	16.93	3000	3.57	-41
14	Br	H	H	Me	4.76	-56	6.74	1500
15	Br	H	H	Cl	2.87	-1300	8.55	2100
16	Br	Cl	H	Cl	1.36	-3100	14.60	3400
17	Cl	Cl	H	Cl	1.25	-3300	14.23	3300

Примечание. Относительное изменение энергии адсорбции Гиббса рассчитывали по формуле $\Delta(\Delta G) = -RT \ln(k_i/k_{st})$, где R – универсальная газовая постоянная, 8.3 Дж/(моль К), T – температура, К; k_i и k_{st} – факторы удерживания исследуемого соединения и стандарта (*изо*-бутилфенилкарбонат).

Использованная в НФ ВЭЖХ неподвижная фаза Separon SGX CN представляет собой специфический адсорбент, несущий на поверхности отрицательный заряд [1]. Удерживание исследуемых соединений, таким образом, определяется специфическими и неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями π -электронной системы и атома кислорода фрагмента C=O карбоксильной группы молекулы сорбата с поверхностными CN-группами. Поскольку *изо*-бутиларилкарбонатная группировка неизменна для всех производных, порядок выхода *изо*-бутиларилкарбонатов будет определяться распределением электронной плотности в бензольном кольце.

Как видно из таблицы, для *пара*-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов время удерживания в условиях НФ ВЭЖХ увеличивается в ряду Cl < Br < I < Me < H, при этом значения дипольных моментов связей C–Cl, C–Br, C–I, C–Me, C–H [18] уменьшаются в той же последовательности: 2.27, 2.22, 2.05, 0.69, 0.4 D.

Меньшее время удерживания галогензамещенных производных по сравнению с *изо*-бутилфенилкарбонатом обусловлено взаимодействиями атомов галогенов с ароматическим кольцом. Галогены по отношению к кольцу являются индуктивными σ -акцепторами – индуктивная кон-

станта σ_I для Cl, Br и I равна 0.42, 0.45 и 0.42 соответственно [19]. Одновременно с индуктивным акцепторным эффектом галогены за счет p, π -сопряжения проявляют по отношению к ароматическому кольцу резонансные донорные свойства, характеризующиеся параметром σ_R , который для Cl, Br и I равен -0.19, -0.22 и -0.24 соответственно [19]. Суммарный эффект (индуктивный и резонансный) является электроноакцепторным, что отражается в положительных значениях параметра $\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$ для Cl (0.23), Br (0.23) и I (0.18). Поэтому атомы галогенов, являясь электроноакцепторами, уменьшают электронную плотность в бензольном кольце. В результате этого ослабляются межмолекулярные взаимодействия “сорбат-адсорбент” и время удерживания галогензамещенных *изо*-бутиларилкарбонатов уменьшается. Как и следовало ожидать, время удерживания галогензамещенных *изо*-бутиларилкарбонатов увеличивается с понижением акцепторной способности атомов галогенов (σ_p -константы Гаммета уменьшаются от Cl и Br к I [19]), что также согласуется и с уменьшением значений дипольных моментов связей в ряду C–Cl, C–Br, C–I, описанным выше.

Если придерживаться аналогичной точки зрения и в отношении *изо*-бутил-4-метилфенилкар-

боната, то он должен элюироваться после незамещенного соединения, поскольку метильная группа является донором электронов ($\sigma_p = -0.17$) [19]. Однако в данном случае наблюдается обратный порядок элюирования, что, на наш взгляд, связано с усилением роли неспецифических межмолекулярных взаимодействий “сорбат–элюент” в случае *изо*-бутил-4-метилфенилкарбоната, в результате чего он элюируется несколько раньше, чем *изо*-бутилфенилкарбонат.

Мета-замещенные *изо*-бутиларилкарбонаты элюируются в том же порядке, что и *пара*-замещенные производные, а именно $\text{Br} < \text{Me} < \text{H}$. Повидимому, механизм их удерживания аналогичен механизму удерживания *пара*-производных.

Для *орто*-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов наблюдается порядок элюирования несколько отличный от порядка элюирования *мета*- и *пара*-производных: $\text{H} < \text{Cl} < \text{Me} < \text{Br}$. При этом увеличение времени удерживания не согласуется с уменьшением дипольных моментов связей (*изо*-бутил-2-хлорфенилкарбонат элюируется между *изо*-бутилфенилкарбонатом и *изо*-бутил-2-метилфенилкарбонатом, хотя дипольный момент связи C–Cl имеет наибольшее значение ($\mu_{\text{C-Cl}} = 2.27 D$ [18]). Также необходимо отметить, что все *орто*-производные элюируются после незамещенного *изо*-бутилфенилкарбоната, в то время как *мета*- и *пара*-производные элюируются до него. Это свидетельствует о том, что поведение орто-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов в исследуемой хроматографической системе несколько отличается от поведения *мета*- и *пара*-производных. Повидимому, это связано с тем, что *орто*-заместители, находясь в пространстве ближе к полярной карбонатной группе, чем *мета*- и *пара*-заместители, подвержены воздействию с ее стороны, в результате чего механизм удерживания этих производных становится сложнее.

При переходе от моногалогенпроизводных к ди- и тризамещенным происходит значительное сокращение времени удерживания (таблица). Это также связано с акцепторными свойствами галогенов, а именно, с тем, что увеличение числа этих заместителей в бензольном кольце приводит к уменьшению электронной плотности в нем, в результате чего значительно ослабляются межмолекулярные взаимодействия “сорбат–адсорбент”.

При замещении атома водорода в *пара*-положении бензольного кольца на MeO-группу происходит значительное увеличение времени удерживания. В большей степени это обусловлено тем, что кислород метоксильной группы вносит дополнительный вклад во взаимодействие молекулы сорбата с поверхностью адсорбента. Способность же MeO-группы увеличивать электронную плотность в кольце ($\sigma_p = -0.27$) [19] в данном случае играет менее значительную роль.

Проведенный корреляционный анализ показал, что удерживание *пара*- и *мета*-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов в условиях НФ ВЭЖХ можно описать при помощи следующих уравнений:

$$\lg k' = a_0 + a_1 \mu_{\text{CB}}, \quad (1)$$

$$\lg k' = a_0 + a_1 \mu_{\text{CB}} + a_2 R_D, \quad (2)$$

где k' – фактор удерживания, определяемый как $k' = (t - t_0)/t_0$; μ_{CB} – дипольный момент связи, D [18]; R_D – атомные и групповые рефракции по Фогелю для линии D (желтая линия натрия, 5893 Å) [20]; a_0, a_1, a_2 – коэффициенты уравнений.

Корреляционные зависимости, полученные для *пара*-замещенных производных (соединения **1, 4, 6, 9, 10** см. таблицу), имеют следующий вид:

$$\lg k' = (0.68 \pm 0.01) - (0.15 \pm 0.01) \mu_{\text{CB}},$$

$$r = 0.9982, \quad s = 0.01, \quad n = 5;$$

$$\lg k' = (0.68 \pm 0.01) - (0.16 \pm 0.01) \mu_{\text{CB}} + (0.002 \pm 0.001) R_D,$$

$$r = 0.9987, \quad s = 0.01, \quad n = 5.$$

Расчет вкладов каждого из параметров в удерживание (в случае двухпараметрической корреляции) показывает, что более значимым является дипольный момент связи (его вклад 92%), в то время как для рефракции он равен 8%.

В случае *мета*-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов (соединения **1, 3, 8**, см. таблицу) была получена следующая корреляционная зависимость:

$$\lg k' = (0.674 \pm 0.004) - (0.147 \pm 0.003) \mu_{\text{CB}},$$

$$r = 0.9996, \quad s = 0.004, \quad n = 3.$$

При объединении *мета*- и *пара*-производных в одну выборку; как для однопараметрической (рис. 1), так и для двухпараметрической зависимостей, получены высокие значения коэффициентов корреляции:

$$\lg k' = (0.68 \pm 0.01) - (0.15 \pm 0.01) \mu_{\text{CB}},$$

$$r = 0.9988, \quad s = 0.01, \quad n = 7.$$

$$\lg k' = (0.68 \pm 0.01) - (0.16 \pm 0.01) \mu_{\text{CB}} - (0.0014 \pm 0.0007) R_D,$$

$$r = 0.9992, \quad s = 0.01, \quad n = 7.$$

Значения коэффициентов корреляции при этом оказываются даже выше аналогичных коэффициентов в случае *пара*-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов. Это подтверждает сделанный ранее вывод о схожем механизме удерживания этих производных. Вклады дипольного момента связи и рефракции в случае двухпараметрической корреляционной зависимости составляют 94% и 6% соответственно.

При объединении в одну выборку *орто*-, *мета*- и *пара*- производных происходит резкое ухуд-

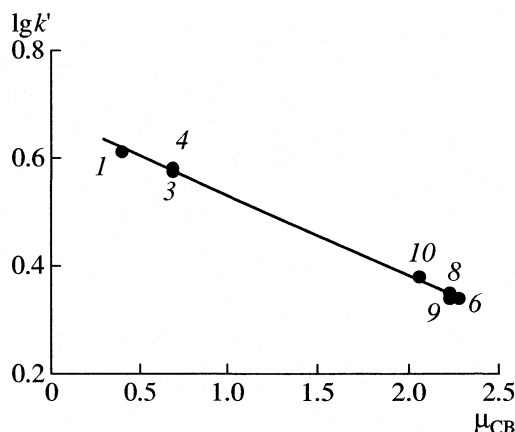


Рис. 1. Зависимость логарифма фактора удерживания ($\lg k'$) от дипольных моментов связей (нумерация здесь и далее соответствует номерам соединений в таблице).

шение коэффициента корреляции: $r = 0.3829$, $n = 10$ (корреляционное уравнение (2)). Это еще раз свидетельствует о том, что механизм удерживания *орто*-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов является более сложным.

При включении в выборку *изо*-бутил-4-метоксифенилкарбоната и в случае уравнения (1), и в случае (2) корреляция отсутствует. Это связано с тем, что в используемых корреляционных уравнениях не учитывается межмолекулярное взаимодействие кислорода метоксильной группы с поверхностью адсорбента.

В условиях НФ ВЭЖХ не менее важным, чем взаимодействие "сорбат-адсорбент", является и неспецифические межмолекулярные взаимодействия молекул сорбата с молекулами элюента. Наиболее сильно это взаимодействие проявляется в случае алкильных заместителей, особенно длинноцепочечных. В НФ ВЭЖХ для *пара*-алкилзамещенных *изо*-бутиларилкарбонатов (соединения 1, 4, 11, 12 см. таблицу) корреляционная зависимость $\lg k'$ от числа атомов углерода (n_C) в заместителе имеет удовлетворительный коэффициент корреляции:

$$\lg k' = (0.63 \pm 0.02) - (0.08 \pm 0.01)n_C,$$

$$r = 0.9649, \quad s = 0.03, \quad n = 4.$$

При введении числа атомов углерода в качестве второго параметра (наряду с дипольным моментом связи) в корреляционное уравнение (1), для выборки, содержащей соединения 1, 4, 6, 9-12 (см. таблицу), значение коэффициента корреляции значительно повышается:

$$\lg k' = (0.58 \pm 0.05) - (0.11 \pm 0.04)\mu_{св},$$

$$r = 0.7679, \quad s = 0.07, \quad n = 7.$$

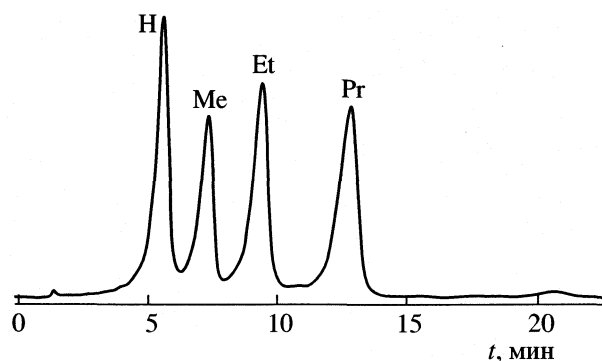


Рис. 2. Хроматограмма искусственной смеси *изо*-бутил-4-алкилфенилкарбонатов. Условия анализа: "Кнауер", адсорбент - Separon SGX C18, элюент - метанол-вода в соотношении 80 : 20 об. %.

$$\lg k' = (0.71 \pm 0.03) - (0.16 \pm 0.02)\mu_{св} -$$

$$- (0.06 \pm 0.01)n_C,$$

$$r = 0.9625, \quad s = 0.03, \quad n = 7.$$

При этом в случае двухпараметрической зависимости вклад углеродного числа в удерживание составляет 37.5%. При исключении соединений 11 и 12 (таблица) из выборки происходит дальнейшее увеличение значения коэффициента корреляции:

$$\lg k' = (0.67 \pm 0.01) - (0.15 \pm 0.01)\mu_{св} +$$

$$+ (0.013 \pm 0.009)n_C,$$

$$r = 0.9987, \quad s = 0.01, \quad n = 5.$$

Однако вклад числа атомов углерода в удерживание при этом уменьшается до 4%, что отражает уменьшение роли неспецифических межмолекулярных взаимодействий "сорбат-элюент" в случае *изо*-бутилфенилкарбоната, а также метил- и галогензамещенных *изо*-бутиларилкарбонатов.

В условиях ОФ ВЭЖХ удерживание *пара*-алкилзамещенных *изо*-бутиларилкарбонатов возрастает с увеличением числа атомов углерода в алкильном заместителе за счет усиления неспецифических межмолекулярных взаимодействий "сорбат-адсорбент", поскольку конформационно подвижная алкильная цепь вытягивается вдоль неполярной углеводородной поверхности адсорбента и взаимодействие становится тем сильнее, чем больше атомов углерода в заместителе. Изменение энергии адсорбции Гиббса при увеличении алкильной цепи на одну CH_2 -группу составляет в среднем -0.9 кДж/моль, в случае моно-*n*-алкилбензолов эта величина равна -0.6 кДж/моль [1]. Хроматограмма искусственной смеси *изо*-бутил-4-алкилфенилкарбонатов представлена на рис. 2. Корреляционная зависимость $\lg k'$ от числа

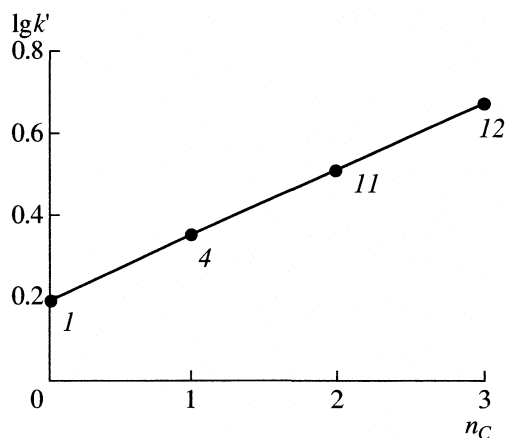


Рис. 3. Зависимость логарифма фактора удерживания ($\lg k'$) от числа атомов углерода в *пара*-положении арильного заместителя.

атомов углерода в *пара*-положении арильного заместителя (рис. 3) имеет следующий вид:

$$\lg k' = (0.190 \pm 0.002) + (0.160 \pm 0.001)n_C,$$

$$r = 0.9999, \quad s = 0.002, \quad n = 4.$$

Метилзамещенные *изо*-бутиларилкарбонаты элюируются в порядке: *орто*- < *мета*- < *пара*-. Аналогичный порядок элюирования был обнаружен ранее для *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов [1]. Указанный порядок выхода исследуемых соединений, по-видимому, связан с тем, что в случае *изо*-бутил-4-метилфенилкарбоната достигается наиболее выгодная ориентация молекулы относительно поверхности адсорбента. В результате усиливается дисперсионное взаимодействие “сорбат–адсорбент” и увеличивается время удерживания. Ориентация молекул *изо*-бутил-3-метилфенилкарбоната относительно поверхности адсорбента менее выгодна по сравнению с *пара*-замещенным производным, вследствие этого его время удерживания уменьшается. В случае *изо*-бутил-2-метилфенилкарбоната мы полагаем, что атом кислорода группы C=O карбонатного фрагмента направлен в сторону элюента, благодаря этому усиливается роль специфического взаимодействия молекул сорбата с молекулами элюента, что приводит к сокращению времени удерживания. Изменение энергии адсорбции Гиббса при замещении одной метильной группы в кольце составляет в среднем -0.8 кДж/моль.

В ОФ ВЭЖХ *пара*-метоксизамещенный *изо*-бутиларилкарбонат имеет меньшее время удерживания, чем соединения **1** и **4** (таблица). Это связано с тем, что в данном случае проявляются специфические межмолекулярные взаимодействия кислорода метоксильной группы с полярными группами элюента, приводящее к уменьшению времени удерживания. Поскольку удерживание

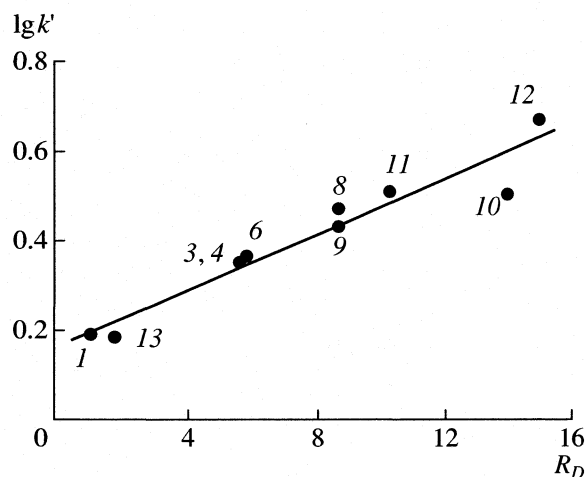


Рис. 4. Зависимость логарифма фактора удерживания ($\lg k'$) от атомных и групповых рефракций по Фогелю для линии D.

сорбатов на неполярной поверхности осуществляется в основном за счет дисперсионных межмолекулярных взаимодействий “сорбат–адсорбент”, то поведение *изо*-бутиларилкарбонатов в ОФ ВЭЖХ может быть описано с помощью следующего корреляционного уравнения:

$$\lg k' = a_0 + a_1 R_D, \quad (3)$$

где k' – фактор удерживания, R_D – атомные и групповые рефракции по Фогелю для линии D [20]; a_0 , a_1 – коэффициенты уравнения.

Корреляционные уравнения имеют следующий вид: для *пара*-замещенных производных (соединения **1**, **4**, **6**, **9–13**, см. таблицу):

$$\lg k' = (0.160 \pm 0.031) + (0.031 \pm 0.003)R_D,$$

$$r = 0.9593, \quad s = 0.05, \quad n = 8.$$

для *мета*-замещенных производных (соединения **1**, **3**, **8**, см. таблицу):

$$\lg k' = (0.149 \pm 0.012) + (0.036 \pm 0.002)R_D,$$

$$r = 0.9971, \quad s = 0.01, \quad n = 3.$$

В случае *орто*-производных коэффициент корреляции имеет низкое значение ($r = 0.5562$, $n = 4$). Это свидетельствует о том, что, как и в НФ ВЭЖХ, в условиях ОФ ВЭЖХ механизм удерживания *орто*-замещенных *изо*-бутиларилкарбонатов является иным, чем для *пара*- и *мета*-замещенных.

Для выборки, включающей в себя *пара*- и *мета*-производные, корреляционное уравнение имеет следующий вид:

$$\lg k' = (0.164 \pm 0.027) + (0.031 \pm 0.003)R_D,$$

$$r = 0.9575, \quad s = 0.04, \quad n = 10.$$

Корреляционная зависимость $\lg k'$ от атомных и групповых рефракций представлена на рис. 4.

Таким образом, исследованы закономерности удерживания серии *изо*-бутиларилкарбонатов в НФ- и ОФ-вариантах высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлена взаимосвязь хроматографического удерживания ($\lg k'$) исследуемых соединений с дипольными моментами связей С–Hal, С–С и С–Н в НФ варианте и с атомными и групповыми рефракциями по Фогелю в ОФ-варианте ВЭЖХ. Также на удерживание влияет число атомов углерода в алкильном заместителе бензольного кольца.

Авторы выражают признательность Алексею Николаевичу Егорочкину за помощь в обсуждении результатов работы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3) и ФЦП “Интеграция” (проект № ИО 588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. 360 с.
2. Макаренко Н.П., Куликова Т.И., Черкасов В.К. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1703.
3. Духовная И.С., Чмиль В.Д. // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 2816.
4. Агеев А.Н., Яшин Я.И. // Там же. 1991. Т. 65. № 10. С. 2631.
5. Ahmed Al-Haj M., Kaliszan R., Nasal A. // Anal. Chem. 1999. V. 71. № 15. P. 2976.
6. Шатиц В.Д., Сахартова О.В., Бривкалне Л.А. и др. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 5. С. 894.
7. Funasaki N., Hada S., Neva S. // J. Chromatogr. 1986. V. 361. P. 33.
8. Kaliszan R. Quantitative Structure-Chromatographic Retention Relationships. N.Y.: John Wiley, 1987. 303 p.
9. Lanin S.N., Nikitin Yu.S. // Chromatographia. 1988. V. 25. № 4. P. 272.
10. Kalliszan R., Osmialowski K. // J. Chromatogr. 1990. V. 506. P. 3.
11. Salo M., Siren H., Volin P. et al. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 728. № 1–2. P. 83.
12. Cramers C.A., Kaliszan R., Claessens H.A. et al. // J. Chrom. A. 1999. V. 855. № 2. P. 455.
13. Dai J., Jin L., Yao S., Wang L. // Chemosphere. 2001. V. 42. № 8. P. 899.
14. Baczek T., Kaliszan R. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 962. № 1–2. P. 41.
15. Baranowska I., Zydron M. // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2002. V. 373. № 8. P. 889.
16. Jiskra J., Claessens H.A., Cramers C.A., Kaliszan R. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 977. № 2. P. 193.
17. Baczek T., Kaliszan R. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 987. № 1–2. P. 29.
18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 147.
19. Hansch C., Leo A., Taft R.W. // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 2. P. 165.
20. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского и др. М.-Л.: Химия, 1966. Т. 1. С. 394.

УДК 536.628.3, 591.83, 547.962.9

ДЕНАТУРАЦИЯ КОЛЛАГЕНА II В ХРЯЩЕВОЙ ТКАНИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ЛАЗЕРНОМ НАГРЕВЕ

© 2005 г. Н. Ю. Игнатъева*, С. В. Аверкиев*, Э. Н. Соболев**, В. В. Лукин*

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

**Российская академия наук, Институт проблем лазеров и технологий, Московская область, Троицк

Поступила в редакцию 29.07.2004 г.

Проведено исследование термической стабильности и чувствительности к обработке трипсином и α -химотрипсином различных образцов хрящевой ткани – интактных, подвергшихся ИК-лазерной обработке, обработке протеолитическими ферментами, а также комплексной обработке. Показано, что интактная хрящевая ткань является термически стабильной системой, в которой не происходит полная денатурация коллагена II вплоть до 100°C при термическом нагреве и при нагреве в течение 60 с ИК-лазерным излучением умеренной интенсивности. Установлено, что протеогликановая подсистема делает коллагеновую сеть матрикса хрящевой ткани устойчивой к тепловому и лазерному воздействию. Показано, что после разрушения протеогликановой сети в хрящевой ткани, коллаген II полностью денатурирует при 55–70°C и его термическое поведение не отличается от термического поведения коллагена I. Лазерная обработка приводит к модификации коллагенового волокна, результатом которой является уменьшение теплового эффекта денатурации коллагена, предложены различные механизмы превращений, приводящих к такой стабилизации коллагена.

ИК-лазерное излучение активно применяют в клинической медицине как новый эффективный метод лечения заболеваний, повреждений и дефектов хрящевой ткани в оториноларингологии, ортопедии, пластической и реконструктивной хирургии [1–3]. Однако отсутствие глубоких исследований физико-химических и структурных изменений тканей ограничивает применение локального лазерного нагрева в медицинской практике. В данной работе исследуются термические и лазеро-индуцированные превращения коллагена – важнейшего составляющего хрящевой ткани.

Коллаген составляет ~25% от общей массы всех белков организма и является основным белком соединительных тканей, определяя морфологию последних. Существуют коллагены разных типов (I–XX [4, 5]), наиболее распространенными являются фибриллярные коллаген I (кожа, сухожилия связки, фибриллярный хрящ) и коллаген II (гиалиновый хрящ).

Макромолекула фибриллярного коллагена представляет собой три полипептидных цепи типа поли-L-пролина, закрученных в тройную суперспираль. Во внеклеточном матриксе эти макромолекулы укладываются в волокна, располагаясь параллельно со сдвигом на 1/4 молекулы [6]. При анализе рентгенограмм коллагенсодержащих тканей и препаратов наблюдают дискретные брегговские рефлексы или пятна, это позволяет утверждать, что коллагеновое волокно имеет кристаллическую структуру [7, 8]. Упорядоченная структура коллагеновых волокон также про-

является при исследовании соединительных тканей другими структурными методами [9, 10].

Для коллагена характерна ко- и посттрансляционная модификация [5, 6]. Первая приводит к гидроксипролину лизина и пролина, причем образование гидроксипролина специфично для коллагена. Посттрансляционная модификация связана с окислением лизина до альлизина, с последующим образованием продуктов конденсации со свободными аминогруппами и формированием внутри- и межмолекулярных ковалентных поперечных связей (сшивок). Вторым путем образования сшивок связан с реакцией Майяра, начинающийся с конденсации свободных аминогрупп пептидных остатков (лизина, аргинина) с альдегидными группами простых сахаров. Поскольку коллаген в течение жизни особи практически не претерпевает изменений, сшивки накапливаются в организме, приводя к увеличению жесткости коллагенсодержащих тканей с возрастом [11] и другим физико-химическим изменениям, в частности, увеличению фракции коллагена с более высокой температурой денатурации [12].

Под денатурацией белков понимают разрушение вторичной, третичной и четвертичной структуры. Для коллагена это означает разрушение волокон, раскручивание тройных спиралей макромолекул с образованием случайных клубков полипептидных цепей, в которых возможно внутреннее вращение звеньев вокруг простых связей [6, 13]. На рентгенограммах таких систем брегговские рефлексы исчезают, и говорят, что коллаген перешел в аморфное состояние, которое

называется желатиной [6, 12–23]. Разрушение упорядоченной структуры волокна сопровождается его усадкой [14, 21], потерей двойного лучепреломления [22], кроме того, коллаген становится подвержен действию протеолитических ферментов [23]. Денатурация происходит в узком температурном диапазоне, сопровождается значительным тепловым эффектом (60–70 Дж/г) и изменением объема, давление в ходе денатурации не зависит от соотношения нативного и денатурированного коллагена. Все эти данные подтверждают, что денатурация коллагена в фибриллах обладает, подобно плавлению синтетических полимеров, характеристиками фазового перехода первого рода.

Теоретический анализ плавления коллагена методом статистической термодинамики, проведенный Флори, показал, что температура плавления t_m коллагенового волокна должна увеличиваться по мере уменьшения гидратации коллагеновых фибрилл (явление, аналогичное криоскопии) [7, 14]. Этот факт подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями плавления коллагена методами калориметрии и дилатометрии [12, 14–18, 20, 21, 24–26]. Второй особенностью плавления коллагена является зависимость t_m от количества поперечных сшивок в коллагеновом волокне. Восстановление образующихся в первой стадии конденсации оснований Шиффа и искусственное сшивание коллагенового волокна органическими и неорганическими агентами увеличивает температуру денатурации [17–19, 21, 25]. Температура плавления коллагена I в нативном, полностью гидратированном волокне (30 и более молекул на трипептид или свыше 70% воды по весу) достигает 60–70°C. Удельная энтальпия денатурации ΔH_d составляет 65 ± 5 Дж/г коллагена [15–18, 24, 26]. Лазерная обработка соединительных тканей может приводить к значительной усадке и полной денатурации коллагена I при условии, если температура обработки превышает 70°C [27, 28].

Внеклеточный матрикс хрящевой ткани можно описать как гель, каркас которого образуют две подсистемы – сеть волокон коллагена и сеть протеогликанов (ПГ). Массовая доля воды составляет ~80%. Доля коллагена, ПГ и неколлагеновых белков и липидов заметно меняется от особи к особи, например для хрящевой ткани носовой перегородки здорового человека эти величины составляют соответственно 8%, 4–5% ПГ и 7–8% [4, 29, 30]). Протеогликаны хрящевой ткани (агреканы) представляют собой полисахаридные молекулы (гликозаминогликаны – ГАГ), присоединенные гликозидной связью к стержневому белку. В свою очередь, стержневой белок N-терминальным глобулярным доменом и с помощью связующего белка специфическими нековалентными взаимодействиями прикреплен к длинной

молекуле гиалуроновой кислоты, которая также относится к классу гликозаминогликанов. Такая структура называется протеогликановым агрегатом (ПГА) и содержит до 200 агреканов [31]. Взаимодействие коллагеновой и протеогликановой подсистем, как предполагается, имеет электростатическую природу и приводит к упорядоченной надмолекулярной организации внеклеточного матрикса хрящевой ткани [32].

Коллагены хрящевой ткани II, XI и IX по аминокислотному составу близки к коллагену I ([4, 33]). Температура денатурации коллагена II и IX в растворе составляет ~40°C [34, 35], что близко к t_d коллагена I в растворе [15, 20]. Однако эндотермический эффект при 65–80°C, наблюдающийся при нагревании хрящевой ткани, существенно меньше ΔH_d коллагена [27]. ИК-лазерная обработка хряща также не приводит к кардинальному изменению структуры коллагенового волокна [27]. Целью данной работы является определение условий полной денатурации коллагена II при термическом и лазерном нагреве и выяснение причин термостабильности коллагена II в хрящевой ткани.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов хрящевой ткани

Хрящевую ткань носовой перегородки изымали у телят возрастом не более 12 месяцев post mortem, отделяли от нехрящевых тканей, хранили при 4°C и использовали в течение 12 ч после иссечения. Для лазерной обработки использовали образцы хрящевой ткани площадью 7 мм × 15 мм и толщиной не более 1–1.2 мм.

ИК-лазерная обработка

Для лазерной обработки образцов тканей использовали излучение эрбиевого волоконного ИК-лазера ЛС-1.56-5 (“ИРЭ-Полус”, Россия), $\lambda = 1.56$ мкм, выходную мощность варьировали от 2 до 3.5 Вт. Излучение лазера с помощью световода подавалось под углом 45 град на образцы хрящевой ткани, закрепленные вертикально. Расстояние между концом световода и облучаемой поверхностью образцов составляло 8 мм, при этом диаметр облучаемой зоны равнялся 6 мм. Образцы тканей облучали в течение 10–50 секунд. Температуру поверхности облучаемых образцов контролировали дистанционно при помощи ИК-камеры IRTIS 200 со скоростью сканирования 1 кадр/с.

Определение содержания коллагена в образцах тканей

Образцы подвергали кислотному гидролизу по методике, предложенной в [36]. Аминокислотный состав гидролизата определяли с помощью

аминокислотного анализатора (Hitachi-835, Japan) с предварительным катионообменным разделением и последующей спектрофотометрической реакцией с нингидрином. Содержание коллагена определяли по количеству коллагенспецифичной аминокислоты гидроксипролин (Нур), полагая, что последний составляет 13.3% от массы молекулы коллагена [33].

Ферментативная обработка

Хрящевая ткань была подвергнута ферментативной обработке α -химотрипсином (Sigma-Aldrich, Mo/USA) и трипсином с целью удаления протеогликановой компоненты. Обработке подвергали образцы хрящевой ткани весом около 50 мг при соотношении фермент/субстрат 1 : 20 (г/г) (20 ч при 37°C в инкубационном буфере). Состав инкубационного буфера: 0.1 М ТрисHCl, 25 мМ ЭДТА, 5000 единиц пенициллина и 5 мг стрептомицина на 1000 мл.

Способ определения степени денатурации коллагена

Определение степени денатурации коллагена основывалось на особенности воздействия α -химотрипсина и трипсина на коллагеновое волокно. Известно, что эти ферменты переваривают только денатурированные или поврежденные молекулы коллагена. Нативные молекулы коллагена, в силу конформационных затруднений и, как следствие, невозможности образования фермент-субстратного комплекса, остаются нетронутыми [23].

После ИК-лазерного облучения образцы тканей обрабатывали α -химотрипсином или трипсином. По результатам аминокислотного анализа гидролизатов и твердых остатков рассчитывали долю денатурированного коллагена (α , %)

$$\alpha = m(\text{Нур})_{\text{снт}} / (m(\text{Нур})_{\text{снт}} + m(\text{Нур})_{\text{тво}}), \quad (1)$$

где $m(\text{Нур})_{\text{снт}}$ – количество гидроксипролина в супернатанте, а $m(\text{Нур})_{\text{тво}}$ – количество гидроксипролина в твердом остатке ткани после обработки ферментом.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Термическое поведение образцов соединительных тканей (5–10 мг) изучали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре (DSC 822c, Mettler Toledo, Швейцария). Образцы герметично закрывали в стандартных алюминиевых чашках (40 мкл), образцом сравнения служила аналогичная пустая чашка. Начальная, конечная температура и скорость нагрева для калориметрического исследования хрящевой ткани

составляли 25°C, 100°C, 10 К/мин соответственно. В некоторых случаях нагрев начинали от 0°C.

Термомеханический анализ

Термомеханические свойства хрящевой ткани исследовали на термомеханическом анализаторе (ТМА 40, Mettler TA 4000 Шверценбах, Швейцария). Образцы ткани в виде круглой таблетки (4 мм в диаметре и 0.8 мм толщиной) исследовали в интервале 25°C–100°C со скоростью нагрева 10 К/мин при нагрузке 0.005 Н.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хрящевая ткань, обработанная протеолитическими ферментами

Для разрушения протеогликановой подсистемы и получения возможно более чистых образцов коллагена II, исходные образцы интактной хрящевой ткани были подвергнуты ферментативной обработке трипсином и α -химотрипсином. Результаты аминокислотного анализа гидролизатов жидкого супернатанта и твердого остатка, полученных обработкой хрящевой ткани α -химотрипсином, представлены в таблице, где для сравнения приведен аминокислотный состав коллагена II, связывающего и стержневого белков [33]. Суммарное количество коллагена в сухом остатке хрящевой ткани составляло $27 \pm 2\%$. После ферментативной обработки трипсином и α -химотрипсином масса сухих остатков уменьшалась на $50 \pm 2\%$ и доля коллагена достигала 50–60%. В растворе супернатанта оказывалось от 2 до 5% от общего количества коллагена. Эти результаты согласуются с данными работы [23], где было определено содержание деградированного коллагена в здоровой хрящевой ткани (2–4%).

Сухой остаток обогащен глицином и коллагенспецифичной аминокислотой гидроксипролином, составляющей треть аминокислотных остатков в полипептидных цепях коллагена. В то же время супернатант обогащен аминокислотами, количество остатков которых в стержневом и связующем белках существенно выше, чем в коллагене. Наиболее ярко это отличие проявлялось для серина, валина, лейцина и изолейцина, доля которых в коллагене существенно меньше, чем в белках ПГА.

Отметим, что для эффективности катализа гидролиза пептидных связей сериновыми протеиназами на стадии образования фермент-субстратного комплекса ключевое значение имеет, во-первых, укладка пептидной цепи субстрата, при которой плоскостная структура атакуемой пептидной связи искажается и, во-вторых, множественность взаимодействия [6]. Жесткая структура нативной трехспиральной молекулы коллагена,

Аминокислотный состав сухого остатка и супернатанта, полученные после обработки хрящевой ткани α -химотрипсином

Аминокислота	Твердый остаток	Супернатант	Коллаген II [33]	Связующий белок [33]	Стержневой белок [33]
Hyp	74	24	99	–	–
Pro	104	72	105	44	92
Asp + asp a	62	96	45	133	58
Thr	31	61	18	47	62
Ser	33	74	33	54	128
Gly	286	149	337	94	112
Val	32	73	34	82	64
Ile	18	35	18	38	36
Leu	38	74	34	79	70
Tyr	11	6	1	–	18
Phe	12	17	12	56	33
Lys	25	49	30	60	15
His	10	5	8	29	14
Glu + acid	97	105	66	75	132
Met	8	8	4	4	4
Arg	46	43	53	72	32
Hyl	9	12			
Ala	95	91	102	76	64
Cys	9	6	–	31	55
Trp	non	Non			

Примечание. Количество аминокислот пересчитано на 1000 пептидных остатков. Аминокислотный состав коллагена, стержневого и связующего белков получены из данных по секвенированию генов быка, кодирующих эти белки. Поскольку гидроксизин и гидроксипролин образуются в результате посттрансляционной модификации белков, их количество рассчитывали, исходя из принципа гидроксирования лизина и пролина [6, 33]).

стабилизированной множественными водородными связями, очевидно, не позволяет образоваться нужной конформации комплекса Михаэлиса.

На рис. 1 (кривые 1–3) и 2 представлены термограммы препаратов хрящевой ткани, полученные в результате ферментативной обработки трипсином и α -химотрипсином соответственно. При температурах, соответствующих денатурации фибриллярного коллагена наблюдался эндотермический процесс, тепловой эффект которого составлял 58 ± 2 Дж/г коллагена. При повторном нагреве никаких эффектов на ДСК кривой не наблюдалось (рис. 1, кривая 4). Термомеханические кривые образцов приведены на рис. 3. В температурном интервале 45–65°C наблюдалось постепенное размягчение образцов. После 65°C термомеханические свойства препаратов кардинально менялись,

происходило их сокращение (усадка) в одном направлении, сопровождающееся расширением в другом. Образцы хрящевой ткани, прогретые в ячейках калориметра и термомеханической установки, полностью растворялись в растворах трипсина и α -химотрипсина. Таким образом, термическое, термомеханическое поведение образцов, а также эффективность действия протеолитических ферментов на них однозначно свидетельствуют о полной денатурации коллагена в препаратах хрящевой ткани, лишенных протеогликанов.

На термограммах в области плавления коллагена II, как правило, наблюдается несколько четких пиков (кривая 2 на рис. 1, рис. 2). Аналогичное явление для коллагена I, выделенного из кожи, описано в [13, 20]. Подобное термическое поведение объяснялось наличием в биологических тканях нескольких фракций коллагена. Авторы [13] считали, что этими фракциями являются лабильный, неорганизованный в фибриллярное волокно коллаген, в котором мало внутримолекулярных сшивок ($t_m = 56.5^\circ\text{C}$) и, стержень фибриллы ($t_m = 63^\circ\text{C}$). Третьей, самой стабильной фракцией, является оболочка фибриллы, где максимальна концентрация продуктов конденсации лизина и альлизина, еще не восстановленных до лизинонорлейцина ($t_m = 75^\circ\text{C}$). Разрушение периодичной структуры и усадка волокна начинается с плавления коллагена третьей фракции.

В работе [20], где исследовали осажденный из раствора коллаген, было высказано предположение, что множественные пики на эндотерме плавления коллагена связаны не только с различной степенью меж- и внутри-молекулярного сшивания отдельных фракций, но и с плавлением фибрилл различной толщины. По оценкам, изменение толщины волокна с 12 до 83 нм изменяет температуру плавления примерно на 10°C . Заметим, что и для синтетических простых полимеров ширина температурного интервала плавления обычно объясняется распределением кристаллических областей по размерам, однако, в этом случае множественность переходов, как правило не наблюдается [37]. Кроме того, диаметр коллагеновых волокон в хрящевой ткани составляет у молодых особей ~17 нм и лишь в зрелом возрасте наблюдается некоторое распределение фибрилл по диаметру от 10 до 30 нм [38]. Мы предполагаем, что наличие нескольких пиков на эндотерме связано, скорее, со сложным строением фибриллярного волокна коллагена II и наличием лабильных свежесинтезированных макромолекул, чем с наличием фибрилл различного диаметра. Сравнение наших данных термического и термомеханического поведения препаратов хрящевой ткани (рис. 1–3) позволяет поставить в соответствие началу плавления первой лабильной фракции размягчение препаратов (40–50°C), а началу плавления треть-

ей фракции (65°C) резкое изменение формы образцов (усадка).

Интактная хрящевая ткань

На рис. 4 представлены примеры термограмм интактных образцов хрящевой ткани. Для всех исследуемых образцов при температурах 60–85°C мы наблюдали эндотермический процесс, суммарный тепловой эффект которого находился в диапазоне $Q = 0.5\text{--}2.5$ Дж/г сухой ткани. В пересчете на содержание чистого коллагена величина Q составляла от 5 до 20 Дж/г, что существенно меньше ΔH_m коллагена. Термомеханическая кривая образца интактной хрящевой ткани (рис. 3, кривая 1) кардинально отличалась от термомеханической кривой препарата хряща, лишённого протеогликанов (рис. 3, кривая 2). Для интактного образца в диапазоне температур 45–90°C наблюдали лишь размягчение без скачкообразного изменения формы образцов. Прогретье до 95°C образцы интактного хряща не растворялись в трипсине и α -химотрипсине полностью, а лишь теряли 60% массы (в пересчете на сухой остаток). На рис. 5 приведена термограмма повторного ДСК анализа этих образцов хрящевой ткани. При 60–70°C протекал эндотермический процесс, тепловой эффект которого составлял 59 ± 1 Дж/г коллагена, что соответствует ΔH_m коллагена. После подобной обработки образцы полностью растворялись в трипсине.

Таким образом, только после удаления протеогликановой компоненты хрящевой ткани возможна полная термическая денатурация коллагена. В интактной хрящевой ткани при нагреве до 100°C происходила лишь частичная денатурация коллагена. Это может быть связано, например, с неоднородным распределением протеогликанов по объему хрящевой ткани. Существуют области, где концентрация гликозаминогликанов в несколько раз ниже средней, причем размер и доля таких областей индивидуальны для каждой особи [39]. Возможно, денатурация коллагена происходит лишь в этих областях.

Отметим интересную особенность термической денатурации коллагена II в хрящевой ткани. Если тепловой эффект частичной денатурации коллагена II в интактной хрящевой ткани изменялся от 5 до 20 Дж/г, в зависимости от конкретного животного, а также от локализации образца, то тепловой эффект денатурации коллагена II препаратов хрящевой ткани, лишённых протеогликановой компоненты, хорошо воспроизводился и составлял 58 ± 2 Дж/г коллагена. По-видимому, это связано со значительными вариациями состава хрящевой ткани. Так известно, что содержание коллагена и ПГ может различаться в 2 раза для разных особей [30]. Степень сшивания и деградации коллагена также индивидуальны [23, 40], что

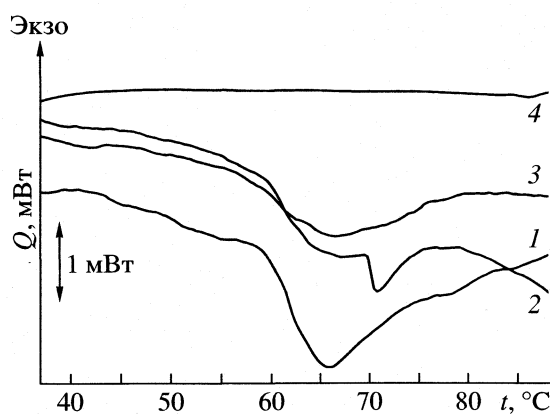


Рис. 1. Примеры термограмм препаратов хрящевой ткани, обработанных раствором трипсина (1–3), кривая 4 – вторичный нагрев.

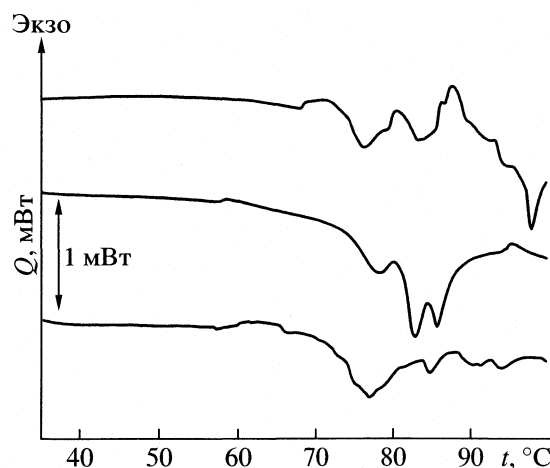


Рис. 2. Примеры термограмм препаратов хрящевой ткани, обработанных раствором α -химотрипсина.

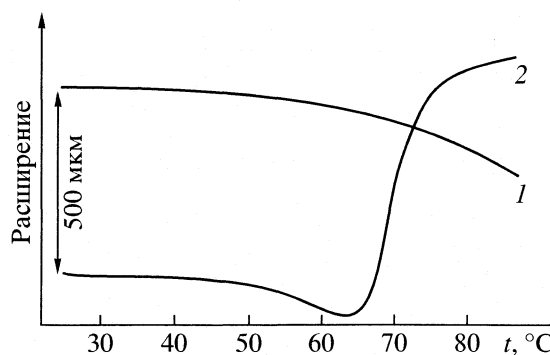


Рис. 3. Термомеханические кривые интактного (1) и подвергнутого ферментативной обработке α -химотрипсином (2) образцов хрящевой ткани.

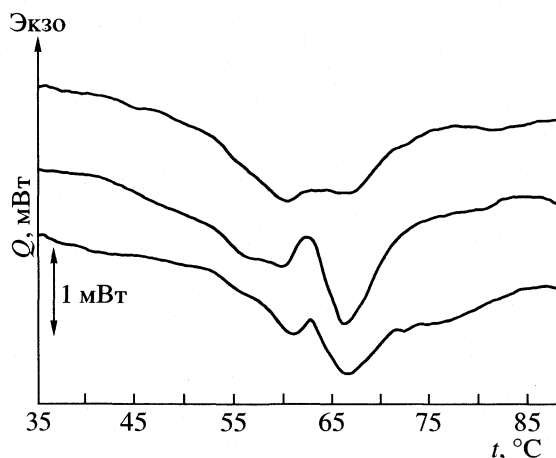


Рис. 4. Примеры термограмм интактной хрящевой ткани.

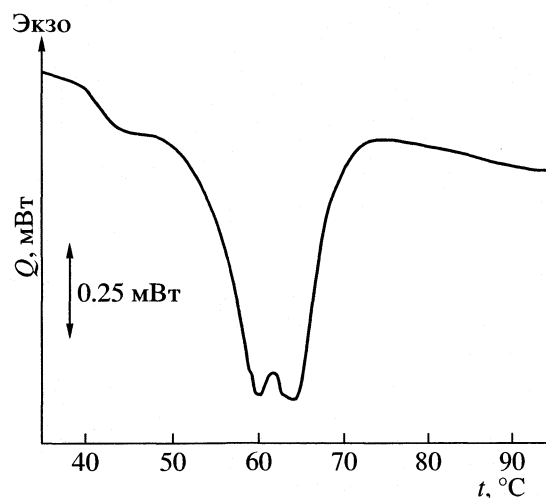


Рис. 5. Термограмма образца хрящевой ткани, про-гретого до 100°C, а затем обработанного трипсином.

приводит к заметному разбросу физико-химических характеристик хрящевой ткани. Например, для образцов носовой перегородки человека модуль Юнга меняется от 34.1 до 723 кПа, гидравлическая проницаемость от 3.2×10^{-15} до $1.6 \times 10^{-13} \text{ м}^2 \text{ Па}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [30]. Вероятно, что и разнообразие эндотерм образцов хрящевой ткани от различных животных связано с их индивидуальными особенностями.

Таким образом, термостабильность коллагена в интактной хрящевой ткани является индивидуальной характеристикой особи. Возникает вопрос, почему после удаления протеогликановой составляющей хрящевой ткани воспроизводимость теплового эффекта денатурации коллагена II улучшается? Во-первых, вместе с удалением ПГ компоненты, мы нивелируем возможные вариации состава, получая, фактически, только коллагеновую составляющую хрящевой ткани. Во-вторых, поскольку ПГ компонента хрящевой ткани играет ключевую роль в дифференциации коллагеновых фибрилл на фракции с различной степенью устойчивости к действию денатурирующих факторов, то после ее удаления все коллагеновые фибриллы становятся равнодоступными к действию этих факторов.

Вообще говоря, неполная термическая денатурация может наблюдаться и для коллагена I в образцах пленок и кожи, обработанных реагентами, приводящими к искусственному увеличению числа внутри- и межмолекулярных сшивок в коллагеновом волокне. В таких образцах тепловой эффект плавления коллагена составляет 60–90% от $\Delta H_{\text{пл}}$ коллагена [12, 17, 18], и часть фибриллярной структуры оказывается сохраненной вплоть до температур 120°C [12]. В исследуемых нами образцах ткани никаких дополнительных модификаций, связанных с увеличением числа сшивок не проводилось. Стабильность сети фибрилл колла-

гена II определяется самим существованием интактной ПГ сети и взаимодействием ее с коллагеновой сетью.

Иммуногистохимическими методами установлено, что контакт протеогликанов и ПГА с макромолекулами коллагена осуществляется в определенных местах. Точки контакта регулярно чередуются по длине коллагенового волокна [32]. Считается, что взаимодействие коллагеновой и ПГ подсистем осуществляется за счет электростатических взаимодействий [32, 41]. Если рассматривать волокна коллагена как отдельную фазу, а денатурацию фибриллярного коллагена как фазовый переход первого рода, то температура плавления определяется соотношением $T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}} / \Delta S_{\text{пл}}$. В интактной системе протеогликановая сеть – коллагеновая сеть число допустимых конформаций для полипептидной цепи после разрушения структуры тройной спирали и перехода в случайный клубок существенно меньше, чем в свободной от протеогликанов системе с отсутствием топологических ограничений. Следствием этого является уменьшение энтропии денатурации $\Delta S_{\text{пл}}$ и увеличение температуры денатурации коллагена (теория “полимер в трубке” [42]). Отметим, что увеличение температуры плавления коллагенового волокна с увеличением числа сшивок также обычно описывают уменьшением числа конформаций макромолекул коллагена в состоянии клубка [7, 19]. Таким образом, невозможность полной денатурации коллагена II в хряще и коллагена I в “сверхсшитых” образцах имеет одинаковое термодинамическое обоснование.

Известно, что ПГ подсистема оказывает значительное (до 4.5 атм.) осмотическое давление на коллагеновую сеть [23]. Это давление приводит к напряжению коллагеной сети, которое, в свою очередь, может увеличивать температуру плавления

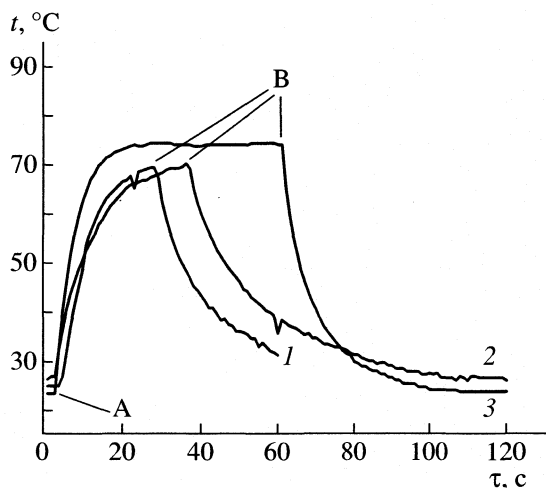


Рис. 6. Температурные профили поверхностей образцов хрящевой ткани при ИК-лазерной обработке (мощность ИК-лазера 3 (1, 2) и 3.5 (3) Вт); А и В – моменты включения и выключения лазера соответственно.

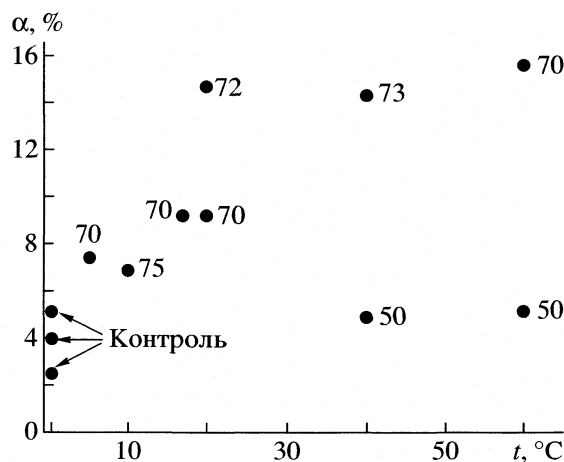


Рис. 7. Зависимости степени денатурации коллагена α от времени облучения и от максимальной температуры, достигаемой при облучении ИК-лазером.

ния фибриллярного коллагена. Действительно, достаточно приложить в направлении оси волокон коллагена I равновесное напряжение, соответствующее давлению 4.4 атм, чтобы при 70°C плавления не наблюдалось. Однако, уже при 80°C это давление достигает 11 атм [7]. По-видимому, только увеличения осмотического давления недостаточно для поддержания нативной структуры макромолекул в коллагеновом волокне при нагревании до 100°C.

Разрушение ПГ подсистемы с помощью обработки различными ферментами приводит не только к уменьшению термостабильности коллагеновой системы. После удаления ПГ из хрящевой ткани происходит заметное изменение механических свойств (модуль Юнга и модуль сдвига падают, в среднем, в 3 и 2 раза соответственно [43]) и наблюдается уменьшение устойчивости к действию коллагеназ [44]. Эти явления объясняют наличием многочисленных контактов ПГ и коллагеновой подсистем, что приводит к топологическим ограничениям движения коллагеновых цепей в интактной хрящевой ткани.

Интересно отметить, что гликозилирование молекул коллагена моносахарами и гликозаминогликанами *in vivo* приводит к увеличению термической стабильности структуры тройной спирали коллагена [45], а гликозилирование свободных ϵ -аминогрупп лизина и гидроксизина коллагена *in vitro* не приводит к повышению устойчивости ни к действию тепла, ни к действию протеиназ и коллагеназ [25]. Таким образом, именно нативная структура хрящевого матрикса со строго определенными местами контактов коллагеновых фибрилл и ПГ обеспечивает про-

странственную упаковку макромолекул, обладающую наибольшей термической стабильностью.

Действие ИК-лазерного излучения на хрящевую ткань

Действие ИК-лазерного излучения умеренной интенсивности на хрящевую ткань приводит к ее термическому нагреву [1]. На рис. 6 представлены временные зависимости температуры поверхности образца в ходе ИК-лазерной обработки. Коэффициент поглощения воды $\epsilon_{\lambda=1.56} = 9.65 \text{ см}^{-1}$ [46], толщина образца составляла не более 1 мм, следовательно, распределение температуры в объеме образца можно считать равномерным и не слишком сильно отличающимся от температуры поверхности.

Облученные образцы подвергались ферментативному перевариванию трипсином, затем супернатанты и твердые остатки анализировали на содержание аминокислоты гидроксипролин и определяли степень денатурации коллагена α по формуле (1). В тех случаях, когда температура поверхности образцов тканей (t_n) при лазерной обработке не превышала 55–60°C, при всех временах облучения (до 1 мин) степень деградации коллагена составляла 2–5%, что соответствует α в интактных (необлученных) образцах [23]. При достижении $t_n = 70^\circ\text{C}$ и выше α начинала отличаться от 5% и возрастала со временем лазерной обработки (рис. 7).

Денатурация коллагена при лазерном нагреве интактной хрящевой ткани носила пороговый характер. Если t_n превышала 70°C, то этот процесс начинался и протекал по мере поглощения ИК-энергии. Отметим, что при временах облучения

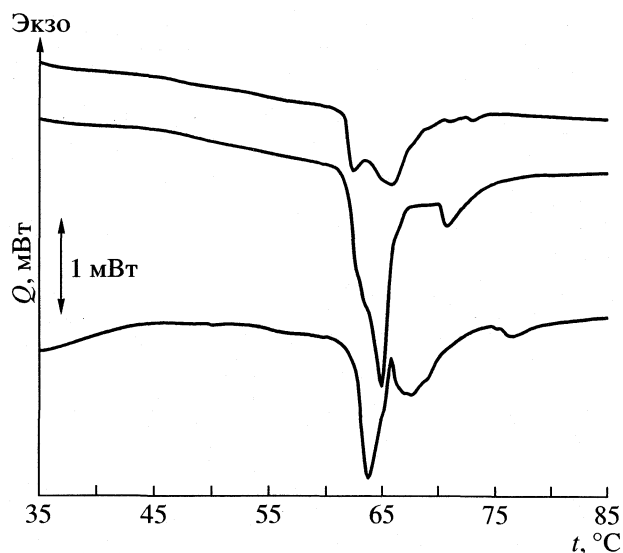


Рис. 8. Примеры термограмм образцов хрящевой ткани подвергнутых ИК-лазерному облучению с последующей ферментативной обработкой.

от 20 с до 1 мин величина α практически не менялась и составляла $<16\%$. Этот результат согласуется с полученными нами данными о неполной денатурации коллагена в хрящевой ткани при термическом нагреве.

Если же время лазерной обработки составляло >2 мин и $t_{\text{п}}$ превышала 85°C , то облученные образцы практически полностью переходили в раствор под действием протеолитических ферментов. Это говорит о том, что надмолекулярная, четвертичная и третичная структуры макромолекул матрикса были разрушены в результате лазерной обработки в таких режимах. Возможно, это связано с тем, что лазерный нагрев приводил к разрушению протеогликановой подсистемы (температура денатурации связующего белка и разрушения ПГА составляет $\sim 70^{\circ}\text{C}$ [31]). Такое разрушение обеспечило протекание полной денатурации коллагена, что подтвердилось растворением коллагена протеолитическими ферментами. Однако такие режимы воздействия нами не рассматривались по причине их неприменимости в реальной медицинской практике. Таким образом, лазерная обработка умеренной интенсивности ($t_{\text{п}} \leq 85^{\circ}\text{C}$) даже в течение 60 с не приводила к полной деградации матрикса. Данные ДСК подтвердили этот вывод.

На термограммах твердых остатков, полученных после инкубации облученных образцов хрящевой ткани в растворе протеолитических ферментов, четко проявлялся эндотермический процесс, связанный с денатурацией коллагена (рис. 8). Однако тепловой эффект этого процесса составил лишь 47 ± 2 Дж/г, что заметно меньше $\Delta H_{\text{пл}}$ коллагена. Этот факт вызывает удивление, если

считать, что лазерная обработка сводится только к равномерному локальному нагреву ткани. Действительно, тепловой эффект денатурации коллагена в твердых остатках, полученных после инкубации в растворе термически прогретых образцов хрящевой ткани был равен $\Delta H_{\text{м}}$ коллагена. Каковы причины уменьшения теплового эффекта денатурации коллагена после лазерной обработки? Ниже приведены несколько вариантов модификаций хрящевой ткани при ИК-лазерном облучении, приводящих к уменьшению теплового эффекта денатурации коллагена.

1. Происходит изменение надмолекулярной структуры, приводящее к “слипанию” макромолекул в поверхностном слое, что в свою очередь, может приводить к замедлению диффузии трипсина или α -химотрипсина к фибриллам коллагена, к стерическим и топологическим ограничениям при движении сегментов коллагеновых цепей, и, как результат, к неполному растворению деградированного волокна. “Слипание” фибрилл после ИК-лазерной обработки соединительных тканей наблюдалось авторами [47]. Следствием этого, помимо стерических ограничений, является уменьшение сорбции воды, которое и наблюдалось нами ранее [48].

2. Происходит такое изменение структуры коллагенового волокна, при котором устойчивость к действию фермента еще не уменьшается, но часть связей уже разрушена и вторичная структура нарушена, что приводит к уменьшению теплоты денатурации коллагена. В пользу этого предположения могут свидетельствовать результаты исследования различных свойств коллагена после облучения суставной сумки ИК-лазерным излучением умеренной интенсивности (5 Вт) *in vivo* [49]. Было показано, что минимум жесткости коллагеновой системы и разрывного натяжения, максимальная чувствительность к действию трипсина и деградация коллагена, определенная методом гистохимического окрашивания, наступает лишь на 7 суток после лазерной обработки. Таким образом, кратковременное (50 с) лазерное излучение может, в принципе, приводить к такому изменению коллагенового волокна, которое не сразу проявляется в виде деструкции третичной структуры тройной спирали, но имеет достаточно длительное последствие.

3. Происходит такая модификация коллагена, которая стабилизирует волокно. Например, увеличивается количество внутри- и межмолекулярных сшивок. Такие идеи уже высказывались некоторыми авторами, изучавшими явление лазерной “сварки” соединительных тканей, однако, до сих пор не были подтверждены экспериментально [50].

Решение этого вопроса требует дополнительных исследований.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 02-02-16246а и 02-02-08058инно) и Американского фонда гражданских исследований и развития (RP2-5003-МО-03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roggan A. Laser Induced Interstitial Thermo-therapy / Ed. by G. Muller. Bellingham, Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1995.
- Sobol E., Bagratashvili V., Vorobieva N. et al. Modification of the local stress and structural distribution in spine cartilage under the action of non-ablative laser irradiation - new approach for cartilage repair. Proc. World Spine II: The Second Interdisciplinary Congress on Spine Care. August 10–13, 2003. USA, Chicago. P. 173.
- Sobol E., Sviridov A., Omelchenko A., Bagratashvili V. // Biotech. Genetic Eng. Rev. 2000. V. 17. P. 553.
- Павлова В.Н., Копьева Т.П., Слущкий Л.И., Павлов Г.Г. Хрящ. М.: Наука, 1988.
- Baily A.J. // Mechanisms of Ageing and Development. 2001. V. 122. P. 735.
- Степанов В.М. Молекулярная биология. М.: Высш. школа, 1996. С. 335.
- Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966. С. 336.
- Haly A.R., Snaith J.W. // Biopolymers. 1971. V. 10. P. 1681.
- Yamamoto S., Hashizume H., Hitomi J. et al. // Arch. Histol. Cytol. 2000. V. 63. № 2. P. 127.
- Meek K.M., Fullwood N.J. // Micron. 2001. V. 32. P. 261.
- Verzyl N., DeGroot J., Ben Z.C. et al. // Arthritis Rheum. 2002. V. 46. № 1. P. 114.
- Kronick P., Maleeff B.Y., Carroll R. // Connective Tissue Res. 1998. V. 18. P. 123.
- Жоли М. Физическая химия денатурации белков. М.: Мир, 1968. С. 364.
- Flory J.P., Carret J. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 20. P. 4836.
- Церетели Г.И. // Биофизика. 1982. Т. 27. Вып. 5. С. 780.
- Luescher M., Ruegg M., Shindler P. // Biopolymers. 1974. V. 13. P. 2489.
- Kopp J., Bonnet M., Renou J.P. // Matrix. 1989. V. 9. P. 443.
- Friess W., Lee G. // Biomaterials. 1996. V. 17. P. 2289.
- Wallace D., Condell R.A., Donovan J.W. et al. // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 1875.
- Miles C.A., Ghelashvili M. // Biophys. J. 1999. V. 76. P. 3243.
- Uscha R., Ramasam T. // Thermochimica Acta. 2000. V. 356. P. 59.
- Sankaran V., Walsh J.T. // Photochem. Photobiol. 1998. V. 68. № 6. P. 846.
- Bank R.A., Krikken M., Beekman B. et al. // Matrix Biol. 1997. V. 16. P. 233.
- Rochdi A., Foucat L., Renou L.P. // Biopolymers. 1999. V. 50. P. 690.
- Pieper J.S., Oosterhof A., Dijkstra P.J. et al. // Biomaterials. 1999. V. 20. P. 847.
- Bigi A., Cojazzi G., Roveri R., Koch M.H.J. // Int. J. Biol. Macromol. 1987. V. 9. P. 363.
- Ignatyeva N.Yu., Sobol E.N., Lunin V.V. et al. // Laser Physics. 2003. V. 13. № 1. P. 1.
- Шах Г.Ш., Свиридов А.П., Шехтер А.Б. и др. // Аналы пластической, реконструктивной и эстетической хирургии. 2003. № 3. С. 25.
- Homicz M.R., McGowan K.B., Lottman L.M. et al. // Arch Facial Plast. Surg. 2003. V. 5. P. 53.
- Rotter N., Tobias G., Lebl M. et al. // Arch. Biochem. Biophys. 2002. V. 403. P. 132.
- Hardingham T.E. Cartilage: aggrecan-hyaluronan-link protein aggregates. In Science of Hyaluronan Today / Ed. by Hascall V.C., Yanagishita M. Glycoforum Web Site [http://www.glycoforum.gr.jp] 1998.
- Scott J.E. // Biochem. J. 1988. V. 252. P. 313.
- Gasteiger E., Gattiker A., Hoogland C. et al. // Nucleic Acids Res. 2003. V. 31. P. 3784.
- Arnold W.V., Fertala A., Sieron A.L. et al. // J. Biol. Chem. 1998. V. 273. № 48. P. 31822.
- Miles C.A., Knott L., Sumner I.G., Bailey A.J. // J. Mol. Biol. 1998. V. 277. № 1. P. 135.
- Tsugita A., Scheffler J.-J. // Eur. J. Biochem. 1982. V. 124. P. 585.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. С. 544.
- Hagg R., Bruckner P., Hedbom E. // J. Cell Biol. 1998. V. 142. № 1. P. 285.
- Bashir A., Gray M.L., Burstein D. // Magn. Reson. Med. 1996. V. 36. P. 665.
- Barnard K., Light N.D., Sims T.J., Bailey A.J. // Biochem J. 1987. V. 244. № 2. P. 303.
- Schmidt M.B., Mow V.C., Chun L.E. // J. Orthop. Res. 1990. V. 8. № 3. P. 353.
- Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. С. 444.
- Zhu V., Mow V.C., Koob T.J. // J. Orthop. Res. 1993. V. 11. № 6. P. 771.
- Bos P.K., DeGroot J., Budde M. et al. // Arthritis Rheum. 2002. V. 46. № 4. P. 97.
- Prathiba V., Suryanarayanan M. // Ind. J. Biochem. Biophys. 1999. V. 36. P. 158.
- Wieliczka K., Weng S., Querry M.R. // Appl. Opt. 1989. V. 28. P. 1714–1719.
- Hayashi K., Thabit G., Bogdanske J.J. et al. // Arthroscopy. 1996. V. 12. № 4. P. 474.
- Аверкиев С.В., Игнатьева Н.Ю., Лунин В.В., Соболев Э.Н. // Биофизика. 2003. Т. 48. Вып. 3. С. 505.
- Hayashi K., Hecht P., Thabit G. et al. // Clin. Orthop. 2000. № 373. P. 265.
- Medvecky M.J., Ong B.C., Rokito A.S., Sherman O.H. // Arthroscopy. 2001. V. 17. P. 624.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 533.66.063

КОЛЕБАНИЯ ПРОВОДИМОСТИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ
В ПРОЦЕССЕ ДИФФУЗИИ И ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ИОНОВ
ПРИ СТАЦИОНАРНЫХ ВНЕШНИХ УСЛОВИЯХ

© 2005 г. Н. А. Тихонов

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

E-mail: tikhonov@math.tina.phys.msu.su

Поступила в редакцию 20.10.2004 г.

Исследовано явление, заключающееся в том, что при стационарных внешних условиях в процессе электромиграции и диффузии ионов сквозь ионообменную мембрану могут возникать низкочастотные колебания проводимости мембраны. Это явление, наблюдаемое экспериментально в ряде работ, изучено на основе математического моделирования. Показано, что периодические колебания могут генерироваться в случае, когда в процессе участвуют ионы, у которых коэффициенты диффузии существенно различны.

Одним из наиболее интересных вопросов, связанных с электромиграцией и диффузией ионов сквозь мембрану является возникновение колебаний проводимости мембраны при стационарных условиях в растворе, окружающем мембрану. Хорошо известны и изучены колебания и шумы, возникающие при “запредельных” значениях проходящего тока [1, 2]. Они объясняются возникающими флуктуациями в растворе [3]. Вместе с тем, наряду с хаотическими высокочастотными колебаниями многократно экспериментально наблюдались низкочастотные периодические колебания [4–9], с периодом порядка нескольких минут. Естественно рассмотреть вопрос о том, могут ли такие колебания определяться относительно медленными процессами в самой мембране.

В настоящей работе процесс изучается на основе математического моделирования. Показано, что в мембране могут генерироваться периодические колебания в случае, когда коэффициенты диффузии ионов существенно различны. Физическое содержание приведенного объяснения состоит в следующем. Проводимость мембраны (λ) зависит от концентрации (a) “подвижных ионов”. При изменении a на границе мембраны проводимость λ также меняется с некоторым запаздыванием на время переноса ионов вглубь мембраны. Изменение λ , в свою очередь, вызывает новое изменение a на границе. Показано, что запаздывание изменения λ относительно изменения граничного значения a является фактором, индуцирующим колебания. Фактором, подавляющим колебания, является диффузия ионов. Ее относительное влияние убывает с ростом приложенного к мембране напряжения. При значении напряжения выше не-

которого критического могут возникать устойчивые колебания потока ионов.

Модель процесса

Рассмотрим следующий процесс. Пусть имеются две проточные камеры, заполненные электролитом различного состава, между которыми расположена ионообменная мембрана толщины L . Направим ось z перпендикулярно поверхности мембраны, так что область, занятая мембраной, будет $0 < z < L$. Пусть ширина камер значительно больше L , а с двух сторон от мембраны, параллельно ей, на некотором расстоянии $h \leq L$ расположены сеточные плоские электроды. Соответственно координаты электродов на оси z будут $-h$ и $L + h$.

Пусть сквозь мембрану в противоположных направлениях диффундируют ионы двух сортов одинакового заряда (противоионы для мембраны). Тот сорт ионов, у которого коэффициент диффузии выше будем считать первым. Концентрацию ионов первого сорта в растворе обозначим как C_1 , его концентрацию в ионите как q_1 , поток как j_1 , коэффициент диффузии в ионите как \bar{D}_1 , коэффициент диффузии в растворе у поверхности мембраны как D_1 . Соответствующие величины для ионов второго сорта будем обозначать символами с индексом 2.

Пусть внешний источник создает постоянную разность потенциалов между электродами. Как известно, на поверхности мембраны имеет место скачок потенциала, определяемый двойным электрическим слоем, и скачок потенциала Доннана. Кроме того, имеется скачок потенциала при переходе с электрода в раствор. Не обращая больше

к ним, мы будем рассматривать лишь дополнительное электрическое поле “поверх” указанных скачков, изображенную на рис. 1. Пусть U – это та часть разности потенциалов между электродами, которая порождает рассматриваемое дополнительное поле, а E локальная напряженность этого поля.

В соответствие с законом Нерста–Планка поток ионов i -го сорта в мембране ($i = 1, 2$) определяется выражением $j_i(z, t) = \bar{D}_i(\alpha E q_i - q_{i,z})$. Здесь $\alpha = Fn/(RT)$, где F, R, T – фундаментальные физические константы и температура, n – заряд иона. Символ q_z означает частную производную $\partial q/\partial z$. Аналогично определяются остальные потоки ионов.

Обозначим обменную емкость ионита как Q , а суммарный поток ионов через мембрану как J . Поскольку в мембране $q + \bar{q} = Q$, то $J_z = 0$. Имеем: $J = j_1 + j_2 = \sum_{i=1,2} \bar{D}_i(\alpha E q_i - q_{i,z}) = \bar{D}_1(\alpha E q_1 - q_{1,z}) + \bar{D}_2(\alpha E(Q - q_1) + q_{1,z})$. Отсюда

$$\alpha E = (A_z + J)/A, \tag{1}$$

где $A = \bar{D}_1 q_1 + \bar{D}_2 q_2$. Величина A характеризует локальную проводимость среды. Она меняется в пределах $A_{\min} = \bar{D}_2 Q \leq A \leq A_{\max} = \bar{D}_1 Q$. Концентрацией q_1 связана с A соотношением $q_1 = A/(\bar{D}_1 - \bar{D}_2) - Qm$, где $m = \bar{D}_2/(\bar{D}_1 - \bar{D}_2)$. Используя (1), имеем

$$\begin{aligned} j_1 &= \bar{D}_1(\alpha E q_1 - q_{1,z}) = \\ &= (m + 1) \left(J \frac{A - A_{\min}}{A} - A_{\min} \frac{A_z}{A} \right) = \\ &= \bar{D}_1 \left(\frac{J}{\bar{D}_1 - \bar{D}_2} - \alpha E m Q \right). \end{aligned} \tag{2}$$

Из последнего равенства следует, что в стационарном режиме, когда потоки постоянны, поле E также постоянно по толще мембраны.

Рассмотрим слой раствора $-h < z < 0$ между мембраной и электродом. Через него проходит поток ионов из основной части проточной камеры к мембране и в нем коэффициент диффузии является переменной величиной. Как известно молекулярный коэффициент диффузии на несколько порядков меньше, чем конвективный. Возле поверхности мембраны, при $z = 0$, движение раствора слабое и коэффициенты диффузии D_1 и D_2 относительно малые. При удалении от мембраны интенсивность конвективного перемешивания раствора растет, при этом коэффициенты диффузии увеличиваются. Считаем их равными $D_1 f(z)$ и $D_2 f(z)$, где $f(z)$ фактор, характеризующий интенсивность перемешивания раствора.

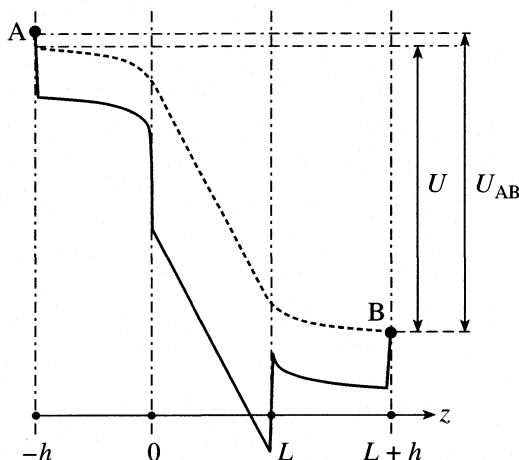


Рис. 1. Зависимость потенциала электрического поля от координаты. Сплошная кривая – потенциал полного поля при стационарном процессе. Имеются скачки потенциала при $z = -h, 0, L, L + h$; U_{AB} – разность потенциалов между электродами. Пунктирная кривая – потенциал рассматриваемой непрерывной составляющей поля.

Функция $f(z) \gg 1$ вне узкого слоя у поверхности мембраны.

Повторяя рассуждения, из которых было получено соотношение (2), находим, что в рассматриваемом слое раствора

$$j_1 = \frac{D_1 J}{D_1 - D_2} - M \alpha E D_1 f(z), \text{ где } M = \frac{D_2}{D_1 - D_2}.$$

Обозначим $E f(z)$ как E_p . В стационарном режиме, величина j_1 и первое слагаемое в правой части последнего выражения для j_1 постоянны по z , поэтому постоянной по z величиной является и E_p .

Введем в слое $-h < z < 0$ координату $x = \int_0^z \frac{dz}{f(z)}$.

Обозначим $\int_{-h}^z \frac{dz}{f(z)}$ как l . Поскольку $h \leq L$, а $f \gg 1$ всюду кроме малой окрестности нуля, то $l \ll L$. В результате указанной замены координат получаем, что на участке $-l < x < 0$ выполнено:

$$j_1 = D_1(\alpha E_p C - C_x), \text{ где } D_1 = \text{const. Кроме того, } \int_{-h}^0 E(z) dz = \int_{-l}^0 E_p(x) dx.$$

Сделаем аналогичное преобразование координат на участке $L < z < L + h$. В области мембраны полагаем $x = z$. Тогда приходим к задаче с кусочно постоянными коэффициентами диффузии на участке $-l < x < L + l$.

Пусть в левую камеру поступает раствор с концентрациями $C_1 = C_1^0$ и $C_2 = 0$, а в правую $C_1 = 0$, $C_2 = C_2^0$, где C_1^0 и C_2^0 заданные значения. Пусть C_1^0 и C_2^0 таковы, что

$$\frac{C_1^0 D_1}{l} \gg \frac{Q \bar{D}_1}{L}, \quad \frac{C_2^0 D_2}{l} \gg \frac{Q \bar{D}_2}{L} \quad (3)$$

(при этом условии перенос ионов между камерами лимитируется мембраной, а не прилегающими к ней слоями раствора). Пусть кроме того поток ионов, проходящий через проточную камеру, существенно больше потока через мембрану. При таких условиях в сечениях $z = -h$, $z = L + h$ можем считать концентрации такими же, как во входящих растворах:

$$\begin{aligned} C_{1|x=-l} &= C_1^0, & C_{2|x=-l} &= 0, \\ C_{1|x=L+l} &= 0, & C_{2|x=L+l} &= C_2^0. \end{aligned} \quad (4)$$

На границах раздела фаз, при $x = 0$ и $x = L$, выполнены условия непрерывности потоков j_1 и j_2 . Используя (2) и аналогичное соотношение, связывающее поток j_1 в растворе со значением функции $C = D_1 C_1 + D_2 C_2$, получаем:

$$\frac{A_x}{A} = \frac{C_x C_{\max} M}{C A_{\max} m} + j_1 \left(\frac{A - A_{\min}}{A A_{\min}} - \frac{M + 1}{m + 1} \frac{C - C_{\min}}{C C_{\min}} \right), \quad (5)$$

$$\text{где } C_{\min} = D_2 C_2, \quad C_{\max} = D_1 C_1, \quad C_{\Sigma} = \begin{cases} C_1^0 & \text{при } x = 0 \\ C_2^0 & \text{при } x = L. \end{cases}$$

Концентрации ионов в жидкости и сорбированной фазе, при $x = 0$ и $x = L$, могут быть связаны достаточно сложным образом [9]. Мы ограничимся простым случаем – считаем, что выполнен закон действующих масс для ионного обмена

$$C_1/q_1 = K C_2/q_2. \quad (6)$$

Из уравнения неразрывности $q_t + j_x = 0$, учитывая (1) и (2), получаем:

$$A_t = \bar{D}_2 A_{\max} \left(\frac{A_x + J}{A} \right)_x. \quad (7)$$

Это уравнение, описывающее изменение A внутри мембраны при $0 < x < L$. Аналогичным образом, в растворе при $-l < x < 0$ и $L < x < L + l$, имеем

$$C_t = D_2 C_{\max} \left(\frac{C_x + J}{C} \right)_x. \quad (8)$$

Разность потенциалов связана с полем очевидным соотношением

$$U = \int_{-h}^{L+h} E dz = \int_{-l}^0 E_p dx + \int_0^L E dx + \int_L^{L+l} E_p dx.$$

Отсюда, используя (1), находим

$$J = \left[\alpha U + \ln \left\{ \frac{A_{|x=0} C_{|x=L} C_1^0 D}{A_{|x=L} C_{|x=0} C_2^0 \bar{D}} \right\} \right] \left/ \left(\int_0^L \frac{dx}{A} + \int_{-l}^0 \frac{dx}{C} + \int_L^{L+l} \frac{dx}{C} \right) \right. \quad (9)$$

Система уравнений (4)–(9) образует модель процесса. Обозначим для краткости совокупность указанных уравнений как модель (I).

Из уравнения (1) видно, что в отсутствии диффузии (при $A_z = 0$) локальное значение проводимости среды $J/E = \alpha A$. Отсюда электрическое сопротивление мембраны, с точностью до постоянного множителя, равно $\rho = \int_0^L \frac{dx}{A}$. Цель дальнейшего изложения состоит в том, чтобы показать, что в рамках модели (I) при постоянных значениях разности потенциалов U и постоянных концентрациях в камерах (C_1^0 и C_2^0) могут возникать колебания величины ρ .

Преобразование модели

Модель (I) достаточно сложная для аналитического исследования. Однако можно исследовать значение ρ как функции t , если модель упростить, отбросив малые слагаемые. Совершив эту операцию, получим аналитический результат, а затем приведем результаты численного моделирования, выполненного по полной модели (I).

1) При сделанных выше предположениях (3), на границе $x = 0$ справедлива оценка $\frac{C_{\max} - C}{C - C_{\min}} \ll 1$.

$$\text{При этом } C_{x|x=0} \approx \frac{C_{|x=0} - C_{\max}}{l}.$$

С помощью (6) выражаем $C_{|x=0}$ как функцию $A_{|x=0}$. Тогда из (5), используя написанную выше оценку, получаем при $x = 0$:

$$\frac{A_x}{A} \approx \frac{A_{\max} - A}{A_{\max}} \left(kJ - \frac{C_{\min}}{A_{\min} Kl} \right), \quad (10)$$

где $k = (D_2/KD_1 - \bar{D}_2/\bar{D}_1)/Q\bar{D}_2$. Представим уравнение (7) в виде

$$\frac{1}{\bar{D}_2 A_{\max}} A_t + \frac{J}{A^2} A_x = \left(\frac{A_x}{A} \right)_x. \quad (11)$$

Используя (10) и (11), получаем граничное условие при $x = 0$:

$$A_t \frac{A}{A_{\max} J \bar{D}_2} = \frac{A_{\max} - A}{A_{\max}} \left(\frac{C_{\min}}{A_{\min} Kl} - Jk \right) + \frac{A}{J} \left(\frac{A_x}{A} \right)_x. \quad (12)$$

2) Рассмотрим выражение (9) для потока J . В знаменателе правой части (9), в силу (3), можно пренебречь последними интегралами по сравнению с первым, а также величиной $\ln\{C_1^0 D_1 C_{|x=L}/C_{|x=0} C_2^0 D_2\}$ по сравнению с $\ln\{A_{|x=0}/A_{|x=L}\}$. Получаем

$$J = \left\{ \alpha U + \ln(A_{|x=0}/A_{|x=L}) \right\} / \int_0^L \frac{dx}{A}. \quad (13)$$

3) Рассмотрим интеграл $\rho = \int_0^L \frac{dx}{A}$. Функция A , фигурирующая в выражении для ρ , удовлетворяет (11). Оценим слагаемые, входящих в это уравнение. Значение параметра $\alpha = Fn/(RT)$ для однозарядных ионов ($n = 1$) приблизительно равно 40 В^{-1} . Будем для определенности ориентироваться на значение U порядка 1 В . (В работах [3, 8], например, приводятся экспериментальные данные при значениях напряжения такого порядка). Соответственно считаем $\alpha U \approx 40$. На рис. 2 показана зависимость величины A от x внутри мембраны для случая $\alpha U = 40 \text{ В}$ в стационарном режиме, т.е. при $A_t = 0$.

Видно, что влияние граничного условия при $x = L$, и влияние правой части в (11), отражающей действие диффузии ионов, существенны только в узкой окрестности правой границы, где значение A быстро меняется. В остальной области превалирующее значение имеет перенос ионов под воздействием поля. Поскольку ширина указанной окрестности $x = L$ мала, то значения A в ней слабо сказываются на величине интеграла ρ . Это утверждение для стационарного режима можно проверить аналитически, а в нестационарном режиме оно подтверждается результатами численных расчетов. Поэтому, для определения функции A при вычислении интеграла ρ , мы можем использовать уравнение (11), пренебрегая его правой частью.

Отметим, что в (12) последним слагаемым, также отражающим действие диффузии, мы пренебречь не можем, поскольку оно сопоставимо с первым слагаемым в правой части.

4) Переходим к новым безразмерным переменным $\xi = x/L$, $\tilde{U} = \alpha U$, $\tau = t \bar{D}_2 \tilde{U}^2 k/L^2$, $y = A/A_{\max}$, $\gamma = \frac{C_1^0 L}{QI} \left(\frac{\bar{D}_1}{D_1} - K \frac{\bar{D}_2}{D_2} \right)$, $\lambda = JL/Q \bar{D}_1 \tilde{U}$, $\beta = (\tilde{U}^2 k)^{-1}$.

В этих переменных $\rho = LQ \bar{D}_1 \int_0^1 \frac{d\xi}{y}$. Из (11)–(13), с учетом сказанного, получаем следующую модель для приближенного расчета функции y при определении величины ρ :

$$y_\tau + \frac{\lambda}{y^2 \tilde{U} k} y_\xi = 0, \quad 0 < \xi < 1,$$

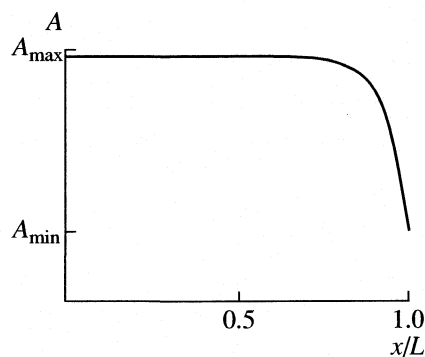


Рис. 2. Зависимость величины A от координаты при $U = 1 \text{ В}$.

$$y_\tau \frac{y}{\lambda} \Big|_{\xi=0} = (1-y)(\gamma - \lambda) + \beta \frac{y}{\lambda} \left(\frac{y_\xi}{y} \right)_\xi, \quad (14)$$

$$\lambda = \left[1 + \tilde{U}^{-1} \ln \left\{ y_{|\xi=0} / y_{|\xi=L} \right\} \right] / \int_0^1 \frac{d\xi}{y}.$$

Эта модель уже допускает аналитическое исследование решения. Отметим, что модель (14) мы используем только для расчета величины ρ . Для определения $A(x, t)$ во всей мембране, а особенно в окрестности $x = L$, необходимо, разумеется, учитывать оба граничные условия и полное уравнение (11).

Исследование решения

Решение системы (14) может иметь характер колебаний. Прежде всего поясним это на качественном уровне. Система (14) имеет стационарное решение $y = \lambda = \gamma$. Пусть на границе, при $\xi = 0$, значение y в результате какой-либо флуктуации на некоторое время выросло. Согласно первому уравнению (14) – уравнению переноса – это возросшее значение распространяется со скоростью $V \approx (\gamma \tilde{U} k)^{-1}$ вглубь мембраны. При этом уменьшается знаменатель в выражении для λ . “Проводимость мембраны” λ возрастает, но с запаздыванием “по фазе” относительно граничного значения y . Благодаря этому запаздыванию избыточное количество y “успевает накопиться” в мембране. Разность $(\gamma - \lambda)$ становится отрицательной. Соответственно $y_{\tau|\xi=0} < 0$ и граничное значение y убывает, проходит положение равновесие $y = \gamma$. Теперь уже уменьшенное значение переносится от границы вглубь мембраны, “накапливаясь” в ней, и т.д. Таким образом, запаздывание по времени “проводимости мембраны” λ относительно граничного значения y является фактором, раскачивающим колебания. Фактором, подавляющим колебания является диффузия, влияние которой описывается последним слагаемым во втором

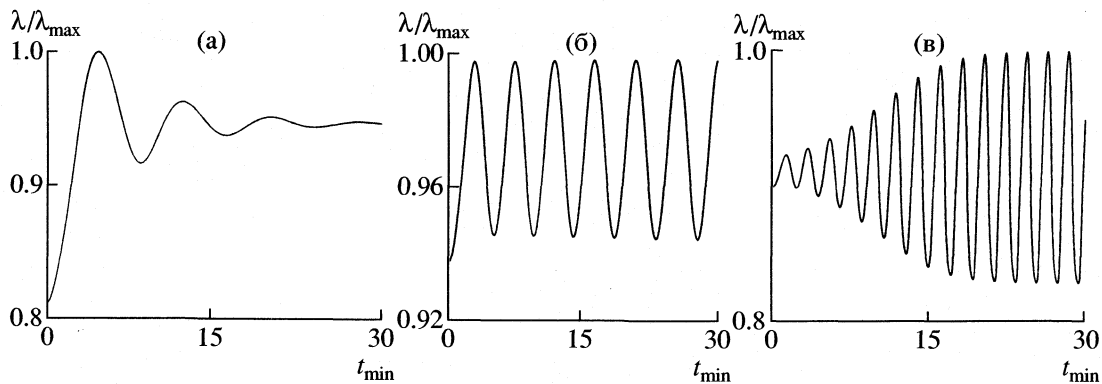


Рис. 3. Зависимости относительной проводимости мембраны λ/λ_{\max} от времени: а – $\bar{D}_1/\bar{D}_2 = 5$ (а), 7.6 (б, в); $C_1^0/Q = 0.05$ (а, в), 0.07 (б). В случаях а и б колебания инициированы изменением граничного условия C_1^0 при $t = 0$.

уравнении (14), и последним слагаемым в числителе третьего уравнения (14). Коэффициенты в этих слагаемых убывают с ростом приложенного напряжения U . При достаточно большом значении U следует ожидать возникновения колебаний.

Проследим приведенные соображения аналитически, исследуя решение модели (14) на устойчивость. Пусть до момента $\tau = 0$ решение было стационарным ($y = \lambda = \gamma$), а в момент $\tau = 0$ возникли малые флуктуации. Ищем решение (14) в виде

$$y = b + Be^{-\sigma\xi} \sin(\omega\tau - \theta\xi), \quad (15)$$

где b , ω , θ , B , σ являются медленно меняющимися функциями τ . (Называем функцию f медленно меняющейся, если $|f_\tau/f| \ll \omega$). Поскольку начальные флуктуации малые, то $B(0) = B_{\text{init}} \ll 1$.

Подставляем решение в форме (15) в систему (14). Приравниваем по отдельности слагаемые при $\sin\omega\tau$, при $\cos\omega\tau$ и медленно меняющиеся величины. Тогда получаем, что с точностью до членов высшего порядка малости, выполнено:

$$B_\tau = (1-b) \left[\frac{\varepsilon}{\pi} - \frac{2\beta\pi^2}{b} - \frac{1}{\tilde{U}} \right] B, \quad B(0) = B_{\text{init}}, \quad (16)$$

$$\frac{b_\tau}{1-b} = \gamma + \frac{7}{20} \frac{B^2}{b} - b, \quad b(0) = \gamma, \quad (17)$$

$$\sigma = \theta^2/\tilde{U}, \quad \omega = \theta(kb\tilde{U}), \quad \theta = \pi + \varepsilon, \quad \text{где} \quad (18)$$

$$\varepsilon = (2(1-b)bk\tilde{U})^{1/2} - \pi.$$

Исследуем решение системы (16)–(18). Из (16) видно, что амплитуда B будет возрастать по времени, если величина

$$P = \frac{\varepsilon}{\pi} - \frac{2\beta\pi^2}{b} - \frac{1}{\tilde{U}} \quad (19)$$

положительна. (Величина ε определяется с помощью θ . Величина $\theta/2$ приближенно описывает за-

паздывание λ относительно $y|_{\xi=0}$). Соответственно, случайно возникшие колебания затухнут, если величина P отрицательна. Вообще говоря, P может меняться во времени. При $\tau = 0$ знак $P(0)$ определяется приложенным к мембране напряжением U и значением концентрации C_1^0 . А именно

$$P(0) = \frac{(2(1-\psi/\tilde{U})\psi k)^{1/2} - \pi}{\pi} - \frac{2\pi^2}{k\psi\tilde{U}} - \frac{1}{\tilde{U}}, \quad \psi = \frac{D_1 L C_1^0}{D_1 l Q}. \quad (20)$$

Из (20) видно, что при фиксированной концентрации C_1^0 в левой камере значение $P(0)$ является монотонно возрастающей функцией приложенной разности потенциалов U . Следовательно, существует такое пороговое значение U_{\min} , что если $U > U_{\min}$, то $P > 0$, и амплитуда B случайных возникших возмущений увеличивается во времени, а если $U < U_{\min}$, то колебания затухают. Заметим, что такое пороговое значение приложенной разности потенциалов наблюдалось в экспериментах [4–6].

Допустим, что U и C_1^0 выбраны так, что $P(0)$ положительная величина. Тогда, на начальном участке по времени амплитуда колебаний B возрастает. Из (17) следует, что с ростом B значение b также растет. При этом, согласно (20), P убывает. Амплитуда B будет возрастать до тех пор, пока b не увеличится настолько, что P станет равным нулю. Дальнейший рост B прекратится. Таким образом, амплитуда колебаний, вначале возрастающая, выходит на постоянный уровень.

Проведенное выше исследование мы смогли сделать, перейдя от полной модели (I) к более простой модели (14), отбросив второстепенные члены. При численном моделировании на ЭВМ в этом нет необходимости. На рис. 3, для примера,

приведены некоторые результаты вычислений по модели (I) при значениях параметров: $D_1/\bar{D}_1 = 3$, $\bar{D}_1/D_1 = 0.75$, $C_2^0/Q = 0.1$, $L = 1$ мм, $\bar{D}_1 = 10^{-9}$ м²/с.

Исходная модель (I) была сформулирована для процессов диффузии и электромиграции ионов при отсутствии флуктуаций скорости движения раствора в прилегающих к поверхности мембраны слоях. В этом случае при $U > U_{\min}$ численное моделирование дает картину периодических колебаний проводимости мембраны и величины тока через нее. Нетрудно видеть, что учет флуктуаций должен дать эффект дополнительного шума. Действительно, флуктуации скорости движения электролита изменяют коэффициент диффузии в растворе за счет изменения фактора $f(z)$. При этом меняется эффективная толщина l слоя раствора у поверхности мембраны. Согласно (10) изменяются граничные условия для величины A , тем самым создаются "затравочные возмущения" на границе мембраны. Кроме того, согласно (20), при изменении l меняется величина P , определяющая рост возмущений. Необходимость синхронизации процесса на всей поверхности мембраны, по-видимому, объясняется то, что периодические колебания "правильной формы" были получены лишь в экспериментах, где либо специально создавались условия, способствующие синхронизму, либо измерялась проводимость относительно малого участка мембраны. Беспорядочное изменение условий возбуждения колебаний в разных

частях поверхностного слоя раствора возле мембраны способствуют появлению электрического шума вместо колебаний. Отметим, что в [10] прямым опытным наблюдением было показано, что если поверхностный слой раствора фиксировать с помощью геля, то избыточный электрический шум исчезает.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-01-00680).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yafuso M., Green M.E.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 654.
2. *Stern S.H., Green M.E.* // Ibid. 1973. V. 77. P. 1567.
3. *Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956.
4. *Teorell T.* // J. Gen. Physiol. 1959. V. 42. P. 831.
5. *Forgacs C.* // Nature. 1961 V. 190. P. 339.
6. *Каплан С.Р., Микулевски Д.С.* // Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. С. 420.
7. *Dolgonosov A.M.* // React. Runct. Polym. 1997. V. 34. P. 47.
8. *Долгоносков А.М.* // Жур. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 8. С. 886.
9. *Тимашиев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 236 с.
10. *Maletzki F., Rossler H.W., Staude E.* // J. Membr. Sci. 1992. V. 71. P. 101.

УДК 535.37

СВОЙСТВА ДЛИННОВОЛНОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОНИТРИЛА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПИКΟΣЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРОМ

© 2005 г. В. И. Томин*, К. Хубиш*, П. Квек**

*Институт физики Поморского педагогического университета в Слупске, Польша

**Институт экспериментальной физики Гданьского университета, Польша

E-mail: tomin@pap.edu.pl

Поступила в редакцию 30.06.2004 г.

Приведены результаты изучения временных характеристик длинноволновой эмиссии молекул диметиламинобензонитрила в полярных растворах при возбуждении излучением пикосекундного лазера на длине волны 403 нм. Получены и проанализированы временные и поляризационные характеристики этого свечения при регистрации в различных участках полосы эмиссии.

В работах [1, 2] методами стационарной спектроскопии обнаружена и изучена сильная спектральная неоднородность электронных полос классического объекта с внутримолекулярным переносом заряда в возбужденном состоянии молекулы диметиламинобензонитрила (I) в полярных растворителях различной химической природы. Неоднородность проявляется как в спектрах люминесценции, так и ее возбуждения, причем величины уширения спектров аномально велики и составляют $\Delta\lambda \sim 140\text{--}150$ нм. Полученные результаты объясняются на основе моделирования раствора набором химически идентичных сольватов люминофора, отличающихся 0–0-переходами. Основной механизм возникающей неоднородности связан с влиянием на эти переходы микроокружения молекулы люминофора в полярном растворителе, а также геометрий различных конформеров I.

В данной работе представлены результаты изучения временных характеристик длинноволновой эмиссии молекул I в полярных растворителях при возбуждении излучением пикосекундного лазера на длине волны 403 нм.

Объектами исследования были растворы I (“ч.д.а.”, Lancaster Synthesis, 99.9%) в глицерине и ацетонитриле при концентрациях $10^{-2}\text{--}10^{-4}$ М при комнатной температуре (~ 295 К). Все растворители были спектральной степени чистоты, измерения стационарных спектров производились на спектрофотометре HITACHI F-2500. Изучение временных свойств свечения производилось под магическим углом 55° импульсной методикой. Возбуждение осуществлялось световыми импульсами полупроводникового лазера фирмы PicoQuant, имеющего длительность ~ 70 пс и работающего на длине волны 403 нм с частотой повторения импульсов до 80 МГц. Световое излучение было по-

ляризовано вертикально. Операция деконволюции импульсов свечения осуществлялась с помощью стандартных программ PicoQuant FluFit.

На рис. 1 изображены стационарные спектры поглощения и люминесценции I в глицерине для трех длин волн возбуждения (кривые 2–4). Возбуждение в максимуме поглощения около 290 нм приводит к возникновению двухполосного свечения, состоящего из полосы локального возбуждения (local excited, LE) около 350 нм и полосы внутреннего переноса заряда (charge transfer, CT) с максимумом вблизи 460 нм. Характерна сильная зависимость полос свечения от λ_{ex} в диапазоне от 290 до 390 нм, которая была обнаружена и изучена в [1, 2]. Возбуждение свечения на длинноволновом склоне поглощения (кривые 3 и 4) приводит к растущему с длиной волны возбуждения смещению эмиссии в длинноволновую область и

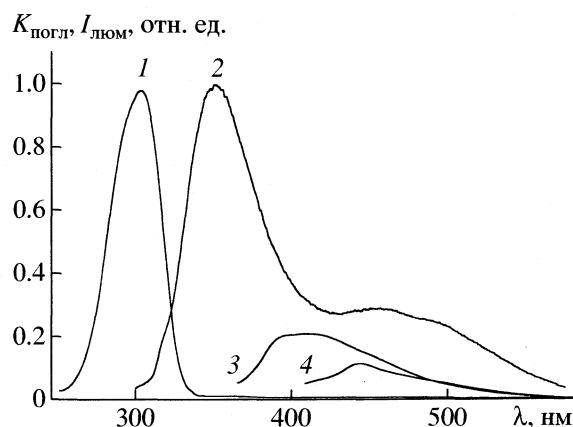


Рис. 1. Поглощение (1) и люминесценция (2–4) I в глицерине для различных длин волн возбуждения λ_{ex} : 2 – 290, 3 – 350, 4 – 390 нм.

уменьшению отношения интенсивностей компонент I_{LE}/I_{CT} в пользу СТ-полосы. Возбуждение на $\lambda_{ex} = 390$ нм позволяет наблюдать только спектр СТ-полосы, и LE-полоса отсутствует (кривая 4). Наблюдаемые особенности имеют место для концентраций в диапазоне 10^{-6} – 10^{-3} М, а также во всех других изученных растворителях [1, 2].

Представляло существенный интерес получить кинетические характеристики свечения со спектром, подобным представленному на кривой 4. Спектр этот сдвинут аномально сильно в длинноволновую сторону по отношению к получаемым при обычном стоксовском возбуждении, и для установления его природы недостаточно пользоваться только данными стационарных измерений. Более полные характеристики свечения помогут объяснить его происхождение и конкретизировать модели его адекватного описания.

Излучение на длине волны 403 нм возбуждает свечение I со спектром, близким к представленному на рис. 1 кривой 4. Нам удалось с помощью чувствительной аппаратуры зарегистрировать и измерить параметры свечения во всех использовавшихся растворах и при всех выбранных концентрациях. Типичные кривые кинетики свечения представлены на рис. 2 вместе с импульсом возбуждающего лазера. Видно, что длительность импульса свечения лежит в диапазоне нескольких наносекунд. Конкретный закон затухания дает нам деконволюция полученных сигналов, результаты которой представлены в таблице. Как видно из таблицы, во всех случаях имеются три компонента, из них наиболее надежными следует считать вторую и третью с временами от ~ 1 до ~ 5 нс. Первая компонента с длительностями несколько пикосекунд довольно часто появлялась в обработке с большой ошибкой, что может быть связано с непосредственным влиянием сигнала лазера возбуждения, который полностью не удавалось устранить вследствие низкого уровня сигнала люминесценции, и свойствами электронной системы регистрации.

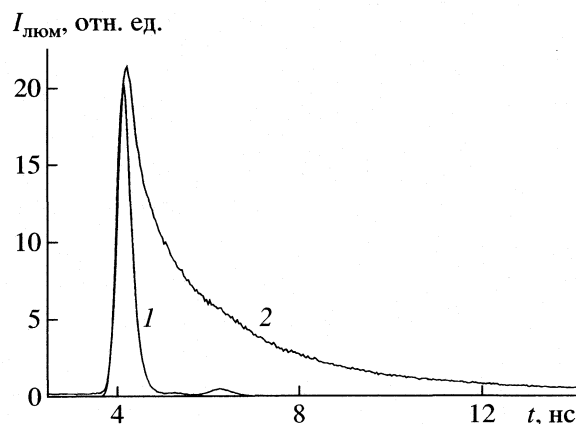


Рис. 2. Импульсы лазерного излучения (1) и эмиссии I (2) в ацетонитриле при регистрации на длине волны 436 нм.

Затухание на различных длинах волн в случае раствора в глицерине отличается не очень сильно, хотя и показывает некоторые устойчивые закономерности. Из них следует отметить небольшое возрастание длительности обеих компонент от 1.196 до ~ 1.6 нс и от 5.1 до ~ 5.3 нс с увеличением длины волны регистрации в диапазоне 450–530 нм. Характерна также несколько большая длительность последних двух компонент в глицерине, нежели в ацетонитриле. Практически во всех случаях при деконволюции удавалось достичь хорошей аппроксимации экспериментальных законов затухания, что показывают представленные в таблице величины средних стандартных отклонений χ^2 , которые во всех случаях удавалось выдержать в диапазоне 1.09–1.59.

Измерение анизотропии возбуждаемого свечения показали, что она падает за время наблюдения свечения от предельного значения 0.4 до 0 за времена 14–16 нс в глицерине и позволяет заклю-

Параметры разложения кривых кинетики затухания свечения I в различных растворителях на три экспоненциальные компоненты

c, М	$\lambda_{рег}$	A_1	τ_1 , нс	A_2	τ_2 , нс	A_3	τ_3 , нс	χ^2
глицерин								
10^{-3}	450	154608	0.045	10838	1.196	2986	5.106	1.59
	490	28150	0.4	15658	1.517	5580	5.385	1.48
	510	25542	0.183	15948	1.636	6313	5.33	1.45
	530	19010	0.19	12475	1.6	5830	5.07	1.21
ацетонитрил								
10^{-3}	436	402085	0.016	3056.8	1.69	985.5	4.7	1.56
10^{-2}	436	119789	0.05	14107.7	1.13	6277	3.4	1.09

Примечание. Условия возбуждения и регистрации указаны в тексте; c – концентрация вещества, $\lambda_{рег}$ – длина волны регистрации свечения, нм; A_1, A_2, A_3 и τ_1, τ_2, τ_3 – амплитуды и длительности компонент разложения.

чить, что мы имеем дело с линейными осцилляторами.

Полученные временные и поляризационные характеристики далекого длинноволнового свечения I позволяют сделать вывод, что эти молекулы в полярных растворителях имеют формы, обладающие длинноволновой люминесценцией. Первая компонента затухания импульсов этой люминесценции (~1.2–1.6 нс) позволяет анализировать релаксационные процессы, а вторая

(~5 нс) представляет время жизни возбужденного состояния.

Авторы выражают благодарность Поморскому педагогическому университету в Слупске за финансирование работы (проект BW 6/1239/02).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomin V.I., Hubisz K., Mudryk Z.* // *Z. Naturforsch.* 2003. V. 58a. P. 529.
2. *Томин В.И., Хуцши К.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 7. С. 1277.

УДК 547:541 + 539.193 + 513.83

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИЙ СОЛЬВАТАЦИИ РЯДА АЛИФАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЦИКЛОГЕКСАНЕ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ИНДЕКСА ВИНЕРА

© 2005 г. В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 06.07.2004 г.

Показано, что энтальпия сольватации ряда алифатических и ароматических соединений в циклогексане находится во взаимосвязи с величиной произведения молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени $2/3$.

Согласно представлениям Я.И. Френкеля тепловое движение в жидкости вблизи температуры плавления сводится к малым колебаниям частиц около некоторых положений равновесия, а в случае двухатомных или еще более сложных молекул, помимо этого, – к “вращательным качаниям около некоторых положений равновесия” [1]. При этом время, в течение которого равновесная ориентация остается неизменной, должно быть велико по сравнению с периодом либрации. В предельном случае, когда энергия теплового движения становится сравнимой с энергией активации для изменения ориентации молекул, вращательное движение может приобретать характер свободного вращения [1], которое присуще молекулам в газовой фазе [2].

Исследование термодинамики сольватации органических неэлектролитов показало, что растворение в циклогексане по характеру изменения энтальпийного уровня растворенного вещества соответствует переводу молекул растворенного вещества в газовую фазу [3, 4]. Подобный результат в сопоставлении с представлениями об особенностях теплового движения молекул в жидкостях [1] позволяет предположить, что для органических неэлектролитов, в частности для растворов в циклогексане, вращательное движение молекул должно иметь достаточно большое значение. В пользу данного предположения свидетельствует факт независимости энтальпии сольватации неэлектролитов от дипольного момента [5], что возможно, если период вращения молекулы растворенного вещества намного меньше времени, в течение которого сохраняется равновесное положение молекул растворителя в сольватной оболочке.

Тепловое движение молекул предусматривает наличие кинетической энергии [6]. Характерной особенностью кинетической энергии вращатель-

ного движения $E_{\text{кин}}$ является ее зависимость от радиуса вращения r [6]:

$$E_{\text{кин}} = \frac{\omega^2}{2} \sum mr^2, \quad (1)$$

где ω – угловая скорость вращательного движения, m – масса вращающейся материальной точки. В формуле (1) сумма произведений масс всех материальных точек системы на квадраты их расстояний до оси называется моментом инерции вращательного движения J_r [6]:

$$J_r = \sum mr^2. \quad (2)$$

Момент инерции вращающейся молекулы должен быть связан с ее строением, поскольку в роли радиусов выступают расстояния от атомов, составляющих молекулу, до оси вращения. В случае простейшей линейной двухатомной молекулы, вращающейся вокруг оси, перпендикулярной ее оси и проходящей через центр тяжести, момент инерции вычисляется через приведенную массу и межатомное расстояние [2]. Однако большинство молекул имеют строение, отличное от линейного, и вычисление момента инерции для них представляет существенную проблему [2]. Строение молекул отражается в их структуре. Структура органической молекулы может быть численно охарактеризована с использованием топологии и теории графов [7]. Метод топологических индексов позволяет получать численные характеристики молекулярной структуры, используемые для описания физико-химических свойств молекул [8], в том числе и для описания дисперсионных взаимодействий в жидкой фазе [9].

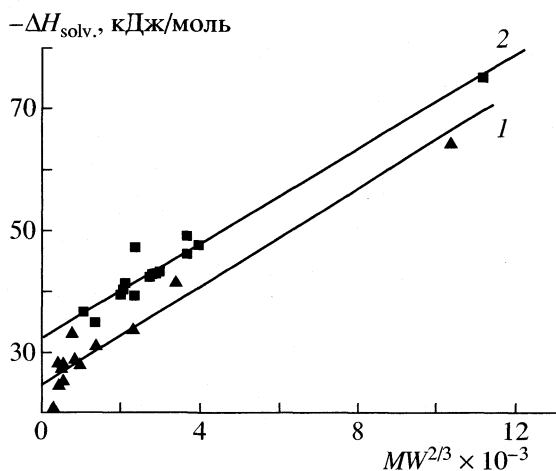
Существенное значение имеет взаимосвязь топологического индекса W с ван-дер-ваальсовым объемом и молекулярной рефракцией [7]. Данные физические величины имеют размерность

Таблица 1. Параметры ациклических соединений, растворенных в циклогексане

Соединение	W_r	M	$MW^{2/3}$	$-H_{\text{solv}}$, кДж/моль
Ацетонитрил	8	41.05	164.2	18.0 [3]
Ацетон	12	58.08	304.4	20.8 [3]
Этилацетат	37	88.00	977.1	27.9 [3]
Диметилсульфоксид	12	78.13	409.5	28.1 [3]
1-Йодпропан	10	170.01	789.1	33.0 [3]
1.4-Дибромбутан	35	215.94	2310.5	33.5 [3]
<i>втор</i> -Бутиламин	18	73.14	502.3	27.6 [4]
<i>трет</i> -Бутиламин	16	73.14	464.4	24.7 [4]
<i>трет</i> -Бутилхлорид	16	92.56	587.7	25.1 [4]
<i>трет</i> -Бутилбромид	16	137.02	870.0	28.9 [4]
<i>трет</i> -Бутилмеркаптан	16	90.18	572.6	28.0 [4]
3,3-Диметилбутанон-3	52	100.16	1395.4	31.0 [4]
2,2,4,4-Тетраметил-пентанон-3	116	142.24	3383.2	41.4 [4]
1,2-Дифенилэтан	431	182.27	10400.0	64.4 [4]

третьей степени линейной величины. Тогда линейные размеры может характеризовать корень третьей степени из значения ван-дер-ваальсового объема или молекулярной рефракцией, а, следовательно, и топологического индекса. Соответственно для молекулы произвольного строения можно получить выражение усредненного радиуса для вращающейся молекулы r_w через значение топологического индекса:

$$r_w = W^{1/3}. \quad (3)$$



Зависимости энтальпии сольватации ациклических (1, $R = 0.95$) и ароматических (2, $R = 0.98$) соединений от произведения молекулярной массы на значение топологического индекса в степени 2/3.

Подстановкой (3) в (2) получаем

$$J_w = \sum m W^{2/3}, \quad (4)$$

где J_w – характеристика момента инерции молекулы произвольного строения, определенная через значение топологического индекса. Поскольку выражение (4) характеризует конкретную молекулу, то сумма масс материальных точек, ее составляющих, равна молекулярной массе M . С учетом этого (4) преобразуется к виду:

$$J_w = MW^{2/3}. \quad (5)$$

Работоспособность формулы (5) проверена нами на примере энтальпии сольватации ряда ациклических и ароматических углеводородов в циклогексане. В табл. 1 и 2 приведены значения топологического индекса Винера [10], молекулярной массы, произведения молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени 2/3 и энтальпии сольватации ($-\Delta H_{\text{solv}}$, кДж/моль) ациклических и ароматических соединений растворенных в циклогексане [3, 4].

На основании данных табл. 1 и 2 построены зависимости энтальпии сольватации рассматриваемых соединений в циклогексане от произведения молекулярной массы на значение топологического индекса в степени 2/3 (рисунок). Зависимости характеризуются достаточно высокими значениями коэффициента корреляции и свидетельствуют в пользу предположения о возможности пребывания молекул соединений, растворенных в циклогексане, в состоянии вращательного движения.

Таблица 2. Параметры ароматических соединений растворенных в циклогексане

Соединение	W_r	M	$MW^{2/3}$	$-\Delta H_{\text{soln}}$, кДж/моль
Толуол	58	92.14	1380.5	34.7 [4]
Мезитилен	111	120.19	2776.0	42.3 [3]
Хлорбензол	58	112.56	1086.5	36.5 [3]
Нитробензол	118	123.12	2985.5	43.1 [3]
Анизол	84	108.14	2074.2	40.2 [3]
Бромбензол	58	157.02	2358.6	39.3 [3]
<i>n</i> -Дихлорбензол	83	147.00	2797.1	42.7 [3]
Этилбензол	84	106.17	2036.4	39.3 [4]
Стирол	91	104.15	2107.1	41.1 [3]
Ацетофенон	120	120.15	2923.2	42.7 [3]
Изопропилбензол	113	120.19	2809.2	42.7 [4]
Бутилбензол	161	134.22	3986.8	47.7 [4]
<i>трет</i> -Бутилбензол	143	134.22	3670.3	46.0 [4]
Нафталин	153	18.17	3666.4	49.1 [3]
Тиоанизол	84	12.20	2382.3	47.1 [3]
9-Метилантрацен	443	192.25	11172.1	75.3 [4]

Полагаем, что при рассмотрении взаимосвязи произведения молекулярной массы на значение топологического индекса в степени $2/3$ и энергии Гиббса сольватации значение коэффициента корреляции будет возрастать, поскольку момент инерции определяется строением молекул, что будет обуславливать повышенную чувствительность к энтропийной составляющей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. С. 283.
2. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во физ-мат лит., 1962. С. 537.
3. Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Горбачук В.В., Коновалов А.И. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 2. С. 405.
4. Соломонов Б.Н., Антипин И.С., Новиков В.Е., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 12. С. 2681.
5. Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др. // Там же. 1984. Т. 54. № 7. С. 1622.
6. Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1982. 520 с.
7. Химическое приложение топологии и теории графов. М.: Мир, 1987. 560 с.
8. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Поляков М.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 675.
9. Антипин И.С., Арсланов Н.А., Палюлин В.А. и др. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 4. С. 925.
10. Winer H. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 19. № 1. P 17.

УДК 541.128

СВЕРХКИСЛОТЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

© 2005 г. И. А. Сидоренкова*, И. Ю. Якимова*, М. В. Вишнецкая*, О. А. Пономарева**

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

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

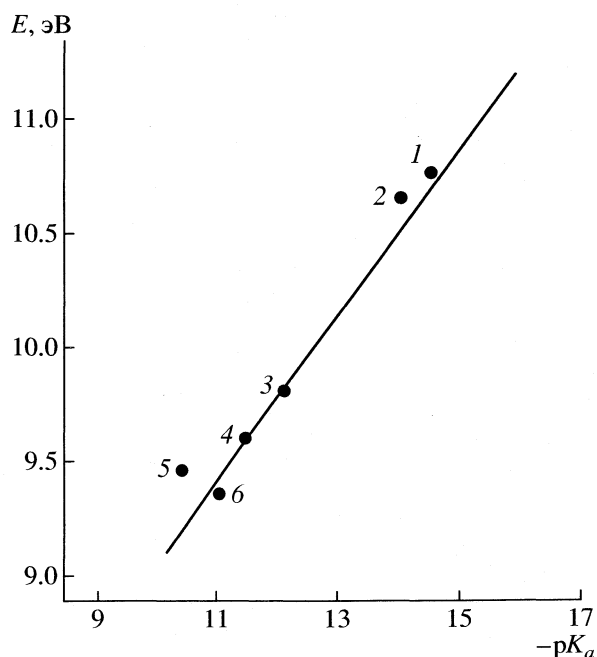
E-mail: sidorenkova@list.ru

Поступила в редакцию 19.08.2004 г.

Показана высокая окислительная способность безводной трифторуксусной кислоты (ТФА) в реакциях с органическими и неорганическими веществами и доказано, что окислительные свойства связаны с растворенным и активированным в безводной ТФА кислородом. Проведено окисление диоксидов серы и азота, пропилена, толуола, *n*-ксилола и др. в безводной трифторуксусной кислоте при комнатной температуре. Установлено, что в ряде случаев превращения протекают через стадию образования пероксидных соединений.

К сверхкислотам относят соединения, которые характеризуются величиной функции кислотности Гаммета $H_0 < -11.93$ [1]. Такие сверхкислоты, как HF-SbF_5 , FSO_3H , $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ уже при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ способны катализировать превращения предельных углеводородов (метана, этана и др. низших алканов) [1], которые традиционно считаются протекающими по кислотному механизму. В то же время, все известные сверхкислоты содержат по крайней мере один атом в высшей степени окисления, т.е. являются потенциальными окислителями [2]. Индикаторы же Гаммета, с помощью которых проводят экспериментальное определение величины H_0 , представляют собой очень слабые основания, которые имеют потенциал ионизации не более 11 эВ [3]. Следовательно, они могут не только присоединять протон, превращаясь в соответствии с классической схемой, в сопряженную кислоту, но и легко подвергаться одноэлектронному окислению, превращаясь в катион-радикальную частицу. Поэтому изменение окраски или сдвиг характеристической полосы поглощения индикаторов может быть обусловлено не только протонированием их молекул, а именно одноэлектронным окислением. Применение спектральных методов во многих случаях не позволяет сделать однозначный выбор между этими двумя альтернативами, так как диапазон частот, в котором наблюдают полосы, традиционно относимые к протонированным формам органических молекул, соответствуют также и их одноэлектронным переходам [4]. Более того, как видно из рисунка, между потенциалами ионизации [3] и величинами pK_a [1], характеризующими основность индикаторов, имеет место линейная корреляция.

В связи с этим в настоящей работе мы попытались дискриминировать протонированную и катион-радикальную формы индикаторов, используя уникальное свойство концентрированной трифторуксусной кислоты (ТФА) при определенных условиях окислять органические субстраты. ТФА является наиболее сильной из органических кислот (в водном растворе $pK_a = 0$ [5]). Сама по себе она не может быть окислителем и ее окислитель-



Зависимость потенциала ионизации (E) от показателя кислотности: 1 – 1,3,5-тринитротолуол, 2 – 2,4,6-тринитротолуол, 3 – *p*-нитрохлорбензол, 4 – нитробензол, 5 – *p*-нитротолуол, 6 – *m*-нитротолуол.

ная функция связана с растворенным в ней и активированным молекулярным кислородом.

В качестве индикаторов Гаммета были использованы дициннамальацетон ($pK_a = -3.0$), бензальацетофенон (-5.6), нитробензол (-12.14) и антрахинон (-8.2). При добавлении этих индикаторов к безводной TFA установлено, что значение $H_0 \leq -12.4$. Таким образом, по формальному признаку эту кислоту следует отнести к кислотам, более сильным, чем 100%-ая серная кислота ($H_0 = -11.93$). Более того, не только TFA, но и ее ангидрид в безводной среде дает характерное окрашивание с индикаторами Гаммета. Последнее обстоятельство является несомненным подтверждением высказанного выше предположения о катион-радикальной природе частиц, образующихся в результате взаимодействия с безводной TFA.

Вакуумирование безводной TFA приводит к удалению только трети растворенного в ней кислорода, что было показано на примере взаимодействия трифенилметана, трифенилкарбинола и антрахинона с TFA различной степенью деоксигенирования. Удаление кислорода приводит к повышению значения pK_a трифторуксусной кислоты до -3 . С другой стороны, полностью очищенная от следов кислорода TFA, т.е. лишенная окислительной функции, не дает характеристического окрашивания ни с одним из использованных индикаторов. Однако при напуске в систему TFA + индикатор (трифенилметан и трифенилкарбинол) молекулярного кислорода мгновенно появляется окрашивание, и в УФ-спектре фиксируется полосу поглощения с максимумом в области 420 нм. Этот эффект имеет обратимый характер, и даже при небольшом вакуумировании индикаторы снова переходят в нейтральную форму.

Таким образом, окислительная функция безводной трифторуксусной кислоты, по крайней мере, в отношении исследованных индикаторов, связана с растворенным в ней активным кислородом. Прямым экспериментом, доказывающим наличие этого кислорода в TFA, было проведение стандартной реакции окисления йодида калия ("реакция бензольного кольца").

В безводной TFA, как было показано соответствующими экспериментами, происходит также окисление сульфидов, сероводорода, хлоридов Fe^{+2} , Cr^{+3} , Cu, SO_2 , NO_x , этилового спирта, диэтилового эфира, циклопентена и толуола, при этом окисление Cr^{+3} , SO_2 , NO_x , этанола, диэтилового эфира и толуола протекает с образованием промежуточных пероксидов. Особо следует отметить, что никаких пероксидных соединений в самой TFA обнаружено не было, а в параллельных опытах с ледяной уксусной кислотой окислительно-восста-

новительные реакции не протекали. Аналогичные результаты были получены и с самой сильной сверхкислотой – фторсульфоновой, содержащей растворенный кислород.

Интересные результаты были нами получены при исследовании превращений ароматических соединений: толуола и ксилолов. Обычно окисление этих субстратов проводят в присутствии солей переходных металлов с использованием сверхкислот в качестве среды, при этом бензольное кольцо не затрагивается, а окислению подвергается только боковая цепь [6, 7]. В случае безводной TFA, напротив, окисление проходило только по кольцу, и продуктами реакции, как показал хроматографический анализ, были фенол, крезолы, ксиленолы и триметилфенолы, а также все изомеры ксиленолов. Соотношение фенола и полиметилфенолов, равное приблизительно 1 : 1 дает основание полагать, что эти продукты явились продуктами вторичного переалкилирования крезолов (в специальных опытах было показано, что бензол в этих условиях в фенол не окисляется). В реакциях с другими классами органических соединений (ацетон, этанол, пропилен, метилацетат, циклопентен) было также четко зафиксировано образование пероксогрупп.

Таким образом, все приведенные выше факты свидетельствуют в пользу окислительно-восстановительного характера каталитических превращений неорганических и органических веществ в присутствии безводной TFA, активным действующим началом которой является растворенный в ней молекулярный кислород. Химическая природа этого активного кислорода пока не вполне ясна, однако, с большой вероятностью она связана с возбуждением обычного дикислорода в его синглетную форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993. 82 с.
2. Peri J.B. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 8. P. 2917.
3. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации. М.: Наука, 1974. 352 с.
4. Вишневецкая М.В., Романовский Б.В., Болесов И.Г., Мельников М.Я. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 330. № 1. С. 204.
5. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Ч. 2. 744 с.
6. Kochi J.K., Tang R.T., Bernath T. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 21. P. 7114.
7. Белецкая И.П., Махоньков Д.И. // Успехи химии. 1981. Вып. 6. Т. 50. С. 1007.

УДК 541.183.543.422

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР КРЕМНЕЗЕМА МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИХЛОРСИЛАНОМ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2005 г. В. И. Лыгин

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

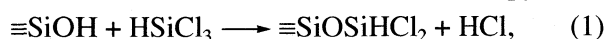
Поступила в редакцию 29.10.2004 г.

На основе теории функционала плотности рассчитаны колебательные спектры поверхностных структур модифицированного трихлорсиланом кремнезема. Установлено, что на сильно дегидроксилированной поверхности кремнезема образуются монодентатные структуры, а на гидроксильной поверхности как монодентатные так и бидентатные структуры.

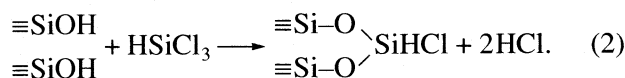
Реакции химического модифицирования широко применяются для изменения свойств поверхности кремнезёмов при применении их в хроматографии, катализе и адсорбции [1, 2]. Наиболее полная информация о строении поверхности исходных и модифицированных кремнезёмов получена методами колебательной спектроскопии [3]. Все большее значение в исследовании поверхностных структур получает квантово-химический анализ их молекулярных моделей [4–7].

Одним из наиболее распространенных способов изменения свойств поверхности кремнезёмов является модифицирование их хлорсиланами. Реакция трихлорсилана (ТХС) с поверхностными силанольными группами кремнезёмов позволяет получать соединения для последующей прививки к поверхности различных органических и неорганических радикалов и применяется для анализа концентрации поверхностных силанольных групп [1, 2].

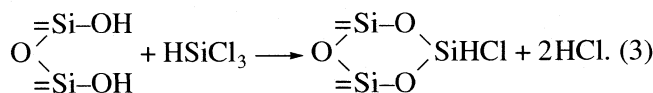
Реакция ТХС может происходить или монофункционально с одной свободной силанольной группой



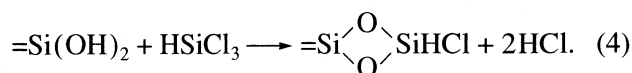
или бифункционально с двумя свободными силанольными группами



Бидентатные структуры могут образовываться также при реакции с двумя vicинальными силанольными группами



Реакция с поверхностными геминальными группами проходит в соответствии со схемой



О механизме взаимодействия ТХС с поверхностью кремнезема можно делать выводы по изменению спектра поверхностных силанольных групп при модифицировании. Однако значительное перекрытие п.п. свободных, связанных и остающихся после реакции силанольных групп значительно ограничивает возможности метода [1].

Сведения о типе образующихся при реакции модифицирования поверхностных структур (1)–(4) могут быть получены из анализа их колебательных спектров. Однако п.п. колебаний групп Si–O и Si–O–Si в этих поверхностных структурах попадают в область сильного поглощения объема кремнезема и не доступны для исследования.

Разработанный в [8] метод регистрации тонких слоев порошков кремнезема позволяет регистрировать п.п. этих связей в поверхностных соединениях в области поглощения объема кремнезема. С применением этого метода в [9] изучены колебательные спектры поверхностных структур образующихся при модифицировании кремнезема ТХС.

Значительную помощь в интерпретации спектра поверхностных структур может оказать квантово-химический расчет их молекулярных моделей. При квантово-химическом расчете кластерная модель структуры как бы вырывается с поверхности. Влияние оставшегося объема на кластер можно частично компенсировать путем замыкания разорванных связей кластера одновалентными псевдоатомами [5].

В [9] проведен квантово-химический расчет в Хартри–Фоковском (HF) приближении моделей поверхностных структур образующихся при модифицировании кремнезема ТХС. В настоящей ра-

боте рассчитываются молекулярные модели этих структур методом функционала плотности (DFT) [10]. Рассчитываются молекулярные модели, состоящие из кластера, включающего ограниченное количество структурных единиц объема и поверхностные соединения, образующиеся на поверхности кремнезема при реакции (1)–(4). Граничные связи кластеров моидентатных структур (1) замыкались на атомы Н (модель I) и атомы F (модель II). Граничные связи бидентатных структур (2), (3) замыкались на атомы Н (соответственно модели III, IV).

Расчеты с применением функционала PBE проводились с помощью программы DFT PRIRODA [11].

Как показано в [7] образование по схеме (4) поверхностных соединений при реакции ТХС с геминальными группами сопряжено с большим напряжением структуры и не реализуется. В поверхностных соединениях анализировались в основном колебания групп Si–H, Si–Cl и Si–O–Si.

Частоты валентных колебаний Si–H мало зависят от типа модели (таблица). Расчет в приближении HF базис 6-31 G* для моделей I и III дает значения 2330 и 2320 см⁻¹ [9].

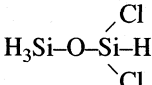
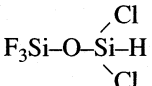
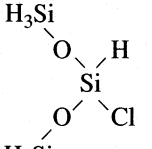
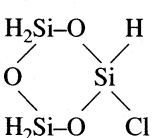
Частоты деформационных колебаний связей Si–H всех моделей различаются более существенно (таблица). Рассчитанные в [9] методом HF значения частот для моделей I и III составляют соответственно 963, 933 и 997, 959 см⁻¹. Появление двух п.п. для деформационных колебаний Si–H как в моидентатных, так и в бидентатных структурах в обоих методах расчета объясняется в [9] расщеплением этих колебаний вследствие потери при реакции симметрии C_{3v} молекулой ТХС. При этом частоты п.п. бидентатных структур выше частот моидентатных структур.

Валентное колебание Si–Cl сендвичевого типа для моделей I и II соответствует появлению двух п.п. (таблица). При этом значения частот п.п. моидентатных структур выше частот бидентатных структур (таблица). Расчет методом HF (9) соответствует этим результатам. Рассчитанные этим методом частоты для структуры I составляют 555 и 487 см⁻¹, а для структуры III – 518 см⁻¹.

Характерным отличием расчетного и экспериментального спектра моидентатных и бидентатных структур является появление в бидентатных структурах двух п.п. симметричных и антисимметричных колебаний Si–O–Si (таблица). Расчет методом HF [9] дает аналогичную картину. В рассчитанном спектре моидентатных структур имеется одна п.п. 1182 см⁻¹, а в спектре бидентатных структур две п.п. 1187 и 1182 см⁻¹.

Замена граничного атома кластера Н в модели моидентатной структуры на более тяжелый атом F (модель II) влияет на спектр. При этом ес-

Частоты п.п. колебательного спектра моделей поверхностных структур (схемы реакций 1–3) рассчитанные методом DFT (см⁻¹)

Модель	Структура	Si–H (вал.)	SiH (деф.)	Si–Cl (вал.)	Si–O–Si (вал.)
I		2219	795 780	546 467	1047
II		2223	774 765	567 484	1101
III		2223	826 789	481	1055 1045
IV		2227	799 753	518	1021 1006

тественно наибольшее влияние испытывают частоты колебаний связей Si–O–Si (таблица).

Таким образом, имеется соответствие результатов расчета спектров моделей поверхностных структур методами HF и DFT. При этом наиболее важен факт различия спектров моидентатных и бидентатных структур. Это различие (таблица) более четко проявляется при реакции ТХС со свободно расположенными на поверхности силанольными группами (структура III), чем при реакции с видциальными силанольными группами (структура IV). Это находится в соответствии с установленным в [7] фактом, что в реакции с ТХС решающее значение имеет микроструктура поверхности кремнезема, обеспечивающая возможность наиболее благоприятных для реакции ориентации и расстояния между силанольными группами, а также релаксация кремнекислородной матрицы.

Сопоставляя рассчитанный и экспериментальный полученный спектр [9] можно сделать вывод, что при реакции ТХС с поверхностью сильно дегидроксилированного кремнезема (откачка в вакууме при 800°C) образуются только моидентатные, а при реакции с поверхностью гидроксильированного кремнезема (откачка в вакууме при 400°C) также и бидентатные структуры.

Таким образом, спектры рассчитанных как в приближении HF, так и в DFT могут использоваться для идентификации типа поверхностных структур образующихся при модифицировании кремнезема хлорсиланами. При этом следует анализировать не столько абсолютные значения ча-

стот сколько их относительное изменение для моделей различного типа структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vansant E.F., Van der Voort P., Vrancken K.C.* Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsterdam: Elsevier, 1995. 486 p.
2. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Изд-во Физматлит, 2003. 592 с.
3. *Киселев А.В., Лыгин В.И.* Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972. 459 с.
4. *Дункен Х., Лыгин В.И.* Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 286 с.
5. *Лыгин В.И.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 1351.
6. *Лыгин В.И.* // Рос. хим. журн. 2002. Т. 46. С. 12.
7. *Лыгин В.И., Пащенко К.П.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 2107.
8. *Tripp C.P., Hair M.L.* // Langmuir. 1991. V.7. P. 923.
9. *Tripp C.P., Kazmaier P., Hair M.L.* // Ibid. 1996. V. 12. P. 6404.
10. *Koch W., Holthausen M.C.* A Chem. Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag, 2001. 293 p.
11. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.

УДК 532.13

ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ СТРУКТУРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В СПИРТАХ ПО ДАННЫМ О СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ

© 2005 г. Н. В. Пенкина*, Ю. П. Сырников*, Д. Б. Каюмова**

*Северо-Западный государственный заочный технический университет, Санкт-Петербург

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

Поступила в редакцию 11.01.2005 г.

Показана возможность определения времени структурной релаксации из данных о сдвиговой вязкости на примере алифатических спиртов.

В [1–3] была показана возможность оценки времени структурной релаксации по координатам τ_q в жидких системах с использованием экспериментальных данных о сдвиговой динамической вязкости η и теплоте испарения на единицу объема $Q_{\text{исп}}$, которая может быть приравнена к внутренней энергии единицы объема:

$$\tau_q = \eta / Q_{\text{исп}} \quad (1)$$

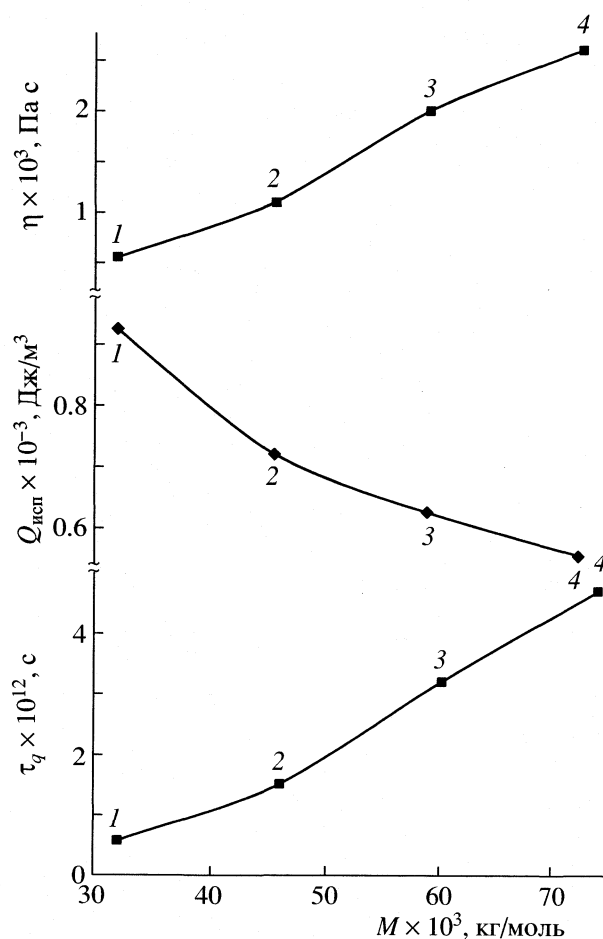
В настоящей работе на основании справочных данных [4] выполнена оценка времени структурной релаксации при постоянной температуре (298 К) для предельных нормальных одноатомных спиртов: метанола, этанола, пропанола и бутанола. Величина $Q_{\text{исп}}$ была рассчитана по уравнению:

$$Q_{\text{исп}} = (\Delta_f H^\circ(\text{г}, 298 \text{ К}) - \Delta_f H^\circ(\text{ж}, 298 \text{ К}))\rho / M, \quad (2)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{г}, 298 \text{ К})$ и $\Delta_f H^\circ(\text{ж}, 298 \text{ К})$ – стандартные теплоты образования газообразного и жидкого спирта при 298 К, Дж/моль; ρ – плотность спирта, кг/м³; M – молярная масса спирта, кг/моль.

Результаты расчетов по уравнениям (1) и (2) приведены в таблице и представлены на рисунке. Из рисунка видно, как изменяются величины η , $Q_{\text{исп}}$ и τ_q при изменении молярной массы спирта M в гомологическом ряду. Величина $Q_{\text{исп}}$, зависящая от потенциальной энергии взаимодействия частиц и функций распределения и являющаяся структурно-энергетической характеристикой системы, при увеличении M заметно уменьшается. Величина τ_q , зависящая от масс и импульсов частиц и от сил межчастичных взаимодействий и характеризующая динамику системы, напротив, сильно увеличивается. Следовательно, существенное

увеличение вязкости спиртов, образующих гомологический ряд, с ростом их молекулярной массы обусловлено увеличением времени структурной релаксации.



Сдвиговая динамическая вязкость η , теплота испарения на единицу объема $Q_{\text{исп}}$ и время структурной релаксации по координатам τ_q для нормальных спиртов с различной молярной массой M , 1–4 – см. таблицу.

Результаты расчетов времени структурной релаксации по уравнениям (1) и (2)

№	Вещество	$M \times 10^3$, кг/моль	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	$Q_{\text{исп}} \times 10^{-3}$, Дж/м ³	$\eta \times 10^3$, Па с	$\tau_q \times 10^{12}$, с
1	Метанол	32.05	0.787	0.923	0.55	0.59
2	Этанол	46.08	0.785	0.719	1.10	1.52
3	<i>n</i> -Пропанол	60.10	0.800	0.626	2.00	3.20
4	<i>n</i> -Бутанол	74.13	0.805	0.555	2.60	4.68

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырников Ю.П. Растворы – электролитные системы. Межвуз. сб. научн. тр. Иваново: ИХТИ, 1988. С. 10–15.
2. Сырников Ю.П., Ферсман И.А. Проблемы хим. переработки древесного сырья. Сборник трудов. СПб.: СПбЛТА, 2000. С. 97–104.
3. Syrnikov Y.P., Penkina N.V. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 106. № 2/3. P. 215.
4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. СПб.: Специальная литература, 1998. 232 с.

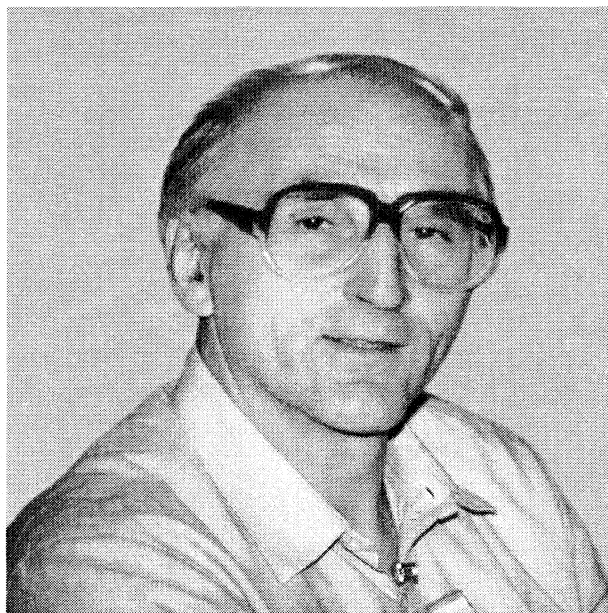
АНАТОЛИЙ ЛЕОНИДОВИЧ БУЧАЧЕНКО (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

7 сентября 2005 г. академику РАН, доктору химических наук, профессору Анатолию Леонидовичу Бучаченко исполняется 70 лет.

А.Л. Бучаченко – крупный ученый, специалист в области химической физики, теории строения и химической кинетики, радиоспектроскопии и физики химических реакций. Ему принадлежит ведущая роль в создании физической химии стабильных радикалов, в том числе радикалов и полирадикалов нового типа – нитроксиллов, в изучении их электронной структуры, химических свойств и реакционной способности. А.Л. Бучаченко выполнены пионерские работы по ЭПР-спектроскопии нитроксильных би- и полирадикалов и сформулирована идея, согласно которой, причиной их внутримолекулярного спинового обмена является не делокализация спиновой плотности, а внутримолекулярные столкновения парамагнитных центров, модулируемые молекулярным движением. А.Л. Бучаченко был решен ряд проблем теории радикальных реакций, касающихся влияния спиновой и зарядовой плотности в радикалах на их реакционную способность, зависимости типа реакций и реакционной способности от природы электронно-возбужденного состояния радикалов, влияния сольватации радикалов на механизм и кинетику реакций. Его работы открыли путь широкому использованию стабильных радикалов в химии, физике, биологии, технике.

В работах А.Л. Бучаченко получили развитие вопросы ЯМР-спектроскопии парамагнетиков-радикалов и комплексов радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами, динамики и энергетики комплексов, их электронной структуры, реакционной способности и пространственной организации. За работы по стабильным радикалам в 1977 г. ему (совместно с М.Б. Нейманом, Э.Г. Розанцевым и Г.И. Лихтенштейном) была присуждена Государственная премия СССР.

А.Л. Бучаченко внес крупный вклад в создание новой области химии – спиновой химии. Ему принадлежит ведущая роль в открытии нового явления – магнитного изотопного эффекта, т.е. зависимости скорости радикальных реакций от магнитного момента и спина ядер реагирующих радикалов. А.Л. Бучаченко и его сотрудниками разработана химическая физика явления, сформулирован новый принцип разделения изотопов, предсказаны важные следствия этого эффекта



для геологии, геохимии, космохимии. Совместно с учениками он открыл магнитные изотопные эффекты на ядрах углерода, кислорода, кремния, серы, урана. А.Л. Бучаченко внес большой вклад в разработку “магнитных” принципов управления химическими процессами и “магнитных” методов диагностики механизмов химических реакций. Он дал описание кинетики химической поляризации ядер и впервые наблюдал поляризацию ядер углерода.

За работы по “спиновой химии” А.Л. Бучаченко (совместно с Ю.Н. Молиным, Е.Л. Франкевичем, Р.З. Сагдеевым и К.М. Салиховым) в 1987 г. был удостоен Ленинской премии.

В настоящее время А.Л. Бучаченко активно создает спиновую биохимию: совместно с Д.А. Кузнецовым им открыта зависимость ферментативного фосфорилирования от магнитного момента ядер магния, показано, что эта реакция является ион-радикальной и спин-селективной. Совместно с В.Л. Бердинским он обнаружил радиоизлучение химических реакций. Это явление, основанное на создании в продуктах реакций инверсной населенности ядерных зеемановских уровней, превосходящей порог радиочастотной генерации, стало основой химической радиофизики – новой научной области на стыке химии и радиофизики.

А.Л. Бучаченко внес крупный вклад в разработку химической физики разрушения и стабилизации полимеров. Широкое признание в нашей стране и за рубежом получили его книги на эту тему, написанные совместно с Н.М. Эмануэлем. А.Л. Бучаченко является одним из основателей новой области химической физики – науки об органических и молекулярных ферромагнетиках. Им сформулированы принципы конструирования таких веществ, разработаны принципы создания перспективных металлоорганических ферромагнетиков.

А.Л. Бучаченко успешно занимается не только научной, но и педагогической и научно-организационной деятельностью. Под его руководством выросли многие доктора и кандидаты наук, он является автором 10 монографий и более 200 научных статей. Огромной популярностью пользуется его уникальная книга “Химия как музыка” (2004).

А.Л. Бучаченко – советник РАН, руководитель отдела Института химической физики РАН.

С 1994 по 1996 г. А.Л. Бучаченко исполнял обязанности директора Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Он заведует кафедрой химической кинетики Московского университета, основанной великим Н.Н. Семеновым, входит в редколлегии журналов “Известия РАН. Серия химическая”, “Журнала физической химии”, “Успехи химии”, “Chemical Physics Letters”, “Journal of Physical Chemistry”, “Mendeleev Communications”, главный редактор журналов “Химическая физика” и Journal of Advances in Chemical Physics, избран членом Американского физического общества.

Друзья и коллеги сердечно поздравляют Анатолия Леонидовича с юбилеем и желают ему доброго здоровья и творческой активности в течение еще многих-многих лет.

Редколлегия и редакция присоединяются к этим поздравлениям и пожеланиям и надеются на долгие годы совместной работы.

ЮРИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ ПАПУЛОВ (К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)

4 июня 2005 года исполнилось 70 лет заведующему кафедрой физической химии Тверского государственного университета (ТвГУ), доктору химических наук, профессору Ю.Г. Папулову.

Юрий Григорьевич родился в г. Троицке Челябинской области, в 1958 г. окончил химфак МГУ, в 1961 г. – аспирантуру МГУ (лаборатория молекулярной спектроскопии). Кандидат химических наук (1962). В 1961–1963 гг. он – старший научный сотрудник и начальник физико-химической лаборатории ВНИИ синтетических волокон (г. Калинин) в период ее организации и становления; в 1963–71 гг. – доцент кафедры физики, затем химии Калининского госпединститута, доктор химических наук (1969), профессор (1971). С 1973 г. и по настоящее время заведующий созданной им кафедры физической химии Тверского государственного университета.

Ю.Г. Папулов – крупный специалист в области теоретической химии, автор (и соавтор) около 350 известных у нас в стране и за рубежом научных работ, в том числе 20 монографий и учебных пособий по расчетным методам исследования, теории групп и теории графов в химии, конформационному анализу и компьютерному моделированию. Им разработаны:

1) мощные методы генерирования и систематизации изомеров замещения (по вершинам, ребрам и граням) на основе теории перечисления графов, алгоритмы решения комбинаторных и теоретико-графовых задач, возникающих в процессе сбора и обработки информации о структуре и свойствах веществ;

2) эффективные феноменологические методы расчета и прогнозирования физико-химических свойств органических (частично элементоорганических) веществ, позволяющих выбирать из многих (еще неизученных и даже неполученных) соединений те, которые (согласно прогнозу) удовлетворяют поставленным требованиям (совместно с В.М. Смоляковым и М.Г. Виноградовой);

3) методы молекулярной механики и конформационной статистики, а также методы прямого компьютерного моделирования (Монте-Карло, молекулярной и стохастической динамики) для исследования сложных полимерных систем: макромолекул в растворе, жидких кристаллов, моно- и мультислоев и т.д. (совместно с П.Г. Халатуром)

Ю.Г. Папулов – постоянный участник всероссийских и международных конференций (Франция, Италия, ФРГ, Англия, Польша, Бельгия, Швеция, Канада, США, Венгрия, Турция, Япония), в том числе научных встреч, организованных кафедрой физической химии на базе ТвГУ; ответственный редактор межвузовских тематических научных сборников: “Свойства веществ и строение молекул” (1974, 1975, 1977, 1980, 1982, 1984, 1998, 2003 гг.), “Расчетные методы в физической химии” (1983, 1985, 1986, 1987, 1988 гг.) и др.

В течение многих лет Ю.Г. Папулов руководил хоздоговорными работами по важнейшей тематике. За последнее время он ведет исследования в рамках научной программы “Университеты России – фундаментальные исследования” (с 1992 г.), грантов РФФИ (с 1993 г.), федеральной целевой программы “Интеграция высшего образования и фундаментальной науки” (с 1997 г.) и т.д.

Результаты научных исследований Ю.Г. Папулова вошли в монографии (см. например, Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974) и привлекли внимание общественности.

На кафедре физхимии ТвГУ есть бакалавреат, магистратура, аспирантура и докторантура. На высоком научном профессор Ю.Г. Папулов читает студентам ТвГУ лекции по строению вещества, соответствующие спецкурсы. Им подготовлено 20 кандидатов химических или физико-математических наук; шесть его учеников (П.Г. Халатур, П.П. Исаев, В.М. Смоляков, Л.Ю. Васильева, Г.А. Исаева, М.Г. Виноградова) стали докторами наук. Созданный Ю.Г. Папуловым творческий коллектив расценивается специалистами как научная школа, хорошо известная у нас в стране и мире.

В 1990 г. Ю.Г. Папулов читал лекции в США студентам Восточно-Вашингтонского университета и занимался научной работой (в рамках обмена между преподавателями). Ю.Г. Папулов – председатель диссертационного докторского совета по физической химии (химические и физико-математические науки) в Тверском университете, член ряда экспертных советов (Москва, Тверь), член Всемирной ассоциации по теоретической органической химии (1990), член Международного общества по математической химии (1991), член Тверского городского клуба краеведов (1988 г.) и т.д. В 1988–1999 гг. был членом УМО университе-

тов России по химии, в 1990–1993 гг. – депутатом Тверского городского совета.

Ю.Г. Папулов избран действительным членом (академиком) Петровской академии наук и искусств (1994 г.), членом Нью-Йоркской академии наук (1995 г.), членом-корреспондентом Российской академии естествознания (1996 г.); включен в международные биографические справочники: “Кто есть кто в мире” (США, 1993/94 г.), “Кто есть кто в науке и технике” (США, 1994/95 г.), “Международный биографический словарь” (Кембридж, 1995 г.), “Достижения человека” (Кембридж, 1995 г.), “5000 личностей мира” (США, 1996 г.), “500 лидеров влияния” (США, 1997 г.), “2000 выдающихся

личностей XX столетия” (Кембридж, 1998 г.), а также “Известные русские” (Москва, 1999–2003 гг.), “Кто есть кто в российской химии” (Москва, 2001 г.), Тверской биографический справочник (Тверь, 2001 г.) и др.

Ю.Г. Папулов – заслуженный деятель науки РФ (1994 г.). Соросовский профессор (1997, 1998 гг.). Удостоен государственной научной стипендии для ведущих ученых России (1994–1996, 1997–2000, 2001–2003 гг.).

*Сотрудники химического факультета
Тверского государственного университета*

Сдано в набор 16.02.2005 г.

Подписано к печати 07.06.2005 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 8.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.0

Тираж 348 экз.

Зак. 478

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