

ISSN 0044-4537

Том 79, Номер 10

Октябрь 2005



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



<http://www.maik.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ 79 № 10 2005 Октябрь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, 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. Ягодковский

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 10, 2005

К 75-ЛЕТИЮ ЖУРНАЛА

- Молекулярная структура *o*- и *m*-фтор(трифторметокси)бензолов по данным газовой электронографии и квантовой химии.
Сравнение структур трифторметоксибензола и его фторпроизводных
Ю. В. Вишнеvский, И. Ф. Шишков, Л. В. Христенко, А. Н. Рыков, Л. В. Вилков, Х. Оберхаммер 1735
- Анализ колебательной структуры полосы 3418 Å электронного спектра поглощения паров пропаналя-*h*₁ и -*d*₁
И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков, В. А. Батаев, С. Л. Лурье 1746

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические свойства тетракалийуранилтрикарбоната
Н. В. Карякин, Н. Г. Черноуков, А. В. Князев, М. А. Князева, А. В. Маркин, Е. В. Замковая 1758
- Равновесия изомеризации и термодинамические свойства триеновых углеводов
И. В. Гарист, Л. Г. Столярова, В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов 1764
- Распад твердых растворов теллуридов кадмия, ртути и цинка
Г. Ф. Воронин, И. В. Пентин 1771

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Кинетика и механизм окисления D-рибозы, D-глюкозы и D-фруктозы дихлоризоциануровой кислотой в водных растворах смесей уксусной и хлорной кислот, катализируемого комплексами Ru(III)
Н. Мадхави, Б. Суама Сундар, П.С. Радхакришнамурти 1779
- Кинетика взаимодействия ионных ассоциатов цианиновых красителей с поверхностно-активными веществами в водном растворе
С. А. Шаповалов 1786

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Роль диффузии в кинетике растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-алифатических спиртах в условиях естественной конвекции
Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова 1793
- Влияние диэлектрической проницаемости растворителей на кинетические характеристики процессов растворения и переноса в системах иодид цезия-*n*-алифатические спирты
Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова 1801
- Термодинамические параметры взаимодействия ω-аминокапроновой кислоты с протоном
О. Ю. Зеленин 1808

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Квантово-химическое моделирование устойчивости молекулярных комплексов иода с кластерными фрагментами растворителей
С. С. Симонян, М. С. Черновьянц, Е. О. Лыкова 1814
- Устойчивость и строение кластеров 1,4-диоксан–вода на основании полуэмпирических расчетов методом РМЗ
В. Ю. Бузько, И. В. Сухно, И. А. Ковалева, В. Т. Панюшкин 1822
- Донорно-акцепторное взаимодействие и электростатический контроль при переносе протона в системе Н-связей
А. Н. Исаев 1832
- Морфология поверхности гидроксидов алюминия, полученных в процессе промышленного синтеза
А. Г. Антикашева, А. А. Ламберов, С. Р. Егорова, О. В. Левин, Х. Х. Гильманов 1839
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Адсорбция имидакарбонцианиновых полиметиновых красителей на поверхности бромида серебра
А. Ф. Гузенко, А. Л. Юдин, Н. А. Яцына, Л. В. Колесников 1844
- Химический состав поверхности суперионных халькогенидов A_2B^{VI}
В. М. Березин 1849
- Особенности адсорбции полиакриловой кислоты синтетическими алюмосиликатами
Д. Л. Пинский, Г. Н. Курочкина 1853
- Компьютерное моделирование взаимодействия ненасыщенных паров с дефектной поверхностью кристалла β -AgI
С. В. Шевкунов 1860
- Термодинамическая интерпретация адсорбционно-десорбционных гистерезисов
Л. К. Патриляк 1866
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография адамантилсодержащих кетонов
Н. Ю. Шумская, С. В. Курбатова, М. Н. Земцова, И. К. Моисеев 1871
-

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Экспериментальное и теоретическое исследования фотохимических свойств 4-азидопиридина и его производных
М. Ф. Будыка, Н. В. Биктимирова, Т. Н. Гавришова, О. Д. Лаухина 1876
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Закономерности взаимодействия воды с твердыми образцами глюкозы
Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, М. В. Милева, Е. А. Головина 1882
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- К расчету диффузионных коэффициентов в гомогенной жидкости
М. Г. Мерзляк 1887
- Состояние воды в мембранах на основе ароматических полиамидов
В. В. Котов, С. А. Соколова, Г. А. Нетесова, С. И. Карпов, И. В. Кузнецова 1896
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Коэффициент активности кислорода в сплавах гафния, легированных переходными металлами
Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева 1902

Атомное упорядочение в разбавленных растворах Ge–Bi <i>Н. М. Клым, С. И. Мудрый, Т. И. Луцишин</i>	1905
Модифицирование поверхности пор силикагеля оксидом цинка с помощью химического транспорта <i>Г. Л. Григорян, Т. О. Камалян, О. А. Камалян, П. С. Гукасян</i>	1908
Селективное фторирование фуллеренов и диффузионные процессы в матрице <i>Л. Н. Сидоров, И. В. Гольшевский, А. Я. Борщевский, Д. В. Рау, А. В. Кепман, Н. С. Чилингаров</i>	1911
Структура молекулы метил-2-нитротоллилсульфида по электронографическим данным и результатам квантово-механического расчета <i>О. В. Дорофеева, И. Ф. Шишков, И. Харгиттаи, Л. В. Вилков</i>	1914
Спектроскопия ЯМР ¹⁷ O водных растворов электролитов <i>Д. Ф. Кушнарев, Е. В. Алексеева, А. В. Рохин, Л. Э. Рзаева, Г. А. Калабин</i>	1917
<hr/>	
ХРОНИКА	
Михаил Семенович Сафонов (1938–2005)	1920
<hr/>	

Сдано в набор 17.04.2005 г.	Подписано к печати 04.08.2005 г.	Формат бумаги 60 × 88 ¹ / ₈
Цифровая печать	Усл. печ. л. 24.0	Усл. кр.-отт. 8.5 тыс.
	Тираж 347 экз.	Уч.-изд. л. 25.0
		Бум. л. 12.0
		Зак. 656

Учредитель Российская академия наук

Адрес издателя: 117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 79, No. 10, 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

- Molecular Structures of *o*- and *m*-Fluoro(trifluoromethoxy)benzenes According to Gas Electron Diffraction and Quantum-Chemical Studies: Comparison of the Structures of Trifluoromethoxybenzene and Its Fluorinated Derivatives
Yu. V. Vishnevskii, I. F. Shishkov, L. V. Khristenko, A. N. Rykov, L. V. Vilkov, and H. Oberhammer 1735
- Analysis of the Vibrational Structure of the Electronic 3418-Å Absorption Spectrum of Propanal-*h*₁ and -*d*₁ Vapors
I. A. Godunov, N. N. Yakovlev, A. V. Abramnikov, V. A. Bataev, and S. L. Lur'e 1746
-

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Thermodynamics of Tetrapotassium Uranyltricarboxylate
N. V. Karyakin, N. G. Chernorukov, A. V. Knyazev, M. A. Knyazeva, A. V. Markin, and E. V. Zamkovaya 1758
- Isomerization Equilibria and Thermodynamic Properties of Triene Hydrocarbons
I. V. Garist, L. G. Stolyarova, V. N. Emel'yanenko, and G. N. Roganov 1764
- Decomposition of Solid Solutions of Cadmium, Mercury, and Zinc Tellurides
G. F. Voronin and I. V. Pentin 1771
-

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Kinetics and Mechanism of Oxidation of D-ribose, D-glucose, and D-fructose by Dichloroisocyanuric Acid in Aqueous Acetic Acid-Perchloric Acid Mixtures Catalyzed by Ru(III)
N. Madhavi, B. Syama Sundar, and P. S. Radhakrishnamurti 1779
- Kinetics of Interaction between Cyanine Dye Ion Association Species and Surfactants in Aqueous Solution
S. A. Shapovalov 1786
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

- Diffusional Kinetics of Dissolution of Cesium Iodide Single Crystals in *n*-Alkanols under Natural Convection
B. A. Kulikov, E. B. Los', and N. V. Kulikova 1793
- Effect of the Dielectric Constant of the Solvent on the Dissolution and Transport Kinetics in Cesium Iodide-*n*-Alkanol Systems
B. A. Kulikov, E. B. Los', and N. V. Kulikova 1801
- Thermodynamics of Interaction of ω-Aminocaproic Acid with the Proton
O. Yu. Zelenin 1808
-

STRUCTURE OF SUBSTANCE AND QUANTUM CHEMISTRY

- A Quantum-Chemical Study of the Stability of Molecular Complexes of Iodine with Cluster Fragments of Solvents
S. S. Simonyan, M. S. Chernov'yants, and E. O. Lykova 1814
- Semiempirical PM3 Calculations of the Stability and Structure of 1,4-Dioxane-Water Clusters
V. Yu. Buz'ko, I. V. Sukno, I. A. Kovaleva, and V. T. Panyushkin 1822

Proton Transfer in the System of Hydrogen Bonds: Donor–Acceptor Interaction and Electrostatic Control	1832
<i>A. N. Isaev</i>	
Morphology of the Surface of Aluminum Hydroxides Produced by an Industrial-Scale Synthesis	1839
<i>A. G. Aptikasheva, A. A. Lamberov, S. R. Egorova, O. V. Levin, and Kh. Kh. Gil'manov</i>	

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption of Imidacarbocyanine Polymethine Dyes on Silver Bromide Surface	1844
<i>A. F. Guzenko, A. L. Yudin, N. A. Yatsyna, and L. V. Kolesnikov</i>	
Surface Chemical Composition of Superionic A_2B^{VI} Chalcogenides	1849
<i>V. M. Berezin</i>	
Features of the Adsorption of Polyacrylic Acid by Synthetic Aluminosilicates	1853
<i>D. L. Pinskii and G. N. Kurochkina</i>	
A Computer Simulation of the Interaction of Unsaturated Vapors with a Defective Surface of a β -AgI Crystal	1860
<i>S. V. Shevkunov</i>	
A Thermodynamic Interpretation of Adsorption–Desorption Hysteresises	1866
<i>L. K. Patrilyak</i>	

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography of Adamantyl-Containing Ketones	1871
<i>N. Yu. Shumskaya, S. V. Kurbatova, M. N. Zemtsova, and I. K. Moiseev</i>	

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETISM

An Experimental and Theoretical Study of the Photochemical Properties of 4-Azidopyridine and Its Derivatives	1876
<i>M. F. Budyka, N. V. Biktimirova, T. N. Gavrishova, and O. D. Laukhina</i>	

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Tendencies in the Interaction of Water with Solid Glucose Samples	1882
<i>D. L. Kotova, T. A. Krysanova, M. V. Milyaeva, and E. A. Golovina</i>	

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Calculation of Diffusion Coefficients for Homogeneous Liquids	1887
<i>M. G. Merzlyak</i>	
State of Water in Aromatic Polyamide Membranes	1896
<i>V. V. Kotov, S. A. Sokolova, G. A. Netesova, S. I. Karpov, and I. V. Kuznetsova</i>	

SHORT COMMUNICATIONS

Oxygen Activity Coefficient in Hafnium Alloys Doped with Transition Metals	1902
<i>R. F. Balabaeva and I. A. Vasil'eva</i>	
Atomic Ordering in Dilute Ge–Bi Solutions	1905
<i>N. M. Klym, S. I. Mudryi, and T. I. Lutsishin</i>	
Modification of the Pore Surface of Silica Gel by the Chemical Transport of Zinc Oxide	1908
<i>G. L. Grigoryan, T. O. Kamalyan, O. A. Kamalyan, and P. S. Gukasyan</i>	
Selective Fluorination of Fullerenes and Diffusion Processes in Matrices	1911
<i>L. N. Sidorov, I. V. Golyshevsky, A. Ya, Borshevsky, J. V. Rau, A. V. Kepman, and N. S. Chilingarov</i>	

The Molecular Geometry of Methyl-2-nitrotolyl Sulfide Determined
from Joint Analysis of the Gas Electron Diffraction Data and the Results
of Quantum-Mechanical Calculations: A Comparison to 2-Nitrotoluene
O. V. Dorofeeva, I. F. Shishkov, I. Hargittai, and L. V. Vilkov 1914

¹⁷O NMR Spectroscopy of Electrolyte Aqueous Solutions
*D. F. Kushnarev, E. V. Alekseeva, A. V. Rokhin,
L. E. Rzaeva, and G. A. Kalabin* 1917

CHRONICLE

Mikhail Semenovich Safonov (1938–2005) 1920

УДК 547.233: (539.193+539.194+539.27)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА *o*- И *m*-ФТОР(ТРИФТОРМЕТОКСИ)БЕНЗОЛОВ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ. СРАВНЕНИЕ СТРУКТУР ТРИФТОРМЕТОКСИБЕНЗОЛА И ЕГО ФТОРПРОИЗВОДНЫХ

© 2005 г. Ю. В. Вишнеvский*, И. Ф. Шишков*,**, Л. В. Христенко*,
А. Н. Рыков*, Л. В. Вилков*, Х. Оберхаммер**

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

**Институт физической и теоретической химии Университета Тюбингена, Германия

E-mail: IFShishkov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.03.2005 г.

Методом газовой электронографии с использованием квантово-химических расчетов высокого уровня исследовано геометрическое строение и конформации молекул *o*-фтор(трифторметокси)бензола (*o*-F-C₆H₄OCF₃) и *m*-фтор(трифторметокси)бензола (*m*-F-C₆H₄OCF₃). Показано, что в газовой фазе молекулы *o*-F-C₆H₄OCF₃ существуют в виде ортогонального конформера, а *m*-F-C₆H₄OCF₃ – в виде смеси конформеров с преобладанием ортогонального конформера. Определены основные геометрические параметры для *o*-F-C₆H₄OCF₃ и *m*-F-C₆H₄OCF₃. Сравнительным анализом конформаций фторзамещенных анизолов показано, что основным конформером в исследуемых соединениях является ортогональный в отличие от анизолов, в которых преобладает плоский конформер.

В последнее время интенсивно исследовалось внутреннее вращение и конформации метоксибензола (анизола) C₆H₅OCH₃ и его производных. По данным газовой электронографии [1], микроволновой спектроскопии [2] и квантово-химических расчетов [3], анизол в газовой фазе имеет только одну плоскую конформацию, в которой связь O–CH₃ лежит в плоскости бензольного кольца. При переходе к *o*-, *m*-, *n*-хлоранизолам наряду с основным плоским конформером, появляется второй ортогональный конформер, в котором связь O–CH₃ лежит в плоскости, перпендикулярной бензольному кольцу. Наличие дополнительного ортогонального конформера в *o*-Cl–C₆H₄OCH₃ было доказано в рамках непараметрической динамической модели газовой электронографии [4]. Недавнее исследование *o*-F–C₆H₄OCH₃ [5] показало, что основным конформером в этом соединении является плоский *анти* (OCH₃-группа повернута от атома фтора), как и в *o*-Cl–C₆H₄OCH₃, но в небольшом количестве присутствует неплюсский конформер (угол φ(C=C–O–C) = 57°).

Относительно недавно проводились исследования конформации фторированного аналога анизола – трифторметоксибензола C₆H₅OCF₃. По данным газовой электронографии, а также колебательной спектроскопии [6], он существует в виде смеси плоского и ортогонального конформеров в газе, жидкости и твердой фазе (стекло), причем ортогональный конформер преобладает во всех

фазах. Одновременное электронографическое исследование [7] также показало наличие малых количеств плоского конформера (12(8)%) в газовой фазе, однако данные микроволновой и матричной ИК-спектроскопии [7] соответствуют единственному стабильному ортогональному конформеру. Квантово-химические расчеты потенциалов внутреннего вращения C₆H₅OCF₃ вокруг связи (C=C)–O–(C) показывают неоднозначные результаты: HF/6–31G(d) и MP2/6–31G(d) [6] предсказывают существование только ортогонального конформера. Расчеты B3LYP/cc-pVTZ [6] и MP2/cc-pVTZ [8] дают два минимума, соответствующие основному ортогональному и второму плоскому конформерам. Расчет B3LYP в базисах rc2 и 6–311G++(3df,2dp) [9] дает потенциальную функцию с глобальным минимумом в области 90° и уплощением кривой в области 0°.

Исследование производных C₆H₅OCF₃ позволяет полнее изучить внутреннее вращение вокруг связи C(sp²)–O, а также выяснить влияние заместителей на конформации таких молекул. Из всех трех монозамещенных фтор(трифторметокси)бензолов, F–C₆H₄OCF₃, ранее была исследована геометрия только *para*-производного. Результаты исследования конформации *n*-F–C₆H₄OCF₃ методом газовой электронографии [10] показали, что главным является ортогональный конформер, и возможно присутствие малых количеств второго, плоского, конформера. По данным матричной ИК-спект-

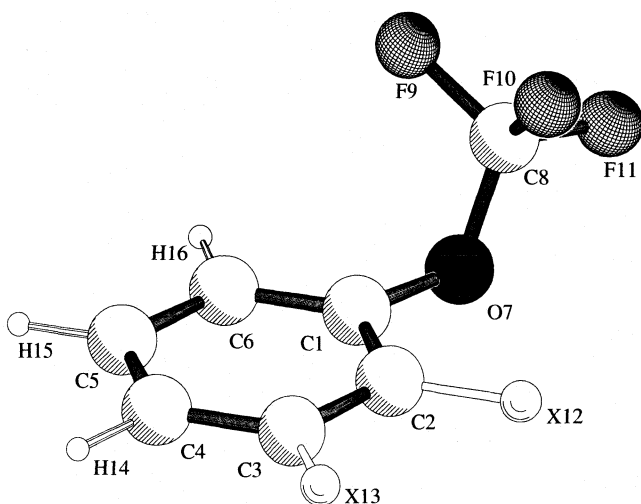
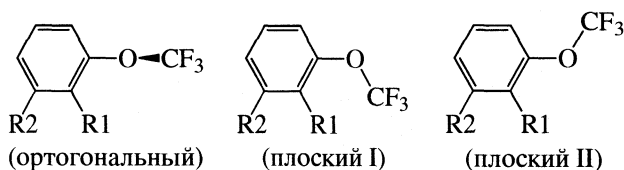


Рис. 1. Модели молекул *o*-F-C₆H₄OCF₃ (X12=F, X13=H) и *m*-F-C₆H₄OCF₃ (X12=H, X13=F) и нумерация атомов.

роскопии [10], *n*-F-C₆H₄OCF₃ имеет только один устойчивый конформер – ортогональный. *o*- и *m*-F-C₆H₄OCF₃ менее симметричны и могут иметь уже три разных конформации, отличающиеся углом поворота OCF₃-группы вокруг связи C(sp²)-O:



o-(R1 = F, R2 = H); *m*-F-C₆H₄OCF₃ (R1 = H, R2 = F).

В данной работе методом газовой электронографии с использованием квантово-химических расчетов высокого уровня исследовано геометрическое строение и конформации молекул *m*- и *o*-фтор(трифторметокси)бензола.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В приближениях MP2 [11] и V3LYP [12] с использованием базисов 6-31G(d) [13, 14] и cc-pVTZ [15] соответственно были выполнены расчеты потенциалов внутреннего вращения вокруг связи C1-O7 и проведена оптимизация геометрии конформеров для *o*-F-C₆H₄OCF₃ и *m*-F-C₆H₄OCF₃. Нумерация атомов показана на рис. 1.

o-Фтор(трифторметокси)бензол. Потенциалы внутреннего вращения *o*-F-C₆H₄OCF₃ (рис. 2а), полученные разными методами, качественно согласуются друг с другом и показывают существование только одного устойчивого ортогонального конформера. В области 120–150° наблюдаются особенности в виде точки перегиба на кривой V3LYP/cc-pVTZ и в виде ложного минимума (глу-

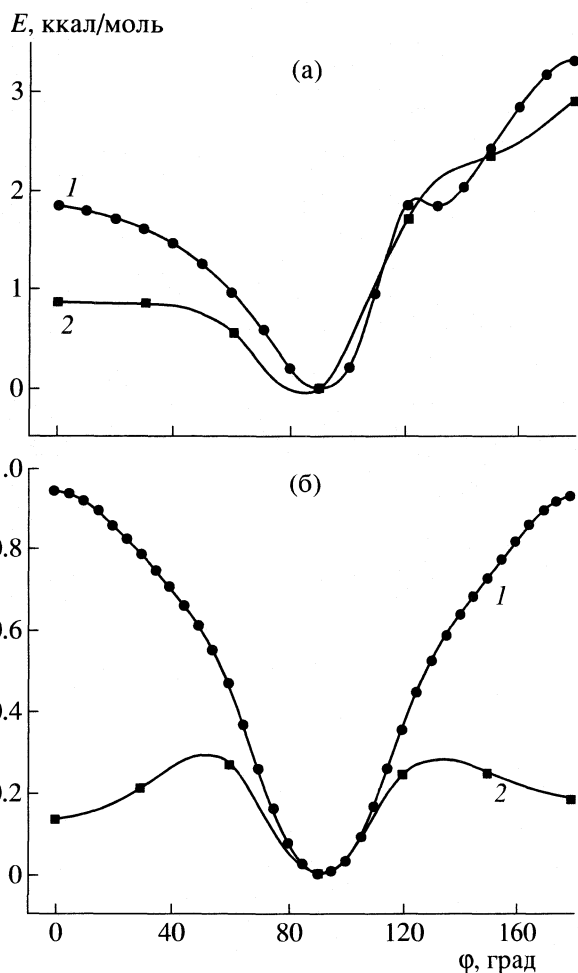


Рис. 2. Кривые потенциала внутреннего вращения *o*-F-C₆H₄OCF₃ (а) и *m*-F-C₆H₄OCF₃ (б) вокруг связи (C2-C1-O7-C8), полученные методами: 1 – MP2/6-31G(d), 2 – V3LYP/cc-pVTZ.

биной 0.006 ккал/моль) на кривой MP2/6-31G(d). Теоретические значения геометрических параметров *o*-F-C₆H₄OCF₃ представлены в табл. 1.

m-Фтор(трифторметокси)бензол. Кривые потенциальной функции *m*-F-C₆H₄OCF₃ (рис. 2б), полученные разными методами, значительно отличаются. Расчет V3LYP/cc-pVTZ показывает существование глобального минимума, соответствующего ортогональному конформеру, и двух других минимумов, соответствующих плоским конформациям (выше на 0.13 и 0.18 ккал/моль) с барьерами ~0.3 ккал/моль. Расчет MP2/6-31G(d) дает один минимум, соответствующий ортогональному конформеру, с барьером 0.95 ккал/моль. Результаты расчета геометрических параметров всех трех конформеров *m*-F-C₆H₄OCF₃ представлены в табл. 2. Следует отметить, что расчет V3LYP/cc-pVTZ показывает очень малое различие между длиной связи C(sp²)-F и длинами связей C8-F9, C8-F10. В то же время расчет MP2/6-31G(d) пока-

зывает более существенное различие между длинами указанных связей: $r_c(C(sp^2)-F) - r_c(C8-F9) = 0.006 \text{ \AA}$.

Методом B3LYP/cc-pVTZ была проведена оптимизация геометрий и вычислены квадратичные силовые поля для *m*- и *o*-F-C₆H₄OCF₃, которые затем использовались для вычисления среднеквадратичных амплитуд колебаний и колебательных поправок в рамках h_1 -приближения [16,17]. Наименьшие гармонические частоты колебаний, соответствующие крутильному колебанию относительно связи C1-O7, составили 20.7 и 34.9 см⁻¹ для ортогональных конформеров *m*- и *o*-F-C₆H₄OCF₃ соответственно.

Все квантово-химические расчеты были выполнены с использованием пакета программ Gaussian 03 [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе эксперимента использовались образцы веществ (Aldrich, 99%) без дополнительной очистки. Электронограммы получены в лаборатории электронографии МГУ им. Ломоносова на приборе ЭГ-100М при следующих условиях: $t = 20^\circ\text{C}$, ускоряющее напряжение 60 кВ, ток электронного луча 0.50 мкА, вакуум $3 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-5}$ мм рт. ст., расстояние сопло-пластинка 193.940 и 362.282 мм. Были сняты также электронограммы четыреххлористого углерода, используемые в качестве стандарта при определении длины волны электронов. Параметры для CCl₄ взяты из работы [19]. Различие в определенных по CCl₄ длинах волн электронов в пределах одного эксперимента составило 0.01% в случае *o*-F-C₆H₄OCF₃ и 0.2% в случае *m*-F-C₆H₄OCF₃. Полученные электронограммы сканировались на предварительно прокалиброванных сканерах: UMAX Astra 4500 использовался в случае *m*-F-C₆H₄OCF₃ и Epson Perfection 4870 PHOTO – для *o*-F-C₆H₄OCF₃. Для получения полных кривых интенсивности рассеяния (*o*-F-C₆H₄OCF₃, рис. 3) сканированные электронограммы обрабатывались с помощью программы Scan3 по методике [20]. Экспериментальные кривые интенсивностей молекулярного рассеяния, полученные для диапазонов $7.2 \leq s \leq 32.6$ и $4.2 \leq s \leq 17.0 \text{ \AA}^{-1}$ в случае *m*-F-C₆H₄OCF₃ и $9.2 \leq s \leq 32.4$, $3.8 \leq s \leq 18.0 \text{ \AA}^{-1}$ для *o*-F-C₆H₄OCF₃, представлены на рис. 4. Экспериментальные *R*-факторы *o*-F-C₆H₄OCF₃ составили 3.1 и 5.5% для длинного

Таблица 1. Экспериментальные (ГЭ) и теоретические значения геометрических параметров *o*-F-C₆H₄OCF₃ (длины связей r_g в \AA , углы \angle_{h1} в град)

Параметр	ГЭ	Г	B3LYP/cc-pVTZ	MP2/6-31G(d)
(C-H) _{av}	1.102(13)	i	1.081	1.086
C1-C6	1.392(3)	ii	1.386	1.391
C5-C6	1.396	ii	1.389	1.396
C4-C5	1.397	ii	1.390	1.397
C3-C4	1.396	ii	1.390	1.397
C2-C3	1.390	ii	1.383	1.388
C1-C2	1.396	ii	1.390	1.394
(C-C) _{av}	1.395		1.388	1.394
C1-O7	1.403	ii	1.396	1.400
C8-O7	1.353(2)	iii	1.356	1.361
C8-F11	1.324	iii	1.328	1.332
C8-F10	1.337	iii	1.341	1.346
C8-F9	1.343	iii	1.347	1.350
C2-F12	1.336	iii	1.340	1.349
C6-C1-O7	121.5(1.8)	iv	120.9	120.8
C1-O7-C8	117.1(1.4)	v	117.9	114.4
O7-C8-F9	112.3		112.3	112.0
O7-C8-F10	112.7		112.7	112.4
O7-C8-F11	107.6		107.6	107.6
F9-C8-F10	106.9		106.9	107.0
C3-C2-F12	119.8		119.8	120.3
C2-C1-O7-C8	97.8		97.8	93.4
C1-O7-C8-F9	64.6		64.6	64.9
C1-O7-C8-F10	-56.2		-56.2	-55.6
C1-O7-C8-F11	-176.2		-176.2	-175.8
<i>R_f</i> , %	4.9		-	-

Примечание. В скобках представлены полные (3σ+масштабная ошибка) ошибки параметров. В методе ГЭ значения углов, кроме C6-C1-O7 и C1-O7-C8 приняты теми же, что и в методе B3LYP/cc-pVTZ. Индексы (Г) соответствуют номерам групп параметров МНК.

и короткого расстояний сопло-пластинка соответственно. Оценка экспериментального *R*-фактора проводилась по формуле

$$R_f^{\text{exp}} = \left[\frac{\sum_i^2 \sum_j^N (sM(s)_{ij} - \overline{sM(s)})^2}{\sum_i^2 \sum_j^N (sM(s)_{ij})^2} \right]^{1/2} \times 100\%$$

Таблица 2. Расчетные геометрические параметры *m*-F-C₆H₄OCF₃ (длины связей в Å, углы – в град)

Параметр	Плоский I	Ортогональный		Плоский II
	V3LYP/cc-pVTZ	V3LYP/cc-pVTZ	MP2/6-31G(d)	V3LYP/cc-pVTZ
C1–C6	1.388	1.385	1.391	1.389
C5–C6	1.391	1.390	1.389	1.387
C4–C5	1.387	1.389	1.390	1.390
C3–C4	1.384	1.384	1.396	1.381
C2–C3	1.381	1.384	1.392	1.385
C1–C2	1.388	1.386	1.391	1.388
C1–O7	1.394	1.404	1.407	1.393
C8–O7	1.351	1.353	1.358	1.351
C8–F11	1.329	1.329	1.333	1.328
C8–F10	1.343	1.345	1.348	1.346
C8–F9	1.346	1.345	1.348	1.343
C3–F13	1.346	1.346	1.354	1.346
C2–C1–C6	121.4	122.0	122.6	121.4
C1–C2–C3	118.0	117.4	117.0	117.3
C2–C3–C4	122.5	122.4	122.6	123.1
C3–C4–C5	117.8	118.4	118.4	117.9
C4–C5–C6	121.5	120.8	122.6	120.8
C5–C6–C1	118.4	118.6	118.4	119.2
C1–O7–C8	122.1	118.1	114.8	122.1
O7–C8–F11	107.3	107.7	107.6	107.4
O7–C8–F9	112.8	112.6	112.3	112.7
F9–C8–F10	107.2	106.9	107.0	107.2
C2–C3–F13	118.3	118.5	118.4	117.8
C2–C1–O7–C8	10.2	92.1	90.0	166.7
<i>E</i> , ккал/моль	0.13	0.00	0.00	0.18

где суммирование производилось по всем точкам всех экспериментальных нормированных кривых $sM(s)$, а $\overline{sM(s)}_{ij}$ – *i*-я средняя экспериментальная кривая молекулярного рассеяния.

Параллельно с экспериментом в МГУ, в Ивановском государственном химико-технологическом университете также был проведен электронографический эксперимент для *m*-F-C₆H₄OCF₃ с целью проверки экспериментальных методик в наших лабораториях. Съёмка электронограмм осуществлялась на реконструированном электронографе ЭМР–100 при ускоряющем напряжении 75 кВ по методике для веществ с малой упругостью пара [21, 22]. Длина волны электронов опре-

делялась по стандарту кристаллического ZnO. Фотометрирование электронограмм осуществлено на полуавтоматическом микроденситометре МФ–4 [23].

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

o-Фтор(трифторметокси)бензол. В структурном анализе *o*-F-C₆H₄OCF₃ проверялось несколько статических моделей: одного ортогонального, одного плоского I, одного плоского II конформера, смеси конформеров ортогонального и плоского I и смеси конформеров ортогонального и плоского II. Исходя из квантово-химических расчетов потенциала внутреннего вращения (рис. 2а), модель ортогонального конформера была принята главной.

Для структурного анализа *o*-F-C₆H₄OCF₃ (рис. 1) в рамках главной модели были выбраны следующие независимые геометрические параметры: $r(C-H)$, $r(C-C)$, $r(C1-O7)$, $r(C8-O7)$, $r(C8-F9)$, $r(C8-F10)$, $r(C8-F11)$, $r(C2-F12)$, $\angle(C6-C1-O7)$, $\angle(C1-O7-C8)$. Различие между значениями параметров в пределах одной группы (группировка указана в табл. 1) брались из расчета V3LYP/cc-pVTZ и не варьировались. При этом длина связи C(sp²)-O очень близка к длинам связей C-C. Проверка сохранения малых разностей между длиной связи C(sp²)-O и длинами связей (C-C) при переходе от расчета V3LYP/cc-pVTZ к MP2/6-31G(d) (табл. 1) показала, что указанные малые разности достаточно надежны и не выходят за пределы ошибок МНК.

Таким образом, варьирование длины связи C(sp²)-O вместе со связями C-C в составе одной группы является необходимой, с точки зрения МНК, и достаточно надежной процедурой. Все длины связей C-H полагались равными. На начальном этапе оптимизации значения параметров $\angle(O7-C8-F9)$, $\angle(O7-C8-F10)$, $\angle(O7-C8-F11)$, $\angle(C3-C2-F12)$, $\phi(C2-C1-O7-C8)$, $\phi(C1-O7-C8-F9)$, $\phi(C1-O7-C8-F10)$, $\phi(C1-O7-C8-F11)$ принимались равными значениям, полученным из квантово-химического расчета V3LYP/cc-pVTZ. Задание геометрии с помощью *z*-матрицы и минимизация электронографического функционала одновременно по двум усредненным экспериментальным кривым $sM(s)$ (рис. 4а) проводились по программе МуKced 0.8 [24]. Полученные экспериментальные значения геометрических параметров *o*-F-C₆H₄OCF₃ в рамках главной модели ($R_f = 4.9\%$) представлены в табл. 1. Теоретические и экспериментальные среднеквадратичные амплитуды колебаний представлены в табл. 3. Значения коэффициентов корреляции между оцениваемыми параметрами не превышали |0.5|.

Дополнительное исследование зависимости R -фактора от вращения CF_3 -группы (рис. 5) показало, что значение $\varphi(\text{C1-O7-C8-F11}) = 180.0^\circ$ является наилучшим ($R_f = 4.9\%$), но не единственно возможным решением. Другие значения $\varphi(\text{C1-O7-C8-F11}) = 39^\circ, 75^\circ, 104^\circ$ соответствуют существенно более высоким R -факторам (9.0, 8.1, 9.4% соответственно). Включение параметра $\varphi(\text{C1-O7-C8-F11})$ в общую схему МНК-анализа дает значение, близкое к квантово-химическому (B3LYP/сс-pVTZ, табл. 1), но с большой ошибкой вследствие уплощенного минимума (рис. 5) и значительными коэффициентами корреляции с другими параметрами. Поэтому в главной модели торсионный угол $\varphi(\text{C1-O7-C8-F11})$ и связанные с ним углы $\varphi(\text{C1-O7-C8-F9})$ и $\varphi(\text{C1-O7-C8-F10})$, были фиксированы на теоретических значениях, даваемых расчетом B3LYP/сс-pVTZ. Кривая радиального распределения главной модели (рис. 6) умножена на r для более корректного отображения вкладов всех межъядерных расстояний в общую дифракционную картину, поэтому разностная кривая при больших r увеличена по сравнению с традиционным представлением.

Модели плоских конформеров с углами $\varphi(\text{C2-C1-O7-C8}) = 0^\circ$ и 180° , дали одинаковые R -факторы, равные 9%. При этом в обоих случаях варьировались не только геометрические параметры, но и амплитуды колебаний. При фиксированных амплитудах модель с $\varphi(\text{C2-C1-O7-C8}) = 0^\circ$ и 180° дает $R_f = 10.8$ и 11.2%. Модель смеси двух конформеров (ортогонального и плоского I) дала $R_f = 6.3\%$ с содержанием ортогонального конформера 85(15)%. Такой результат противоречит квантово-химическим кривым потенциалов внутреннего вращения (рис. 2а) и объясняется тем, что параметр концентрации ортогонального конформера оказался значительно скоррелированным с некоторыми группами амплитуд колебаний. Это уменьшает среднее значение концентрации ортогонального конформера до 85%. Исключение этих групп амплитуд из списка уточняемых параметров приводит к содержанию ортогонального конформера, равному 100%, и увеличению R -фактора до 10%. Таким образом, такую модель нельзя признать удовлетворительной. Модель смеси ортогонального и плоского II конформеров привела к содержанию ортогонального конформера в интервале от 77 до 100% и $R_f = 6.2\%$.

В главной модели *o*-F-C₆H₄OCF₃ R -фактор оказался немногим меньше (4.9%), чем экспериментальный R -фактор (5.5%), поэтому дальнейшее улучшение модели с целью понижения R -фактора не привело бы к значимым результатам.

m-Фтор(трифторметокси)бензол. Структурный анализ *m*-F-C₆H₄OCF₃ (рис. 1) проходил при следующих допущениях: все длины связей C-H, а также C-C полагались равными, так как соответ-

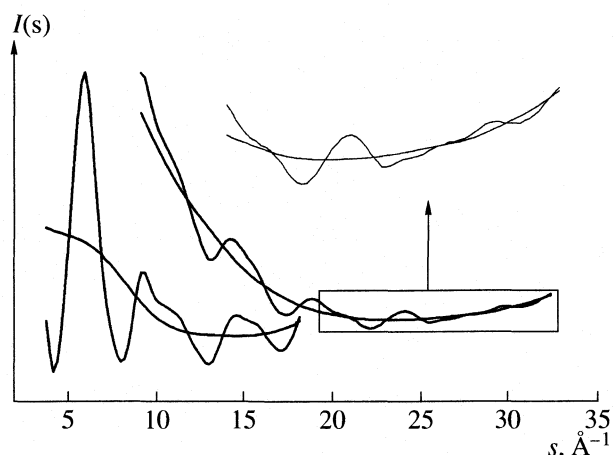


Рис. 3. Кривые полной интенсивности рассеяния *o*-F-C₆H₄OCF₃.

ствующие теоретические значения мало отличаются между собой. В качестве независимых геометрических параметров были взяты: $r(\text{C-C})$, $r(\text{C-H})$, $r(\text{C1-O7})$, $r(\text{C8-O7})$, $r(\text{C8-F11})$, $r(\text{C3-F13})$, $\angle(\text{C2-C1-C6})$, $\angle(\text{C1-O7-C8})$, $\angle(\text{O7-C8-F11})$, $\angle(\text{F9-C8-F10})$, $\angle(\text{C2-C3-F13})$ и $\varphi(\text{C2-C1-O7-C8})$. Разности $r(\text{C-C}) - r(\text{C1-O7}) = 0.018 \text{ \AA}$, $r(\text{C1-O7}) - r(\text{C8-O7}) = 0.05 \text{ \AA}$ и $r(\text{C8-F9}) - r(\text{C8-F11}) = 0.015 \text{ \AA}$ были взяты из расчета B3LYP/сс-pVTZ. Длины связей $\text{C}(sp^2)\text{-O}$ и $\text{C}(sp^3)\text{-O}$ варьировались в одной группе вместе со связями C-C (группировка указана в табл. 4). Торсионный угол $\varphi(\text{C1-O7-C8-F11})$ был фиксированным (180°). Структурный анализ проводился по модифицированной программе KCED26[25]. Стартовые значения всех геометрических параметров и среднеквадратичных амплитуд колебаний были взяты из расчета B3LYP/сс-pVTZ. Повышенные коэффициенты корреляций, превышающие $|0.8|$, составили: -0.93 для $\angle(\text{O7-C8-F11})$ и $\angle(\text{C1-O7-C8})$, -0.84 для $\angle(\text{O7-C8-F11})$ и $\angle(\text{F9-C8-F10})$, -0.98 для $\angle(\text{O7-C8-F11})$ и $l_{\text{C-F}}$, 0.93 для $\angle(\text{C1-O7-C8})$ и $l_{\text{C-F}}$.

На последнем этапе структурного анализа изучалась модель смеси трех статических конформеров: плоского I, плоского II и ортогонального. Была исследована зависимость R -фактора от концентраций конформеров, значение концентрации каждого из конформеров варьировалось от 0 до 100% с шагом 5%. Таким образом тестировалось множество моделей с разным содержанием конформеров и с использованием статистического теста Гамильтона [26] при уровне значимости 5%. Был сделан вывод, что электронографические данные могут быть описаны моделью смеси трех конформеров, в которой содержание основного ортогонального конформера составляет 80–100%, а суммарное содержание двух плоских конформеров варьируется от 0 до 20%. Окончательные па-

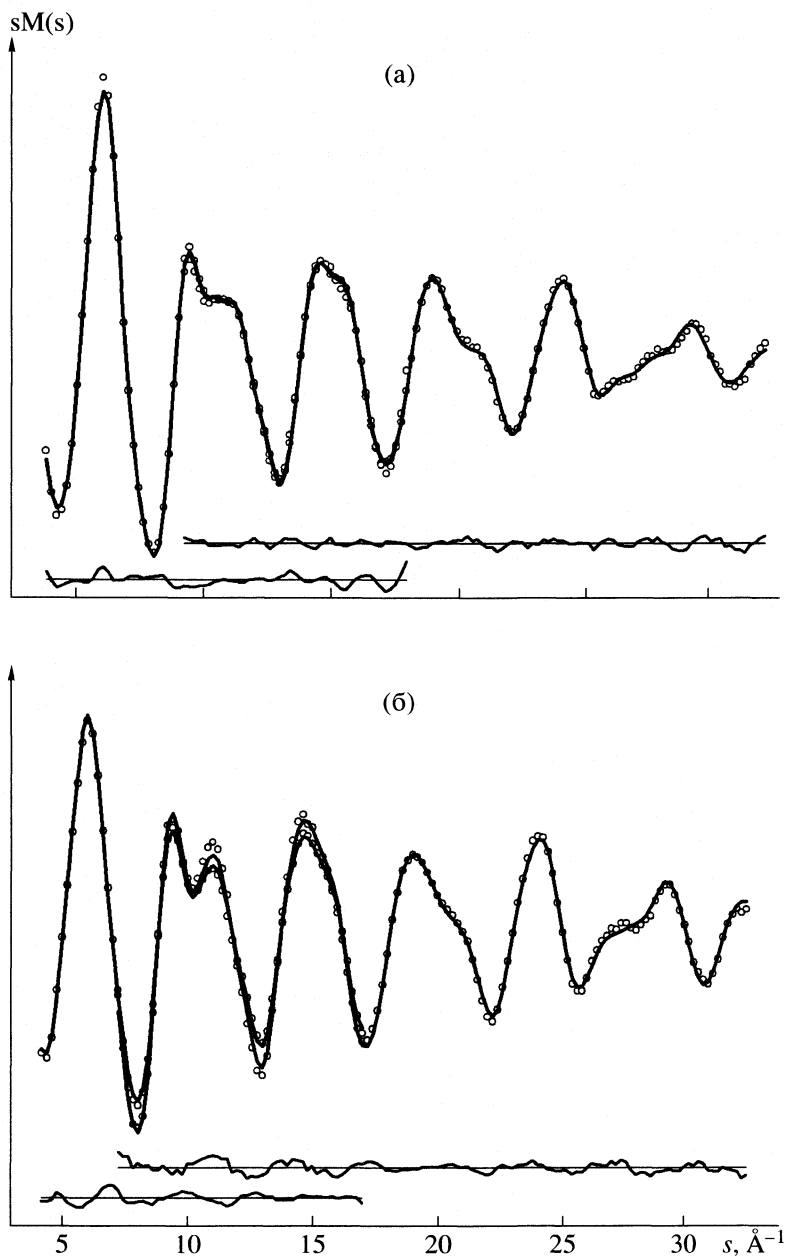


Рис. 4. Кривые молекулярной интенсивности рассеяния $o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$ (а) и $m\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$ (б) (точки – эксперимент, линия – теория). Внизу – разностные кривые для длинного и короткого расстояний сопло–пластинка.

раметры для модели смеси конформеров (80% ортогонального, 20% плоские) представлены в табл. 4. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения представлены на рис. 7.

Для получения приемлемого R -фактора, равного 4.5%, при анализе экспериментальных данных из Ивановского государственного химико-технологического университета оказалось достаточно использовать модель только ортогонального конформера. Геометрические параметры, полученные в этой модели, представлены в табл. 4. Следует учитывать, что вообще говоря, получае-

мые значения геометрических параметров и их ошибок в некоторой степени (до 0.01 \AA для связей) зависят от способа формирования групп МНК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные геометрические параметры ряда трифторметоксибензолов, полученные методом газовой электронографии представлены в табл. 5. В отличие от анизолов, где скелет молекулы плоский, основная конформация всех этих молекул – ортогональная. Надежно доказать наличие дру-

Таблица 3. Экспериментальные и теоретические (h_1 , B3LYP/cc-pVTZ) значения среднеквадратичных амплитуд колебаний (в Å) некоторых пар атомов *o*-F-C₆H₄OCF₃

Атомы	Эксперимент	Г	Теория	Атомы	Эксперимент	Г	Теория
C8-F11	0.044*		0.044	O7...F12	0.146(27)	iii	0.100
C2-F12	0.043*		0.043	C2...C5	0.060*		0.060
C8-F10	0.045*		0.045	C1...C4	0.060*		0.060
C8-F9	0.046*		0.046	C3...C6	0.061*		0.061
O7-C8	0.046*		0.046	C1...F9	0.181	iii	0.135
C2-C3	0.044*		0.044	C1...F10	0.154	iii	0.138
C1-C6	0.045*		0.045	F10...F12	0.303	iii	0.257
C5-C6	0.045*		0.045	C6...F9	0.257	iii	0.211
C3-C4	0.045*		0.045	C2...F10	0.263	iii	0.217
C1-C2	0.045*		0.045	C2...C8	0.163	iii	0.117
C4-C5	0.045*		0.045	C6...C8	0.167	iii	0.121
C1-O7	0.046*		0.046	C8...F12	0.235	iii	0.189
F9...F10	0.062(6)	i	0.056	C1...F11	0.064(12)	iv	0.062
O7...F11	0.062	i	0.056	C4...F12	0.060	iv	0.058
F10...F11	0.062	i	0.056	C6...F12	0.060	iv	0.058
F9...F11	0.062	i	0.056	C3...O7	0.063	iv	0.061
O7...F9	0.063	i	0.057	C5...O7	0.063	iv	0.061
O7...F10	0.063	i	0.057	F11...F12	0.195(29)	v	0.223
C3...F12	0.068(10)	ii	0.057	C4...O7	0.063*		0.063
C1...F12	0.068	ii	0.057	C2...F11	0.096	v	0.125
C1...C8	0.063*		0.063	F9...F12	0.223	v	0.251
C2...O7	0.072	ii	0.061	C6...F11	0.085	v	0.114
C2...C4	0.054*		0.054	C5...F9	0.196	v	0.224
C1...C5	0.054*		0.054	C3...F10	0.203	v	0.232
C2...C6	0.054*		0.054	C5...C8	0.087	v	0.115
C1...C3	0.054*		0.054	C3...C8	0.086	v	0.114
C4...C6	0.054*		0.054	C3...F11	0.136(40)	vi	0.116
C3...C5	0.054*		0.054	C5...F11	0.122	vi	0.102
C6...O7	0.071	ii	0.061	C4...F11	0.106	vi	0.086

Примечание. Звездочкой отмечены принятые значения. В скобках указаны полные ошибки параметров группы. Г – номера групп МНК.

гих конформаций методом газовой электронографии затруднительно вследствие малого вклада торсионно-зависимых межъядерных расстояний в общую дифракционную картину. Так, исследования C₆H₅OCF₃, *m*- и *n*-F-C₆H₄OCF₃ показывают не-

которое различие в содержании главного конформера (см. табл. 5). В этом смысле более надежные результаты получены для *o*-F-C₆H₄OCF₃, так как и квантовая химия, и структурный анализ показывают наличие только одного ортогональ-

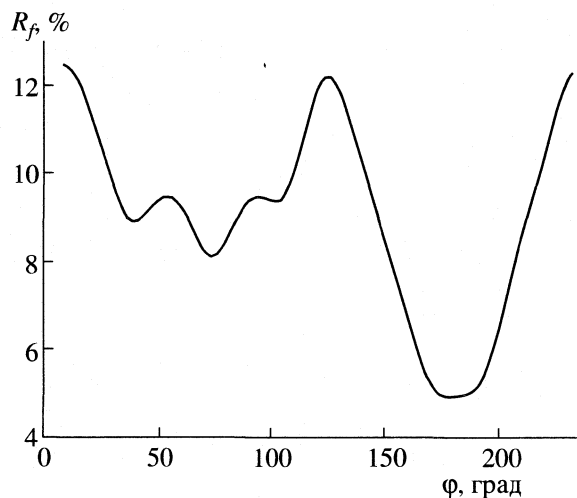


Рис. 5. Зависимость R -фактора от значения торсионного угла $\varphi(\text{C1-O7-C8-F11})$ в молекуле $o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$.

ного конформера. Однако отсутствие колебательных спектров этой молекулы не позволяет надежно доказать отсутствие малых количеств возможных менее устойчивых конформеров.

Из главных геометрических параметров в ряду (трифторметокси)бензолов (табл. 5) наиболее близкие результаты получены для средней длины связи C-C бензольного кольца. Длины связей $\text{C}(sp^2)\text{-O}$ и $\text{C}(sp^3)\text{-O}$, к сожалению, определены в

большинстве работ со значительной ошибкой, поэтому трудно делать какие-либо конкретные выводы относительно изменения их значений в ряду молекул, но соотношение длин этих связей в каждой молекуле сохраняется, что, видимо, связано с аномерным эффектом. Можно отметить, что в $o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$ длина связи $\text{C}(sp^2)\text{-F}$ короче, чем в m - и $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$. В молекулах m - и $p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$ длины этой связи почти одинаковы. Во всех молекулах наблюдается предсказанное квантовой химией отличие длины связи $\text{C}(sp^3)\text{-F}$, расположенной в анти-положении по отношению к связи $\text{C}(sp^2)\text{-O}$, от двух других длин связей $\text{C}(sp^3)\text{-F}$, что также может быть связано с аномерным эффектом. Углы C-O-C и F-C-F сохраняются приблизительно постоянными.

По сравнению с самим анизолом, который имеет один плоский конформер, у хлор-замещенных анизолов уже появляется менее устойчивый ортогональный конформер [27]. При переходе к замещенным трифторметоксибензолам ортогональный конформер становится доминирующим, а у $o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$, по-видимому, даже единственным. В случае пара- и мета-хлорпроизводных анизола $\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, атом хлора находится далеко от OCH_3 -группы и не может создавать стерические затруднения для появления ортогонального конформера. Замена OCH_3 -группы на приблизительно аналогичную по объему OCF_3 -группу при-

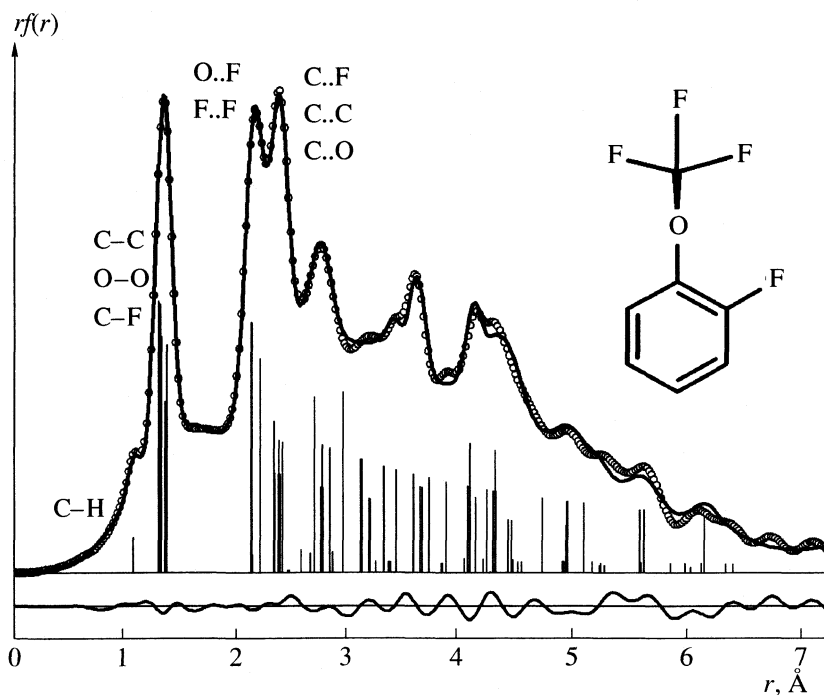


Рис. 6. Кривая радиального распределения $o\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$ (точки – эксперимент, линия – теория). Внизу показана разностная кривая $\Delta = rf(r)_3 - rf(r)_T$. Вертикальные линии – термы – показывают вклады в дифракционную картину различных пар атомов.

Таблица 4. Экспериментальные (ГЭ) значения геометрических параметров и амплитуд колебаний ортогонального конформера *m*-F-C₆H₄OСF₃ (длины связей r_g и амплитуды в Å, углы \angle_{h1} в град)

Параметр	Геометрические параметры			Среднеквадратичные амплитуды, l_{ij}		
	I	II	Г	I	II	Расчет
C–H	1.122(32)	1.105(9)	i	0.086(32) ¹	0.078*	0.075
C–C	1.392(6)	1.394(3)	ii	0.048(5) ²	0.049(4) ¹	0.045
C(<i>sp</i> ²)–O	1.410	1.400	ii	0.050	0.051	0.047
C(<i>sp</i> ³)–O	1.359	1.350	ii	0.049	0.050	0.046
C(<i>sp</i> ³)–F11	1.328(9)	1.327(4)	iii	0.055(6) ³	0.049	0.045
C(<i>sp</i> ²)–F13	1.343	1.342	iii	0.055	0.049	0.045
C–O–C	119.8(4.1)	117.5(1.0)	iv			
O–C–F11	107.4(4.0)	108.6(0.6)	v			
C2–C1–C6	123.0(1.2)	121.4(1.0)	vi			
F9–C–F10	111.3(3.4)	106.9(1.1)	vii	...		
C2–C3–F13	120.6(3.7)	116.3(1.3)	viii			
φ (C2–C1–O7–C8)	98.1(3.6)	94.9(5.9)	ix			
R_f , %	6.5	4.5				

Примечание. I – Москва, II – Иваново; 1–3 – номера групп амплитуд МНК, Г – номера групп и параметров МНК, расчет методом В3LYP/сс-рVTZ, * – принято. В скобках представлены полные ошибки параметров (3 σ МНК и масштабная ошибка[28]). Длины связей C(*sp*³)–F9 и C(*sp*³)–F10 равны длине связи C(*sp*²)–F13. Звездочкой отмечено принятое значение.

Таблица 5. Экспериментальные (ГЭ) значения некоторых геометрических параметров ряда трифторметоксибензолов (длины – связей в Å, – углы в град)

Параметр	C ₆ H ₅ OСF ₃		<i>n</i> -F–C ₆ H ₄ OСF ₃ , [10]		<i>m</i> -F–C ₆ H ₄ OСF ₃		<i>o</i> -F–C ₆ H ₄ OСF ₃
	[6]	[7]	I	II	III	IV	
(C–C) _{av}	1.395(1)	1.397(3)	1.386(3)	1.389(3)	1.392(6)	1.394(3)	1.395(3)
C(<i>sp</i> ²)–O	1.421(4)	1.391(16)	1.416(28)	1.405(14)	1.410(6)	1.400(3)	1.403(3)
C(<i>sp</i> ³)–O	1.374(4)	1.335(16)	1.362(28)	1.354(14)	1.359(6)	1.350(3)	1.353(2)
C(<i>sp</i> ²)–F	–	–	1.354*	1.343(5)	1.343(9)	1.342(4)	1.336(2)
C(<i>sp</i> ³)–F9	1.347(1)	1.343(6)	1.350(18)	1.336(5)	1.343(9)	1.342(4)	1.344(2)
C(<i>sp</i> ³)–F10	1.347(1)	1.343(6)	1.350(18)	1.336(5)	1.343(9)	1.342(4)	1.337(2)
C(<i>sp</i> ³)–F11	1.331(1)	1.328(6)	1.333(18)	1.321(5)	1.328(9)	1.327(4)	1.324(2)
C–O–C	118.9(0.8)	115.9(0.6)	114.8(1.5)	117.2(1.4)	119.8(4.1)	117.5(1.0)	117.1(1.4)
F9–C–F10	110.0(1.0)	107.4(0.8)	106.7(0.9)	107.5(0.6)	111.3(3.4)	106.9(1.1)	106.9*
c , %	70–100	88(8)	75–100	87–100	80–100	100*	100*

Примечание. I – Москва, II – Тюбинген, III – эксперимент в Москве, IV – в Иваново; c – содержание ортогонального конформера, интервалы концентраций получены с помощью статистического теста Гамильтона [26], в [7] содержание ортогонального конформера оценивалось с помощью МНК. Звездочкой отмечены принятые значения.

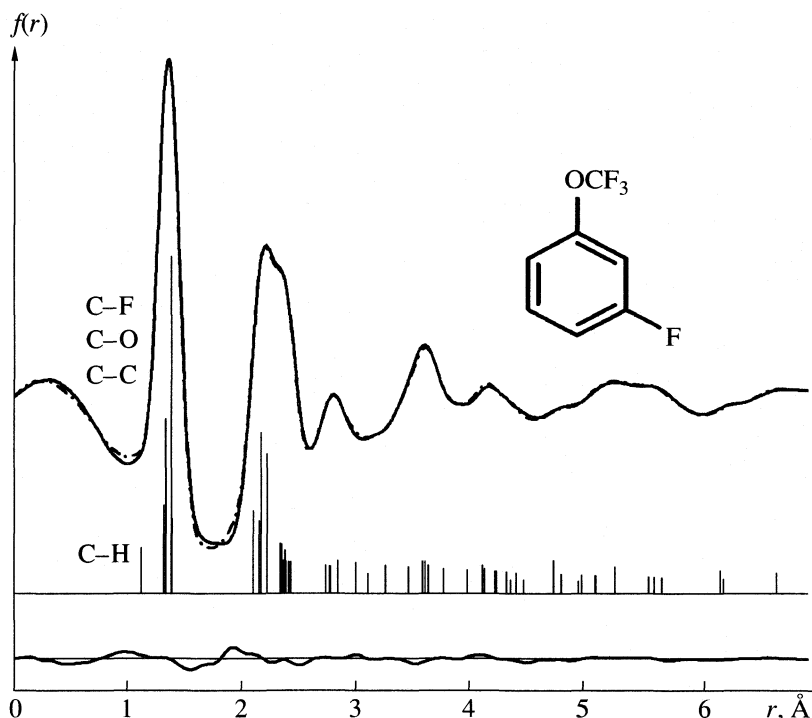


Рис. 7. Кривая радиального распределения $m\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{OCF}_3$ (пунктир – эксперимент, линия – теория). Внизу показана разностная кривая $\Delta = f(r)_3 - f(r)_1$. Вертикальные линии – термы – показывают вклады в дифракционную картину различных пар атомов.

водит к значительному изменению соотношения энергий плоского и ортогонального конформеров.

Работа выполнена при Государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (НШ № 1275.2003.3), Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32445) и РФФИ-ННИО (№ 03-03-04004), а также DFG (436 RUS 113/69). Авторы благодарят сотрудников Ивановского государственного химико-технологического университета С.А. Шлыкова и А.В. Краснова за предоставленные экспериментальные материалы по *m*-фтор(трифторметокси)бензолу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seip H.M., Seip R. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. P. 4024.
2. Onda M., Toda A., Mori S., Yamaguchi I. // J. Mol. Struct. 1986. V. 144. P. 47.
3. Tsuzuki S., Houjou H., Nagawa Y., Hiratani K. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 1332.
4. Popik M.V., Novikov V.P., Vilkov L.V. et al. // J. Mol. Struct. 1996. V. 376. P. 173.
5. Novikov V.P., Vilkov L.V., Oberhammer H. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 908-913.
6. Shishkov I.F., Geise H.J., Van Alsenoy C. et al. // J. Mol. Struct. 2001. V. 567-568. P. 339.
7. Federsel D., Hermann A., Christen D. et al. // Ibid. 2001. V. 567-568. P. 127.
8. Klocker J., Karpfen A., Wolschann P. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 367. P. 566.
9. Kieninger M., Ventura O. N., Dierksen G. H. F. // Ibid. 2004. V. 389. P. 405.
10. Shishkov I.F., Khristenko L.V., Vilkov L.V., Oberhammer H. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 4966.
11. Moller C., Pleset M.S. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
12. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5048.
13. Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A. // Ibid. 1972. V. 56. P. 2257.
14. Harthman P.C., Pople J.A. // Theor. Chim. Acta. 1973. V. 28. P. 213.
15. Dunning Jr. T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007.
16. Sipachev V.A. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1985. V. 121. P. 143.
17. Sipachev V.A. Advances in Molecular Structure Research. Ed. by I. Hargittai and M. Hargittai., Stamford: JAI Press Inc. 1999. V. 5. P. 263-311.
18. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr. T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K.,

- Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A.* Gaussian 03. Revision B.03. Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
19. *Shibata S., Jejeina K., Tani R., Nakanuita J.* // Rep. Fac. Sci. Pleizieoka Univ. 1974. V. 9. P. 33.
 20. *Атавин Е.Г., Вилков Л.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2002. Т. 6. С. 27.
 21. *Гуричев Г.В., Уткин А.Н., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. 1984. Т. 2. С. 187.
 22. *Гуричев Г.В., Шлыков С.А., Ревичев Ю.Ф.* // Там же. 1986. Т. 4. С. 167.
 23. *Гуричев Е.Г., Захаров А.В., Гуричев Г.В., Базанов М.И.* // Изв. вузов. Технол. текст. пром-сти. 2000. № 2. С. 142.
 24. <http://molstruct.chemport.ru/mykced.html>
 25. *Andersen B., Seip H.M., Strand T., Stolevik R.* // Acta Chem.Scand. 1969. V. 23. С. 3224.
 26. *Hamilton W.C.* // Statistics in Physical Science; Estimation, Hypothesis Testing and Least-Squares. N.Y.: Roland Press Co., 1964.
 27. *Поник М.В., Тафинольский М.А., Самдал С. и др.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 291.
 28. *Hargittai I.* // Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction. / Ed. by I. Hargittai and M. Hargittai. VCH Publishers Inc., 1988.

УДК 535.338.41

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛОСЫ 3418 Å ЭЛЕКТРОННОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ ПАРОВ ПРОПАНАЛЯ- h_1 И - d_1

© 2005 г. И. А. Годунов, Н. Н. Яковлев, А. В. Абраменков, В. А. Батаев, С. Л. Лурье

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: godunov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 29.12.2004 г.

С помощью многоходовой оптической кюветы с длиной хода света до 110 м получены электронно-колебательные спектры поглощения паров пропаналя- h_1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) и пропаналя- d_1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CDO}$) в области 27200–31500 cm^{-1} . Наиболее интенсивные электронно-колебательные полосы спектров отнесены к переходам с колебательных уровней *gouh*-конформера (основное электронное состояние S_0) на колебательные уровни конформера 1 или 2 (низшее возбужденное синглетное S_1 -состояние). К “началам” электронных переходов 1 (S_1) \leftarrow *gouh* (S_0) пропаналя- h_1 и - d_1 отнесены полосы 29282.7 и 29266.0 cm^{-1} , а переходов 2 (S_1) \leftarrow *gouh* (S_0) – полосы 29259.7 и 29246.0 cm^{-1} соответственно. На основании анализа установлено, что строение конформеров 1 и 2 пропаналя в S_1 -состоянии отличается от строения *gouh*-конформера в S_0 -состоянии углом поворота этильной группы относительно остова молекулы ($\sim 60^\circ$) и “пирамидальным искажением” карбонильного фрагмента ($\text{CCH}_a\text{O}/\text{CCD}_a\text{O}$). Найден ряд фундаментальных частот конформеров пропаналя в различных электронных состояниях. Для конформеров 2 пропаналя- h_1 и - d_1 по экспериментальным уровням энергии инверсионных колебаний (неплоских карбонильных фрагментов) определены величины потенциальных барьеров инверсии и равновесные углы выхода связи CH_a/CD_a из плоскости CCO , составляющие 580 cm^{-1} и $\pm 31.5^\circ$ для пропаналя- h_1 и 552 cm^{-1} и $\pm 36.7^\circ$ для пропаналя- d_1 .

Экспериментальные исследования электронно-колебательных спектров карбонильных соединений показали, что возбуждение молекул с симметричными (C_{3v}) волчками (хотя и не всех) из основного (S_0) в низшие возбужденные триплетное (T_1) и синглетное (S_1) электронные состояния вызывает поворот волчков и “пирамидальное искажение” карбонильного фрагмента, плоского в S_0 -состоянии [1–4]. Для молекул карбонильных соединений с менее симметричными волчками получены менее определенные данные. В частности, в результате наших ранних исследований электронно-колебательных $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров пропаналя ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) и 2-метилпропаналя ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$) был сделан вывод о том, что в результате электронного возбуждения этих молекул волчки (CH_3CH_2- и $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ соответственно) практически не поворачиваются, хотя карбонильные фрагменты становятся неплоскими [1, 5–7].

Однако более поздние неэмпирические исследования строения молекул CH_2ClCHO , CHCl_2CHO , CH_2FCHO , CHF_2CHO , $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ в S_0 -, T_1 - и S_1 -состояниях [8–16] показали, что поверхности потенциальной энергии (ППЭ) этих молекул в возбужденных электронных состояниях имеют сложную форму, и минимумы на ППЭ в

S_1 - и T_1 -состояниях смещены относительно минимумов в S_0 -состоянии не только по инверсионной, но и по торсионной (для волчков CH_3CH_2- и $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, но не для CH_3-) координатам. Для молекул CH_2ClCHO и CHF_2CHO эти результаты были подтверждены экспериментальными исследованиями $S_1 \leftarrow S_0$ - и $T_1 \leftarrow S_0$ -спектров [17–20].

Данная работа посвящена исследованию электронно-колебательных спектров поглощения паров пропаналя- h_1 (повторно) и - d_1 . При этом учитывались результаты квантово-механических расчетов строения этой молекулы в S_1 -состоянии [16], а также результаты расчетов строения молекулы пропаналя- d_1 в S_0 - и S_1 -состояниях, которые более полно будут опубликованы позже. Кроме того, мы использовали более совершенную методику обработки спектров, полученных первоначально на фотопластинах (см. ниже), что позволило уточнить наши данные [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовался образец пропаналя- h_1 фирмы “Fluka” чистотой 98% (примесью с содержанием $\leq 2\%$ является пропионовая кислота) и пропаналя- d_1 фирмы “Дейтон” чисто-

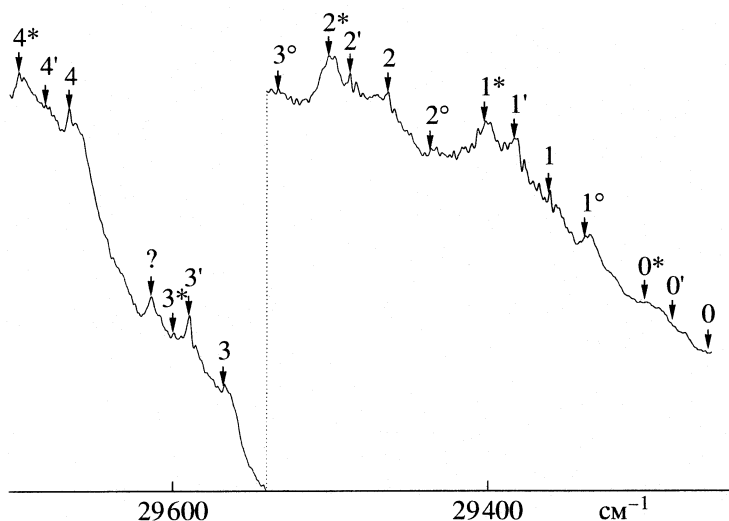


Рис. 1. Участок электронно-колебательного спектра $S_1 \leftarrow S_0$ пропаналя- h_1 в области 3418 Å. Цифрами 0, 1, 2, ..., 0*, 1*, 2*, ... и 1°, 2°, 3° обозначены переходы системы 2 \leftarrow g_{0H} : 0_0^{0+} (22_0^{0+}), $22_0^{0+}24_0^1$, $22_0^{0+}24_0^2$, ..., 0_0^{0-} (22_0^{0-}), $22_0^{0-}24_0^1$, $22_0^{0-}24_0^2$, ... и $22_3^{3-}24_0^1$, $22_3^{3-}24_0^2$, $22_3^{3-}24_0^3$, соответственно (см. табл. 1–3). Цифрами 0', 1', 2', ... обозначены переходы системы 1 \leftarrow g_{0H} : $0_0^{0\pm}$ ($22_0^{0\pm}$), $22_0^{0\pm}24_0^1$, $22_0^{0\pm}24_0^2$, ... (см. табл. 4). Полоса, отмеченная знаком вопроса, не отнесена. Стрелки указывают, как измерялись положения полос (см. текст).

той 96.8% и степенью дейтерирования 98.7%. Перед съемкой спектров образцы дополнительно очищали многократной перегонкой в вакууме. Электронно-колебательные спектры пропаналя в области 27200–31500 cm^{-1} получали при комнатной температуре с помощью многоходовой оптической кюветы типа Уайта с длиной хода света от 10 до 110 м при давлении пара от 1 до 100 Торр. Спектры регистрировали на фотопластинки на спектрографе ДФС-452 в первом порядке дифракционной решетки 2400 штр/мм с теоретической разрешающей способностью 120000. В качестве спектра сравнения использовали спектр лампы с полым Fe-Ne-катодом. Для предотвращения фотохимического разложения пропаналя использовали светофильтр, задерживающий излучение с длинами волн менее 300 нм.

Полученные на фотопластинках спектры сканировали с помощью сканера “Epson 4870 Photo” с максимальным оптическим разрешением 4800 точек на дюйм (dpi). Оцифровка, обработка информации и определение волновых чисел электронно-колебательных полос (приведенных к вакууму) проводились с помощью оригинальной программы, разработанной для этой цели. В спектре пропаналя- h_1 наблюдали полосы двух типов (рис. 1): узкие одинарные и широкие двойные (измеряемые по положению более высокочастотного пика). В спектре пропаналя- d_1 также наблюдаются полосы двух типов (рис. 2): узкие и более широкие, все они являются одинарными. Ошибки в измерении положения резких интенсивных по-

лос не превышают 0.5 cm^{-1} , для менее интенсивных широких полос – 1.0 cm^{-1} .

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

В газовой фазе молекула пропаналя в S_0 -состоянии существует в виде двух конформеров: *цис*-($\angle \text{CCCO} = 0^\circ$, рисунок 3) и *гош*-($\angle \text{CCCO} = 128.2^\circ$), $\Delta E(\text{гош}-\text{цис}) = 250\text{--}420 \text{ cm}^{-1}$ (см. [5, 22] и цитированную там литературу). Наши расчеты (методом CASSCF/6–31G**) [16] показали, что на ППЭ этой молекулы в S_1 -состоянии имеются шесть минимумов, соответствующих трем парам зеркально симметричных конформеров (рис. 4 и 5); аналогичная картина наблюдалась для родственных молекул CH_2XCHO и CHX_2CHO ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) [9–16].

Согласно расчету [16], минимумы на ППЭ в S_1 -состоянии, соответствующие конформерам 1, 2 и 3, смещены по координате вращения этильной группы ($\phi_1 = \angle \text{CCCO}$) относительно минимумов на ППЭ в S_0 -состоянии, соответствующих *гош*-конформеру, на 57° , 54° и 67° , а относительно минимума на ППЭ *цис*-конформера в S_0 -состоянии – на 69° , 173° и 59° соответственно (рис. 5). Даже учитывая приближенный характер расчета, можно сделать вывод о том, что в $S_1 \leftarrow S_0$ -спектре пропаналя могут наблюдаться пять систем электронно-колебательных переходов: с колебательных уровней *гош*-конформера на колебательные уровни конформеров 1, 2 и 3, а также с колеба-

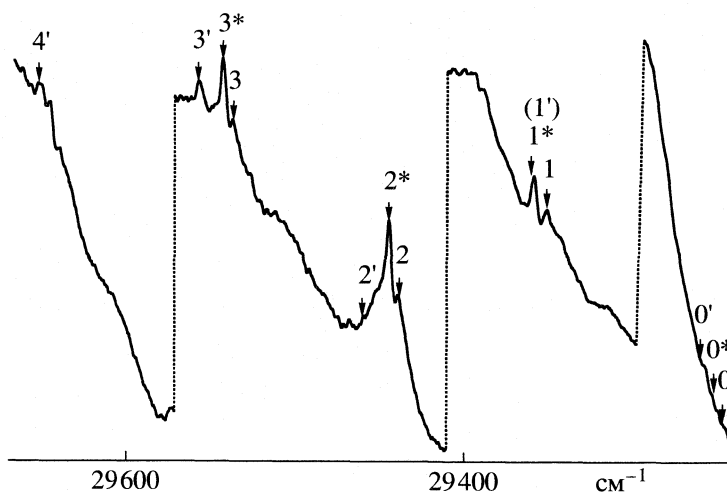


Рис. 2. Участок электронно-колебательного $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра пропаналя- d_1 в области 3418 \AA . Цифрами 0, 1, 2, 3 и 0^* , 1^* , 2^* , 3^* обозначены переходы системы $2 \leftarrow \text{гош}$: $0_0^{0+} (22_0^{0+})$, $22_0^{0+} 24_1^2$, $22_0^{0+} 24_0^2$, $22_0^{0+} 24_0^3$ и $0_0^{0-} (22_0^{0-})$, $22_0^{0-} 24_1^2$, $22_0^{0-} 24_0^2$, $22_0^{0-} 24_0^3$ (см. табл. 1 и 2); цифрами $0'$, $1'$, $2'$, ... – переходы системы $1 \leftarrow \text{гош}$: $0_0^{0\pm} (22_0^{0\pm})$, $22_0^{0\pm} 24_1^1$, $22_0^{0\pm} 24_0^2$, ... соответственно (см. табл. 4).

тельных уровней *цис*-конформера на колебательные уровни конформеров 1 и 3, ниже такие системы будут обозначаться как $1 \leftarrow \text{гош}$, $2 \leftarrow \text{гош}$, $3 \leftarrow \text{гош}$, $1 \leftarrow \text{цис}$ и $3 \leftarrow \text{цис}$ соответственно. Переходы $2 \leftarrow \text{цис}$ должны быть связаны с очень большим изменением угла внутреннего вращения ($\sim 180^\circ$) и поэтому крайне маловероятны. Относительные энергии конформеров 1, 2 и 3 пропаналя в S_1 -состоянии очень малы (25, 0 и

119 см^{-1} [16]), поэтому можно ожидать, что полосы, соответствующие всем трем системам переходов *гош*-конформера будут находиться в одной области спектра, а полосы, соответствующие двум переходам *цис*-конформера, будут несколько сдвинуты (на несколько сотен см^{-1}) относительно них в высокочастотную область спектра.

На рис. 6 приведены вращательные контуры (*A*-, *B*- и *C*-типов) для электронно-колебательных полос $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра пропаналя- h_1 , рассчитанные с помощью программы, подобной описанной в [23], с использованием неэмпирических геометрических параметров конформеров пропаналя [16]. Рассчитанные вращательные контуры полос пропаналя- d_1 практически неотличимы от соответствующих контуров полос пропаналя- h_1 и на рис. 6 не приведены. Все три конформера пропаналя в S_1 -состоянии и *гош*-конформер в S_0 -состоянии не имеют элементов симметрии, поэтому в спектрах пропаналя- h_1 и - d_1 можно ожидать появление электронно-колебательных полос гибридного (*A* + *B* + *C*)-типа, хотя вклад каждой компоненты для разных полос может быть различным. Из рис. 6 видно, что электронно-колебательные полосы для всех пяти систем могут иметь достаточно похожие вращательные контуры.

В табл. 2 приведены рассчитанные [16] колебательные частоты конформеров пропаналя- h_1 и - d_1 в S_0 - и в S_1 -состояниях, здесь же приведены имеющиеся экспериментальные данные. Видно, что соответствующие колебательные частоты всех трех конформеров пропаналя близки (как для - h_1 , так и для - d_1).

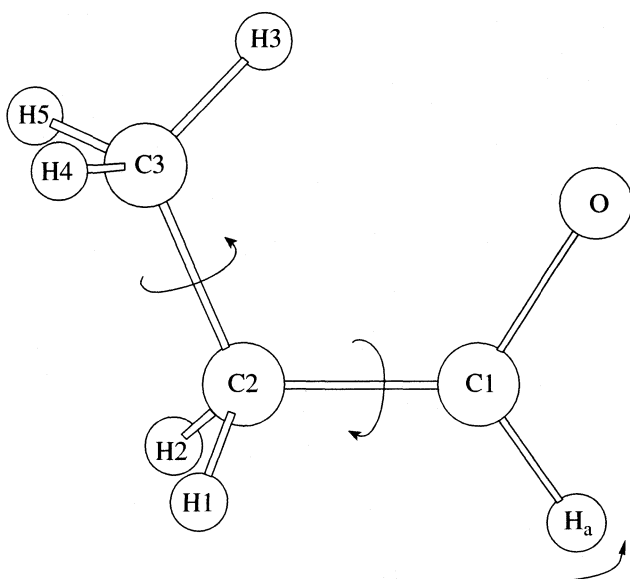


Рис. 3. Нумерация атомов в молекуле пропаналя- h_1 . Стрелками обозначены движения большой амплитуды: вращения этильной и метильной групп, а также выход связи CH_3 из плоскости CCO .

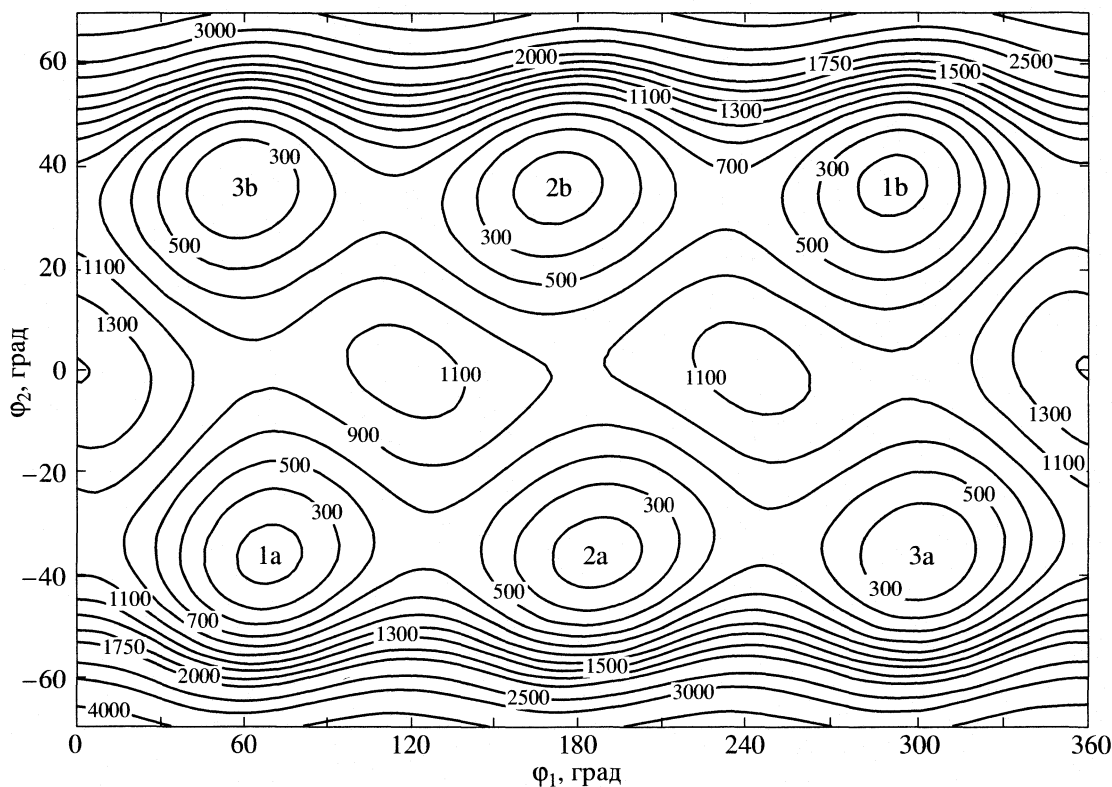


Рис. 4. Двумерная поверхность потенциальной энергии пропаналя в S_1 -состоянии; ϕ_1 и ϕ_2 – угол вращения этильной группы и угол инверсии неплоского карбонильного фрагмента (град). Энергии приведены в см^{-1} . Обозначения конформеров соответствуют рис. 5.

Таким образом, анализ колебательной структуры $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров пропаналя- h_1 и - d_1 может представлять собой очень сложную задачу: для каждого изотопмера полосы всех пяти систем переходов находятся практически в одной области спектра (с небольшим смещением систем переходов *цис*-конформера относительно систем переходов *гош*-конформера), полосы всех пяти систем могут иметь практически неотличимые вращательные контуры, и наконец соответствующие фундаментальные частоты конформеров в S_1 -состоянии также могут быть очень близкими.

$S_1 \leftarrow S_0$ -СПЕКТР ПРОПАНАЛЯ- h_1

В спектре пропаналя- h_1 (рис. 1) наиболее интенсивные полосы образуют две последовательности (0, 1, 2, ... и 0^* , 1^* , 2^* , ...) с интервалами $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, смещенные друг относительно друга на $\sim 40 \text{ см}^{-1}$; каждая последовательность образуется полосами одинакового вращательного контура, в то время как пары полос (разделенные интервалом $\sim 40 \text{ см}^{-1}$) имеют различные вращательные контуры: узкие и широкие двойные полосы. Последовательность узких полос (серия I) начинается со слабой полосы 29259.7 см^{-1} , интенсивности следующих полос серии увеличиваются и прохо-

дят через максимум. Такой же характер распределения интенсивности имеет последовательность широких двойных полос (серия II), которая начинается со сравнительно малоинтенсивной полосы 29299.7 см^{-1} , (рис. 1). Мы отнесли (см. табл. 1) последовательности полос серий I и II к торсионным прогрессиям $22_0^{0+}24_0^{v'}$ и $22_0^{0-}24_0^{v'}$ (22 и 24 – номера инверсионного и торсионного колебаний (этильного волчка, табл. 2)) системы 2 \leftarrow *гош* по двум причинам.

1. Интервал 40 см^{-1} можно интерпретировать как инверсионное расщепление нулевого колебательного уровня конформера 2 в S_1 -состоянии. Наши теоретические исследования строения молекул CH_2FCHO [13], CHF_2CHO [15], CH_2ClCHO [10] и CHCl_2CHO [12] в S_1 -состоянии показывают, что строение их ППЭ качественно подобно ППЭ пропаналя (рис. 4), и заметное инверсионное расщепление нулевого колебательного уровня наблюдается только для пары зеркально симметричных конформеров 2а–2б. Для конформера 2 CH_2ClCHO в S_1 -состоянии экспериментальная величина такого расщепления составляет 26 см^{-1} [18]; для молекул ацетальдегида (CH_3CHO) [24–26], фтораля (CF_3CHO) [2] и хлораля (CCl_3CHO) [4] в S_1 -состоянии – ~ 33 , 41 и $\sim 26 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

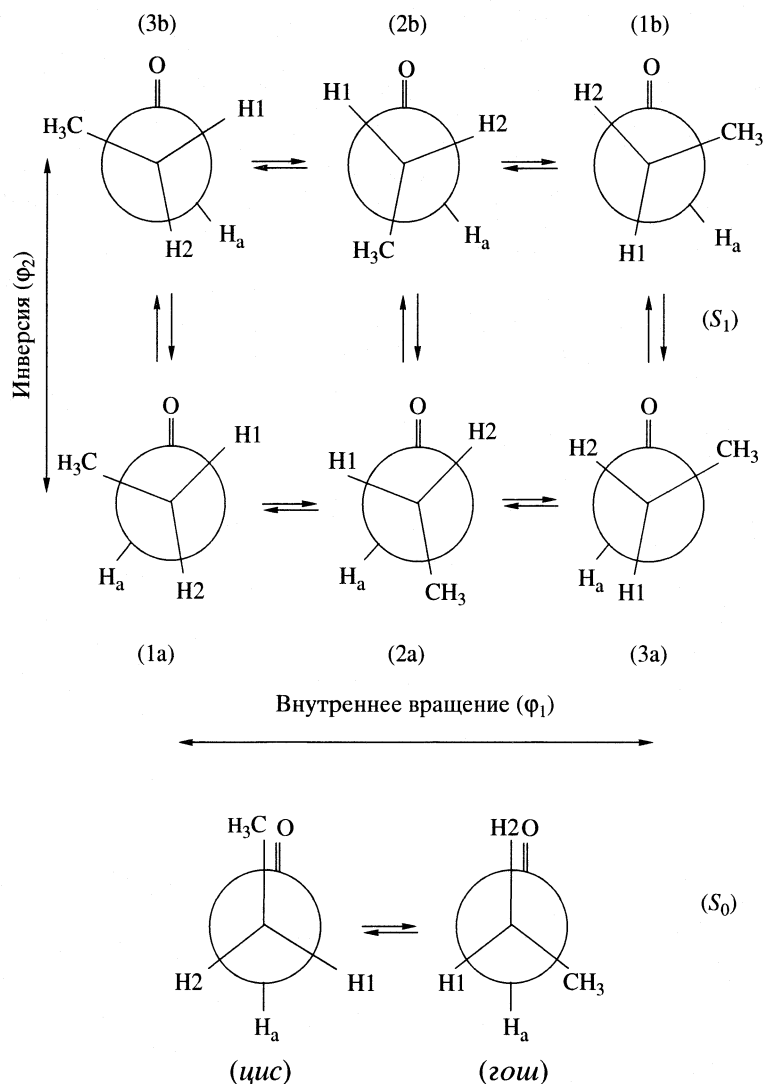


Рис. 5. Проекция Ньюмена конформеров пропаналь- h_1 в S_0 - и S_1 -состояниях.

2. Анализ системы электронно-колебательных переходов, к которой принадлежат серии полос I и II, позволил также идентифицировать частоты торсионного (этильного волчка) и неплоского CH_a -колебаний, которые могут быть отнесены к *гош*-, но не *цис*-конформеру (см. ниже).

Слабая полоса 29259.7 см^{-1} отнесена нами к переходу 0_0^{0+} (24_0^{0+}), который называется “началом” электронного $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода системы $2 \leftarrow \text{гош}$ (табл. 1). Описанная выше характерная группа пар полос сопровождает также ряд “псевдоначал” (табл. 3): 1_0^1 , 2_0^1 и 10_0^1 . Наблюдается также ряд “псевдоначал”, которые сопровождаются группой полос, не имеющих пары. Они могут либо соответствовать переходам на высокие инверсионные уровни конформера 2 (где нет расщепления в 40 см^{-1}), либо принадлежать к другой системе переходов ($1 \leftarrow \text{гош}$ или $3 \leftarrow \text{гош}$). В табл. 3

приведены “псевдоначала”, отнесенные нами к горячим инверсионным переходам $22_{v'}^v$ системы $2 \leftarrow \text{гош}$ (точнее, к переходам с уровней, соответствующих неплоскому CH_a -колебанию *гош*-конформера, на высокие уровни, соответствующие инверсионному колебанию конформера 2).

Следует отметить, что еще одной характерной особенностью электронно-колебательного спектра системы $2 \leftarrow \text{гош}$ является наличие “псевдоначал”: 29241.7 , 28633.5 , 28576.0 и 27654.6 см^{-1} , разделенных с полосой “начала” спектра (29259.7 см^{-1}) интервалами, не совпадающими по величине со значениями фундаментальных частот *гош*-конформера. Интервал между “псевдоначалами” 28576.0 и 27654.6 см^{-1} составляет $\sim 921\text{ см}^{-1}$, а интервал между “псевдоначалами” 30419.6 и 28576.0 см^{-1} — $\sim 2 \times 921\text{ см}^{-1}$. Это также подтверждает отнесение указанных “псевдоначал” к горячим переходам

Таблица 1. Волновые числа (ω , см⁻¹), интенсивности (I) и отнесения электронно-колебательных переходов $22_0^{0+} 24_0^{v'}$ (ω_1) и $22_0^{0-} 24_0^{v'}$ (ω_2), а также относительные энергии торсионных уровней ($\Delta\omega_1$ и $\Delta\omega_2$) для систем $2 \leftarrow$ \leftarrow *gosh* пропаналя-*h*₁ и -*d*₁

v'	Эксперимент						Расчет
	ω_1	I	$\Delta\omega_1$	ω_2	I	$\Delta\omega_2$	
CH₃CH₂CNO							
0	29259.7	сл.	0.0	29299.7	сл.	0.0	0.0
1	29360.9	с.	101.2	29401.1	о.с.	101.4	100.7
2	29462.6	с.	202.9	29500.5	о.с.	200.8	195.2
3	29565.7	с.	306.0	29598.4	с.	298.7	284.9
4	29665.7	с.	406.0	29699.1	с.	399.4	366.4
5	29767.4	с.	507.7	29801.4	с.	501.7	438.9
6	29872.8	ср.	613.1	29907.3	сл.	607.6	497.0
CH₃CH₂CDO							
0	29246.0	о.сл.	0.0	29250.8	о.сл.	0.0	0.0
1	29342.3	о.сл.	96.3	29346.8	о.сл.	96.0	95.8
2	(29352.3)	с.	106.3	(29359.9)	о.с.	109.1	
	29439.1	о.с.	193.1	29444.6	о.с.	193.8	188.0
3	29534.9	ср.	288.9	29540.5	с.	289.7	273.4
4	29630.0	о.сл.	384.0	29636.2	о.сл.	385.4	353.2

Обозначения: электронно-колебательных переходов $M_{v'}^{v''}$, $N_{v'}^{v''}$, где M и N – номера колебаний (табл. 2), v'' и v' – колебательные квантовые числа в основном и возбужденном электронных состояниях молекул. Знаками “+” и “-” обозначены низшая и высшая (по энергии) компоненты инверсионного расщепления колебательных уровней симметричного двумяного потенциала. Обозначения интенсивностей: о.сл. – очень слабая, сл. – слабая, ср. – средняя, с. – сильная, о.с. – очень сильная. Здесь и далее волновые числа переходов приведены без поправки на вращательные контуры полос; $\Delta\omega_1 = \omega_1 - \omega(22_0^{0+})$, $\Delta\omega_2 = \omega_2 - \omega(22_0^{0-})$, Расчет – решение трехмерной торсионно-торсионно-инверсионной ангармонической задачи [16], соответствует колонке $\Delta\omega_1$, В скобках для ω_1 и ω_2 приведены значения $\omega(22_0^{0+} 24_1^2)$ и $\omega(22_0^{0-} 24_1^2)$ соответственно.

$22_{v'}^{v''}$ системы $2 \leftarrow$ *gosh*, отсюда следует, что для *gosh*-конформера $v_{22}'' \sim 921$ см⁻¹. Аналогичная картина наблюдалась ранее для молекул ацетилфторида [27] и ацетилхлорида [28].

“Начало” и “псевдоначала” электронного перехода $2 \leftarrow$ *gosh* сопровождаются интервалами: +6.3 и +16.5 см⁻¹, соответствующие полосы могут быть интерпретированы как члены торсионных секвенций 24_1^1 (этильная группа) и 23_1^1 (метильная группа). Расчетные значения гармонических торсионных частот для конформеров *gosh* и 2 из табл. 2 (очень близкие к ним значения торсионных частот *gosh*-пропаналя были рассчитаны в двумерном приближении в работе [29]) лучше согласуются с обратным отнесением. Однако в этом случае $v_{24}''(gosh) = 84.7$ см⁻¹ не согласуется с экспериментальным значением для пропаналя-*d*₁ ($v_{24}''(цис) = 86.8$ см⁻¹ см. ниже). При нашем отне-

сении для пропаналя-*h*₁ $v_{24}''(gosh) = 94.9$ см⁻¹ (экспериментальное значение $v_{24}''(gosh) = 135.1$ см⁻¹ [22]); интервал +16.5 см⁻¹ мы предположительно отнесли к разности $v_{23}^1(2) - v_{23}''(gosh)$, хотя нельзя исключать и менее вероятное отнесение $v_2^1(2) - v_2''(gosh)$ (см. табл. 2).

В спектре наблюдаются, по крайней мере, еще три “псевдоначала”, сопровождаемые группой полос, не имеющих пары: 29282.8, 29776.0 и 29954.5 см⁻¹, которые не удается интерпретировать как переходы между инверсионными уровнями системы $2 \leftarrow$ *gosh*. Хотя интервал между первой из этих полос и полосой 29241.7 см⁻¹ составляет 41.1 см⁻¹, полосы торсионных прогрессий от этих полос сильно различаются по интенсивности и интервалам между ними. Полоса 29241.7 см⁻¹ была отнесена нами к переходу $22_3^3(2 \leftarrow gosh)$ (табл. 3). Указанные выше поло-

Таблица 2. Рассчитанные (гармонические) и экспериментальные частоты колебаний конформеров пропаналя- h_1 и $-d_1$ в основном (S_0) и первом возбужденном (S_1) электронных состояниях (см^{-1})

Номер	Форма колебания	$S_0(h_1)$			$S_0(d_1)$		$S_1(h_1)$			$S_1(d_1)$		
		цис	гош	опыт	цис	гош	1	2	3	1	2	3
1	CO вал.	1802	1802	1753	1785	1785	1037	1093	1040	957	960	964
2	C1C2 вал.	916	935	846	860	928	939	957	929	1036	1091	1050
3	C2C3 вал.	1078	1088	1097	1059	1056	1131	1133	1170	1198	1199	1164
4	CH _a /CD _a вал.	3157	3154	2808	2336	2327	3301	3300	3307	2428	2427	2433
5	CH ₂ вал. сим.	3181	3182	2905	3173	3182	3195	3162	3161	3195	3162	3161
6	CH ₂ вал. асим.	3201	3266	2951	3200	3266	3230	3210	3224	3231	3210	3225
7	CH ₃ вал. сим.	3200	3187	2940	3199	3186	3186	3186	3190	3186	3186	3190
8	CH ₃ вал. асим.	3267	3243	2991	3267	3243	3268	3262	3263	3268	3262	3263
9	CH ₃ вал. асим.	3277	3265	2991	3277	3265	3253	3253	3259	3253	3253	3259
10	ССО деф.	699	528	(658)	690	521	471	454	485	448	451	460
11	H _a CO/D _a CO деф.	1499	1512	1380	1174	1168	1371	1369	1435	906	916	881
12	CH ₂ ножн.	1597	1603	1421	1595	1603	1610	1617	1608	1610	1616	1608
13	ССС деф.	277	352	(264)	275	327	324	286	319	301	281	303
14	CH ₂ маятн.	742	815	(672)	895	881	846	874	837	823	855	824
15	CH ₂ веер	1509	1458	1334	1502	1468	1493	1515	1490	1480	1499	1486
16	CH ₂ торс.-деф.	1393	1386	1253	1389	1385	1450	1399	1390	1418	1390	1408
17	CH ₃ деф. сим.	1556	1549	1387	1555	1549	1545	1553	1553	1545	1552	1551
18	CH ₃ маятн.	1196	1213	1010	1203	1237	1182	1196	1154	1152	1190	1191
19	CH ₃ маятн.	1230	1248	1136	1193	1191	1213	1210	1210	1305	1260	1311
20	CH ₃ деф. асим.	1627	1632	1467	1627	1627	1633	1634	1633	1633	1633	1632
21	CH ₃ деф. асим.	1623	1627	1467	1623	1632	1625	1626	1626	1624	1626	1626
22	CH _a /CD _a непл.	961	981	896	680	767	783	713	770	684	585	661
23	CH ₃ торс.	255	249	(220)	248	248	234	254	240	233	251	240
24	CH ₃ CH ₂ торс.	141	81	(135)	130	76	122	107	118	117	102	113

Примечание. Рассчитанные значения частот конформеров пропаналя- h_1 из работы [16]. Обозначения форм колебаний: вал. – валентное, деф. – деформационное, ножн. – ножничное, маятн. – маятниковое, веерн. – веерное, торс.-деф. – торсионно-деформационное, торс. – торсионное, сим. – симметричное, асим. – антисимметричное. Экспериментальные частоты относятся к цис-пропаналу в газовой фазе взяты из [21], в скобках – из [22]. Для гош-пропаналя- h_1 экспериментальные значения $\nu_{10}(\text{CCO}) = 508 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{13}(\text{CCC}) = 324 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{23}(\text{CH}_3) = 193.7 \text{ см}^{-1}$; для пропаналя- d_1 : $\nu_{10}(\text{CCO}, \text{цис}) = 652 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{10}(\text{CCO}, \text{гош}) = 503 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{13}(\text{CCC}, \text{цис}) = 261.7 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{13}(\text{CCC}, \text{гош}) = 315 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{14}(\text{CH}_2, \text{цис}) = 615 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{23}(\text{CH}_3, \text{цис}) = 211.5 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{23}(\text{CH}_3, \text{гош}) = 183.7 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{24}(\text{CH}_3\text{CH}_2, \text{цис}) = 126.4 \text{ см}^{-1}$ [22].

сы мы предположительно отнесли к системе 1 ← ← гош (табл. 3). В этом случае экспериментальное значение разности энергий конформеров 1 и 2 составляет 23.1 см^{-1} и очень хорошо согласуется с расчетной величиной (25 см^{-1} [16]).

В табл. 6 приведены частоты и формы колебаний конформеров пропаналя- h_1 в электронных S_0 - и S_1 -состояниях, найденные в настоящей работе (и для гош-конформера в работе [22]). По экспериментальным энергиям инверсионных уровней для конформера 2 пропаналя- h_1 определена одномерная потенциальная функция инверсии.

Расчет проводился с помощью программы, описанной в [30], с использованием модельного гамильтониана

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} g_{44}(x) \frac{\partial}{\partial x} + V(x). \quad (1)$$

Здесь x – координата инверсии, определяется как $x = R\phi_2$, где ϕ_2 – угол выхода связи CH_a из плоскости ССО, а R – межъядерное расстояние С–H_a, $V(x)$ – потенциальная функция инверсии, а $g_{44}(x)$ – диагональный элемент матрицы кинематических коэффициентов G (4×4), отвечающий координате x .

Таблица 3. Волновые числа (ω , см⁻¹) и отнесения (см. табл. 1) “псевдоначал” для систем переходов $2 \leftarrow g_{011}$ и $1 \leftarrow g_{011}$ пропаналь- h_1 и - d_1

Пропаналь- h_1			Пропаналь- d_1		
ω	$\Delta\omega$	Отнесение	ω	$\Delta\omega$	Отнесение
$2 \leftarrow g_{011}$					
27654.6	-1605.1	22_3^{2+}	28803.1	(-636.0)	$22_1^{0+} 24_0^2$
28576.0	-683.7	22_2^{2+}	29159.6	-86.4	$22_0^{0+} 24_1^0$
28633.5	-626.2	22_3^{3+}	29246.0	0.0	$0_0^{0+} (22_0^{0+})$
29241.7	-18.0	22_3^{3-}	29250.8	4.8	$0_0^{0-} (22_0^{0-})$
29259.7	0.0	$0_0^{0+} (22_0^{0+})$	29566.5	320.5	21_0^{1+}
29266.0	6.3	$22_0^{0+} 24_1^1$	29856.1	(417.0)	$22_0^{1-} 24_0^2$
29276.2	16.5	$22_0^{0+} 23_1^1 (?)$	29866.0	426.9	$10_0^1 22_0^{0+}$
29299.7	40.0	$0_0^{0-} (22_0^{0-})$	30070.3	(631.2)	$22_0^{2+} 24_0^2$
29714.8	455.1	21_0^{1+}	30146.0	(706.9)	$2_0^1 22_0^{0+} 24_0^2 (?)$
29726.7	467.0	$10_0^1 22_0^{0+}$	30618.8	(1179.7)	$1_0^1 22_0^{0+} 24_0^2$
29950.6	690.9	$2_0^1 22_0^{0+}$	-	-	-
30011.3	751.6	22_0^{1-}	-	-	-
30419.6	1159.9	22_0^{2+}	-	-	-
30454.6	1194.9	$1_0^1 22_0^{0+}$	-	-	-
$1 \leftarrow g_{011}$					
29282.8	0.0	$0_0^{0\pm} (22_0^{0\pm})$	29266.0	0.0	$0_0^{0\pm} (22_0^{0\pm})$
29776.0	493.2	$10_0^1 22_0^{0\pm}$	29703.4	437.4	$10_0^1 22_0^{0\pm}$
29954.5	671.7	$2_0^1 22_0^{0\pm}$	-	-	-

Примечание. Приведены $\Delta\omega = \omega(M_{v''}^{v'} N_{v''}^{v'} 22_{v''}^{v'}) - \omega(22_0^{0+})$, если не указано иначе, в скобках указаны значения $\Delta\omega = \omega(M_{v''}^{v'} 22_{v''}^{v'} 24_0^2) - \omega(22_0^{0+} 24_0^2)$, где $\omega(22_0^{0+} 24_0^2) = 29439.1$ см⁻¹ (см. табл. 1).

Для кинематического коэффициента $g_{44}(x)$ использовалась аппроксимация

$$g_{44}(x) = g_{44}^{(0)} + g_{44}^{(2)} x^2, \quad (2)$$

коэффициенты $g_{44}^{(0)}$ и $g_{44}^{(2)}$ вычислялись с помощью неэмпирических геометрических параметров конформера 2 пропанала [16] в S_1 -состоянии в конфигурациях, соответствующих минимуму и максимуму потенциальной функции инверсии; $g_{44}^{(0)} = 1.18543$ (а.е.м.)⁻¹, $g_{44}^{(2)} = -0.0473$ (а.е.м.)⁻¹ Å⁻².

Потенциальная функция инверсии аппроксимировалась модельными функциями двух видов:

$$V(x) = ax^4 - bx^2, \quad (3)$$

$$V(x) = ax^2 + b \exp(-cx^2). \quad (4)$$

При решении обратной колебательной задачи с потенциалом вида (3) были получены следующие значения параметров: $a = 4806$, $b = 3340$ см⁻¹; этому потенциалу соответствуют барьер инверсии 580 см⁻¹ и равновесный угол выхода связи СН_a из плоскости ССО, составляющий ±31.5°. В табл. 7 приведены наблюдаемые и рассчитанные энергии инверсионных уровней вторых конформеров (2а–2б, рис. 5) пропаналь- h_1 . При аппроксимации (4) получены практически такие же потенциал инверсии и рассчитанные энергии уровней инверсии, поэтому эти данные не приведены.

Таблица 4. Волновые числа (ω , см^{-1}), интенсивности и отнесения электронно-колебательных переходов $22_0^{\pm 0} 24_0^{\nu'}$, а также относительные энергии торсионно-инверсионных уровней ($\Delta\omega$) для систем 1 \leftarrow гош пропаналя- h_1 и - d_1

ν'	Эксперимент			Расчет
	ω	I	$\Delta\omega$	
CH₃CH₂CHO				
0	29282.8	о.сл.	0.0	0.0
1	29383.0	с.	100.2	113.6
2	29486.9	с.	204.1	220.1
3	29588.6	о.с.	305.8	320.5
4	29688.8	сл.	406.0	412.8 (-) 413.3 (+)
5	29791.0	о.сл.	508.2	494.5 (-) 498.7 (+)
CH₃CH₂CDO				
0	29266.0	о.сл.	0.0	0.0
1	—	—	—	109.1
2	29459.1	сл.	193.1	213.0
3	29555.3	с.	289.3	311.2
4	29650.7	с.	384.7	402.7
5	29745.1	о.сл.	479.1	485.2 (-) 485.9 (+)

Примечание. Для пропаналя- d_1 полоса $22_0^{\pm 0} 24_0^1$ совпадает с сильной полосой $22_0^0 - 24_1^2$ (табл. 1); $\Delta\omega = \omega(22_0^{\pm 0} 24_0^{\nu'}) - (22_0^{0\pm})$; расчет – решение трехмерной торсионно-торсионно-инверсионной задачи [16].

Таблица 5. Вращательные постоянные (см^{-1}) S_1 и S_0 -состояний конформеров пропаналя- h_1

Конформер	A	B	C
цис (S_0)	0.5540	0.1968	0.1534
гош (S_0)	0.8778	0.1440	0.1384
1 (S_1)	0.5613	0.1713	0.1510
2 (S_1)	1.0275	0.1342	0.1253
3 (S_1)	0.5405	0.1807	0.1494

$S_1 \leftarrow S_0$ -СПЕКТР ПРОПАНАЛЯ- d_1

Наиболее яркая особенность спектра пропаналя- d_1 – три пары интенсивных полос (1 и 1*, 2 и 2*, 3 и 3*) с расстоянием в парах 5–7 см^{-1} (рис. 2). Интервалы между низкочастотными полосами пар составляют 86.8 и 95.8 см^{-1} , между высокочастотными полосами – 84.7 и 95.9 см^{-1} .

Оценка инверсионного расщепления нулевого колебательного уровня конформера 2 пропаналя- d_1 , полученная из потенциала инверсии, най-

денного по экспериментальным данным для конформера 2 пропаналя- h_1 , составляет $\sim 3 \text{ см}^{-1}$, а интервалы ~ 85 и 96 см^{-1} хорошо согласуются с рассчитанными торсионными частотами (этильного волчка) для гош и конформеров 2 пропаналя- d_1 (табл. 2). Поэтому указанные выше полосы отнесены к переходам между торсионно-инверсионными уровнями системы 2 \leftarrow гош (табл. 1). Слабая полоса 29246.0 см^{-1} , отнесенная к “началу” электронного $S_1 \leftarrow S_0$ -перехода гош-пропаналя- d_1 , сдвинута на $\sim 14 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область относительно соответствующего “начала” пропаналя- h_1 .

Мы нашли также ряд “псевдоначал”, которые сопровождаются группой характерных пар полос или группой полос, не имеющих пары. При отнесении этих “псевдоначал” (см. табл. 3) использовались такие же аргументы, как и для пропаналя- h_1 .

В спектре наблюдаются также несколько характерных групп полос, отличающихся от описанных выше; такие группы образуются большим числом полос заметной интенсивности, и максимальную интенсивность имеет не второй член прогрессии, а третий и четвертый (рис. 2). Две из них мы отнесли к системе 1 \leftarrow гош (табл. 3) по аналогии с переходами пропаналя- h_1 . К “началу” системы 1 \leftarrow гош мы отнесли слабую полосу 29266.0 см^{-1} (табл. 3), откуда следует, что экспериментальное значение разности энергии конформеров 1 и 2 пропаналя- d_1 составляет 20.0 см^{-1} .

Как и для пропаналя- h_1 по инверсионным уровням энергии конформера 2 пропаналя- h_1 были найдены потенциальные функции инверсии вида (3) и (4); в этом случае получены очень похожие результаты, поэтому ниже приведены данные только для функции (3); в этом случае $g_{44}^{(0)} = 0.6897 (\text{а.е.м.})^{-1}$, $g_{44}^{(2)} = -0.0492 (\text{а.е.м.})^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, $a = 2502$, $b = -2351 \text{ см}^{-1}$, величины потенциального барьера инверсии и равновесного угла выхода связи CD_a из плоскости CCO составляют 552 см^{-1} и $\pm 36.7^\circ$ соответственно. Наблюдаемые и рассчитанные энергии инверсионных уровней приведены в табл. 6.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование электронно-колебательных $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров поглощения паров пропаналя- h_1 и - d_1 при комнатной температуре показало, что большая часть интенсивных полос может быть надежно отнесена к системам переходов $2(S_1) \leftarrow S_0$ (гош(S_0)), в согласии с приведенными ранее неэмпирическими расчетами [16]. В спектрах обнаружена очень высокая активность торсионных (этильных групп) и инверсионных (неплоских карбонильных фрагментов молекул в S_1 -состоя-

Таблица 6. Частоты (ν , см^{-1}) и формы колебаний конформеров (*gosh* и 1, 2) пропаналя

$\nu(h_1)$			$\nu(d_1)$			Форма колебаний
1	2	<i>gosh</i>	1	2	<i>gosh</i>	
–	1194.9	–	–	1179.7	–	$\nu_1(\text{CO})$
671.7	690.9	–	–	706.9(?)	–	$\nu_2(\text{C1C2})$
493.2	467.0	(508)	437.4	426.9	(503)	$\nu_{10}(\text{CCO})$
–	40.0	921	–	4.8	636	ν_{22}
–	210.2(?)	(193.7)	–	–	(183.7)	$\nu_{23}(\text{CH}_3, \text{торс.})$
100.2	101.2	94.9	~97	96.3	86.4	$\nu_{24}(\text{C}_2\text{H}_5, \text{торс.})$

Примечание. В скобках – данные [22], для *gosh*-конформеров $\nu_{22} = \nu(\text{CH}_a/\text{CD}_a, \text{непл.})$, для конформеров 2 приведены величины инверсионного расщепления нулевых колебательных уровней, для конформеров 1 инверсионное расщепление нулевых колебательных уровней не наблюдается. Для конформеров 1-пропаналя- d_1 приведена оценка $\nu_{24} \sim 97 \text{ см}^{-1}$ как половина наблюдаемого обертона $2\nu_{24}$ равна 193.1 см^{-1} (см. табл. 4).

нии) колебаний. Характерные группы полос спектров представляют собой торсионные прогрессии (24_0^v), интенсивности которых проходят через максимум. В соответствии с принципом Франка–Кондона, это означает, что минимумы на ППЭ молекул пропаналя- h_1 и $-d_1$ в S_1 -состоянии смещены относительно минимумов в S_0 -состоянии по координате вращения этильных групп, в соответствии с результатами неэмпирического расчета [16]. Более того, как видно из табл. 1 и 4, рассчитанные и экспериментальные энергии нижних торсионных уровней 24_0^v хорошо согласуются (хотя эксперимент и не подтверждает несколько более высоких значений торсионных частот конформеров 1 по сравнению с конформерами 2 пропаналя- h_1 и $-d_1$, предсказываемых расчетом).

Для рассчитанных и экспериментальных инверсионных уровней энергии наблюдаются значительно большие расхождения (табл. 7). В частности, расчет плохо воспроизводит инверсионное расщепление нулевых колебательных уровней конформеров 2 ($\omega(0_0^{0-}) - \omega(0_0^{0+})$), что является следствием завышения величины соответствующего барьера инверсии (880 см^{-1} против $550\text{--}580 \text{ см}^{-1}$, найденной по экспериментальным энергиям инверсионных уровней). Следует отметить, что для молекул карбонильных соединений такая ситуация достаточно типична [31]. Тем не менее экспериментальные исследования полностью подтверждают предсказание расчета о пирамидальном строении карбонильного фрагмента, по крайней мере, для конформеров 2 пропаналя- h_1 и $-d_1$.

В табл. 6 приведены экспериментальные значения фундаментальных частот конформеров пропаналя- h_1 и $-d_1$, найденные в настоящей работе и в [22]. Сравнение этих данных с результатами неэмпирических расчетов (табл. 2) указывает на значительное расхождение соответствующих ве-

личин для частот $\nu_1(\text{CO})$ конформеров 2 и $\nu_2(\text{C}_1\text{C}_2)$ конформеров 1 и 2 даже с учетом того, что расчет указанных частот проводился в гармоническом приближении. В то же время частоты $\nu_{10}(\text{CCO})$ для конформеров 1, 2 и *gosh*, а также $\nu_{23}(\text{торс.})$ для конформеров 2 и *gosh* пропаналя- h_1 и $-d_1$ из табл. 2 и 6 хорошо согласуются. Следует отметить, что торсионные колебания метильных волчков в исследованных спектрах пропаналя- h_1 и $-d_1$ практически не проявляются в соответствии с предсказанием неэмпирического расчета практической неизменности относительных ориентации метильных волчков при $S_1 \leftarrow S_0$ -возбуждении молекул пропаналя.

Описанное выше исследование $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров пропаналя- h_1 и $-d_1$ позволило обнаружить для каждого изотопомера только по две системы переходов: $2 \leftarrow gosh$ и, вероятнее всего, $1 \leftarrow gosh$. Нам не удалось надежно идентифицировать перехо-

Таблица 7. Наблюдаемые и рассчитанные энергии инверсионных уровней конформеров 2 пропаналя- h_1 и $-d_1$ (см^{-1})

Уровень	Пропаналь- h_1			Пропаналь- d_1		
	I	II	III	I	II	III
0–	40.0	40.1	5.9	4.8	4.6	0.8
1+	455.1	458.0	536.0	320.5	320.5	471.6
1–	751.6	756.7	758.2	426.9	414.5	495.4
2+	1159.9	1177.6	1119.8	631.2	639.0	879.0
2–	–	1694.1	1508.8	–	–	–
3+	2138.8	2162.3	1943.0	–	–	–
3–	2747.0	2719.4	2406.7	–	–	–

Обозначения: I – эксперимент, II – решение обратной колебательной задачи (см. текст), III – решение двумерной торсионно-инверсионной задачи [16]; обозначение уровней см табл. 1.

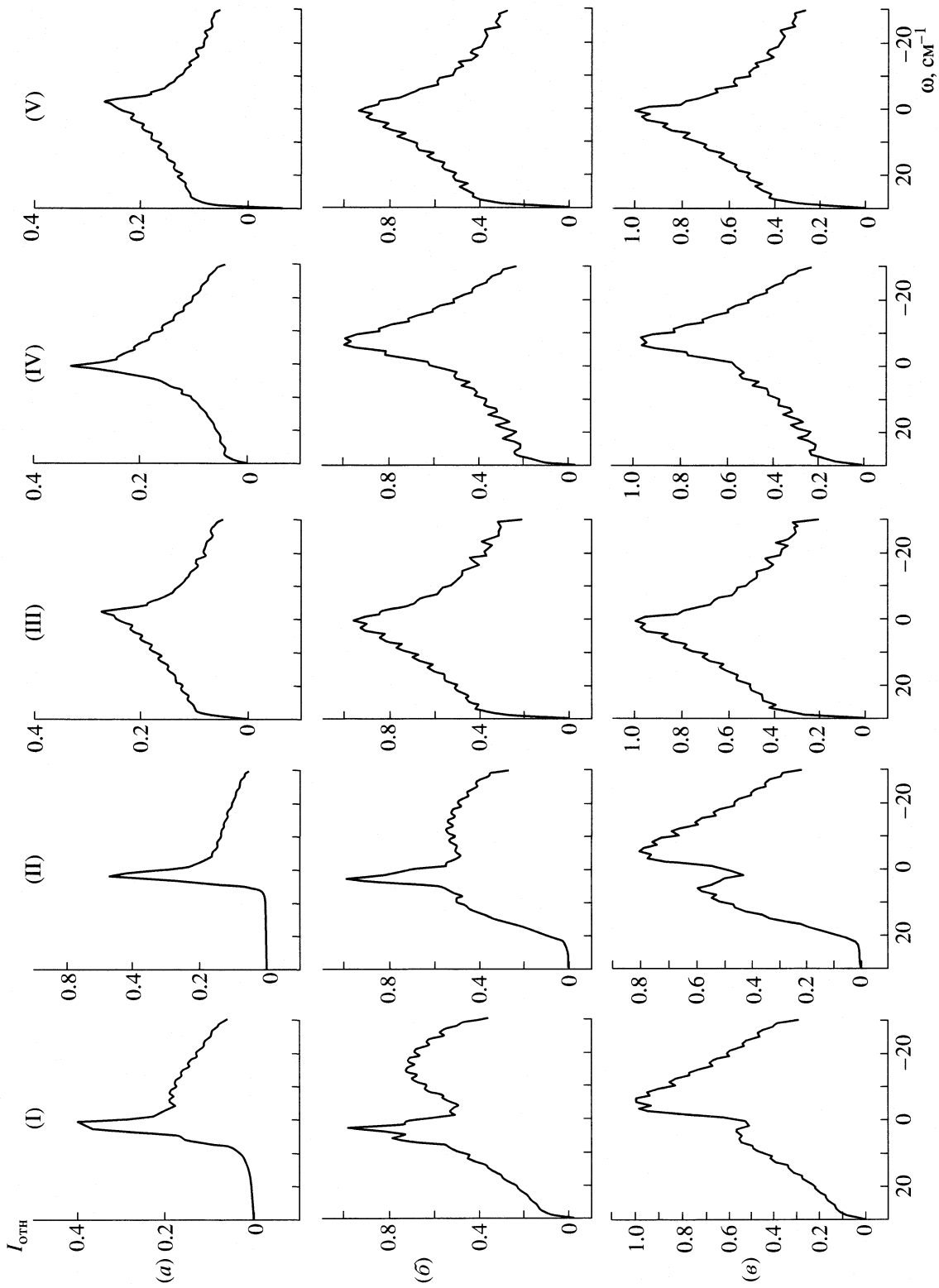


Рис. 6. Рассчитанные вращательные контуры электронно-колебательных полос (A-, B- и C-типов) $S_1 \leftarrow S_0$ -спектра пропаналя-1 для систем: I – 1 \leftarrow цис, II – 3 \leftarrow цис, III – 1 \leftarrow гош, IV – 2 \leftarrow гош, V – 3 \leftarrow гош. Ширина щели 1.0 см^{-1} , температура 300 К. Вращательные постоянные конформеров пропаналя приведены в табл. 5.

ды систем 3 ← *гош*, а также 1 ← *цис* и 3 ← *цис*. В то же время мы не смогли предложить разумного отнесения интенсивной полосы 29612.8 см⁻¹ и нескольких достаточно интенсивных полос в области выше 30000 см⁻¹ в спектре пропаналя-*h*₁, а также для интенсивной полосы 30186.2 см⁻¹ и нескольких интенсивных полос в более высокочастотной области в спектре пропаналя-*d*₁. Возможно, эти полосы связаны с системами переходов *цис*-пропаналя (или 3 ← *гош*).

В связи с этим интересно отметить краткое сообщение [32] об исследовании $S_1 \leftarrow S_0$ -спектров возбуждения флуоресценции молекул CH₃CH₂CHO, CH₃CH₂CDO и CH₃CD₂CHO в сверхзвуковой струе. К “началам” электронных переходов указанных молекул отнесены полосы 30064, 30099 и 30042 см⁻¹ соответственно. Авторы [32] не привели никаких подробностей, в том числе, соображений о конформационном составе исследованных ими молекул. Наиболее вероятно, в [32] были зарегистрированы переходы *цис*-пропаналя, однако для надежного решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования пропаналя, прежде всего методами лазерной спектроскопии в сверхзвуковой струе, поскольку в спектре “охлажденных” молекул электронно-колебательные переходы *гош*-конформеров с большой вероятностью наблюдаться не будут, и вид спектров может существенно упроститься.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32146) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект № НШ-1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
- Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Аверина Е.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 1998. № 2. С. 294.
- Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 6. С. 1087.
- Яковлев Н.Н., Михайлов М.Н., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 507.
- Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 99.
- Алексеев В.Н., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 498.
- Бадави М., Годунов И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 490.
- Батаев В.А., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 1. С. 103.
- Батаев В.А., Пупышев В.И., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 11. С. 1928.
- Батаев В.А., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Там же. 2001. Т. 75. № 8. С. 1454.
- Батаев В.А., Кудич А.В., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 1. С. 80.
- Батаев В.А., Кудич А.В., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. № 7. С. 1168.
- Батаев В.А., Абраменков А.В., Годунов И.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 6. С. 906.
- Батаев В.А., Долгов Е.К., Абраменков А.В. и др. // Там же. 2000. № 6. С. 989.
- Bataev V.A., Dolgov E.K., Abramnikov A.V. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2002. V. 88. № 4. P. 414.
- Kudich A.V., Bataev V.A., Abramnikov A.V. et al. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 2003. V. 631. P. 39.
- Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 467.
- Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Абраменков А.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 9. С. 1642.
- Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Долгов Е.К., Абраменков А.В. // Там же. 2001. Т. 75. № 11. С. 1992.
- Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Долгов Е.К., Абраменков А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. № 7. С. 1161.
- Van Nuffel P., Van den Enden L., Van Alsenoy C., Geise H.J. // J. Mol. Struct. 1984. V. 116. № 1. P. 99.
- Durig J.R., Guirgis G.A., Bell S., Brewer W.E. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 49. P. 9240.
- Brand J.C.D. // MTP Intern. Rev. Sci. 1972. Phys. Chem. Ser. I. V. 3. Spectroscopy/Ed. by D.A. Ramsay. 1972. P. 155.
- Noble M., Apel E.C., Lee E.K.C. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 5. P. 2219.
- Noble M., Lee E.K.C. // Ibid. 1984. V. 81. № 4. P. 1632.
- Baba M., Hanazaki I., Nagashima U. // Ibid. 1985. V. 82. № 9. P. 3938.
- Яковлев Н.Н., Белозерский И.С., Годунов И.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1994. № 11. С. 1957.
- Яковлев Н.Н., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 3. С. 480.
- Vivier-Bunge A., Uc V.H., Smeyers Y.G. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 6. P. 2279.
- Годунов И.А., Абраменков А.В., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 5. С. 947.
- Годунов И.А., Батаев В.А., Яковлев Н.Н., Пупышев В.И. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 1912.
- Laane J., Cheatham C.M., Huang M., Kelly M.B. // 12th Int. Conf. Raman Spectrosc. Proc. Columbia. Chinester, 1990. P. 616.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕТРАКАЛИЙУРАНИЛТРИКАРБОНАТА

© 2005 г. **Н. В. Карякин**, Н. Г. Черноруков, А. В. Князев, М. А. Князева,
А. В. Маркин, Е. В. Замковая

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 13.07.2004 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К кристаллического $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ (-4030.0 ± 8.5 кДж/моль). Методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 8–350 К и динамической калориметрии в области 320–450 К изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции этого соединения в области 0–450 К. Вычислены его стандартная энтропия (-1006.1 ± 2.1 Дж/(моль К)) и функция Гиббса образования (-3730.0 ± 9.0 кДж/моль) при 298.15 К.

В данной работе приведены результаты определения стандартной энтальпии образования и измерения теплоемкости кристаллического $K_4[UO_2(CO_3)_3]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Элементный анализ на содержание калия и урана проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. Содержание углерода определяли с помощью термогравиметрии по удалению трех молей оксида углерода (IV) из соединения при 800°C. По данным элементного анализа, состав полученного соединения (%) отвечал формульной единице $K_4[UO_2(CO_3)_3]$:

Оксид	K_2O	UO_3	CO_2
Найдено	31.10	47.10	21.80
Вычислено	31.07	47.16	21.77

Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, CoK_{α} -излучение. Согласно результатам рентгенофазового анализа $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ имеет слоистое строение. Основа структуры – уранил-анионный комплекс, в состав которого входят уранил-карбонатные анионы $\{UO_2(CO_3)_3\}^{4-}$, связанные между

собой ионами калия [1]. Индицирование рентгенограммы соединения было выполнено в моноклинных осях. Параметры элементарной ячейки $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ оказались равными: $a = 10.247$ (3), $b = 9.202$ (2), $c = 12.226$ (3) Å, $\beta = 95.1(1)^\circ$, что находится в соответствии со структурными данными [1].

Термохимия тетракалийуранилтрикарбоната. Экспериментальный термохимический материал получали с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [2, 3]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего ($V = 5$ см³), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего ($V = 40$ см³) с раствором фтороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления и цифровым вольтметром Ш-516. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Систематическую погрешность измерений оценивали в серии опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации “ос.ч.” в бидистиллированной воде. Энтальпия растворения KCl (0.2 М) составила $\Delta_r H^\circ(298) = 17.53 \pm 0.04$ кДж/моль. Суммарная погрешность определения энтальпий изученных процессов, зависящая от абсолютной величины энтальпий реакций, продолжительности эксперимента и чистоты использованных реагентов, не превышала 1.5–2.0%. В качестве примера в табл. 1 приведены результаты определения энтальпии растворения $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ в 13.5 М водном растворе фтороводородной кислоты при

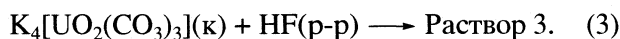
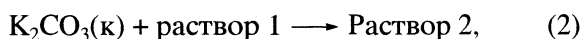
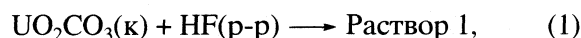
Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ в 13.5 М растворе фтороводородной кислоты, $T = 298.15$ К

№	m , г	$\Delta t_{оп}$, К	Δt_n , К	q , Дж	C_p , Дж/К	$-\Delta_r h^\circ(298)$, Дж	$-\Delta_r H^\circ(298)$, кДж/моль
1	0.20515	0.183	0.157	32.22	205.2	37.55	111.0
2	0.20495	0.187	0.154	32.13	208.6	39.01	115.4
3	0.21315	0.186	0.159	32.49	204.3	40.00	113.8

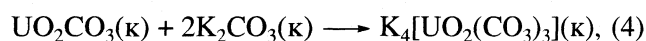
Обозначения: m – масса вещества; $\Delta t_{оп}$ – подъем температуры в результате химической реакции; Δt_n – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель; q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель; C_p – энергетический эквивалент калориметрической системы; $\Delta_r h^\circ(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества.

298.15 К. В качестве погрешности энтальпии растворения рассчитывали среднеквадратичные отклонения. Среднее значение $\Delta_r H^\circ(298)$ составила 113.4 ± 1.3 кДж/моль.

Для расчета стандартной энтальпии образования $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ выбрана приведенная ниже термохимическая схема. При 298.15 К определяли энтальпии реакций следующих соединений с 13.5 М фтороводородной кислотой (табл. 2).



По данным [4] комплексообразование в растворах 2 и 3 приводит к практически полному смещению равновесия реакций (2) и (3) вправо. Кроме того, навески реагентов были подобраны таким образом, чтобы количество выделяющегося CO_2 в реакциях (1) и (2) было равно количеству выделяющегося газа в реакции (3). С учетом сделанных замечаний вычитание уравнения (3) из суммы уравнений (1) и (2) приводит к схеме следующего процесса:



энтальпия которого по закону Гесса равна:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_4^\circ(298) &= \Delta_r H_1^\circ(298) + 2\Delta_r H_2^\circ(298) - \\ &- \Delta_r H_3^\circ(298) = -26.9 \pm 2.0 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

По величине $\Delta_r H_4^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических UO_2CO_3 (-1698.0 ± 8.0) [5] и K_2CO_3 (-1153.1 ± 2.1) [6] вычисляли стандартную энтальпию образования при 298.15 К кристаллического тетракалий-уранилтрикарбоната:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298, K_4[UO_2(CO_3)_3], к) &= \Delta_r H_4^\circ(298) + \\ + \Delta_r H^\circ(298, UO_2CO_3, к) + 2\Delta_r H^\circ(298, K_2CO_3, к) &= \\ = -4030.0 \pm 8.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Теплоемкость и термодинамические функции тетракалийуранил-трикарбоната. Теплоемкость $K_4[UO_2(CO_3)_3]$ в интервале 8–350 К измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре БКТ-3 [7]. В калориметрическую титановую ампулу помещали 0.5660 г исследуемого вещества. Температуру измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной гелием до давления 8.5 кПа. Поверку проводили измерением теплоемкости бензойной кислоты марки К-1. Полученные результаты совпали с литературными значениями теплоемкости бензойной кислоты в пределах 1.0–2.0% в интервале 6–40 К; 0.5% в интервале 40–80 К и 0.2% в области 80–350 К. Таким же был разброс экспериментальных значений теплоемкости изученного вещества около усредняющей кривой. Теплоемкость в интервале 320–450 К измеряли в автоматизированном термоаналитическом комплексе (АДКТТМ), работающим по принципу тройного теплового моста [8] – дифференциальном сканирующем калориметре со средней скоростью нагрева 1.5 К/мин.

Надежность работы калориметра проверяли по измерению теплоемкости образцов синтетического корунда и меди, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. Отклонения экспериментальных значений C_p° корунда и меди от литературных не превышали $\pm(2-2.5)\%$ для корунда и

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 13.5 М фтороводородной кислоты при 298.15 К (кДж/моль)

Реакция	$-\Delta_r H^\circ(298)$	$-\Delta_r H_p^\circ$
1	56.4, 54.2, 51.4	54.0 ± 1.4
2	43.3, 43.0, 43.1	43.1 ± 0.1
3	111.0, 115.4, 113.8	113.4 ± 1.3

Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости (Дж/(моль К)) кристаллического $K_4[UO_2(CO_3)_3]$, $M = 606.4196$ г/моль

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
7.89	1.18	81.70	162.3	196.06	290.6	323.04	374.3	390.35	556.7
8.67	1.50	82.88	170.3	199.73	294.3	326.35	375.6	392.16	559.7
9.45	2.22	84.24	168.7	203.36	296.2	327.61	380.8	393.97	567.6
10.18	2.85	86.22	174.1	206.98	299.6	329.57	380.0	395.80	572.5
10.92	3.55	86.77	174.7	210.59	302.6	331.55	388.7	397.63	572.0
11.69	3.74	89.30	177.9	214.20	305.3	333.55	380.2	399.47	582.0
12.65	3.76	89.92	180.5	217.81	308.8	335.56	390.0	401.29	641.0
13.74	4.71	91.82	185.0	221.42	311.4	337.58	384.5	403.08	721.0
14.81	5.82	93.62	186.1	225.02	315.1	339.59	400.0	404.89	677.4
15.90	7.44	97.31	192.0	228.62	316.0	341.59	395.4	406.72	611.9
17.02	9.26	101.00	197.4	232.22	319.4	343.57	398.4	408.56	587.6
18.16	11.28	104.68	202.8	235.81	322.4	345.52	411.0	410.41	573.1
19.31	14.12	108.36	207.8	239.41	324.4	347.46	411.8	412.26	570.0
22.01	18.47	112.04	212.7	242.98	328.1	349.39	414.2	414.10	568.8
24.79	25.30	115.72	217.8	246.56	330.8	351.29	423.0	415.95	563.0
27.50	32.73	119.41	222.5	250.14	333.2	353.15	434.0	417.80	560.3
30.17	39.44	123.08	226.7	253.71	336.4	354.98	428.1	419.64	557.0
32.83	45.27	126.75	229.9	257.30	339.5	356.78	437.8	421.51	563.0
35.47	51.64	130.41	234.4	260.86	341.3	358.58	447.5	423.37	565.8
38.08	58.57	134.07	238.7	264.42	343.3	364.10	465.1	425.23	559.0
40.69	66.40	137.73	242.2	267.96	345.2	362.13	462.7	427.10	563.4
43.28	73.82	141.46	245.4	271.50	348.0	363.90	461.5	428.96	554.9
45.86	81.58	145.11	249.1	275.02	350.4	365.65	480.3	430.81	563.0
48.43	88.63	148.76	252.0	278.97	350.3	367.40	484.5	432.65	559.1
51.00	96.45	152.41	255.8	282.11	352.0	369.13	491.2	434.49	560.3
53.56	104.0	156.07	258.3	285.59	354.5	370.87	494.2	436.34	560.0
56.12	111.0	159.72	261.8	289.06	356.3	372.62	487.0	438.18	561.0
58.68	115.2	163.36	265.1	292.52	359.1	374.36	502.1	440.02	559.1
61.26	120.0	166.99	268.1	295.98	360.1	376.10	512.0	441.86	565.8
63.90	125.0	170.63	271.2	299.41	364.4	382.50	520.0	443.69	564.6
66.44	129.5	174.26	274.1	302.82	364.7	379.61	525.0	445.52	561.5
68.97	134.0	177.90	276.5	306.22	367.8	381.37	530.0	447.35	558.5
71.51	140.4	181.54	278.9	309.60	371.2	383.15	534.0	449.17	567.6
74.08	144.4	185.18	282.4	312.97	371.5	384.92	541.0		
76.63	150.2	188.81	285.3	316.34	372.2	386.73	534.9		
79.17	156.7	192.44	287.5	319.69	374.7	388.54	540.0		

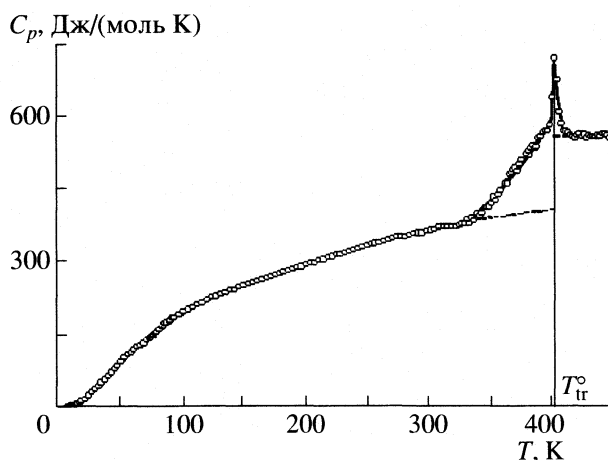
Примечание. В интервале 330–420 К приведены эффективные значения теплоемкости в области перехода.

$\pm 1\%$ для меди. Однако, поскольку теплоемкость образца в интервале 320–350 К измеряли также и в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью $\pm 0.2\%$, а условия измерения в динамическом калориметре подбирали так, что в указанном интервале температуры значения C_p° , полученные на обоих калориметрах совпадали, то полагали, что при $T > 350$ К величина C_p° измеряется с погрешностью примерно $\pm(0.5\text{--}1.5)\%$. Погрешность в определении температур и энтальпий физических переходов составляет ± 0.2 К и $\pm 0.8\%$ соответственно.

Экспериментальные значения изобарной теплоемкости тетракалийуранилтрикарбоната в интервале 8–450 К приведены в табл. 3 и рисунке. В интервале 330–420 К на кривой $C_p = f(T)$ для $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ наблюдается обратимый эндотермический пик, связанный с переходом типа кристалл I \rightarrow кристалл II [ΔC_p (кр I \rightarrow кр II) = 152.4 Дж/(моль К)] [9]. Графическим интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ в области перехода определяли энтальпию перехода ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ = 6.9 \pm 0.1$ кДж/моль), а по максимуму пика определяли температуру перехода, которая оказалась равной $T_{\text{tr}} = 403.0 \pm 0.5$ К, тогда энтропия перехода $\Delta_{\text{tr}}S^\circ = 17.1$ Дж/(моль К).

Для расчета термодинамических функций экспериментальные значения теплоемкости кристаллического $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ в интервале 8–18 К экстраполировали к 0 К по уравнению $C_p = 7.36 \times 10^{-3}T^{2.52}$ ($C_p = aT^n$), в котором коэффициенты a и n найдены при обработке экспериментальных результатов в координатах $\ln C_p = \ln a + n \ln T$. Значение степени в данном уравнении показывает, что структура $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ занимает промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами [10]. Отметим, что для соединения $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ значение степени в данном уравнении, в соответствии с работой [11], составило 2.87. Следовательно, при увеличении размера катиона происходит монотонное уменьшение размерности структуры от практически каркасной в соединении натрия к слоистой в производном калия. Численным интегрированием зависимостей $C_p = f(T)$ и $C_p = f(\ln T)$ вычисляли энтальпии нагревания и абсолютные энтропии изученного вещества. Функции Гиббса нагревания для каждой температуры вычисляли по уравнению Гиббса–Гельмгольца. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 4.

По абсолютным энтропиям (Дж/(моль К)) $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ и соответствующих простых веществ (64.68 ± 0.21 для К [6], 5.74 ± 0.13 для С (графит) [12], 50.21 ± 0.17 для U [13] и 205.037 ± 0.033 для O_2 [14]) вычисляли стандартную энтропию образования



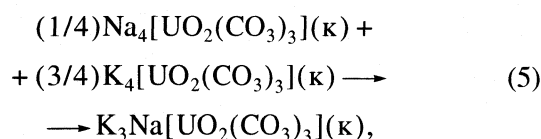
Температурная зависимость изобарной теплоемкости $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

при 298.15 К изученного соединения: $\Delta_f S^\circ(298, \text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3, \kappa) = -1006.1 \pm 3.0$ Дж/(моль К).

По этой величине и стандартной энтальпии образования вычисляли стандартную функцию Гиббса образования при 298.15 К тетракалийуранилтрикарбоната:

$$\begin{aligned} \Delta_f G^\circ(298, \text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3, \kappa) &= \\ &= -3730.0 \pm 9.0 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

По полученным и литературным данным [11, 15] вычисляли термодинамические функции процесса синтеза минерала гримзелита, имеющего формулу $\text{K}_3\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, который можно представить в виде следующей схемы:



$$\Delta_f H_5^\circ(298) = 24.0 \pm 11.0 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta_f S_5^\circ(298) = 37.0 \pm 3.0 \text{ Дж/(моль К),}$$

$$\Delta_f G_5^\circ(298) = 13.0 \pm 11.5 \text{ кДж/моль,}$$

$$K_a(298) = 5.30 \times 10^{-3}.$$

Таким образом, впервые изучена теплоемкость в области 8–450 К и рассчитаны стандартные термодинамические функции образования $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$. Установлена и интерпретирована аномалия на температурной зависимости теплоемкости данного соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33055) и гранта Президента РФ поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант № МК-2175.2003.03).

Таблица 4. Теплоемкость и термодинамические функции кристаллического $K_4[UO_2(CO_3)_3]$

T, K	$C_p, Дж/(моль К)$	$H(T) - H(0), кДж/моль$	$S(T), Дж/(моль К)$	$-[G(T) - H(0)], кДж/моль$
кристалл I (моноклинный)				
0	0	0	0	0
5	0.425	0.000621	0.188	0.000320
10	2.44	0.00712	0.990	0.00279
15	6.77	0.0283	2.68	0.0118
20	15.50	0.08349	5.761	0.03173
25	24.68	0.1817	10.14	0.07175
30	40.57	0.3452	16.03	0.1356
35	49.64	0.5716	23.01	0.2338
40	64.36	0.8543	30.53	0.3668
45	79.83	1.215	39.02	0.5404
50	93.87	1.650	48.17	0.7581
55	106.2	2.151	57.71	1.023
60	117.2	2.710	67.43	1.336
65	127.8	3.323	77.23	1.697
70	138.2	3.988	87.08	2.108
75	148.7	4.705	96.97	2.568
80	159.2	5.475	106.9	3.078
90	179.3	7.169	126.8	4.246
100	195.8	9.048	146.6	5.614
110	210.2	11.08	166.0	7.177
120	223.0	13.25	184.8	8.932
130	234.3	15.53	203.1	10.87
140	244.3	17.93	220.9	12.99
150	253.4	20.42	238.0	15.29
160	261.9	22.99	254.7	17.75
170	270.1	25.65	270.8	20.38
180	278.2	28.40	286.4	23.16
190	286.2	31.22	301.7	26.11
200	294.3	34.12	316.6	29.20
210	302.3	37.10	331.1	32.44
220	310.2	40.17	345.4	35.82
230	318.0	43.31	359.3	39.34
240	325.6	46.52	373.0	43.01
250	332.8	49.82	386.5	46.80
260	339.7	53.18	399.7	50.73
270	346.3	56.61	412.6	54.80
280	352.4	60.10	425.3	58.99
290	358.2	63.66	437.8	63.30
298.15	362.6	66.59	447.8	66.91
300	363.6	67.27	450.0	67.74
310	368.8	70.93	462.0	72.30
320	373.8	74.64	473.8	76.98
330	381.0	78.41	485.4	81.78
340	385.5	82.24	496.9	86.69
350	389.7	86.12	508.1	91.71
360	394	90.0	519	96.9
370	397	94.0	530	102
380	401	98.0	541	107
390	404	102	551	113
400	407	106	562	119
403	407	107	564	120
кристалл II				
403	560	114	581	120
410	560	118	591	124
420	561	124	606	131
430	562	129	617	136
440	563	135	630	143
450	564	140	643	149

Примечание. В интервале 330–420 К приведены значения C_p , полученные методом интерполяции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Han J.C., Rong S.B., Chen S.B., Wu X.R.* // Chinese J. Chem. 1990. № 4. P. 313.
2. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184–197.
3. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 8. С. 1366.
4. *Уран.* Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. 504 с.
5. *Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л.* Химия актиноидов. Ч. 3. М.: Мир, 1999. С. 647.
6. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Вып. X. Ч. I, II.
7. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
8. *Kabo A.G., Diky V.V.* // Thermochimica Acta. 2000. V. 347. P. 79.
9. Физика и химия твердого состояния органических веществ. / Под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1968. 738 с.
10. *Тарасов В.В.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 24. С. 111.
11. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В., Князева М.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1735.
12. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1971. Вып. IV. Ч. 2. С. 431.
13. Термические константы веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978. Вып. VIII. Ч. I. 527 с.
14. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. V. 7. № 1. P. 1.
15. *Карякин Н.В., Черноруков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Журн. физ. химии. В печати.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК [541.127.4+536]:547.316.6

РАВНОВЕСИЯ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТРИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2005 г. И. В. Гарист, Л. Г. Столярова, В. Н. Емельяненко, Г. Н. Роганов

Могилевский государственный университет продовольствия

E-mail: ROGANOV@TUT.BY

Поступила в редакцию 11.10.2004 г.

Импульсным методом в микрореакторе на газовой линии хроматографа в интервале 498–623 К изучено равновесие взаимной изомеризации 2,6-диметилоктатриена-2, *транс*-4, *транс*-6, 2,6-диметилоктатриена-2, *транс*-4, *цис*-6, 2,6-диметилоктатриена-1, *транс*-3, *транс*-5, 2-метил-6-метиленоктадиена-2, *транс*-4 и 2,6-диметилоктатриена-1, *транс*-3, *цис*-5 и получены термодинамические характеристики реакций. Отмечено, что энергетическая стабильность соединений возрастает при увеличении степени алкильного замещения крайних углеродов, входящих в систему сопряжения трех двойных связей, причем одно алкильное замещение стабилизирует соединение примерно на 10 кДж/моль, а различие энтропий изомеров в основном обусловлено различием чисел симметрии внутреннего вращения их молекул. Расчетами *ab initio* изучено конформационное состояние и получено аналитическое описание потенциальных поверхностей совместного внутреннего вращения асимметричных волчков *транс*-2-метилгексатриена-1,3,5, *транс*-3-метилгексатриена-1,3,5, *транс*, *транс*-гептатриена-1,3,5, *транс*, *транс*, *транс*-октатриена-2,4,6 и 2,5-диметилгексатриена-1,3,5; по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К получены величины термодинамических свойств этих соединений для их идеально-газового состояния.

Систематические исследования термодинамики сопряженных триеновых углеводородов, к которым относится большая группа алифатических монотерпенов, не проводились. Известны лишь значения энтальпий образования при 298.15 К *цис*- и *транс*-гексатриенов-1,3,5, *цис*-2,6-диметил-октатриена-2,4,6 (*цис*-аллооцимен) и 2-метил-6-метиленоктадиена-2,7 (мирцена) из эксперимента по их гидрированию [1, 2], а также термодинамические свойства *цис*- и *транс*-гексатриенов-1,3,5 в идеально-газовом состоянии и широких интервалах температур, полученные по молекулярным и спектральным данным [3].

В продолжение исследований термодинамики полиеновых соединений [4] нами изучены равно-

весия взаимной изомеризации диметилоктатриенов, выполнен анализ конформационного состояния и методами статистической термодинамики по молекулярным и спектральным данным в интервале 298.15–1000 К получены величины термодинамических свойств пяти алкатриенов.

Равновесия изомеризации 2,6-диметилоктатриенов. В настоящей работе исследовались равновесия изомеризации 2,6-диметилоктатриена-2, *транс*-4, *транс*-6 (*транс*-аллооцимена) (I), 2,6-диметилоктатриена-2, *транс*-4, *цис*-6 (*цис*-аллооцимена) (II), 2,6-диметилоктатриена-1, *транс*-3, *транс*-5 (III), 2-метил-6-метиленоктадиена-2, *транс*-4 (IV) и 2,6-диметилоктатриена-1, *транс*-3, *цис*-5 (V)

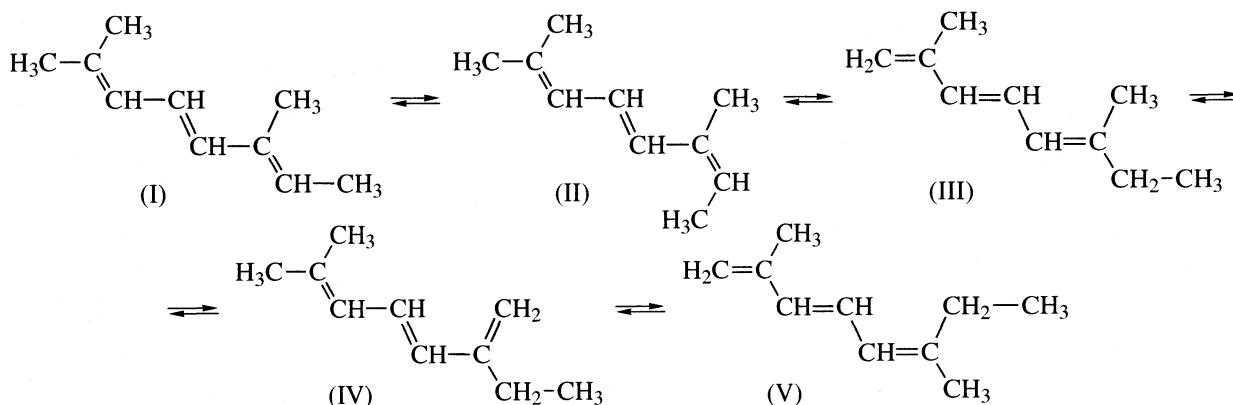


Таблица 1. Результаты опытов по изомеризации 2,6-диметиллоктатриенов

T, К	Исходный продукт	Катализатор	V _к , мм ³	Состав равновесной смеси, мол. %					x, мол. %	
				I	II	III	IV	V		
498	A, B	Al ₂ O ₃	80–160	44.2 ± 0.4	29.0 ± 0.6	11.0 ± 0.4	8.9 ± 0.5	6.8 ± 0.3	10–13	
	A	Pd	450–1000	44.5 ± 0.3	29.3 ± 0.3	10.6 ± 0.3	8.8 ± 0.1	6.9 ± 0.3	11–13	
523	A, B	Al ₂ O ₃	80–160	42.8 ± 0.6	27.7 ± 0.5	11.8 ± 0.2	9.9 ± 0.3	7.8 ± 0.3	13–16	
	A	Pd	450–1000	40.8 ± 3.0	29.1 ± 2.0	11.8 ± 0.8	10.2 ± 0.3	8.2 ± 0.1	12–15	
548	A, B	Al ₂ O ₃	80–160	41.0 ± 1.0	27.5 ± 0.6	12.1 ± 0.4	10.9 ± 0.4	8.5 ± 0.3	15–21	
	A	Pd	450–1000	41.5 ± 0.4	27.8 ± 0.6	12.0 ± 0.5	10.5 ± 0.0	8.3 ± 0.2	14–20	
573	A, B	Al ₂ O ₃	80–160	40.8 ± 1.0	26.1 ± 0.5	13.1 ± 0.2	11.2 ± 0.1	8.9 ± 0.4	16–23	
	A	Pd	450–1000	39.9 ± 0.8	27.5 ± 0.4	12.6 ± 0.4	11.5 ± 0.2	8.6 ± 0.6	16–20	
598	A, B	Al ₂ O ₃	80–160	38.4 ± 0.7	25.7 ± 0.4	13.7 ± 0.4	12.4 ± 0.4	9.8 ± 0.2	20–36	
	A	Pd	450–1000	38.4 ± 0.1	27.0 ± 0.0	13.2 ± 0.2	12.0 ± 0.1	9.3 ± 0.3	24–28	
623	A, B	Al ₂ O ₃	80–160	36.1 ± 1.1	24.7 ± 1.1	14.7 ± 0.1	13.3 ± 0.2	11.0 ± 0.4	39–40	
	A	Pd	450–1000	36.8 ± 0.3	26.4 ± 0.5	14.5 ± 0.6	12.7 ± 0.3	9.7 ± 0.0	40–42	
Составы исходных смесей										
				A	38.8	61.2	–	–	–	
				B	32.0	37.1	11.8	11.0	8.1	

Обозначения: V_к – объем слоя катализатора, x – количество примесей.

Используемые в качестве исходных продуктов смеси изомеров 2,6-диметиллоктатриенов выделены ректификацией из продуктов изомеризации α-пинена. Состав этих смесей приведен в табл. 1.

Анализ изомерных смесей 2,6-диметиллоктатриенов проводился на хроматографе “Chrom-5” с детектором ионизации в пламени и капиллярной колонкой 50000 × 0.2 мм, заполненной скваланом, при 110°C. В качестве газа-носителя использовался аргон. Качественная интерпретация хроматограмм осуществлялась по относительным характеристикам удерживания. Количественные расчеты велись по площадям пиков без введения калибровочных коэффициентов.

Равновесие изомеризации 2,6-диметиллоктатриенов изучалось в температурном интервале 498–623 К методом реакционной хроматографии в импульсном режиме со стеклянным микрореактором (диаметр 3 мм) на линии газового хроматографа. Это позволило совместить две отдельные стадии (проведение реакции и анализ получаемых продуктов) в одну, а также вследствие многократного разбавления исследуемого вещества инертным газом-носителем почти полностью подавить полимеризацию продуктов и максимально приблизить условия проведения реакции к идеально-газовым. Температурный режим микрореактора поддерживался с точностью ±1°C, коммуникации, соединяющие микрореактор с хроматографом, во избежание конденсации паров веществ реакционной смеси обогрелись до 200°C. Многочис-

ленные опыты показали, что в исследуемом интервале температур хроматографический режим работы реактора не наблюдался. Относительное время контакта веществ с катализатором регулировалось длиной его слоя и изменялось при каждой температуре более чем в 2 раза. Для ускорения реакции использовались катализаторы кислой природы (γ-Al₂O₃ с размером частиц 0.4 мм) и электронного типа (1% палладия на асбесте). Равновесие достигалось со стороны смесей с различным содержанием триенов. Количества побочных продуктов (в основном изомеры с другим углеродным скелетом) колебались в зависимости от температурного режима и объема слоя катализатора от 11–20% при 498 К до 40–44 мол. % при 623 К, причем продуктов уплотнения было <5% (определено с введением внутреннего стандарта – декана) Развитие побочных реакций не влияло на соотношение основных компонентов. Составы равновесных смесей приведены в табл. 1.

По данным табл. 1 для средней температуры опытов рассчитаны термодинамические характеристики реакций и оценены их погрешности для 95%-ного доверительного интервала (табл. 2). Анализ данных табл. 2 позволил сделать следующие заключения:

– величины энтальпий реакций I → III, I → IV и I → V, сопровождающихся миграцией системы трех сопряженных кратных связей, удовлетворяют характерной для олефинов и алкадиенов тенденции увеличения энергетической стабильности

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций изомеризации 2,6-диметилхаттатриенов, газ, 560 К

Реакция	$\Delta_r H_m^\circ$, кДж/моль	$\Delta_r S_m^\circ$, Дж/(моль К)	$\Delta_r S_m^\sigma$, Дж/(моль К)
I \rightarrow II	1.07 ± 1.05	-1.38 ± 1.90	-1.38
I \rightarrow III	9.74 ± 1.02	7.79 ± 1.83	-1.34
I \rightarrow IV	11.50 ± 1.07	9.81 ± 1.93	0.68
I \rightarrow V	11.71 ± 1.35	8.20 ± 2.43	-0.93

соединений при передвижении двойной связи или системы двух кратных связей к центру молекулы [5, 6]; иными словами – стабильность возрастает при увеличении степени алкильного замещения крайних углеродов, входящих в систему сопряжения, причем одно алкильное замещение стабилизирует соединение примерно на 10 кДж/моль;

– близкие к нулю значения энтальпий реакций I \rightarrow II, III \rightarrow IV и IV \rightarrow V обусловлены одинаковой степенью алкильного замещения крайних углеродов сопряженных систем двойных связей, участвующих в этих реакциях изомеров;

– различие энтропий изомеров в основном обусловлено различием чисел симметрии внутреннего вращения их молекул (I и II имеют по четыре метильных волчка и $\sigma = 3^4 = 81$, остальные – по 3 и $\sigma = 27$), что подтверждается близкими к нулю значениями бессимметричных энтропий реакций $\Delta_r S_m^\sigma$, приведенных в табл. 2.

Определение термодинамических свойств по молекулярным и спектральным данным. Расчеты термодинамических свойств методами статистической термодинамики для идеально-газового состояния веществ выполнены для *транс*-2-метилгексатриена-1,3,5 (VI), *транс*-3-метилгексатриена-1,3,5 (VII), *транс,транс*-гептатриена-1,3,5 (VIII), *транс,транс,транс*-октатриена-2,4,6 (IX) и 2,5-диметилгексатриена-1,3,5 (X) по методике [7].

Экспериментальные КР-спектры жидких VI–X и дейтероаналога VI измерены в [8, 9]: VI и VII в области волновых чисел 10–2000 см⁻¹, VIII–X – в диапазонах 0–1945 и 2700–3300 см⁻¹. ИК-спектры измерены [8, 9] в жидкости (VIII и X – 0–1945 см⁻¹), газовой фазе (VII – 10–2000 см⁻¹; VIII и IX – 0–1945 и 2700–3300 см⁻¹; X – 2700–3300 см⁻¹) и аргоновой матрице (VI – 10–2000 см⁻¹). Этими же авторами [8, 9] на основе анализа колебательных спектров, сопоставления со спектрами гексатриенов и расчетов частот нормальных колебаний (QCFF/π и VFF) проведена их частичная интерпретация. Полный набор частот фундаментальных колебаний получен нами с использованием этих данных и расчетов частот нормальных колебаний методом молекулярной механики ММ3 и *ab initio* в приближениях HF и B3LYP в базисе 6-31G(d) с

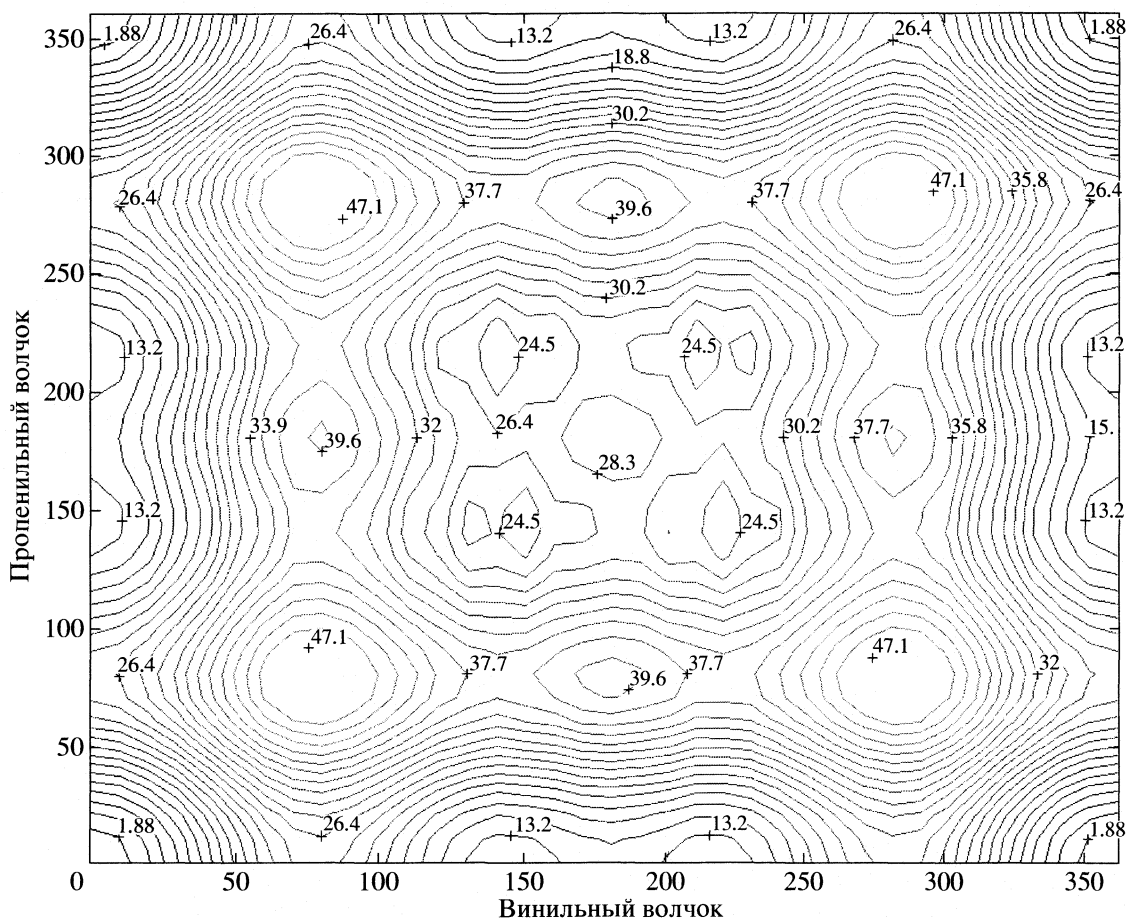
введением масштабирующих множителей, а также сопоставлением со спектрами родственных соединений. Вклады в термодинамические функции соединений внутреннего заторможенного вращения метильных, винильных и изопропенильных групп определены в классическом приближении.

Геометрические параметры, моменты инерции и конформационное распределение молекул соединений определены из расчетов *ab initio* в приближении HF/6-31G(d). Приведенные моменты инерции определены по [10]: для метильных групп – по методике для симметричных волчков, для пропенильных, изопропенильных и винильных – по методике для асимметричных волчков с большим разбалансом и учетом их центра масс.

Оценка конформационного состояния молекул алкатриенов, обладающих большим числом степеней свободы внутреннего вращения, проведена расчетами энергий их конформаций, получаемых при относительном последовательном вращении асимметрических групп вокруг связей C₂–C₃ и C₄–C₅ гексатриенового фрагмента молекул на 360 град через каждые 10 град. Форма поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения на рисунке, является типичной для всех соединений, при переходе от одного триена к другому меняются лишь ее параметры. Анализ потенциальных поверхностей для триеновых углеводородов VI, VII и VIII с несимметричными молекулами свидетельствует о том, что каждый из них реализуется в виде девяти энергетически устойчивых конформеров, которые представлены одной наиболее стабильной плоской трансoidalной формой, парой менее устойчивых зеркально-изомерных и энергетически равноценных *гош*-форм-1 с двугранным углом C₁C₂C₃C₄ гексатриенового фрагмента молекул $\varphi_1 = \pm 140$ град, другой подобной парой *гош*-форм-2 с двугранным C₆C₅C₄C₃-углом $\varphi_2 = \pm 140$ град и, наконец, четырьмя неплоскими попарно зеркально-изомерными конформерами с двугранными углами (град) C₁C₂C₃C₄ и C₆C₅C₄C₃, равными ± 140 град: *гош*-формы-3 ($\varphi_1 = +140$, $\varphi_2 = +140$ и $\varphi_1 = -140$, $\varphi_2 = -140$) и *гош*-формы-4 ($\varphi_1 = +140$, $\varphi_2 = -140$ и $\varphi_1 = -140$, $\varphi_2 = +140$).

Для алкатриенов IX и X с симметричными молекулами конформационная картина несколько упрощается: каждый из них представлен наиболее устойчивым плоским трансoidalным стереоизомером, зеркально-изомерными *гош*-формой-1 ($\varphi_1 = +140$) и *гош*-формой-2 ($\varphi_2 = -140$), двумя *гош*-формами-3 ($\varphi_1 = +140$, $\varphi_2 = +140$ и $\varphi_1 = -140$, $\varphi_2 = -140$) и *гош*-формой-4 ($\varphi_1 = +140$, $\varphi_2 = -140$) (φ_1 и φ_2 , град). Относительные энергии стереоизомеров для каждого соединения указаны ниже.

При наличии в молекуле нескольких волчков (внутримолекулярных ротамеров) их вклады в



Контурная карта поверхности потенциальной энергии при совместном внутреннем вращении асимметричных волчков в *транс,транс*-гептатриене-1,3,5.

термодинамические функции обычно вычисляются независимо друг от друга, хотя это является упрощением. Оно допустимо в случае незначительных потенциалов взаимодействия вращающихся групп. Согласно [7, 11] таким примером может служить практически независимое вращение двух метильных волчков в пропане. Потенциальная функция их одновременного вращения может быть представлена уравнением

$$V(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{V_1}{2}(2 + \cos 3\varphi_1 + \cos 3\varphi_2) + \frac{V_2}{2}\cos 3\varphi_1 \cos 3\varphi_2 - \frac{V_3}{2}\sin 3\varphi_1 \sin 3\varphi_2.$$

При этом основной трехкратный барьер $V_1 = 14.9$ на порядок выше потенциала взаимодействия волчков $V_2 \cong V_3 = 1.3$ кДж/моль.

Как показано ниже, потенциалы взаимодействия винильных, изопрпенильных и пропенильных волчков в молекулах алкатриенов почти на два порядка ниже потенциальных барьеров несмотря на сравнительно большие размеры вра-

щающихся групп. В этом случае для расчета вкладов внутреннего вращения допустимо классическое приближение для каждого из N волчков; выражение суммы состояний для их совокупности имеет вид [7, 11]:

$$Q_{\text{вн.вр}} = \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{N/2} \prod_1^N I_m^{0.5} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} e^{-\frac{V(\varphi_1 \dots \varphi_N)}{kT}} d\varphi_1, \dots, d\varphi_N.$$

При наличии в молекуле асимметричных волчков описание потенциальной функции заметно усложняется, поскольку каждый из них при своем вращении на 360 град имеет максимумы и минимумы энергии разной величины.

Для случая винильных, изопрпенильных и пропенильных волчков в рассматриваемых алкатриенах нами предложен следующий вид уравнения, описывающего потенциальные функции совместного вращения двух асимметрических волчков:

$$V(\varphi_1, \varphi_2) = \frac{V_1}{2}[v(\varphi_1) + v(\varphi_2)] + \\ + \frac{V_2}{2}v(\varphi_1)v(\varphi_2) - \frac{V_3}{2}u(\varphi_1)u(\varphi_2),$$

где

$$v(\varphi_1) = \frac{a}{2}(1 - \cos \varphi_1) + \\ + \frac{b}{2}(1 - \cos 2\varphi_1) + \frac{c}{2}(1 - \cos 3\varphi_1);$$

$$v(\varphi_2) = \frac{d}{2}(1 - \cos \varphi_2) + \\ + \frac{e}{2}(1 - \cos 2\varphi_2) + \frac{f}{2}(1 - \cos 3\varphi_2);$$

$$u(\varphi_1) = \frac{a}{2}(1 - \sin \varphi_1) + \\ + \frac{b}{2}(1 - \sin 2\varphi_1) + \frac{c}{2}(1 - \sin 3\varphi_1);$$

$$u(\varphi_2) = \frac{d}{2}(1 - \sin \varphi_2) + \\ + \frac{e}{2}(1 - \sin 2\varphi_2) + \frac{f}{2}(1 - \sin 3\varphi_2).$$

Потенциалы V_1, V_2, V_3 и коэффициенты уравнения a, b, c, d, e, f определяются методом наименьших квадратов по параметрам поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения в молекулах соединений. Значения функций внутреннего вращения винильных, пропенильных и изопропенильных групп вычислялись по классическому приближению с использованием уравнений, описывающих потенциальные поверхности вращения соответствующих асимметрических волчков. Определение этих значений для каждого соединения дублировалось оценкой интегрального вклада внутреннего вращения асимметрических волчков через выбранные из экспериментальных спектров торсионные частоты при условии, что каждое соединение представлено равновесной смесью стереоизомеров. Вклады конформационных превращений (функции смешения конформеров) при этом рассчитывались по методике [7].

Вклады внутреннего вращения метильных групп оценивались по таблицам Питцера и Гвина для симметрических волчков [12].

транс-2-Метилгексатриен-1,3,5. Произведение моментов инерции для наиболее стабильной конформации $I_A I_B I_C = 55267.964 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$. Фундаментальные частоты (без торсионных): 3106, 3105, 3052, 3032, 3022, 3013, 3008, 2972, 2971, 2882, 1631, 1627, 1585, 1457, 1442, 1426, 1398, 1378, 1316, 1301, 1288, 1270, 1166, 1040, 1019, 1007, 988,

947, 900, 894, 888, 865, 843, 707, 638, 540, 507, 493, 452, 325, 229, 195 см^{-1} .

Потенциальная функция одновременного внутреннего вращения изопропенильного (φ_1) и винильного (φ_2) волчков описывается приведенным выше уравнением, в котором потенциалы и коэффициенты имеют следующие значения: $V_1 = 1.524, V_2 = 0.031, V_3 = -0.002, a = 3.05, b = 15.47, c = 11.65, d = 0.95, e = 11.48, f = 11.15$ кДж/моль. Различия энергий конформаций относительно наиболее устойчивой плоской *s-транс*, *s-транс*-формы составили: $\Delta E(\text{гош-формы-1}) = 8.36, \Delta E(\text{гош-формы-2}) = 12.0, \Delta E(\text{гош-формы-3}) = 19.9$ и $\Delta E(\text{гош-формы-4}) = 19.9$ кДж/моль. Приведенные моменты инерции изопропенильного и винильного волчков соответственно равны $I_m(\text{C}_3\text{H}_5) = 19.397 \times 10^{-40}$ и $I_m(\text{C}_2\text{H}_3) = 15.964 \times 10^{-40}$ г см^2 .

Для метильной группы с приведенным моментом инерции $I_m(\text{CH}_3) = 5.538 \times 10^{-40}$ г см^2 трехкратный потенциальный барьер внутреннего вращения $V_3(\text{CH}_3) = 11.514$ кДж/моль.

Вклады в термодинамические функции внутреннего вращения изопропильного и винильного волчков, определенные по классическому приближению, соответствуют (с учетом функций смешения стереоизомеров) вкладам волновых чисел 96 и 146 см^{-1} из экспериментальных спектров и расчетов *ab initio*, метильного – 186 см^{-1} .

транс,транс-3-Метилгексатриен-1,3,5. По геометрическим параметрам из расчетов *ab initio* для плоского трансoidalного конформера получено: $I_A I_B I_C = 56413.744 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$. Совокупность фундаментальных частот (без торсионных): 3114, 3104, 3073, 3058, 3023, 3016, 3009, 2973, 2970, 2882, 1624, 1620, 1577, 1459, 1443, 1424, 1402, 1387, 1348, 1298, 1257, 1226, 1145, 1067, 1034, 990, 985, 984, 946, 906, 901, 803, 788, 685, 648, 584, 456, 420, 392, 301, 256, 172 см^{-1} .

Параметры потенциальной функции одновременного внутреннего вращения двух винильных волчков: $V_1 = 1.983, V_2 = -0.014, V_3 = 0.002, a = 1.70, b = 9.62, c = 12.31, d = 9.91, e = 3.36, f = 14.88$ кДж/моль. Различия энергий конформаций относительно наиболее устойчивой плоской *s-транс*, *s-транс*-формы составили: $\Delta E(\text{гош-формы-1}) = 8.6, \Delta E(\text{гош-формы-2}) = 13.4, \Delta E(\text{гош-формы-3}) = 23.0$ и $\Delta E(\text{гош-формы-4}) = 23.0$ кДж/моль. Приведенные моменты инерции винильных волчков ($\text{C}_1\text{-C}_2$ и $\text{C}_5\text{-C}_6$) соответственно равны 16.275×10^{-40} и 15.248×10^{-40} г см^2 . Для метильной группы: $I_m(\text{CH}_3) = 5.538 \times 10^{-40}$ г см^2 и $V_3(\text{CH}_3) = 11.514$ кДж/моль.

Вклады в термодинамические функции внутреннего вращения винильных волчков, определенные по классическому приближению, соответствуют суммарному вкладу функций смешения стереоизомеров и волновых чисел 93 и 156 см^{-1} из

экспериментальных спектров и расчетов *ab initio*, метильного – 181 см⁻¹.

транс,транс-Гептатриен-1,3,5. Произведение моментов инерции молекулы соединения $I_A I_B I_C = 39658.910 \times 10^{-117}$ г³ см⁶. Колебательная составляющая определена по следующей совокупности фундаментальных колебаний (без торсионных): 3099, 3095, 3020, 3014, 3014, 3014, 2984, 2973, 2931, 2924, 1642, 1625, 1584, 1447, 1436, 1412, 1374, 1309, 1302, 1297, 1286, 1280, 1262, 1230, 1174, 1132, 1079, 1031, 1005, 973, 944, 895, 867, 786, 734, 552, 458, 357, 335, 264, 243, 104 см⁻¹.

Потенциальная поверхность одновременного внутреннего вращения пропенильной и винильной групп описывается функцией $V(\phi_1, \phi_2)$ со следующими параметрами: $V_1 = 1.670$, $V_2 = 0.002$, $V_3 = -0.003$, $a = 3.42$, $b = 15.29$, $c = 12.65$, $d = 3.28$, $e = 16.50$, $f = 11.12$ кДж/моль. Различия энергий конформаций относительно наиболее устойчивой плоской *s-транс*, *s-транс*-формы составили: $\Delta E(\text{гош-формы-1}) = 12.5$, $\Delta E(\text{гош-формы-2}) = 12.5$, $\Delta E(\text{гош-формы-3}) = 23.1$ и $\Delta E(\text{гош-формы-4}) = 23.1$ кДж/моль. Приведенные моменты инерции пропенильного и винильного волчков соответственно равны 14.232×10^{-40} и 15.322×10^{-40} г см². Для метильной группы: $I_m(\text{CH}_3) = 5.449 \times 10^{-40}$ г см² и $V_3(\text{CH}_3) = 7.150$ кДж/моль.

Вклады в термодинамические функции внутреннего вращения пропенильного и винильного волчков соответствуют суммарному вкладу функций смещения стереоизомеров и волновых чисел 79 и 177 см⁻¹ из расчетов *ab initio*, метильного – 166 см⁻¹.

транс,транс,транс-Октатриен-2,4,6. Для плоского трансoidного конформера $I_A I_B I_C = 110188.716 \times 10^{-117}$ г³ см⁶. Совокупность фундаментальных частот: 3027, 3020, 2989, 2969, 2959, 2947, 2929, 2908, 2900, 2875, 2870, 2852, 1638, 1656, 1576, 1453, 1449, 1443, 1443, 1380, 1373, 1338, 1315, 1305, 1295, 1289, 1212, 1171, 1169, 1157, 1135, 1068, 1066, 1033, 1030, 995, 931, 915, 868, 808, 583, 553, 545, 373, 363, 334, 297, 184, 137, 60 см⁻¹.

Параметры функции $V(\phi_1, \phi_2)$ внутреннего вращения двух пропенильных групп имеют следующие значения: $V_1 = 1.883$, $V_2 = -0.002$, $V_3 = 0.004$, $a = 3.32$, $b = 16.44$, $c = 11.16$, $d = 3.44$, $e = 15.44$, $f = 11.87$ кДж/моль.

Энергии стереоизомеров относительно трансoidной формы имеют следующие значения: для зеркально-изомерных *гош*-формы-1 и *гош*-формы-2 величина $\Delta E = 12.4$, для двух зеркально-изомерных *гош*-формы-3 и *гош*-формы-4 значение $\Delta E = 23.9$ кДж/моль. Приведенные моменты инерции пропенильных групп $I_m(\text{C}_3\text{H}_5) = 13.362 \times 10^{-40}$ г см². Барьер вращения двух метильных групп с $I_m(\text{CH}_3) = 5.051 \times 10^{-40}$ г см² $V_3(\text{CH}_3) = 7.213$ кДж/моль.

Вклады в термодинамические функции внутримолекулярных асимметричных ротамеров со-

Таблица 3. Термодинамические функции алкатриенов, идеальный газ, Дж/(моль К)

T, К	C_p°	S_m°	$\frac{H_T^\circ - H_0^\circ}{T}$	Φ_m°
<i>транс,транс-2-Метилгексатриен-1,3,5</i>				
298.15	150.52	368.10	94.50	273.60
300	151.22	369.05	94.85	274.19
400	185.61	417.42	113.38	304.04
500	213.52	461.94	130.71	331.23
600	236.22	502.95	146.47	356.48
700	255.11	540.82	160.68	380.14
800	271.20	575.96	173.52	402.45
900	285.09	608.73	185.16	423.56
1000	297.15	639.40	195.77	443.64
<i>транс,транс-3-Метилгексатриен-1,3,5</i>				
298.15	153.44	366.27	93.47	272.79
300	154.23	367.22	93.84	273.38
400	191.41	416.93	113.80	303.13
500	219.19	462.77	132.24	330.53
600	240.63	504.70	148.58	356.12
700	258.23	543.16	163.03	380.13
800	273.30	578.65	175.89	402.76
900	286.45	611.61	187.46	424.15
1000	298.01	642.40	197.95	444.46
<i>транс,транс-Гептатриен-1,3,5</i>				
298.15	146.66	370.50	95.15	275.35
300	147.41	371.41	95.47	275.94
400	184.20	419.04	113.21	305.83
500	213.01	463.37	130.42	332.96
600	235.65	504.28	146.14	358.15
700	254.28	542.05	160.29	381.76
800	270.17	577.07	173.06	404.01
900	283.96	609.71	184.63	425.07
1000	296.00	640.26	195.18	445.08
<i>транс,транс,транс-Октатриен-2,4,6</i>				
298.15	170.74	401.34	110.98	290.36
300	171.58	402.40	111.35	291.05
400	214.80	457.82	131.94	325.89
500	250.06	509.70	152.18	357.52
600	277.77	557.84	170.89	386.95
700	300.33	602.40	187.82	414.59
800	319.40	643.79	203.11	440.68
900	335.85	682.38	216.96	465.42
1000	350.15	718.52	229.58	488.94
<i>2,5-Диметилгексатриен-1,3,5</i>				
298.15	180.36	392.22	110.92	281.30
300	181.19	393.34	111.35	281.99
400	220.89	451.15	133.99	317.16
500	252.07	503.92	154.60	349.31
600	277.62	552.20	173.04	379.16
700	299.31	596.67	189.57	407.10
800	318.10	637.89	204.45	433.40
900	334.50	676.33	218.04	458.28
1000	348.83	712.33	230.42	481.91

ответствуют совокупному вкладу колебаний с волновыми числами 219 и 79 см^{-1} и смещения стереоизомеров, метильных групп – 205, 152 см^{-1} .

2,5-Диметилгексамриен-1,3,5. По геометрическим параметрам из расчетов *ab initio* для плоскостного стереоизомера найдено $I_A I_B I_C = 141313.284 \times 10^{-117} \text{ г}^3 \text{ см}^6$.

Набор фундаментальных частот (без торсионных колебаний): 3085, 3085, 3028, 3010, 3003, 3003, 2975, 2975, 2947, 2947, 2858, 2858, 1624, 1616, 1575, 1458, 1453, 1438, 1433, 1426, 1398, 1373, 1373, 1315, 1309, 1295, 1254, 1038, 1032, 1014, 1007, 991, 971, 961, 960, 888, 859, 827, 827, 714, 664, 533, 526, 503, 438, 422, 353, 253, 206, 129 см^{-1} .

Параметры функции $V(\phi_1, \phi_2)$ внутреннего вращения двух изопропенильных групп имеют следующие значения: $V_1 = 1.947$, $V_2 = 0.002$, $V_3 = 0.003$, $a = 1.48$, $b = 10.14$, $c = 11.42$, $d = 1.27$, $e = 10.46$, $f = 11.63$ кДж/моль.

Энергии стереоизомеров относительно трансoidной формы имеют следующие значения: для зеркально-изомерных *гош*-формы-1 и *гош*-формы-2 величина $\Delta E = 8.35$, для двух зеркально-изомерных *гош*-форм-3 и *гош*-формы-4 значение $\Delta E = 15.9$ кДж/моль. Приведенные моменты инерции изопропенильных групп $I_m(\text{C}_3\text{H}_5) = 19.058 \times 10^{-40} \text{ г см}^2$. Барьеры вращения двух метильных групп с $I_m(\text{CH}_3) = 5.595 \times 10^{-40} \text{ г см}^2$ $V_3(\text{CH}_3) = 11.705$ кДж/моль.

Совокупный вклад в термодинамические функции внутримолекулярных асимметричных ротаметров из классического приближения соответствует суммарному вкладу колебаний с волновыми числами 130 и 64 см^{-1} из расчетных спектров и смещения стереоизомеров, метильных групп – 212, 204 см^{-1} . Полученные величины термодинамических функций триеновых углеводородов приведены в табл. 3.

Сопоставление вкладов в термодинамические функции алкатриенов внутреннего вращения асим-

метричных групп, найденных по классическому приближению и рассчитанных по приведенным выше торсионным частотам с учетом функций смещения стереоизомеров, свидетельствует об их удовлетворительном согласии. Так, энтропии внутреннего вращения соединений при 298.15 К, определенные по этим двум вариантам соответственно равны: VI – 34.18 и 29.30, VII – 29.24 и 28.26, VIII – 27.36 и 27.55, IX – 24.61 и 25.29, X – 33.51 и 33.07 Дж/(моль К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turner R.B., Mallon B.J., Tichy M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 26. P. 8605.
2. Hawkins J.E., Eriksen W.T. // Ibid. 1954. V. 76. № 10. P. 2669.
3. Frenkel M.L., Kabo G.Ja., Marsh K.N. et al. Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State, Volume 1 and 2. Thermodynamics Research Center, College Station: Texas, USA: TRC Data Series, 1994.
4. Гарист И.В., Емельяненко В.Н., Филиппенко З.А. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 1931.
5. Петрова-Куминская С.В., Баранов О.М., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 4. С. 489.
6. Петрова-Куминская С.В., Роганов Г.Н., Кабо Г.Я. // Там же. 1984. Т. 24. № 4. С. 485.
7. Кабо Г.Я., Роганов Г.Н., Френкель М.Л. Термодинамика и равновесия изомеров. Минск: Университетское, 1986. 224 с.
8. Langkilde F.W., Wilbrandt R., Nielsen O.F. et al. // Spectrochimica Acta. 1987. V43A. № 10. P. 1209.
9. Langkilde F.W., Amstrup B., Wilbrandt R., Brouwer A.M. // Spectrochimica Acta. 1989. V45A. № 9. P. 883.
10. Pitzer K.S. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 2. P. 239.
11. Дашевский В.Г. Коформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
12. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.54.165

РАСПАД ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТЕЛЛУРИДОВ
КАДМИЯ, РТУТИ И ЦИНКА

© 2005 г. Г. Ф. Воронин, И. В. Пентин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический факультет

E-mail: voronin@td.chem.msu.su

Поступила в редакцию 28.12.2004 г.

На основе экспериментальных данных о термодинамических свойствах твердых растворов CdTe–ZnTe и HgTe–ZnTe определены координаты областей их бинадального распада. Установлено, что критические температуры распада равняются соответственно 407 и 558 К, а критические концентрации 0.38 и 0.33 мол. долей цинка. Построены фазовые диаграммы систем Cd–Zn–Te, Cd–Hg–Te и Hg–Zn–Te. Оценены термодинамические свойства и диаграмма субсолидных состояний системы CdTe–HgTe–ZnTe.

Двойные системы из теллуридов II-ой группы образуют в твердом состоянии непрерывные ряды изоморфных растворов, каждый из которых при температуре ниже критической распадается на две фазы. Определенные составы таких растворов используются в качестве материалов для изготовления фоточувствительных приборов. Это служит причиной неослабевающего интереса к изучению их свойств, в частности, термодинамических свойств и фазовых равновесий. Интерес представляют два диапазона температур и составов. Данные о равновесиях между кристаллами твердых растворов и расплавами служат для оптимизации условий синтеза материалов, а распад этих растворов, происходящий при значительно более низких температурах, – для выбора условий эксплуатации готовых изделий. В приборах обычно “работают” не массивные образцы материалов, а эпитаксиальные слои, образованные на химически нейтральных подложках. Свойства таких слоев зависят от свойств подложки, а часто, и от толщины слоя, и должны изучаться особо. Тем не менее, они являются производной от свойств массивных материалов, поэтому исследование свойств массивных образцов является самостоятельной задачей, не менее важной, чем изучение непосредственно эпитаксиальных пленок.

Задача получения данных о термодинамических свойствах и фазовом составе в области равновесий между кристаллами и расплавами значительно более простая, чем изучение низкотемпературного распада твердых растворов. Известно немало экспериментальных работ с системами $A^{II}B^{VI}$, в которых изучали равновесия расплавов с кристаллами или с паром, и их практически нет, когда речь идет о прямых исследованиях распада соответствующих твердых растворов. Локализо-

вать области распада растворов, очевидно, можно с помощью термодинамических расчетов. Но, для этого необходимы термодинамические функции твердых растворов при условиях, близких к критической точке их распада. Часто пытаются получить такие функции, экстраполируя термодинамические данные, изученные при температурах равновесия кристаллов с расплавами, на низкие температуры. Однако из-за сложной зависимости свойств растворов от термодинамических параметров такая экстраполяция, как правило, оказывается неудовлетворительной, особенно, если свойства твердых растворов находят не экспериментально, а оценивая их по известной фазовой диаграмме системы.

В отличие от недавнего прошлого, сейчас при термодинамических расчетах принято пользоваться так называемыми оптимизированными фазовыми диаграммами. Их получают, описывая всю совокупность имеющихся данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах системы, единым набором термодинамических функций фаз. При этом нередко авторы не обращают внимания на то, что из-за недостатка термодинамических данных им приходится решать некорректно поставленную задачу, и полученный результат зависит от априорно выбираемых моделей для термодинамических функций фаз. Известно, что при отсутствии сведений о виде зависимости термодинамических функций растворов от температуры и концентрации компонентов, то есть при априорном задании таких зависимостей, задача оптимизации фазовой диаграммы является термодинамически некорректной [1, 2]. Несмотря на адекватное описание оптимизируемых свойств (обычно это координаты фазовой диаграммы и свойства компонентов системы), выводы о тер-

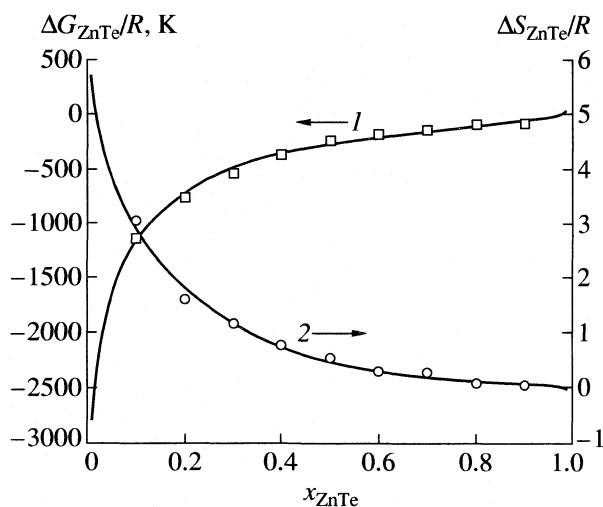


Рис. 1. Результаты описания парциальных термодинамических функций образования твердых растворов $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ формулой (1): 1 – энергия Гиббса теллурида цинка при температуре 723 К, 2 – энтропия теллурида цинка, точки – эксперимент [8].

термодинамических функций растворов могут в этом случае быть далекими от реальности [3, 4]. Поэтому, к термодинамическим свойствам и, как следствие, к параметрам распада твердых растворов, оцененным в ходе подобной оптимизации диаграммы состояния, следует относиться крайне осторожно. Типичный пример: в трех таких работах, [5–7], опубликованных в одном и том же году, несмотря на приблизительно одинаковые исходные данные о фазовых диаграммах и свойствах компонентов системы HgTe-ZnTe , предсказаны существенно различающиеся значения критической температуры распада твердых растворов, 229.3, 394 и 602 К соответственно. К сожалению, термодинамические свойства как расплавов, так и твердых растворов халькогенидов II-ой группы мало изучены, и термодинамически некорректные расчеты с сомнительными выводами характерны для многих публикаций, касающихся фазовых равновесий в этих системах.

Предлагаемые в настоящей работе расчеты основаны на экспериментальных данных об энтропиях и энтропиях образования твердых растворов CdTe-ZnTe [8], HgTe-ZnTe [9] и ранее опубликованных результатах анализа термодинамических свойств системы CdTe-HgTe [10]. Результаты этих расчетов и литературные данные о свойствах систем Cd-Zn [11], Cd-Hg [12] и Hg-Zn [13] позволили построить фазовые диаграммы соответствующих тройных систем Cd-Zn-Te , Cd-Hg-Te и Hg-Zn-Te при температурах, исключающих возможность образования трехкомпонентных расплавов. Свойства квазитройной системы из твердых растворов CdTe-HgTe-ZnTe из-за отсутствия

необходимых экспериментальных данных, оценивались нами по свойствам граничных двойных систем.

ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Термодинамические свойства квазибинарных растворов $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ и $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ исследованы методом электродвижущих сил (ЭДС) с мембранами из расплавленных смесей хлоридов металлов и электродами, составленными из соответствующих теллуридов с добавками чистого теллура [8, 9]. Измеряя ЭДС таких электрохимических цепей и используя обоснованное предположение о пренебрежимо малой растворимости теллура в соединениях $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и их твердых растворах (см. ниже), авторы этих работ непосредственно определили изменения химического потенциала ZnTe в процессе образования твердых растворов из индивидуальных теллуридов. Химический потенциал других компонентов, CdTe и HgTe , находился в [8, 9] с помощью графического интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема. Такой способ расчета не позволяет точно воспроизвести результаты работы. Поэтому для определения интегральных функций мы использовали непосредственно измеренные в [8, 9] величины ЭДС и их производных по температуре при указанных составах раствора. Оптимизацией этих данных получены следующие выражения для изменений энергий Гиббса кристаллических компонентов при образовании изоморфных растворов:

для $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $673 \text{ K} \leq T \leq 793 \text{ K}$

$$\begin{aligned} \Delta G(T, x)/R, \text{ K} = & x(1-x)\{819.716 + \\ & + 564.997(1-2x) - [0.1391 + 1.0443(1-2x)]T\} + \\ & + T[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)], \end{aligned} \quad (1)$$

для $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ при $618 \leq T \leq 693$

$$\begin{aligned} \Delta G(T, x)/R, \text{ K} = & x(1-x)\{1428.96 + \\ & + 1350.69(1-2x) - [0.8805 + 1.8503(1-2x)]T\} + \\ & + T[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)], \end{aligned} \quad (2)$$

и для $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Hg}_x\text{Te}$, согласно [10], на основании экспериментальных данных [14, 15], при $350 \leq T \leq 650$

$$\begin{aligned} \Delta G(T, x)/R, \text{ K} = & x(1-x) \times \\ & \times \{555.332 - 327.290(1-2x) - 825.500(1-2x)^2 + \\ & + [0.42712 + 0.55660(1-2x) + 1.47382(1-2x)^2] T\} + \\ & + T[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)], \end{aligned} \quad (3)$$

где R – газовая постоянная, T – температура в К, x – мольная доля второго компонента в растворе. На рис. 1 и 2 показано, как рассчитанные функции (1), (2) описывают исходные данные.

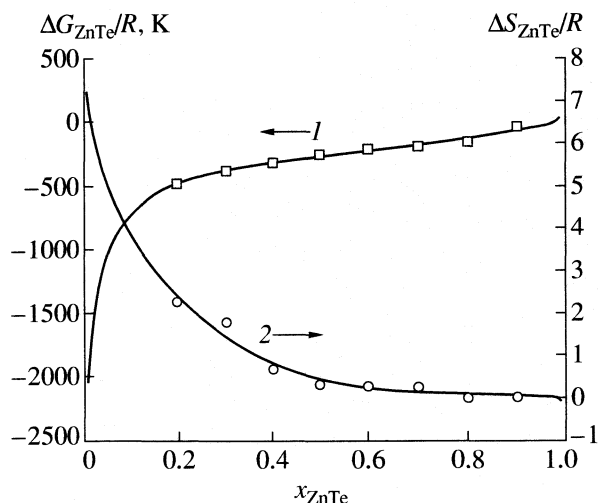


Рис. 2. Аппроксимация формулой (2) парциальных термодинамических функций образования твердых растворов $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$: 1 – энергия Гиббса теллурида цинка при 653 К, 2 – энтропия теллурида цинка, точки – эксперимент [9].

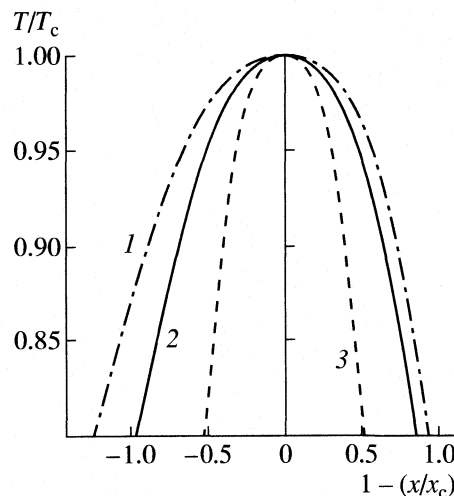


Рис. 3. Кривые бинадального распада твердых растворов $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ (1), $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$ (2), и $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Hg}_x\text{Te}$ (3) в приведенных координатах.

Зависимость ЭДС от температуры при фиксированном составе представлена в [8, 9] линейными формулами с ортогональными коэффициентами, иначе говоря, энтальпийная и энтропийная составляющие энергии Гиббса в исходных данных являются величинами статистически независимыми, некоррелированными. Чтобы максимально сохранить это полезное свойство, аппроксимирующие ряды типа (1, 2) должны иметь одинаковые количества подгоночных коэффициентов для каждой из двух таких составляющих. Ошибки аппроксимации экспериментальных данных формулами (1), (2) соответствуют приведенным в [8, 9] ошибкам воспроизводимости, что подтверждает адекватность использованных моделей. Например, согласно (1), среднее отклонение при аппроксимации измеренных величин парциальных энергий Гиббса теллурида цинка при 723 К не превышает 35 Дж/моль, а парциальных энтропий – 1.75 Дж/(моль К), что сравнимо со средними ошибками воспроизводимости соответствующих величин, 44 Дж/моль и 1.65 Дж/(моль К) по данным [9].

При экстраполяции (1) и (2) в область низких температур на ~300 и 100 К растворы расслаиваются. Некоторые из результатов расчетов бинадальных кривых показаны на рис. 3. В интервале температур от критической T_c до $0.8T_c$ эти кривые можно аппроксимировать со средней погрешностью, не превышающей 0.5% (по x), следующими рядами:

при $x' \leq x_c$

$$1 - x/x_c = -A\tau - B\tau^2 + C\tau^\beta, \quad (4)$$

а при $x'' \geq x_c$

$$1 - x''/x_c = -A\tau - B\tau^2 - C\tau^\beta, \quad (5)$$

где x' и x'' – составы правой и левой ветви области расслаивания раствора при температуре T , x_c – состав критической точки, $\tau = 1 - T/T_c$ – относительное отклонение температуры от критической, A, B, C, β – варьируемые параметры.

Формулы (4), (5) сочетают в себе описание расслаивания растворов с помощью теории масштабных преобразований (термодинамического скейлинга) и эмпирическое “правило прямолинейного диаметра”. Действительно, последние слагаемые

Параметры уравнений (4) и (5)

Система	T_c	x_c	A	B	C	β
$\text{Cd}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$	407.048	0.3845	0.16667	0.59671	1.82808	0.43305
$\text{Cd}_{(1-x)}\text{Hg}_x\text{Te}$	455.377	0.5300	0.02138	0.003269	1.01155	0.40298
$\text{Hg}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Te}$	558.040	0.3320	0.80681	-0.28306	2.06941	0.40456

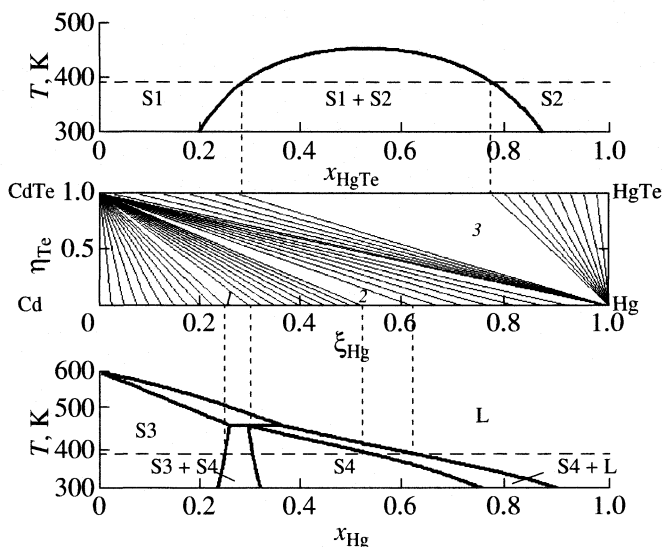


Рис. 4. Сечения фазовой диаграммы системы Cd–Hg–Te. Обозначены твердые (S) и жидкие (L) фазы. Штриховая горизонтальная линия – температура 390 К, при которой рассчитано изотермическое сечение (в середине рисунка). Область 1 – равновесие фаз S3 + S4 + CdTe, 2 – S4 + L + CdTe и 3 – S1 + S2 + Hg. Подробности в тексте.

в правых частях (4), (5) соответствуют первому члену скейлинговых рядов для $|x'' - x'|/(2x_c)$ (см., например, [16]). Так как середина каждой из коннот в области расслаивания – это $(x'' + x')/2$, то слагаемые с At должны при строгом выполнении правила прямолинейного диаметра описывать функцию $(x'' + x')/(2x_c)$, а Vt^2 учитывает возможность отклонения от этого правила. Численные значения параметров уравнений (4), (5) приведены в таблице.

МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Все представленные в работе фазовые диаграммы рассчитывались методом выпуклых оболочек [17]. Для применения этого метода надо знать относительные энергии Гиббса всех возможных фаз системы в зависимости от параметров состояния – температуры, давления, химического состава. Так как целью работы был анализ равновесий между конденсированными фазами веществ, то газовая фаза учитывалась лишь постольку, поскольку она могла влиять на устойчивость конденсированных фаз. Считалось, что эти фазы находятся в равновесии с паром при заданной температуре, но сами линии пара на диаграммах состояний не строились. Величина общего давление в системе в расчетах не участвовала, поскольку при умеренных давлениях свойства кон-

денсированных фаз можно с хорошим приближением принять независимыми от этого параметра.

Наряду с (1)–(3), выполненные расчеты основаны на термодинамических функциях фаз двойной системы Cd–Hg [12], данных для сплавов Cd–Zn [11] и Hg–Zn [13], для теллуридов CdTe [18], HgTe [19] и ZnTe [20]. Эти данные применялись с теми же уравнениями для параметров стабильности, которые приводятся в соответствующих публикациях. В расчетах использовался следующий набор индивидуальных жидких (L) и кристаллических (S) фаз и их растворов (SOL): Cd(L), Cd(S, A3), Cd(S, A6), Cd(S, A10), Hg(L), Hg(S, A3), Hg(S, A6), Hg(S, A10), Zn(L), Zn(S, A3), Zn(S, A10), Hg₃Zn(S), HgZn₂(S), HgZn₃(S), CdTe(S), HgTe(S), ZnTe(S), Cd–Hg(L, SOL), Cd–Hg(S, SOL, A3), Cd–Hg(S, SOL, A6), Cd–Hg(S, SOL, A10), CdTe–HgTe(S, SOL), Hg–Zn(L, SOL), Hg–Zn(S, SOL, A3), Hg–Zn(S, SOL, A10), HgTe–ZnTe(S, SOL), Cd–Zn(L, SOL), Cd–Zn(S, SOL, A3), CdTe–ZnTe(S, SOL), CdTe–HgTe–ZnTe(S, SOL), где A3, A6, A10 – обозначения различных кристаллических структур. Для фиксирования уровня химического потенциала теллура в системе использовалось также отношение заданного давления молекул Te₂ в парах теллура к давлению этих молекул в насыщенном паре при той же температуре, т.е. квадрат термодинамической активности Te.

Как следует из приведенного выше перечня фаз, растворимость теллура в фазах, образованных металлическими компонентами, и в твердых растворах теллуридов считалась пренебрежимо малой и не учитывалась при расчетах. Такое приближение имеет экспериментальные обоснования. Анализ литературы показывает, что при температуре ~600 К (это верхняя граница, при которой в работе рассчитывались фазовые равновесия), все три рассматриваемых теллурида являются индивидуальными соединениям с отклонениями от стехиометрического состава, не превышающими тысячных долей ат. %. Из других фаз при этой температуре наибольшая концентрация теллура наблюдалась в жидкой ртути (~1%). Пренебрежение растворимостью теллура в равновесных твердых и жидких фазах при 400–600 К характерно для большинства работ по оптимизации термодинамических свойств и фазовых диаграмм рассматриваемых систем. Там же, где рассчитывались высокотемпературные равновесия и существование таких растворов учитывалось, результаты оптимизации подтверждают справедливость обобщаемого приближения [12, 18–21].

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

Образцы твердых растворов теллуридов обычно получают, нагревая в запаянных ампулах смесь

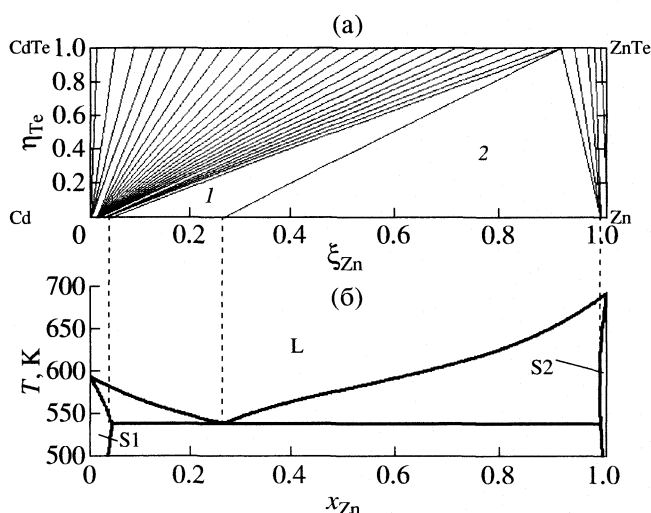


Рис. 5. Сечения фазовой диаграммы системы Cd–Zn–Te. Изотермическое сечение (а) рассчитано при эвтектической температуре 539 К бинарной системы, показанной на диаграмме (б). Область 1 – равновесие между фазами S1, L и Cd_{0,09}Zn_{0,91}Te, 2 – между фазами L, S2 и Cd_{0,09}Zn_{0,91}Te.

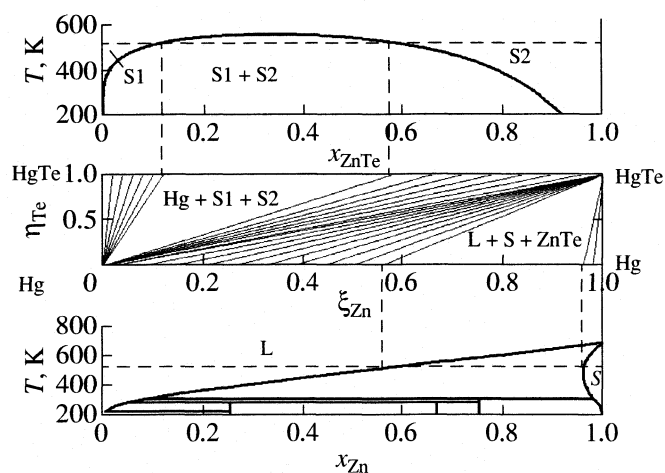


Рис. 6. Сечения фазовой диаграммы системы Hg–Zn–Te. Средняя диаграмма относится к температуре 520 К, обозначенной горизонтальными пунктирными линиями на двух других диаграммах.

индивидуальных компонентов. Последующий отжиг при более низкой температуре, а иногда и при фиксированном парциальном давлении теллура, позволяет получать материал требуемого химического состава. Планировать проведение этих процессов помогают диаграммы равновесия между твердыми растворами и исходными веществами.

На рис. 4–6 показаны сечения фазовых диаграмм трехкомпонентных систем А–В–Te, где А, В – металлы второй группы, Cd, Hg или Zn. Нижние фрагменты на этих рисунках – это сечения тройной диаграммы при постоянном давлении и $x_{Te} = 0$. Они совпадают с диаграммами состояний двойных систем и могут рассчитываться из термодинамических данных для тройной системы, если фиксировать значение химического потенциала теллура на предельно низком уровне. В данном случае, чтобы построить такие диаграммы, давление паров молекул Te₂ над фазами системы А–В считалось ниже их равновесного давления над чистым теллуrom при той же температуре, например, в 10⁶⁰ раз.

Изобарно-изотермические сечения тройных диаграмм на рис. 4–6 построены в координатах Енеке, $\xi = n_B/(n_A + n_B)$, $\eta = n_{Te}/(n_A + n_B)$, где n_A , n_B – количества металлов А и В, n_{Te} – количество теллура. На них изображены семейства конноид, соединяющих составы сосуществующих фаз. Из-за отсутствия растворимости теллура в фазах системы, вид этих диаграмм не зависит от парциального давления его паров. Верхние сечения на рис. 4

и 6, соответствующие постоянному давлению и $x_{Te} = 0.5$, как и нижние, рассчитаны исходя из термодинамических функций тройной системы, но при этом давления паров теллура принималось равным давлению насыщенного пара или ниже его на 1–2 порядка. Эти диаграммы показывают фазовый состав квазибинарных твердых растворов теллуридов.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ CdTe–HgTe–ZnTe

Из-за отсутствия экспериментальных данных о свойствах этих растворов, их термодинамические функции оценивали по свойствам рассмотренных выше граничных квазибинарных систем. Существуют несколько методов таких оценок [22]. Выбор того или иного метода зависит от результата оценки степени различия или близости термодинамических свойств растворов в граничных системах. В этой работе использовался степенной ряд Редлиха–Кистера для трех компонентной системы, но без слагаемых, зависящих от произведения концентраций одновременно всех трех компонентов (метод Редлиха–Кистера):

$$\begin{aligned} \Delta_f G(T, x_A, x_B, x_C)/R = & \\ = (\Delta^{ex} G_{AB} + \Delta^{ex} G_{BC} + \Delta^{ex} G_{AC})/R - & \quad (6) \\ - T[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B) + x_C \ln(x_C)], & \end{aligned}$$

где А, В, С – компоненты системы, а функции $\Delta^{ex} G_{ij}/R$ отличаются от правых частей соответствующих равенств (1)–(3) отсутствием в них слагаемых $T[x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)]$.

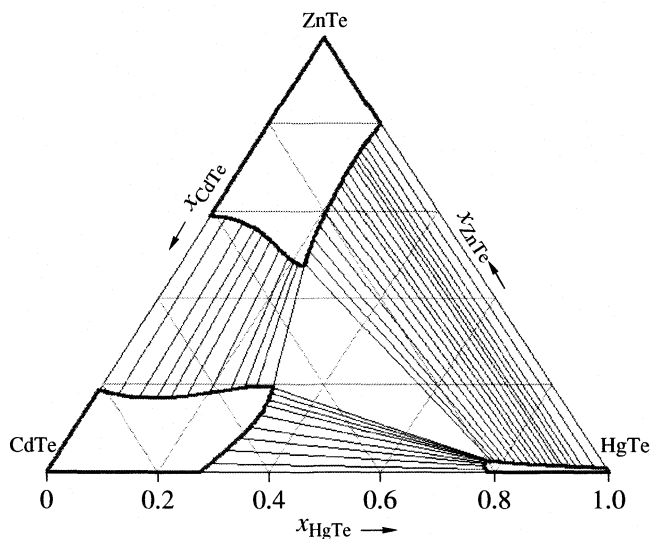


Рис. 7. Изотермическое сечение диаграммы состояний системы CdTe–HgTe–ZnTe при 385 К.

Примеры применения (6) для расчета изотермического сечения и политермической проекции тройной диаграммы приведены на рис. 7, 8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, найденные критические температуры распада квазибинарных твердых растворов составляют 407, 455.4 и 558 К, увеличиваясь от системы CdTe–ZnTe к HgTe–ZnTe, а критические составы – 0.38, 0.53 и 0.33 мол. долей второго компонента. Свойства растворов CdTe–HgTe изучались при температурах, как выше, так и ниже критической точки и несколькими разными методами [10]. Сравнивая результаты этих исследований, можно оценить погрешность определения T_c в ± 10 К и x_c в ± 0.05 . Однако, в двух других системах, и особенно в системе CdTe–ZnTe, чтобы определить координаты этой точки, приходится иметь дело с “длинной” экстраполяцией свойств твердых растворов, измеренных к тому же в единственной работе. В этом случае погрешности найденных критических параметров могут быть в несколько раз больше, чем в системе CdTe–HgTe, и нет возможности оценить их обоснованно без дополнительных экспериментальных исследований.

Для косвенной оценки можно воспользоваться сравнением параметров расслаивания растворов CdTe–HgTe, рекомендованных в [10], с аналогичными величинами, получающимися при расчетах с экспериментальными данными [23]. В этой работе термодинамические свойства измерены при 643 К тем же методом и, по-видимому, на том же оборудовании, что и в [8, 9]. Форма представле-

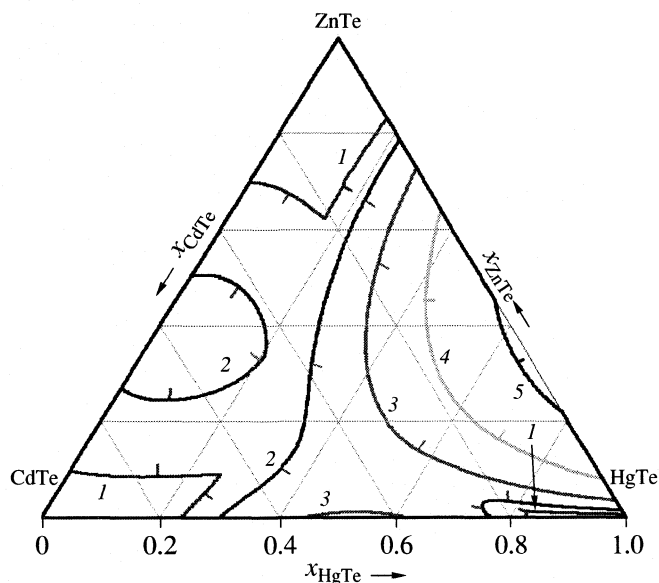


Рис. 8. Проекция границ области бинального распада твердого раствора CdTe–HgTe–ZnTe при температурах 350 (1), 400 (2), 450 (3), 500 (4) и 550 К (5). Штрихи направлены в сторону движения фазовых границ при повышении температуры.

ния результатов работы [23], в отличие от [8, 9], к сожалению, не позволяет использовать для дальнейших расчетов непосредственно экспериментальные данные. Но, в остальном, если полагаться на вычисления авторов и рассчитать критические параметры так же, как это описано выше, то получается $T_c = 496$ К и $x_c = 0.65$ по сравнению с более надежными результатами 455.4 К и 0.53 [10]. Этот пример, как и расчеты, выполненные с данными [8, 9] и другими моделями и количествами варьируемых параметров, показывают, что не исключены отклонения найденных критических температур от истинных на несколько десятков К, а критических концентраций на 0.10–0.2 моль долей.

Во введении уже говорилось о несогласованности большинства имеющихся в литературе термодинамических параметров распада твердых растворов $A^{II}B^{VI}$. К приведенным там в качестве примера сильно различающимся оценкам величин T_c для системы CdTe–ZnTe можно добавить значение 280 К, найденное из условий равновесия между расплавами и твердыми растворами в предположении, что последние являются регулярными [24], и 455 К, полученное с помощью статистических расчетов на основе модели Изинга и, оцененных из “первых принципов” энергий частиц [25]. Даже в тех случаях, когда рассчитанные параметры кривой расслаивания более или менее близки, их надежность обычно вызывает обоснованные сомнения. Так для растворов $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ в [29] рекомендуется симметричная кривая рас-

слаивания с максимумом при $T_c \sim 570$ К, а в [25] $T_c = 605$ К и $x_c = 0.623$. Однако, такие же расчеты [25] для растворов $Cd_{(1-x)}Hg_xTe$ дали значение $T_c = 84$ К, что явно расходится с температурой критической точки 455 К, полученной в результате прямых наблюдений распада этих растворов [15].

В работе [6] на основании проведенных авторами термодинамических расчетов с использованием данных о фазовых равновесиях между твердыми и жидкими растворами теллуридов кадмия и цинка рекомендуется значение $T_c = 701$ К при $x_c = 0.5$. Авторы [6] полагают, что их расчеты подтверждены экспериментально, поскольку снимки, сделанные в просвечивающем электронном микроскопе, как и электронная дифракция эпитаксиальных пленок, синтезированных при 365°C на плоскости (100) арсенида галлия методом MOCVD, при составах $0.15 \leq x_{ZnTe} \leq 0.85$ подтверждает двухфазность образцов. По нашему мнению, такой эксперимент, даже если удастся корректно учесть поправки, вызванные различиями между свойствами исследованных гетероэпитаксиальных пленок и массивных образцов, едва ли позволит определить истинное значение критической температуры T_c . Микроскопические исследования и электронная дифракция проводятся обычно при комнатных или более низких температурах, поэтому таким способом можно доказать, что раствор распадается, но, остается неясным при какой температуре это происходит. Поскольку тонкослойные образцы имеют малые времена релаксации, без специальных мер, позволяющих эффективно “замораживать” их высокотемпературные состояния, нет оснований отождествлять температуру синтеза с температурой распада растворов, как это делается в [6].

Основной причиной расхождений между результатами расчетов разных авторов, как уже говорилось, является распространенное заблуждение, что термодинамические свойства промежуточных фаз системы можно определить, используя только регрессионный анализ известной фазовой диаграммы этой системы [26–28, 30]. Приведенные выше примеры подтверждают, что без экспериментальных исследований свойств непосредственно самих твердых растворов не удается получить надежные значения координат их расслаивания. В этой связи следует подробнее остановиться на результатах экспериментального изучения фазовой диаграммы тройной системы Cd–Zn–Te [29]. Вывод о расслаивании твердых растворов теллуридов при температурах исследования, как можно судить по содержанию этой публикации, не является следствием проведенных опытов. Описывая фазовую диаграмму, авторы делают этот вывод, ориентируясь на результаты [6], а их собственные данные (см. рис. 9, 10, 11 в [29]), по-видимому,

можно объяснить и, не используя представлений о том, что точка с температурой 265°C и составом $\xi \sim 0.72$ находится на бинодальной кривой твердого раствора теллуридов. По нашим выводам эта кривая располагается не выше 407 К (134°C). Но и помимо координат бинодальной кривой, существуют некоторые количественные различия между этими данными в [29] и у нас.

На изотермическом сечении тройной диаграммы рис. 5 при 266°C и $\eta = 1$ точка пересечения коннод, соединяющих фазы металлической системы с квазибинарными растворами теллуридов, приходится на состав $\xi = 0.91$, а не ~ 0.72 , как в [29]. Причиной могут быть даже небольшие погрешности и несогласованность в значениях термодинамических функций индивидуальных теллуридов и их растворов. Чтобы устранить этот недостаток, требуются дополнительные исследования, прежде всего, термодинамических свойств твердых растворов теллуридов. То же можно сказать относительно проверки качества приближения, использованного при расчетах диаграмм на рис. 7, 8: без дополнительных исследований термодинамических свойств трехкомпонентных твердых растворов теллуридов эти результаты нельзя считать надежными.

Авторы благодарят А.Л. Емелину за ее замечания к первоначальному варианту рукописи, позволившие исправить в ней ряд ошибок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33065).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Г.Ф. // Журн. физ. химии. 1988. Т.62. С. 1084.
2. Voronine G.F. // J. of Thermal Analysis. 1989. V. 35. P. 2379.
3. Воронин Г.Ф. // Термодинамика и материаловедение полупроводников. М.: Металлургия, 1992. С. 121.
4. Воронин Г.Ф. // Математические проблемы фазовых равновесий. Новосибирск: Наука, 1983. С. 5.
5. Yu T.C., Brebrick R.F. // J. of Phase Equilibria. 1992. V. 13. P. 476.
6. Marbeuf A., Druilhe R., Triboulet R., Patriarche G. // J. Crystal Growth. 1992. V. 117. P. 10.
7. Ohtani H., Kojima K., Ishida K., Nishizawa T. // J. of Alloys and Compounds. 1992. V. 182. P. 103.
8. Гончарук Л.В., Лукашенко Г.М., Буденная Л.Д., Дубровин И.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 1954.
9. Лукашенко Г.М., Гончарук Л.В., Буденная Л.Д., Дубровин И.В. // Там же. 1991. Т. 65. С. 3141.
10. Воронин Г.Ф., Пентин И.В., Васильев В.П. // Там же. 2003. Т. 77. С. 2119.
11. Choi S.-D. // Calphad. 1990. V. 14. № 3. P. 307.

12. *Yang J., Silk N.J., Watson A. et al.* // *Calphad*. 1995. V. 19. № 3. P. 415.
13. *Hansen S.C.* // *Calphad*. 1998. V. 22. № 3. P. 359.
14. *Васильев В.П., Мамонтов М.Н., Быков М.А.* // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1990. Т. 31. № 3. С. 211.
15. *Gambino M., Vassiliev V., Bros J.P.* // *J. Alloys & Compounds*. 1991. V. 176. P.13.
16. *Мельниченко Ю.Б.* // *Журн. физ. химии*. 1989. Т. 63. С. 3153.
17. *Воронин Г.Ф.* // Там же. 2003. Т. 77. С. 1874.
18. *Yataguchi K., Hongo K., Hack K. et al.* // *Mater. Transactions. JIM*. 2000. V. 41. P. 790.
19. *Jianorong Y., Silk N.J., Watson A. et al.* // *Calphad*. 1995. V. 19. № 3. P. 399.
20. *Feutelais Y., Haloui A., Legendre B.* // *J. of Phase Equilibria*. 1997. V. 18. P. 48.
21. *Chen Q., Hillert M., Sundman B. et al.* // *J. of Electronic Materials*. 1998. V. 27. № 8. P. 961.
22. *Морачевский А.Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987.
23. *Sidorko V.R., Goncharuk L.V.* // *J. of Alloys and Compounds*. 1995. V. 228. P. 13.
24. *Андрухив А.М., Литвак А.М., Миронов К.Е.* // *Журн. неорган. материалы*. 1993. Т. 29. С. 492.
25. *Wei S.H., Ferreira L.G., Zuger A.* // *J. Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. P. 8240.
26. *Hiskes R., Tiller W.A.* // *Mater. Sci. Eng.* 1968. V. 2. № 6. P. 320.
27. *Hiskes R., Tiller W.A.* // *Ibid.* 1969. V. 4. № 2/3. P. 163.
28. *Hiskes R., Tiller W.A.* // *Ibid.* 1969. V. 4. № 2/3. P. 173.
29. *Haloui A., Feutelais Y., Legendre B.* // *J. Alloys and Compounds*. 1997. V. 260. P. 179.
30. *Brouwer N., Oonk H.A.J.* // *Z. phys.Chem. N.F.* 1977. B. 105. S. 113.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ D-РИБОЗЫ, D-ГЛЮКОЗЫ
И D-ФРУКТОЗЫ ДИХЛОРИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТОЙ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ УКСУСНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ,
КАТАЛИЗИРУЕМОГО КОМПЛЕКСАМИ Ru(III)**

© 2005 г. Н. Мадхави, Б. Суама Сундар, П. С. Радхакришнамурти

Университет Нагарджуна, Отделение химии, Нагарджуна Нагар, Индия

E-mail: profbsyamsundar@yahoo.co.in

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Исследованы кинетика и механизм окисления D-рибозы, D-глюкозы и D-фруктозы дихлоризоциануровой кислотой в водных растворах смесей уксусной и хлорной кислот, катализируемого рутением (III). Установлено, что реакции окисления D-рибозы и D-глюкозы имеют первый порядок по окислителю, первый – по Ru(III), нулевой – по субстрату и ионам H⁺, окисление же D-фруктозы имеет нулевой порядок по окислителю, первый – по катализатору и нулевой – по субстрату и ионам H⁺. Результаты объяснены в предположении, что активные образцы Ru(V) быстро окисляют пентозу и гексозу до продуктов. Показано, что D-фруктоза вступает в реакцию комплексообразования с Ru(III) на стадии равновесия, и комплекс разрушается с образованием продуктов реакции без участия дихлоризоциануровой кислоты; образцы Ru(III) быстро регенерируются дихлоризоциануровой кислотой, которая продолжает действовать как катализатор. Предположено также, что механизм реакции различен в альдозной и кетозной системах. Предположено также, что β-аномер во всех случаях реагирует либо с Ru(V), либо с Ru(III) с образованием в качестве продуктов соответствующих лактонов и формальдегида (в случае D-фруктозы при условии, что концентрация сахара больше концентрации дихлоризоциануровой кислоты).

В литературе имеются данные по изучению кинетического окисления сахаров такими окислителями, как Cr(VI) [1], V(V) [2, 3], Mn(III) [4], Cu(II) [5], Ag(III) [6], Hg(II) [7] и фенилиодозоацетат [8] в кислых и щелочных средах. Исследовано катализируемое рутением (III) окисление сахаров N-бромоацетамидом [9] с ионами Hg²⁺ в качестве поглотителя. N-бромосукцинамид (NBS) [10] использовали в сочетании с Ru(III) для окисления сахаров; Tl(III) применяли в качестве соокислителя при окислении сахаров рутением (III) [11]. В работе [12] исследована кинетика окисления глюкозы, 2-дезоксид-D-глюкозы и 2-амино-2-дезоксид-D-глюкозы гидрохлорида. Но не выявлено никаких закономерностей в протекании этих реакций. Так как различия данных предыдущих экспериментальных исследований незначительны, целесообразно изучить кинетику реакции окисления сахаров дихлоризоциануровой кислотой, катализируемой рутением (III). Предварительные эксперименты показали, что в отсутствие Ru(III) дихлоризоциануровая кислота не способна эффективно окислять сахара. Цель настоящей работы – изучить различные характеристики реакций окисления рибозы (пентозы), глюкозы (гексозы) и фруктозы (кетозы). Эксперименты проводили в кислой среде, таким образом, чтобы кольцевые структу-

ры сахаров оставались нетронутыми в процессе окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали реагенты аналитической степени чистоты. Эксперименты проводили дважды, рассчитанные константы скорости воспроизводились с точностью ±5%.

Концентрации раствора дихлоризоциануровой кислоты и аликвоты реакционной смеси хорошо определялись иодометрически. Раствор дихлоризоциануровой кислоты (5.0 мл) помещали в колбу для определения иодных чисел, содержащую 5 мл 5 н. серной кислоты и 5 мл 5%-ного раствора иодида калия в атмосфере CO₂, и выдерживали в темноте в течение 3 мин. Затем раствор титровали по стандартному раствору тиосульфата натрия, отобранному в бюретку, до исчезновения голубого окрашивания (крахмал + иод) – точки конца титрования.

Муравьиную кислоту идентифицировали с помощью N-метилхинальдин толуол-*n*-сульфоната в диметилсульфоксиде с последующим добавлением пиридина и уксусного ангидрида. Оксалиновую кислоту определяли с помощью дифениламина. Формальдегид обнаруживали по желтой флуоресценции, возникающей при добавлении

Таблица 1. Константы скорости ($k_1 \times 10^4, c^{-1}$) окисления D-рибозы и D-глюкозы при 40°C и различных концентрациях окислителя (с)

с, М	Глюкоза	Рибоза
0.00025	1.56	1.52
0.00050	1.58	1.52
0.00075	1.86	1.80

Примечание. Концентрации: [S] = 0.01 М, [RuCl₃] = 2.5×10^{-6} М, [HClO₄] = 0.01 М, [AcOH] = 50%.

Таблица 2. Константы скорости ($k_1 \times 10^4, c^{-1}$) окисления D-рибозы и D-глюкозы при 40°C и различных концентрациях субстрата (S)

[S], М	Глюкоза	Рибоза
0.01	1.58	1.52
0.02	1.89	1.60
0.03	1.71	1.45
0.05	1.50	1.23

Примечание. Концентрации: [A] = 0.0005 М, [H⁺] = 0.01 М, [RuCl₃] = 2.5×10^{-6} М, и [AcOH] = 50%.

Таблица 3. Константы скорости ($k_1 \times 10^4, c^{-1}$) окисления D-рибозы и D-глюкозы при 40°C и различных концентрациях HClO₄

[HClO ₄], М	Глюкоза	Рибоза
0.01	1.58	1.52
0.02	1.55	1.50
0.04	1.57	1.56

Примечание. Концентрации [O] = 0.0005 М, [S] = 0.01 М, [RuCl₃] = 2.5×10^{-6} М, и [AcOH] = 50%.

Таблица 4. Константы скорости ($k_1 \times 10^4, c^{-1}$) окисления D-рибозы и D-глюкозы при 40°C и различных концентрациях уксусной кислоты

[AcOH], %	Глюкоза	Рибоза
20	2.41	2.21
30	2.20	1.75
50	1.58	1.52
70	0.57	0.53

Примечание. Концентрации: [O] = 0.0005 М, [S] = 0.01 М, [RuCl₃] = 2.5×10^{-6} М.

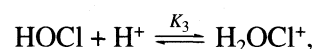
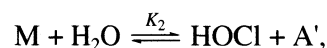
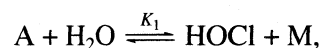
6-амино-1-нафтол-3-сульфоновой кислоты в кислой среде. Гликолевую кислоту идентифицировали с использованием гваякового раствора. Полигидроксильную природу глицериновой кислоты проверяли добавлением буры и нескольких капель фенолфталеина [13].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Окисление D-рибозы и D-глюкозы. Кинетику окисления D-сахаров исследовали в водных смесях уксусной и хлорной кислот.

Влияние концентрации окислителя. Линейные зависимости $\lg(a - x)$ от t свидетельствуют о том, что эти реакции имеют первый порядок по окислителю. Помимо этого, константы скорости первого порядка постоянны и не зависят от концентрации окислителя (табл. 1).

Окислитель – дихлоризоциануровая кислота (А), при гидролизе которой образуется хлорноватистая кислота



где М – хлоризоциануровая кислота, А' – изоциануровая кислота. Общепринято, что во всех этих реакциях активные реагенты – либо HOCl, либо H₂OCl⁺ в зависимости от экспериментальных условий.

Влияние концентрации субстрата. Увеличение концентрации субстрата не приводит к увеличению скорости, что свидетельствует о нулевом порядке реакции по субстрату (табл. 2).

Влияние кислотности. Исследования показали, что параметры реакции в явном виде не зависят от кислотности среды. Это требует объяснения. Оказалось, что активные частицы окислителя H₂OCl⁺ способствуют протеканию реакции в прямом направлении, в то время как равновесие гидролиза соединений Ru(III):



смещает равновесие в обратную сторону. Таким образом, эти два эффекта нивелируют друг друга, сводя на нет влияние кислотности среды (табл. 3).

Влияние растворителя. Скорость реакции снижается с ростом концентрации уксусной кислоты, указывая на то, что уменьшение диэлектрической постоянной приводит к падению скорости реакции (табл.4). Это понятно, поскольку мы имеем дело с двумя положительными ионами в качестве реагентов H₂OCl⁺ и [Ru(H₂O)₆]³⁺. Реакции между подобными ионами приводят к снижению скорости с одновременным уменьшением ди-

электрической постоянной в соответствии с теорией, изложенной в работе [14].

Влияние концентрации Ru(III). В отсутствие хлорида Ru(III) реакция практически не идет. Введение в реакцию Ru(III) в качестве катализатора приводит к резкому увеличению скорости реакции. Тангенс угла наклона зависимости $\lg k_1$ от $\lg [\text{Ru(III)}]$ равен единице, что свидетельствует о первом порядке реакции по катализатору (табл. 5).

Влияние галогенид-ионов. Добавление хлорид- и бромид-ионов увеличивает скорость реакции. Константы скорости реакции при добавлении хлорид-ионов ниже, чем при добавлении бромид-ионов. Константы скорости при добавлении 0.001 М раствора хлорид-ионов в раствор глюкозы и рибозы составляют соответственно 5.18×10^{-4} и $3.2216 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При введении такого же количества бромид-ионов константы скорости равны 17.59×10^{-4} (для глюкозы) и $6.54 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (для рибозы). Это важно, поскольку молекулярный хлор и BrCl или Br₂ – активные молекулы, участие которых в реакции ускоряет ее. Добавление иодид-иона не влияет на скорость реакции, т.е. образующиеся ICl или I₂ не катализируют реакцию.

Влияние структуры на скорость реакции. Значения скорости реакции показывают, что D-глюкоза реагирует быстрее, чем D-рибоза. Это обусловлено конформационными особенностями этих сахаров. Известно, что D-глюкоза существует в виде α- и β-аномеров (33.1 и 58.1% соответственно) и в форме открытой цепи (~8.8%). Существует много разногласий по поводу природы сахаров, участвующих в процессе окисления. Большинство исследователей рассматривало форму открытой цепи в качестве активной. Однако анализ конформационной изомерии этих сахаров – следствия процесса взаимных превращений – свидетельствует о том, что процесс окисления идет предпочтительнее через кольцевые формы. Вопрос, который необходимо решить, – какой из аномеров наиболее активен. Известно, что β-аномер гораздо более стабилен, поскольку гликозидный гидроксил расположен экваториально (в транс-положении), в то время как α-аномер менее стабилен вследствие аксиального расположения гликозидного гидроксила. Это также подтверждается процентным содержанием β-аномера в этих сахарах. D-глюкоза на 58.1% состоит из β-аномеров, а D-рибоза – на 54%. Это свидетельствует о большей реакционной способности D-глюкозы по сравнению с D-рибозой, что и наблюдается экспериментально.

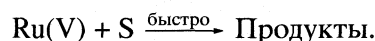
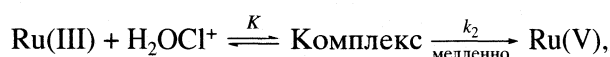
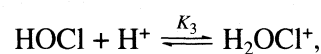
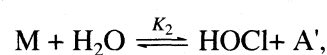
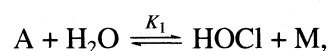
В ходе настоящего исследования установлено, что реакция имеет первый порядок по окислителю и катализатору и нулевой – по субстрату. Это означает, что последовательность стадий окисления, определяющая скорость, в основном не включает

Таблица 5. Константы скорости ($k_1 \times 10^4, \text{ с}^{-1}$) окисления D-рибозы и D-глюкозы при 40°C и различных концентрациях катализатора

[RuCl ₃] × 10 ⁶ , М	Глюкоза	Рибоза
1.25	1.25	1.09
2.50	1.58	1.52
3.75	3.13	2.37
5.00	4.93	3.52

Примечание. Концентрации: [S] = 0.01 М, [HClO₄] = 0.01 М, [AcOH] = 50%, [O] = 0.0005 М.

молекул субстрата (S). Количественно мы можем проиллюстрировать закон скорости следующим образом:



Здесь K – константа образования комплекса, k_2 – константа скорости лимитирующей стадии.

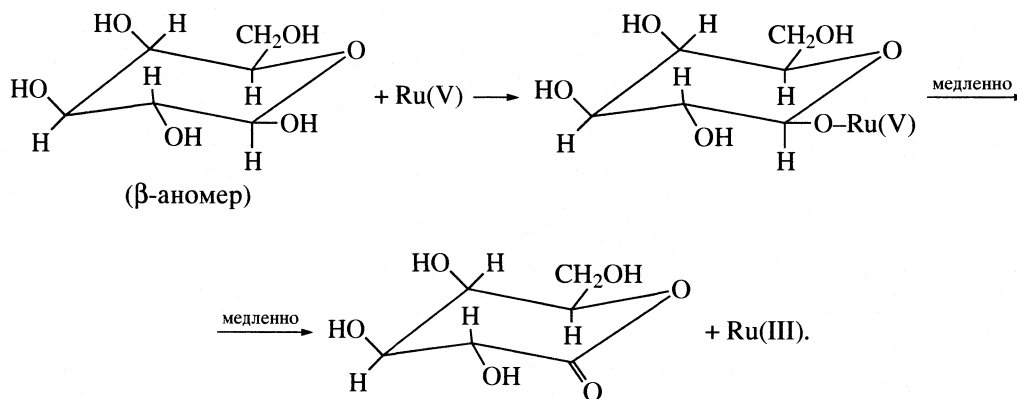
Скорость реакции равна

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_2 K K_1 K_3 [A][\text{Ru(III)}][H^+]}{[[M] + K_1 + K_1 K_3 [H^+]][1 + K[\text{Ru(III)}]]}.$$

Пренебрегая гидролизом M, который протекает довольно медленно по сравнению с гидролизом A, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= \frac{k_2 K K_1 K_3 [A][\text{Ru(III)}][H^+]}{K_1(1 + K_3[H^+])[1 + K[\text{Ru(III)}]]} = \\ &= \frac{k_2 K K_3 [A][\text{Ru(III)}][H^+]}{(1 + K_3[H^+])[1 + K[\text{Ru(III)}]]}. \end{aligned}$$

Это объясняет зависимость наблюдаемых скоростей реакции от концентрации окислителя и катализатора, а также отсутствие влияния кислотности при $1 < K_3[H^+]$. Последовательность реакций в кинетических условиях, когда концентрация субстрата больше концентрации окислителя, может быть представлена следующим образом:

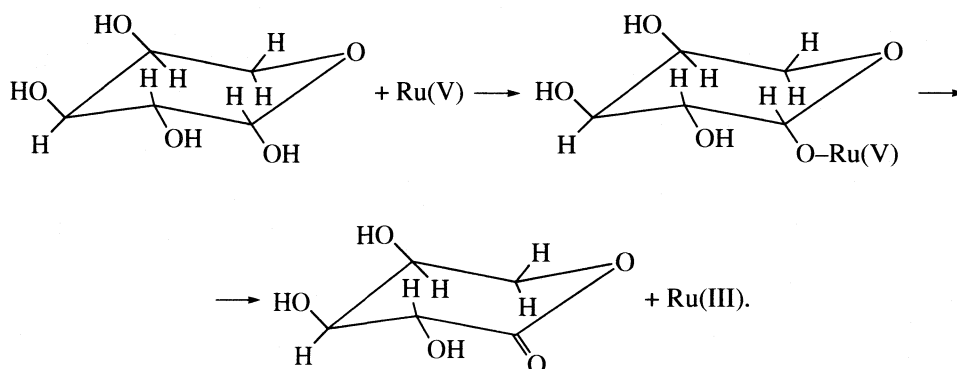


Таким образом, лактон глюконовой кислоты образуется в условиях избытка субстрата, используемого в настоящем исследовании. Лактон вполне стабилен в условиях эксперимента по следующим причинам.

1. Кислотность варьирует от 0.01 до 0.04 М Н⁺ (в диапазоне рН от 1.2 до 2). Известно, что пиранозная форма сахара стабильна в условиях низкой кислотности, как это наблюдалось при окислении D-глюкозы водным раствором брома.

2. Даже после обработки соляной кислотой (рН < 1) пиранозная форма остается стабильной,

и даже при 90°С продуктом реакции является лактон глюконовой кислоты. С учетом того, что кислотность низка и дихлоризоцианкровая кислота – более мягкий окислитель, чем молекулярный бром, очевидно, что продукт – не свободная кислота, а лактон глюконовой кислоты, образующийся при окислении гликозидного гидроксила через комплекс Ru(V). Аналогично D-рибоза дает лактон рибоновой кислоты. Таким образом, мы постулируем, что в условиях эксперимента окисление D-глюкозы и D-рибозы происходит по одинаковому пути.



Окисление фруктозы. Константы скорости (k_0 , М с⁻¹) окисления фруктозы при 40°С, [S] = 0.01 М, [RuCl₃] = 1.9 × 10⁻⁵ М, [HClO₄] = 0.01 М, [AcOH] = 50% и различных концентрациях окислителя (с) равны:

при 40°С, [A] = 0.0005 М, [RuCl₃] = 2.5 × 10⁻⁶ М, [HClO₄] = 0.01 М, [AcOH] = 50% и различных концентрациях субстрата (S) равны:

$c \times 10^4$, М	2.5	3.75	5	7.5	[S], М	0.01	0.02	0.03	0.04
$k_0 \times 10^7$	2.3	3.6	3.9	3.9	$k_0 \times 10^7$	0.46	0.54	0.62	0.50

при 40°C, [S] = 0.01 M, [RuCl₃] = 2.5 × 10⁻⁶ M, [A] = 0.0005 M, [AcOH] = 50% и различных концентрациях HClO₄ равны:

[HClO ₄], M	0.005	0.01	0.02	0.04
k ₀ × 10 ⁷	0.42	0.46	0.53	0.57

при 40°C, [S] = 0.01 M, [RuCl₃] = 2.5 × 10⁻⁶ M, [A] = 0.0005 M, [HClO₄] = 0.1 M и различных концентрациях AcOH равны:

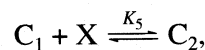
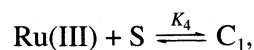
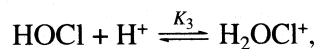
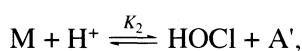
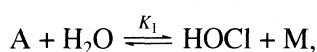
[AcOH], %	30	50	70
k ₀ × 10 ⁷	0.59	0.46	0.15

при 40°C, [S] = 0.01 M, [HClO₄] = 0.01 M, [A] = 0.0005 M, [AcOH] = 50% и различных концентрациях RuCl₃ равны:

[RuCl ₃] × 10 ⁶ , M	1.25	2.50	3.75	5.00
k ₀ × 10 ⁷	0.26	0.46	1.02	0.79

Оказывается, что геометрическое расположение 1,2-гидроксильных заместителей у фруктозы удобно с геометрической точки зрения для образования комплекса между катализатором Ru(III) и субстратом. Этого, очевидно, не наблюдается при окислении глюкозы в форме β-аномера – активной формы, в которой 1,2-гидроксильные заместители располагаются экваториально – в *транс*-положении относительно друг друга. Окисление D-глюкозы идет по другому пути без участия субстрата на лимитирующей скорости стадии [15, 16]. Так, катализируемое рутением (III) окисление фруктозы (окислитель – дихлоризоциануровая кислота) протекает через комплексообразование субстрата и Ru(III). Этот комплекс находится в равновесии с дихлоризоциануровой кислотой за счет образования нового комплекса, медленно распадающегося на продукты. Следовательно, продукт – лактон карбоновой кислоты с меньшим (на один атом) количеством углерода, т.е. лактон D-арабиновой кислоты, другим продуктом реакции является формальдегид.

Механизм реакции представлен ниже:



где X – окислитель. C₁ и C₂ – комплексы 1 и 2 соответственно. Скорость реакции равна:

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k[C_2] = kK_5[X][C_1] = \\ &= kK_4K_5[S][X][Ru(III)], \end{aligned}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{kK_4K_5[Ru(III)]_t[X][S]}{(1 + K_5[X])(1 + K_4[S])}.$$

Заменяя X на H₂OCl⁺, HOCl и A, получаем

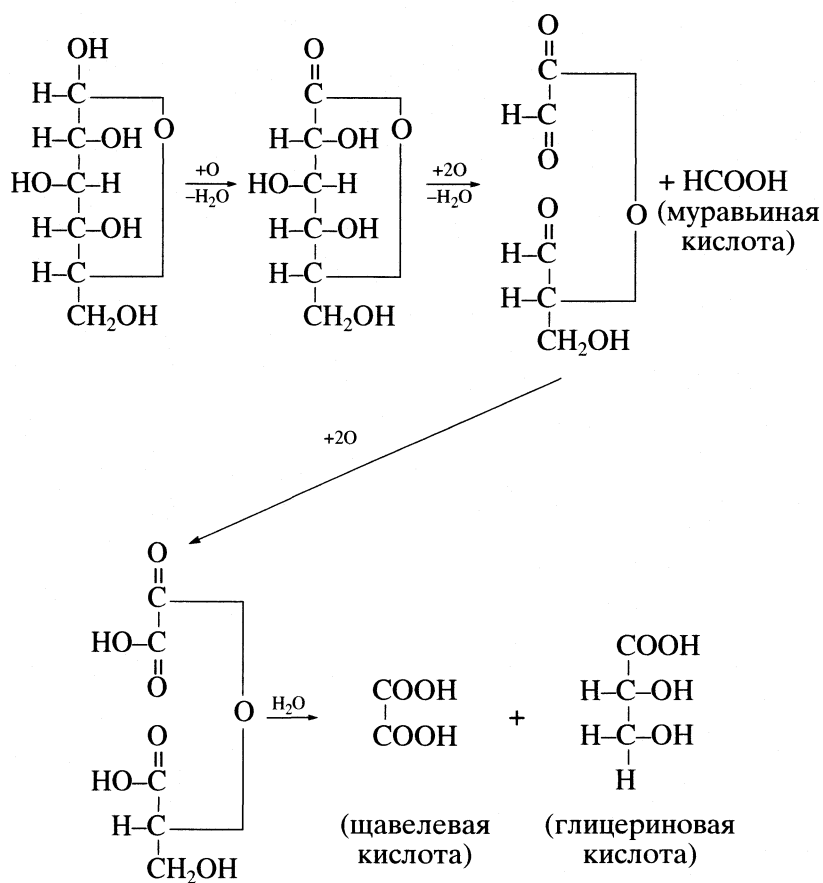
$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= \\ &= \frac{kK_1K_3K_4K_5[Ru(III)]_t[A][H^+][S]}{(1 + K_5[S])(1 + K_3[H^+] + K_1K_3K_4[A][H^+])}, \end{aligned}$$

где [Ru(III)]_t – общая концентрация Ru(III).

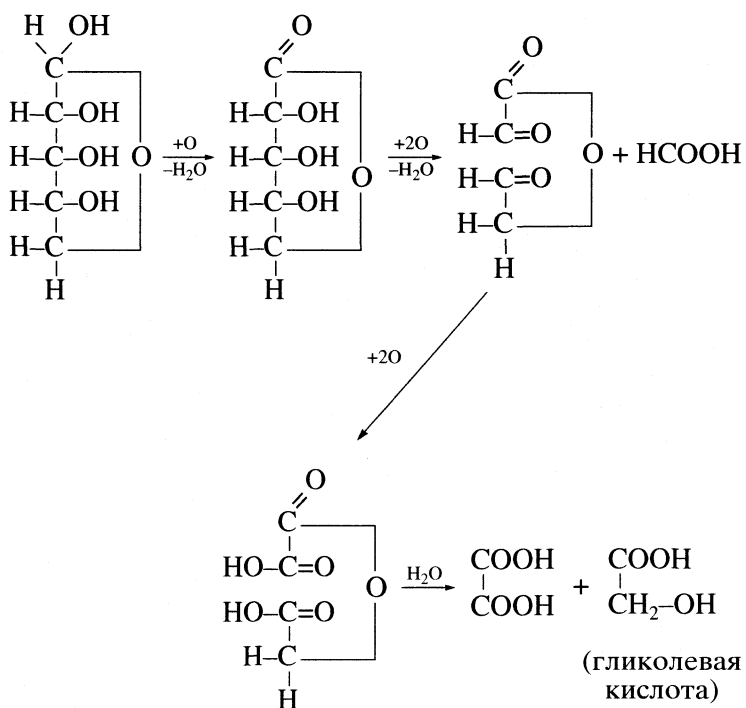
Добавление галогенид-ионов. Результаты аналогичны полученным для альдоз. Константы скорости составляют 2.3 × 10⁻⁷ и 0.9908 × 10⁻⁷ M c⁻¹ соответственно при добавлении бромид- и хлорид-ионов. Введение иодид-ионов не меняет скорости реакции, что свидетельствует об инертности образующихся IO₃⁻ или I₂.

Стехиометрия реакций окисления. При трехкратном избытке дихлоризоциануровой кислоты (в действительности соотношение 1 : 6 вследствие присутствия гидролизованной формы HOCl из A) стехиометрические соотношения равны 1 : 5. Это означает, что конечными продуктами D-сахаров в условиях избытка окислителя следующие:

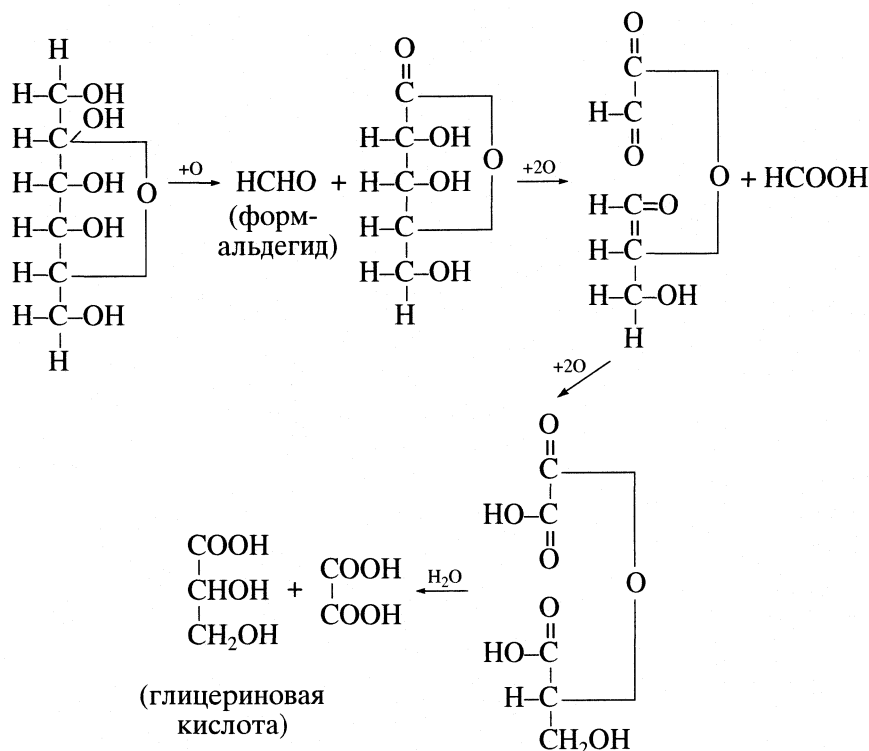
в случае глюкозы



в случае рибозы



в случае фруктозы



Эти продукты объясняют стехиометрические соотношения, подтверждая пиранозные структуры D-глюкозы и D-рибозы и фуранозную структуру D-фруктозы. Настоящее исследование имеет большое значение, так как катализируемое рутением (III) окисление дихлоризоциануровой кислотой рассматриваемых сахаров проведено в условиях избытка этой кислоты при низкой температуре, в то время как предыдущие исследователи для полного окисления сахара с образованием таких же продуктов использовали иодную кислоту, бром и азотную кислоту. Новизна работы в том, что те же продукты образуются в мягких условиях и при низкой температуре в присутствии в качестве катализатора рутения (III) при низких концентрациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bakore G.V., Tandon M.P. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1963. В. 229. С. 245.
2. Kumar N., Mehrotra R.N. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. P. 1248.
3. Bhatnagar R.K., Fadnis A.G. // J. Ind. Chem. Soc. 1976. P. 999.
4. Bhatnagar R.K., Fadnis A.G. // Montach. Chem. 1978. V. 109. P. 329.
5. Singh S.V., Saxena O.C., Singh M.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 537.
6. Venkata Krishna K., Jayaprakash Rao P. // Trans. Met. Chem. 1995. V. 20. P. 34.
7. Крупенский А.Я., Долгая И.В. // Химия древесины. 1973. Т. 81. С. 3.
8. Pati S.C., Mahapatro R.C. // Proc. Ind. Acad. Sci. 1979. V. 88(A). P. 203.
9. Singh A.K., Singh V., Singh A.K. et al. // Carbohydrate Res. 2002. V. 337. № 4. P. 345.
10. Kistayya T., Reddy M.S., Kandhikar S. // Indian J. Chem. Sect. A. 1986. V. 25. № 10. P. 905.
11. Misra P.C., Radhakrishnamurti P.S. // Ph. D. Thesis of P.C. Misra, Berahampur University, India, 1982.
12. Dharmraj K. // Indian J. Chem. Sect. A., Theor. Anal. Chem. 1992. V. 31. № 1.2. P. 97.
13. Figel F. // Quantitative Analysis by Spot tests. Inorganic and Organic Applications / Trans. by R. E. Oesper. N.Y.: Elsevier, 1958. P. 210.
14. Amis E.S., Jaffe G. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 598.
15. Radhakrishnamurti P.S., Panda H.P. // Gazzetta Chimica Italiana. 1979. P. 109.
16. Rocek J. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1957. V. 22. P. 1519.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 544.353.3:547.97+544.4

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ
ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОВЕРХНО-АКТИВНЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2005 г. С. А. Шаповалов

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Украина

E-mail: serghey.a.shapovalov@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 10.06.2004 г.

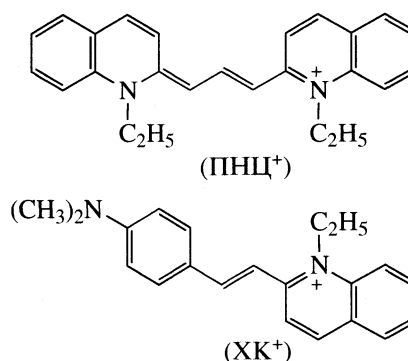
Методом спектроскопии изучены концентрационные зависимости электронных спектров поглощения растворов цианиновых красителей с поверхностно-активными веществами в воде. Установлено, что в растворах имеет место ассоциация ионов цианиновых красителей, определяемая по изменениям в спектрах поглощения растворов. Измерены скорости взаимодействия ионных ассоциатов цианиновых красителей с поверхностно-активными веществами.

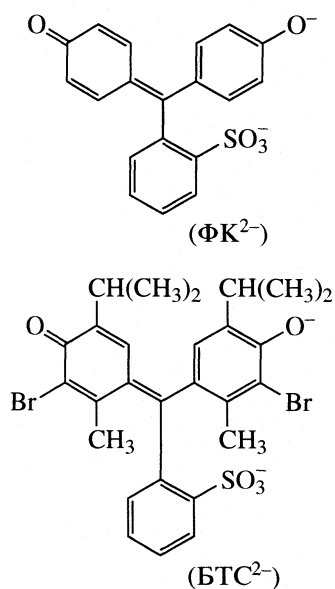
Ассоциация ионов органических красителей влияет на оптические свойства (светопоглощение, люминесценция) среды, что лежит в основе создания новых функциональных [1], фоточувствительных [2] материалов. Анализ результатов исследования ассоциации в растворах (см. обзор [3]) позволяет констатировать существенное расширение круга традиционных применений ионных ассоциатов, в частности, в химическом анализе. Так, сравнительно недавно установлено, что закономерности образования и разрушения ассоциатов цианинового красителя пинацианола [4], оксиксанта тетрабромфенилфлуорона [5] могут быть положены в основу разработки новых способов количественного определения ионогенных поверхностно-активных веществ (ИПАВ) в водных растворах. В этом плане исследование свойств ассоциатов, образованных катионами цианиновых красителей, в том числе пинацианола (1-этил-2-[3-(1-этил-1Н-хинолин-2-илиден)-пропенил]-хинолиния, или ПНЦ⁺), хинальдинового красного (2-[2-(4-диметиламино)фенил]-этинил-1-этилхинолиния или ХК⁺) [6], астрафлюксина [7] и других, вызывает особый интерес.

К достоинствам цианиновых красителей можно отнести высокую интенсивность окраски и приемлемые протолитические свойства, обеспечивающие существование определенных ионных форм в широком диапазоне pH водного раствора. Однако для более рационального использования свойств ионных ассоциатов в количественном анализе необходимо знание механизма ассоциации. По этой причине ассоциация однозарядных катионов ПНЦ⁺ и ХК⁺ с анионами сульфоталеиновых красителей (СФТ) и влияние ИПАВ на

образующиеся ассоциаты послужили предметом отдельного исследования. В качестве СФТ использовали одно- или двухзарядные анионы фенолового красного (ФК), бромтимолового синего (БТС), а в качестве ИПАВ – анионогенный додецилсульфат натрия (ДДСН) и катионогенный цетилпиридиний бромид (ЦПБ).

Предварительные исследования показали, что анионы СФТ оказались наиболее подходящими противоионами для перечисленных цианинов, поскольку обладают надлежащей растворимостью, образуют устойчивые одно- и двухзарядные анионы, полосы поглощения которых в достаточной степени спектрально разрешимы. Изучение разных по составу ассоциатов целесообразно, поскольку позволяет сделать выводы о влиянии структуры и заряда противоиона на особенности ассоциации, а кинетическое исследование разрушающего действия разных типов ПАВ – уточнить наиболее вероятные схемы ассоциации. Формулы исследуемых соединений приведены ниже:





ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали хлорид ПНЦ и йодид ХК торговой марки "Aldrich". Препараты ДДСН и ЦПБ марки "Sigma" содержали $98 \pm 1\%$ основного вещества. Чистоту СФТ контролировали хроматографически и спектрофотометрически по известным значениям коэффициента молярного поглощения и длины волны максимума полосы поглощения депротонированных форм (табл. 1). Квалификация чистоты остальных неокрашенных реактивов – не хуже "ч.д.а.". Кислотность среды создавали уксусно-ацетатными или боратными буферными растворами. Спектры поглощения измеряли при комнатной температуре на спектрофотометрах Hitachi-U3210 и СФ-46. Для полного перевода катиона красителя в ассоциат создавали 7-10-кратные избытки СФТ по отношению к цианину. Проведение и обработка результатов наблюдений изложены в [4, 7] (в измерениях светопоглощения растворов также принимали участие Я. Свищева, М. Львовская).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование ассоциатов. Характерной особенностью ассоциации цианинов с СФТ является существенное снижение интенсивности длинноволновой полосы поглощения, отчетливо наблюдаемое по мере добавления возрастающих количеств СФТ к неизменному содержанию ПНЦ⁺ (рис. 1) или ХК⁺ (рис. 2). Для ПНЦ⁺, обладающего более развитой колебательной структурой, эти изменения более отчетливы. Подобные спектральные эффекты свидетельствуют о весьма сильном взаимодействии противоионов и образовании

Таблица 1. Характеристики анионов и значения $\lg K_{as}^T$ ассоциатов ПНЦ⁺ и ХК⁺

Анион	pK_a	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , л/(моль см)	$\lg K_{as}^T$ ассоциат	
				ПНЦ	ХК
ФК ⁻	1.03	430	24000	5.83 ± 0.10	5.13 ± 0.09
ФК ²⁻	8.00	558	62000	11.81 ± 0.10	8.64 ± 0.09
БТС ⁻	-1.17	436	18000	5.95 ± 0.10	5.25 ± 0.09
БТС ²⁻	7.30	616	41300	10.89 ± 0.09	7.85 ± 0.09

Примечание. Значения pK_a , λ_{max} , и ϵ_{max} приведены по данным [8, 9].

ионных ассоциатов. Они также наблюдались при ассоциации ряда других органических ионов: индополикарбоцианинов [10], оксиксантенов [11], родаминов [12].

Для установления схемы ассоциации важно знание форм существования взаимодействующих ионов. Так, в интервале рН 4.5–9.5 при концентрациях до 5×10^{-6} моль/л пинацианол находится преимущественно в виде однозарядного катиона ПНЦ⁺ ($pK_a = 3.5$ [13]), ощутимо гидролизующегося при рН > 10. При более высоких концентрациях (5×10^{-5} моль/л) преобладают димеры, а при 1×10^{-3} моль/л – так называемые Н-агрегаты пинацианола [14] (для ясности изложения ассоциаты димеров ПНЦ₂²⁺ и частиц более высоких порядков агрегации не рассматриваем). Для хинальдинового красного известно значение $pK_a = 2.63$

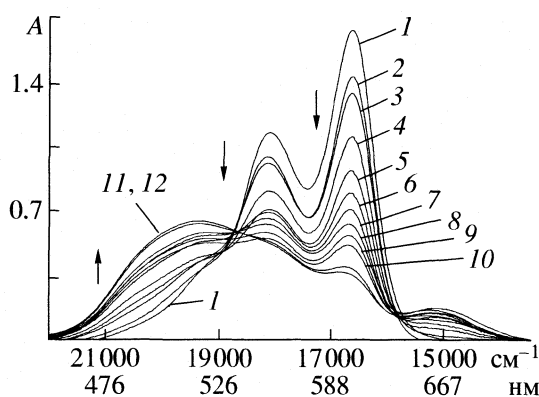


Рис. 1. Спектры поглощения смеси 4.93×10^{-6} М ПНЦ + БТС, концентрация БТС равна 0 (1), 4.98×10^{-7} (2), 1.50×10^{-6} (3), 2.49×10^{-6} (4), 3.99×10^{-6} (5), 4.99×10^{-6} (6), 7.48×10^{-6} (7), 9.98×10^{-6} (8), 1.25×10^{-5} (9), 2.49×10^{-5} (10), 3.49×10^{-5} (11), 4.99×10^{-5} моль/л (12); рН 9.6. Раствор сравнения – БТС в той же концентрации без ПНЦ. Толщина поглощающего слоя 5.00 см.

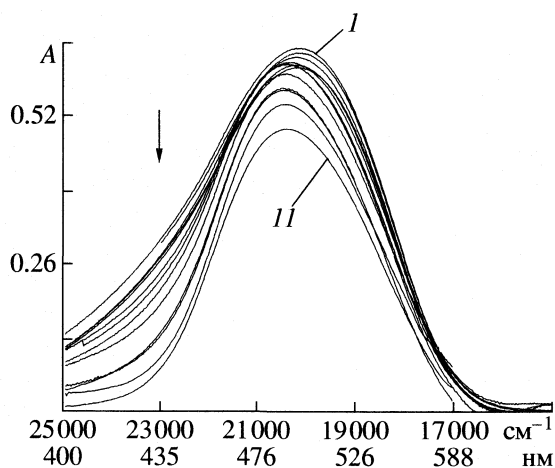
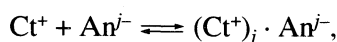


Рис. 2. Спектры поглощения смеси 2.05×10^{-5} М ХК⁺ + БТС, концентрация БТС равна 0 (1); 5.9×10^{-6} – 1.3×10^{-4} (2–11). Раствор сравнения – БТС в той же концентрации без ХК. рН 9.6. Толщина поглощающего слоя 1.00 см.

[15]. Однако в отличие от ПНЦ⁺ катион ХК⁺ в меньшей степени подвержен димеризации, что дает возможность изучать ассоциацию ХК⁺ в большем диапазоне собственных концентраций. Образование ассоциата катиона цианина (Ст⁺) с анионом СФТ (Ан²⁻) можно представить стехиометрической схемой:



где $j=1$ или 2. Такая схема подтверждается методами определения стехиометрии, применяемыми для изучения состава окрашенных соединений (использовался “метод насыщения” Л.П. Адамовича [16]). Применительно к указанной схеме величина равновесной константы ассоциации (K_{as}) может быть выражена в соответствии с законом действующих масс:

$$K_{\text{as}} = \frac{[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{2-}](c_{\text{An}} - [(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{2-}])^{-1}(c_{\text{Ct}} - j[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{2-}]^{-j})}{[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{2-}]}$$

$[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{2-}] = (\epsilon_{\text{Ct}} c_{\text{Ct}} l - A)(j\epsilon_{\text{Ct}} - \epsilon_{\text{as}})^{-1} l^{-1}$, где $[(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{2-}]$ – равновесная концентрация ассоциата; c_{An} – начальная концентрация СФТ; c_{Ct} – начальная концентрация ПНЦ⁺ или ХК⁺ (постоянна в пределах одной спектральной серии); l – длина поглощающего слоя; A – оптическая плотность раствора при определенной длине волны полосы поглощения; ϵ_{Ct} , ϵ_{as} – коэффициенты молярного поглощения Ст⁺ и ассоциата $(\text{Ct}^+)_j \cdot \text{An}^{2-}$ соответственно. Приведенные к термодинамическим значениям данные K_{as}^T (уравнение Дебая–Хюккеля во вто-

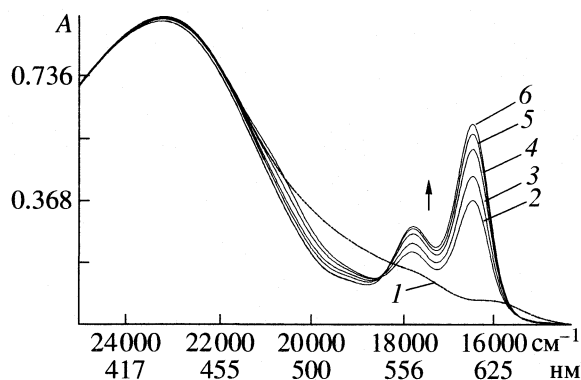


Рис. 3. Изменение светопоглощения (A) во времени в системе ПНЦ + ФК, содержащей ДДСН; 1 – 0, 2 – 300, 3 – 600, 4 – 900, 5 – 1800, 6 – 2880 с. Раствор сравнения – вода. Толщина поглощающего слоя 1.00 см; рН 4.6. Концентрация (моль/л) ПНЦ: 5.0×10^{-6} (1–6); ФК: 4.0×10^{-5} (1–6); ДДСН: 0 (1); 9.0×10^{-3} (2–6).

ром приближении, ионная сила растворов составляла 0.004–0.01 моль/л) ассоциатов приведены в табл. 1.

Из сопоставления значений $\lg K_{\text{as}}^T$ ассоциатов одинаковой стехиометрии следует, что ПНЦ⁺ образует с СФТ более устойчивые ассоциаты, чем ХК⁺. Одна из причин – увеличение доли гидрофобных взаимодействий в ассоциатах, содержащих ПНЦ; вклад хинолилового фрагмента в гидрофобность в молекуле пинацианола больше, чем N,N-диметиланилинового фрагмента в молекуле хинальдинового красного. Кроме того, усилению ассоциации способствуют дисперсионные взаимодействия, проявляющиеся в значительной мере для многоатомных π -электронных систем. В силу особенностей строения в большей мере их следует ожидать у ПНЦ⁺. Действительно, как следует из данных табл. 1, разность в значениях $\lg K_{\text{as}}^T$ ($\Delta \lg K_{\text{as}}^T$) ассоциатов $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$ и $\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БТС}^-$ составляет ≈ 4.9 , а для ассоциатов $(\text{ХК}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$ и $\text{ХК}^+ \cdot \text{БТС}^-$ величина $\Delta \lg K_{\text{as}}^T \approx 2.6$. Для подобных ассоциатов ФК эта величина составляет ≈ 6.0 (катион ПНЦ⁺) и 3.5 (катион ХК⁺). Следовательно, катион ПНЦ⁺ оказывается более восприимчивым к изменению заряда противоиона, чем ХК⁺.

Кинетика взаимодействия ассоциатов с ИПАВ. На основе анализа спектральных изменений установлено, что добавки и ПАВ разрушают ассоциаты как ПНЦ⁺, так и ХК⁺. Однако во взаимодействии ассоциатов с ИПАВ обнаруживается неочевидная особенность (рассмотренная далее на примере ассоциатов ПНЦ⁺). При концентрации ЦПБ в интервале 4×10^{-5} – 4×10^{-4} моль/л или ДДСН в интервале 3×10^{-3} – 9×10^{-3} моль/л разрушение ассоциатов имеет кинетический характер:

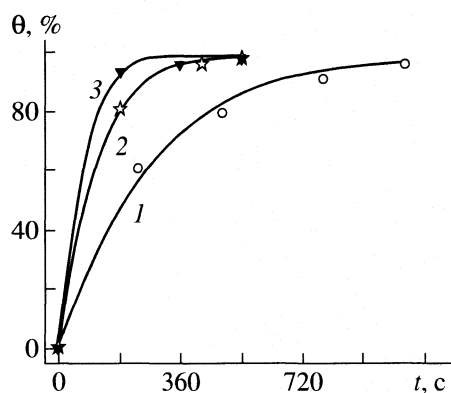


Рис. 4. Степень разрушения (θ) ассоциата ПНЦ⁺ · БТС⁻ при концентрациях (моль/л) ЦПБ: 4.8×10^{-5} (1), 1×10^{-4} (2), 4×10^{-4} (3); ПНЦ: 4.8×10^{-6} (1–3); БТС: 2.5×10^{-5} (1–3). Длина волны поглощения 550 нм.

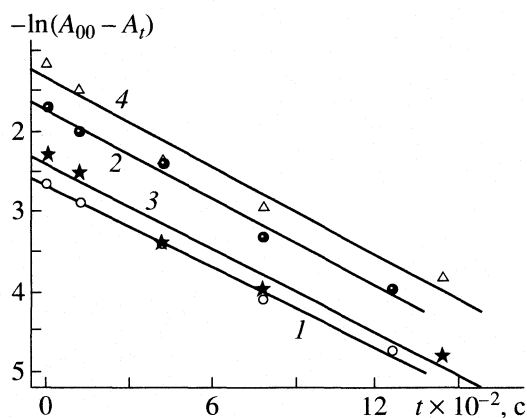


Рис. 5. Изменение величины $\ln(A_{\infty} - A_t)$ во времени для системы ПНЦ⁺ · БТС⁻ + ДДСН при [ПНЦ] = 5.0×10^{-6} моль/л, [БТС] = 2.5×10^{-5} моль/л и различных концентрациях ДДСН (1, 2 – 3×10^{-3} ; 3, 4 – 6×10^{-3} моль/л) и длинах волн поглощения (1 – 560, 2 – 609, 3 – 563, 4 – 608 нм).

с течением времени происходит постепенное увеличение поглощательной способности растворов при неизменных содержаниях красителей и ПАВ. На рис. 3 представлен пример таких спектральных изменений для ассоциата ПНЦ⁺ · ФК⁻ (спектр 1) в присутствии мицеллярных содержаний ДДСН. Свойственная аниону ФК⁻ полоса поглощения с максимумом 435 нм практически не меняет своей интенсивности, поскольку ассоциация не сопровождается существенным изменением светопоглощения СФТ.

В отличие от коротковолновой, в длинноволновой части спектра светопоглощение меняется существенно: происходит формирование двух полос поглощения, принадлежащих солюбилизированному мицеллами ДДСН катиону ПНЦ⁺ (максимумы 568 и 608 нм). Таким образом, со временем в спектрах возникают полосы поглощения ионов ПНЦ⁺ и ФК⁻, солюбилизированных ИПАВ, что свидетельствует о разрушении ассоциата. Существенное возрастание светопоглощения, происходящее в длинноволновой части спектра, наиболее удобно использовать для построения и анализа кинетических кривых. Степень разрушения ассоциата (θ) можно определить как

$$\theta = \left(\frac{[\text{ПНЦ}^+]}{[\text{ПНЦ}^+]_0} \right) \times 100\%,$$

где $[\text{ПНЦ}^+]$ – концентрация высвобождаемого из состава ассоциата красителя, моль/л, $[\text{ПНЦ}^+]_0$ – начальная концентрация ПНЦ⁺, моль/л. В начальный момент времени ($t = 0$) ПНЦ находится в составе ассоциата ($[\text{ПНЦ}^+] = 0$), и $[\text{ПНЦ}^+] = [\text{ПНЦ}^+]_0$ при $t = \infty$.

Как следует из рис. 4, чем больше содержание ИПАВ, тем быстрее происходит восстановление формы полос поглощения катиона ПНЦ⁺, следовательно, ассоциат быстрее разрушается. Но при значительных избытках ИПАВ по отношению к красителям величина θ перестает зависеть от

концентрации ИПАВ. Это наблюдается для содержаний ИПАВ, близких к мицеллярным (критические концентрации мицеллообразования (ККМ) для ЦПБ и ДДСН равны $(6.6\text{--}9) \times 10^{-4}$ и 8.1×10^{-3} моль/л соответственно [17]).

Как известно [18], определение порядка кинетических реакций связано с поиском зависимостей, имеющих линейный характер в соответствующих координатах. Разрушение ассоциата может рассматриваться как практически необратимая реакция. Для подобных реакций первого порядка $\exp(-kt) = c_t/c_0$ зависимость свойства системы (в нашем случае – это величина оптической плотности A при выбранной длине волны λ) со временем может быть представлена как $\exp(-kt) = (A_t - A_{\infty})(A_0 - A_{\infty})^{-1}$ или $\ln(A_{\infty} - A_t) = -kt + \ln(A_{\infty} - A_0)$ и в общем случае: $Y = B + kt$ (k – константа скорости реакции, c_t и c_0 – соответственно концентрации вещества в момент времени t и исходная ($t = 0$); A_0 , A_t , и A_{∞} – значения оптической плотности раствора при определенной длине волны в начальный момент времени $t = 0$ (это значение присуще самому ассоциату), в данный момент t и при $t = \infty$ соответственно). Как видно из рис. 5, взаимодействие ДДСН и ассоциата ПНЦ⁺ с однозарядным анионом БТС⁻ вызывает линейное изменение величины Y со временем как при разных концентрациях ПАВ, так и при разных значениях длин волн поглощения (табл. 2). Подобные кинетические зависимости получены для всех исследуемых ассоциатов независимо от типа ИПАВ (см. табл. 3). Постоянство значений величины k и удовлетворительный коэффициент корреляции зависимостей для нескольких близких к ККМ concentra-

Таблица 2. Значения параметров кинетических зависимостей типа $Y = -kt + B$ при разных концентрациях ДДСН (c) и длинах волн поглощения для системы ассоциат ПНЦ⁺ · БТС⁻ + ДДСН

Параметр	$c = 3 \times 10^{-3}$ моль/л		$c = 6 \times 10^{-3}$ моль/л	
	560 нм	609 нм	563 нм	608 нм
$-B$	2.70 (0.04)	1.74 (0.09)	2.43 (0.14)	1.35 (0.15)
$k \times 10^3, c^{-1}$	1.66 (0.06)	1.82 (0.11)	1.75 (0.18)	1.83 (0.19)
$-r$	0.998 (0.07)	0.995 (0.11)	0.984 (0.21)	0.983 (0.23)
$t_{1/2}, c$	417	381	396	379
n	6	5	5	5

Примечание. Концентрация (моль/л) ПНЦ: 5.0×10^{-6} ; БТС: 2.5×10^{-5} ; $Y = \ln(A_{\infty} - A_t)$; $B = \ln(A_{\infty} - A_0)$; k – константа скорости; r – коэффициент корреляции; n – объем статистической выборки (в скобках приведено стандартное отклонение соответствующего параметра).

Таблица 3. Значения констант скорости разрушения ($k \times 10^3, c^{-1}$) ассоциатов ПНЦ⁺ в присутствии ИПАВ

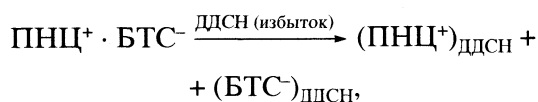
Ассоциат	ЦПБ	ДДСН
ПНЦ ⁺ · ФК ⁻	2.5 ± 0.1	1.23 ± 0.05
(ПНЦ ⁺) ₂ · ФК ²⁻	0.38 ± 0.05	0.12 ± 0.05
ПНЦ ⁺ · БТС ⁻	2.5 ± 0.1	1.80 ± 0.15
(ПНЦ ⁺) ₂ · БТС ²⁻	1.63 ± 0.10	1.07 ± 0.15

Примечание. Данные статистически обработаны для концентраций ЦПБ: 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} моль/л и ДДСН: 3.0×10^{-3} , 6×10^{-3} , 8.5×10^{-3} моль/л.

ций ДДСН свидетельствуют о том, что разрушение ассоциата ПНЦ⁺ · БТС⁻ в мицеллярных водных растворах ДДСН описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$V = k[\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БТС}^-]^1,$$

где V – скорость реакции взаимодействия ассоциата с мицеллами ДДСН. В условиях значительных избытков ИПАВ схема разрушения может быть представлена как



где $(\text{ПНЦ}^+)_{\text{ДДСН}}$ и $(\text{БТС}^-)_{\text{ДДСН}}$ – ионы красителей, солюбилизованные мицеллами ДДСН. Для ассоциатов однозарядных СФТ обнаруживается неочевидное соответствие между кинетическим и стехиометрическим уравнениями реакции разрушения. На основании этого соответствия (и соглас-

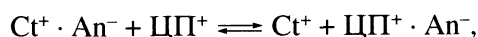
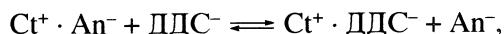
но [18], гл. 2) можно предположить, что при существенных избытках ДДСН (мицеллы ИПАВ) по отношению к ионам красителей разрушение ассоциата происходит практически в одну стадию.

Такая схема и первый порядок реакции по ассоциату катиона ПНЦ⁺ подтверждаются не только спектрально (по появлению в растворе солюбилизованных форм красителей). На это же указывает согласованность данных рис. 5 и табл. 2. Время, в течение которого ассоциат разрушается наполовину ($t_{1/2}$), не зависит от начального содержания ПНЦ⁺ в растворе (рис. 6, кривые 1–3) и численно совпадает со значениями $t_{1/2}$ (табл. 2), рассчитанными для разных концентраций ИПАВ из соотношения $t_{1/2} = \ln 2/k$ [18]. Кроме того, нами проверена гипотеза соответствия k второму порядку реакции, для которого справедливо соотношение:

$$k = ([\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БТС}^-] - [\text{ПНЦ}^+]) \times ([\text{ПНЦ}^+ \cdot \text{БТС}^-] t [\text{ПНЦ}^+])^{-1},$$

где в квадратных скобках – равновесные концентрации ассоциата и катиона цианина, определяемые из спектрофотометрических данных. Оказалось, что различия в значениях k , рассчитанные в пределах одной серии (содержание красителей и ПАВ неизменно) для ассоциата ПНЦ⁺ · БТС⁻ составляет 8–12 раз, для других ассоциатов ПНЦ⁺ оно может быть еще больше. Следовательно, для такого предположения $k \neq \text{const}$, и схема разрушения ассоциатов формально не соответствует реакции второго порядка.

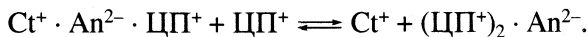
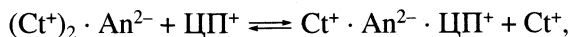
Примечательно, что не только разрушение, но и образование ассоциатов, например, катионами цианинов и ДДС⁻ имеет кинетический характер. Но между этими процессами выявляется принципиальное различие. Если взаимодействие противоионов ПНЦ⁺ и ДДС⁻ происходит за доли секунды ($k \sim 30 \text{ c}^{-1}$ [19]), то разрушение ассоциата может длиться несколько десятков и сотен секунд, особенно при концентрациях ИПАВ, существенно меньших ККМ (например, кривая 1 на рис. 4). В этом случае взаимодействие ассоциата с ИПАВ можно представить схемами:



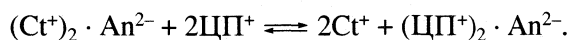
где ЦП⁺ – не имеющий окраски катион ЦПБ. Разные скорости образования ассоциата и его разрушения обусловлены разным типом реакции: соединение цианина с ПАВ в ассоциат происходит гораздо быстрее, чем процесс замещения одного аниона другим.

Обращает на себя внимание тот факт, что, согласно приведенным схемам, продуктами разрушения являются соединения типа “краситель + ИПАВ”. На это указывают экспериментально обнаруженные нами гипохромные эффекты по-

лос светопоглощения, характерные, как известно, для образования соединений между ЦП⁺ и анионами сульфоталеинов, ПНЦ⁺ и ДДС⁻; состав и спектральные свойства ассоциатов подобного типа подробно обсуждены в [20]. Для ассоциатов с двухзарядными анионами СФТ можно было бы предположить ступенчатый характер разрушения:



Однако отсутствие в спектральных сериях признаков, присущих ассоциату $\text{Ct}^+ \cdot \text{An}^{2-} \cdot \text{ЦП}^+$ (наличие дополнительных изобестических точек, новых полос поглощения), позволяет полагать, что реакция осуществляется практически без образования промежуточного продукта $\text{Ct}^+ \cdot \text{An}^{2-} \cdot \text{ЦП}^+$ в соответствии со схемой:



На основании полученных данных становится ясным, почему одни и те же сульфоталеиновые ассоциаты ПНЦ разрушаются при неодинаковых концентрациях ИПАВ, т.е. фактически имеют разную "чувствительность" к ЦПБ и ДДСН. Ассоциаты одного и того же состава разрушаются меньшими концентрациями ЦПБ (при домицеллярных концентрациях) по сравнению с ДДСН (при концентрациях, близких к ККМ). Различная конкурирующая способность ЦПБ и ДДСН может быть объяснена тем фактом, что результатом разрушения ассоциата катионным ПАВ является образование соединений типа $(\text{ЦП}^+)_j \cdot \text{An}^{j-}$, более прочных (константы устойчивости достигают 10^4 – 10^6 для $j = 1$ и 10^8 – 10^{13} для $j = 2$ [20]), чем соединение $\text{Ct}^+ \cdot \text{ДДС}^-$ [19].

Установленные кинетические закономерности согласуются с данными об $\lg K_{\text{ас}}^T$: чем ассоциат прочнее, тем медленнее он разрушается. Так, примерно равные по прочности ассоциаты ПНЦ⁺ · ФК⁻ и ПНЦ⁺ · БТС⁻ (табл. 1) имеют и равные значения k (в особенности для ЦПБ, табл. 3). Менее прочный ассоциат $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{БТС}^{2-}$ с $\lg K_{\text{ас}}^T = 10.89 \pm 0.09$ имеет значение k существенно больше $((1.63 \pm 0.10) \times 10^{-3}$ и $(1.07 \pm 0.15) \times 10^{-3}$ для ЦПБ и ДДСН соответственно), чем ассоциат $(\text{ПНЦ}^+)_2 \cdot \text{ФК}^{2-}$ с $\lg K_{\text{ас}}^T = 11.81 \pm 0.10$ ($k = (0.38 \pm 0.05) \times 10^{-3}$ и $(0.12 \pm 0.05) \times 10^{-3}$ для ЦПБ и ДДСН соответственно). Кроме того, как видно из данных табл. 3, ассоциаты однозарядных анионов СФТ разрушаются быстрее, чем двухзарядных. Такой факт свидетельствует о существенной роли кулоновских взаимодействий, являющихся одной из главных причин ассоциации, и может служить косвен-

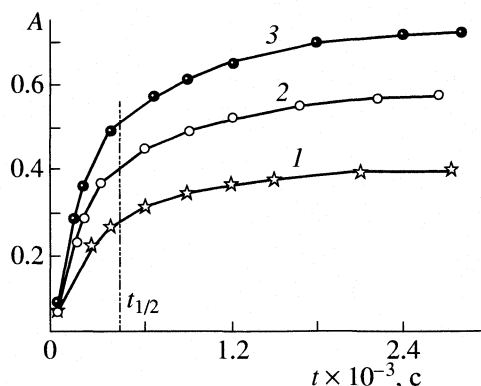


Рис. 6. Изменение оптической плотности раствора от времени в системе ПНЦ + БТС + ДДСН при $[\text{БТС}] = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $[\text{ДДСН}] = 9 \times 10^{-3}$ моль/л и $[\text{ПНЦ}] = 3.50 \times 10^{-6}$ (1); 4.8×10^{-6} (2); 6.25×10^{-6} моль/л (3). Длина волны поглощения 608 нм, толщина поглощающего слоя 1 см.

ным подтверждением предложенных схем разрушения ассоциатов.

Кинетическое исследование разрушающего действия ИПАВ подтверждает равновесный характер ионной ассоциации между катионами цианинов и анионами СФТ в водном растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Давиденко Н.А., Ищенко А.А. // Теорет. и эксперим. химия. 2002. Т. 38. № 2. С. 84.
2. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 288 с.
3. Ларин В.И., Шаповалов С.А. // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 5. С. 3.
4. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 3. С. 463.
5. Шаповалов С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. № 2. С. 100.
6. Шаповалов С.А., Львовская М.И. // Вестн. Харьк. национальн. ун-та. Химия. 2002. Вып. 9(32). С. 157.
7. Шаповалов С.А., Свищева Я.А. // Там же. 2003. Вып. 10(33). С. 142.
8. Gupta D., Read J.B. // J. Pharm. Sci. 1970. V. 11. P. 1683.
9. Индикаторы. В 2 т. / Под ред. Э. Бишоп. Т. 1. М.: Мир, 1976. 496 с.
10. Ищенко А.А., Деревянко Н.А., Попов С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 5. С. 950.
11. Шаповалов С.А., Свищева Я.А., Ларин В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. № 4. С. 37.

12. Шаповалов С.А., Ларин В.И., Гладков Е.С. и др. // Укр. хим. журн. 2004. Т. 70. № 4. С. 84.
13. Herz A.H. // Photogr. Sci. Eng. 1974. V. 18. № 2. P.207.
14. Sheppard S.E. // Rev. Modern Phys. 1942. V. 14. Arg.-Jul. P. 303.
15. Тычина О.Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков: Харьков. нац. ун-т. 2000. 19 с.
16. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
17. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. Л.: Химия, 1979. 376 с.
18. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. школа, 1984. 463 с.
19. Takeda K., Tatsumoto N., Tatsuma Y. // J. Colloid. Interface Sci. 1974. V. 47. № 1. P. 128.
20. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.

**РОЛЬ ДИФФУЗИИ В КИНЕТИКЕ РАСТВОРЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ИОДИДА ЦЕЗИЯ В *n*-АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ
В УСЛОВИЯХ ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ**

© 2005 г. Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова

Восточно-Украинский национальный университет,

Рубежанский филиал, Луганск

E-mail: van@rfvnu.lg.ua

Поступила в редакцию 21.07.2004 г.

На основе кинетических данных по растворению монокристаллов иодида цезия в *n*-алифатических спиртах CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, *n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ в условиях естественной конвекции в диапазоне температур 20–80°C сделан вывод о диффузионном механизме процессов во всех изученных системах. Рассмотрены зависимости кинетических характеристик растворения от диэлектрической проницаемости растворителей. С учетом полученных зависимостей определены полирующие составы для монокристаллов CsI.

Монокристаллы иодида цезия применяют в спектральной и радиационной технике. Технологическая обработка ионно-ковалентных монокристаллов включает процессы полирования в полярных растворителях. Полирующая способность растворителя связана с различной скоростью растворения участков поверхности монокристалла. Дефектные участки поверхности растворяются быстрее, чем ненарушенная гладкая поверхность кристалла [1]. В полирующем растворителе происходит преимущественное растворение дефектов и слабое растворение ненарушенной поверхности.

Наиболее благоприятные условия для полирования создаются при диффузионном механизме процесса растворения, когда поверхность кристалла покрыта диффузионным слоем, в котором концентрация раствора изменяется от почти равновесного значения c_n у поверхности кристалла до объемной концентрации c на внешней границе диффузионного слоя. Скорость растворения кристалла в этом случае обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя δ , которая зависит от рельефа поверхности. На выступах поверхности кристалла величина δ меньше и, следовательно, скорость растворения больше; на ямках и трещинах значение δ больше, а скорость растворения меньше. Таким образом, происходит сглаживание микронеровностей на поверхности кристалла [2].

Регулирование скорости растворения ионно-ковалентных кристаллов в полярных растворителях возможно путем изменения диэлектрической проницаемости растворителя ϵ_s , поскольку межфазный процесс в этом случае протекает за счет ион-дипольного взаимодействия поверхностных

ионов кристалла с полярными молекулами растворителя.

В данной работе рассмотрено влияние ϵ_s на кинетические характеристики растворения монокристаллов иодида цезия в ряду однотипных по составу полярных растворителей – *n*-алифатических спиртов (*n*-спиртов): CH_3OH (I), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II), *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (III), *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (IV), *n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (V), в которых ϵ_s изменяется при 20°C от 33.7 (I) до 14.9 (V) [3].

Кинетические характеристики и механизм указанных процессов растворения в условиях естественной конвекции при постоянных температурах в диапазоне 20–80°C изучены в [4–7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы CsI кубической формы крепили в специальных тefлоновых держателях таким образом, что растворению подвергалась только грань {100}, которая была ориентирована в растворителе вертикально. Высота поверхности у различных образцов находилась в пределах 1.0–1.2 см. Скорость растворения определяли по изменению концентрации раствора одновременно кондуктометрическим и потенциометрическим методами анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что все процессы лимитируются конвективной диффузией продуктов растворения в диффузионном пограничном слое у поверхности растворяемого кристалла. Кинетической моделью этих процессов может служить уравнение средней удельной скорости конвективной диффу-

Таблица 1. Физико-химические свойства насыщенных растворов иодида цезия в *n*-алифатических спиртах (I–V)

$t, ^\circ\text{C}$	$c_n \times 10^6, \text{ моль/см}^3$	$\rho_n, \text{ г/см}^3$	$\nu_n \times 10^2, \text{ см}^2/\text{с}$	$D_n \times 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	$\left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)_{c=c_n} \times 10^{-2}, \text{ г/моль}$
I					
20	113	0.8220	0.841	11.1	2.73
30	135	0.8176	0.736	12.9	
40	161	0.8158	0.651	14.9	
50	190	0.8144	0.589	17.0	
60	225	0.8140	0.532	19.1	
II					
20	28.3	0.8131	1.950	7.03	5.20
30	35.5	0.7902	1.585	8.65	
40	43.1	0.7830	1.255	10.7	
50	53.1	0.7771	1.072	12.5	
60	65.6	0.7710	0.900	14.5	
III					
20	3.12	0.8043	2.79	4.21	5.00
40	5.19	0.7889	1.75	6.74	
60	8.32	0.7723	1.13	9.96	
80	11.8	0.7591	0.845	14.9	
IV					
20	1.57	0.8102	3.11	3.16	20.8
40	2.69	0.7950	2.29	5.62	
60	4.20	0.7800	1.48	8.70	
80	6.17	0.7642	1.02	12.9	
V					
20	0.634	0.8147	5.20	2.22	25.9
40	1.12	0.8006	2.91	3.89	
60	1.83	0.7864	1.86	6.46	
80	3.01	0.7723	1.26	9.51	

зии j (плотности диффузионного потока) продуктов растворения для условий естественной конвекции при вертикальной ориентации поверхности растворения [8]

$$j = 0.925 D_n \left[\frac{g c_n (\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}}{4 \nu_n \rho_n D_n h} \right]^{1/4} (c_n - c), \quad (1)$$

где D_n – эффективный коэффициент диффузии продуктов растворения в диффузионном слое, g – ускорение силы тяжести, h – высота образца, c –

текущая концентрация раствора. При расчете по этому уравнению используются параметры насыщенного раствора, которые характерны для граничного слоя жидкости в процессе растворения.

В табл. 1 приведены величины концентрации c_n насыщенных растворов CsI, определенные кондуктометрическим и потенциметрическим методами; величины плотности насыщенных растворов ρ_n и производной $(\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}$, определенные пикнометрическим и денситометрическим мето-

Таблица 2. Физико-химические свойства разбавленных растворов иодида цезия в *n*-спиртах (I–V) и чистых растворителей

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ_s [3; 11]	$\eta_s \times 10^3$, Пз [11; 12]	λ^0 , См см ² /моль	$D^\circ \times 10^6$, см ² /с	$D_{\text{III}}^\circ \times 10^6$, см ² /с
I					
20	33.7, 33.1	5.97	115	15.0	9.54
30	32.0, 31.4	5.10	131	17.8	11.2
40	30.3, 29.4	4.50	151	21.1	13.2
50	28.6	3.96	169	24.3	15.4
60	27.2	3.50	192	28.5	18.0
II					
20	24.8, 25.0	12.00	48.9	6.40	6.93
30	23.2	10.03	60.0	8.12	8.57
40	21.6, 22.1	8.34	72.5	10.1	10.7
50	20.4, 20.7	7.02	86.6	12.5	13.1
60	19.6, 19.3	5.92	102	15.2	16.0
III					
20	19.8, 20.8	22.34	21.6	2.84	3.72
40	18.5, 18.1	14.00	36.1	5.04	6.35
60	15.1, 15.4	9.21	52.0	7.72	10.3
80	12.8	6.28	76.1	12.0	16.0
IV					
20	17.4, 17.8	29.5	16.7	2.18	2.82
40	14.7, 15.2	17.8	27.8	3.88	4.99
60	13.1, 12.7	11.33	42.0	6.25	8.34
80	11.1, 10.2	7.62	62.5	9.85	13.2
V					
20	14.9, 14.4	38.86	7.40	0.97	2.11
40	12.7	22.96	12.7	1.78	3.87
60	10.7	14.19	16.7	2.48	6.69
80	8.8	9.25	17.7	2.79	10.7

дами; величины кинематической вязкости насыщенных растворов ν_n , измеренные вискозиметрическим методом.

Проводя расчет величины D_n , необходимо учитывать, что при растворении кристаллов CsI в *n*-спиртах иодид цезия в диффузионном пограничном слое частично ассоциирован, при этом в процессе диффузии продуктов растворения участвуют как ионы, так и ионные пары CsI [4–7].

Кондуктометрическим методом определены величины предельной молярной электрической про-

водимости λ^0 растворов CsI, константы диссоциации ионных пар K_d в *n*-спиртах, а также степени диссоциации ионных пар α_n в насыщенных растворах для I и II при 20, 30, 40, 50 и 60°C; для III, IV и V при 20, 40, 60 и 80°C [4–7].

При 20°C величины степени диссоциации α_n ионных пар CsI в насыщенных растворах I, II, III, IV и V равны соответственно: 0.731, 0.540, 0.478, 0.412 и 0.374. Величины показателя константы диссоциации pK_d ионных пар CsI при 20°C в указанном ряду растворителей соответственно равны: 1.45, 2.45, 3.24, 3.69, 4.20.

Таблица 3. Кинетические характеристики растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-алифатических спиртах (I–V) в условиях естественной конвекции

<i>t</i> , °C	$k_0 \times 10^{10}$, моль/(см ² с)	$j_0 \times 10^{10}$, моль/(см ² с)	$k_d \times 10^4$, см/с	<i>E</i> , кДж/моль		
				E_k	E_j	E_d
I						
20	1050	1080	9.29	29.0	29.4	16.0
30	1585	1587	11.7			
40	2340	2300	14.5			
50	3350	3250	17.6			
60	4680	4530	20.8			
II						
20	135	136	4.56	37.0	36.6	18.7
30	226	224	6.37			
40	355	356	8.24			
50	545	541	10.3			
60	830	825	12.7			
III						
20	5.29	5.29	1.70	42.2	41.9	22.3
40	15.9	16.0	3.05			
60	43.2	43.6	5.19			
80	96.2	98.2	8.15			
IV						
20	2.50	2.48	1.59	45.0	44.5	25.3
40	8.30	8.13	3.09			
60	24.0	22.9	5.71			
80	55.6	54.8	9.01			
V						
20	0.575	0.602	0.907	48.0	48.0	27.2
40	2.12	2.17	1.89			
60	6.46	6.21	3.53			
80	17.4	17.2	5.78			

Обозначения: Здесь E_k , E_j и E_d – величины энергии активации, определенные по зависимостям $\lg k_0$, $\lg j_0$ и $\lg k_d$ от T^{-1} (K⁻¹).

Расчет D_n проводили по уравнению [9]:

$$D_n = [D^\circ \alpha_n - 2D_{ин}^\circ (1 - \alpha_n)] \left\{ 1 + \left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} \right)_{c=c_n} \right\}, \quad (2)$$

где D° и $D_{ин}^\circ$ – коэффициенты диффузии ионов и ионных пар иодида цезия в бесконечно разбавленном растворе соответственно, f – коэффициент ак-

тивности раствора CsI. Коэффициенты диффузии D° и $D_{ин}^\circ$ рассчитывали по уравнениям [10]:

$$D^\circ = \frac{|z_1| + |z_2| RT \lambda_1^\circ \lambda_2^\circ}{|z_1| |z_2| F^2 \lambda_1^\circ + \lambda_2^\circ}, \quad (3)$$

где z_1 и z_2 заряды ионов электролита, λ_1° и λ_2° – молярные электрические проводимости ионов

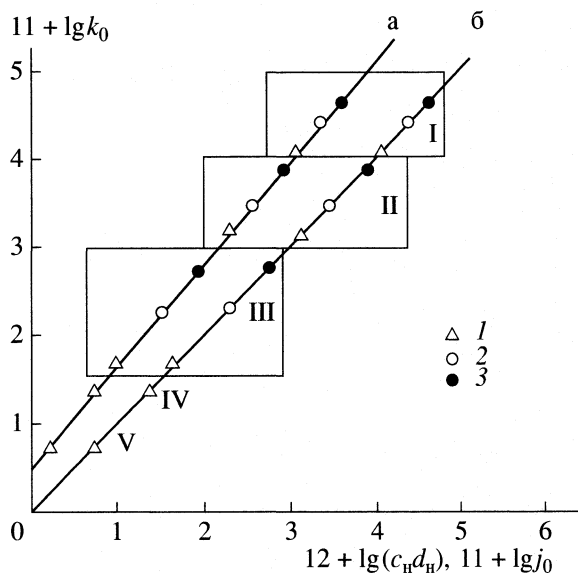


Рис. 1. Зависимости $\lg k_0$ иодида цезия от $\lg c_n d_n$ (а) и $\lg j_0$ (б) для различных растворителей и температур: 20 (1), 40 (2), 60°C (3); I–V – см. текст.

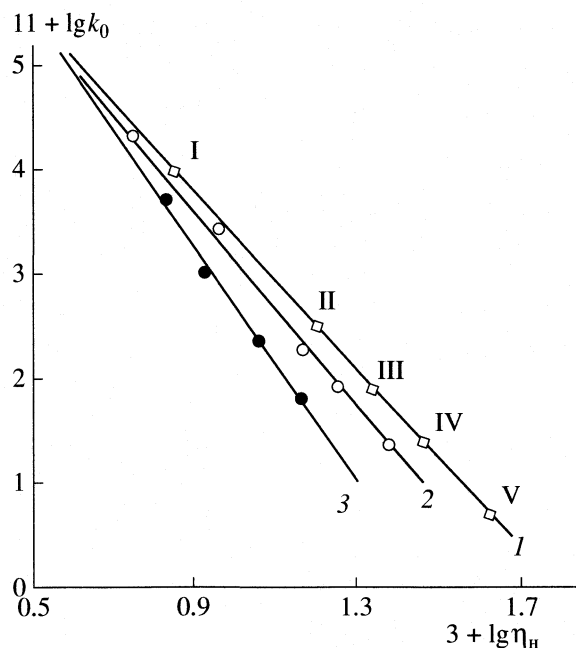


Рис. 2. Зависимости k_0 от динамической вязкости η_n насыщенных растворов CsI в *n*-спиртах. Обозначения см. рис. 1.

для бесконечно разбавленного раствора, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – число Фарадея,

$$D_{ин}^{\circ} = \frac{kT}{n\pi r\eta_s}, \quad (4)$$

где k – постоянная Больцмана, r – радиус диффундирующей частицы, η_s – динамическая вязкость растворителя, n – параметр, равный 4, при диффузии мелких молекул в растворителе с большими молекулами или с ажурной структурой. При диффузии больших частиц в растворителе с меньшими или близкими по размерам молекулами параметр $n = 6$ [10]. Для диффузии ионных пар CsI в метаноле принимали $n = 6$, в остальных *n*-спиртах $n = 4$. Величины D° , $D_{ин}^{\circ}$, λ° , η_s и ϵ_s приведены в табл. 2. При расчете величины $D_{ин}^{\circ}$ в качестве радиуса r ионной пары CsI принимали сумму кристаллохимических радиусов ионов Cs^+ и I^- , равную 0.387 нм [13].

Уравнение (1) соответствует известному кинетическому уравнению диффузионного растворения твердых веществ в чистых растворителях [14]:

$$\frac{dc}{Sd\tau} = \frac{D_n}{\delta V}(c_n - c), \quad (5)$$

где δ – средняя толщина диффузионного слоя, c – концентрация раствора, достигаемая за время τ , S – величина поверхности растворения, V – объем рас-

творения. В начальный период процесса, когда $c \ll c_n$, скорость диффузионного растворения практически постоянна.

По начальному прямолинейному участку кинетической кривой можно рассчитать начальную удельную скорость растворения k_0 в условиях, когда влиянием обратного процесса на скорость растворения можно пренебречь, используя уравнение

$$k_0 = \frac{\Delta c V}{\Delta \tau S}, \quad (6)$$

где Δc – приращение концентрации раствора за время $\Delta \tau$.

При диффузионном механизме процесса экспериментальная величина k_0 должна быть равна

Таблица 4. Изменение толщины диффузионного слоя при растворении (20°C) кристаллов CsI в ряду *n*-спиртов (I–V)

Растворитель	$\delta_{k_0} \times 10^3, \text{ см}$	$\delta_{j_0} \times 10^3, \text{ см}$
I	12.0	11.6
II	15.4	14.9
III	18.6	18.7
IV	19.8	20.0
V	24.5	23.4

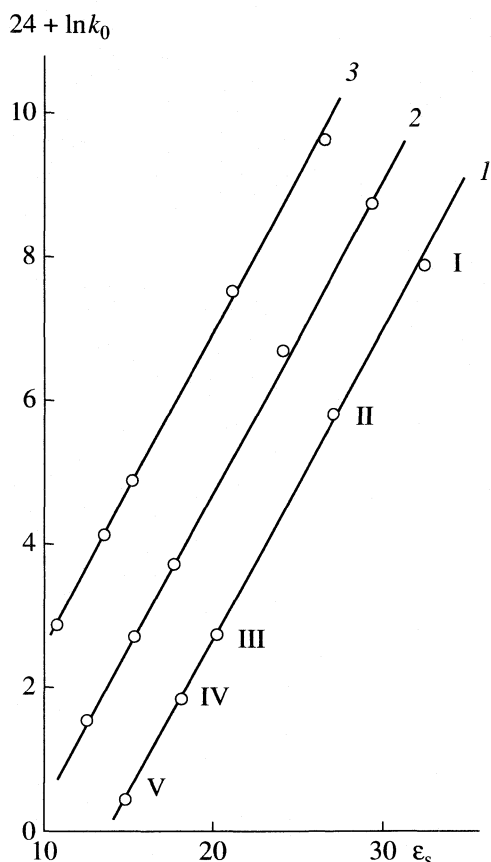


Рис. 3. Зависимости $\ln k_0$ от ϵ_s n -спиртов. Обозначения см. рис. 1.

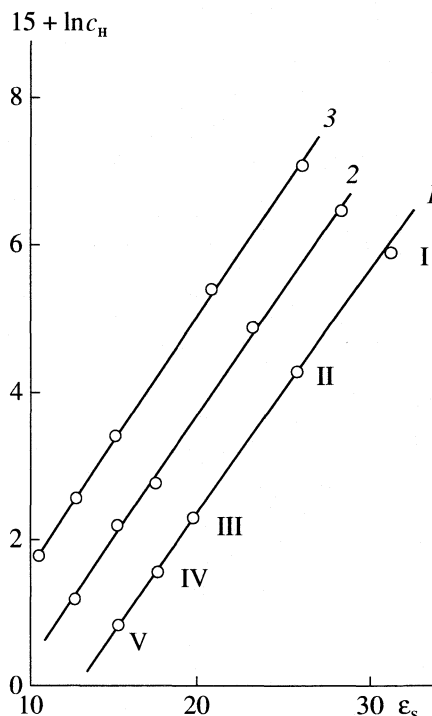


Рис. 4. Зависимости $\ln c_n$ от ϵ_s n -спиртов. Обозначения см. рис. 1.

теоретической плотности диффузионного потока по уравнению (1) при $c = 0$:

$$k_0 = j_0 = D_n c_n / \delta, \quad (7)$$

где

$$\delta = 1.08 / \left[\frac{g c_n (\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}}{4 \nu_n \rho_n D_n h} \right]^{1/4}, \quad (8)$$

Отношение D_n / δ представляет собой константу скорости диффузионного растворения k_d . Эта величина может быть рассчитана по уравнению

$$k_d = k_0 / c_n, \quad (9)$$

получаемому из (5) при $c = 0$.

В табл. 3 представлены кинетические характеристики процессов растворения монокристаллов иодида цезия в n -спиртах в условиях естественной конвекции.

Диффузионный механизм процессов растворения монокристаллов CsI в указанных n -спиртах подтверждается следующими данными. В соответствии с диффузионным уравнением (7) начальная удельная скорость растворения k_0 прямо пропорциональна произведению $c_n D_n$, а величина

k_0 в пределах случайной погрешности измерения скорости растворения ($\pm 5\%$) совпадают с расчетными значениями j_0 (табл. 3, рис. 1) при всех температурах и для всех исследованных растворителей. Соответственно близки и величины энергии активации E_k и E_j (табл. 3).

Начальная удельная скорость растворения уменьшается с ростом динамической вязкости растворителя и насыщенного раствора CsI (табл. 2, 3, рис. 2). Температурный коэффициент константы скорости растворения k_d и энергия активации E_d имеют для всех изученных систем характерные для диффузионных процессов значения в пределах 1.20–1.40 и 16–27 кДж/моль соответственно. Удельная скорость растворения k_0 линейно возрастает в зависимости от угловой скорости вращения диска из монокристалла CsI в степени 0.5 согласно уравнению плотности диффузионного потока j_0 Левича для вращающегося диска [7, 8].

Полученные в работах [4–7] и приведенные в табл. 3 кинетические данные позволяют рассмотреть зависимости кинетических характеристик растворения кристаллов иодида цезия от диэлектрической проницаемости растворителей – n -спиртов. Удельная скорость растворения k_0 возрастает с увеличением ϵ_s по экспоненциальному закону (рис. 3). Для изученного ряда n -спиртов

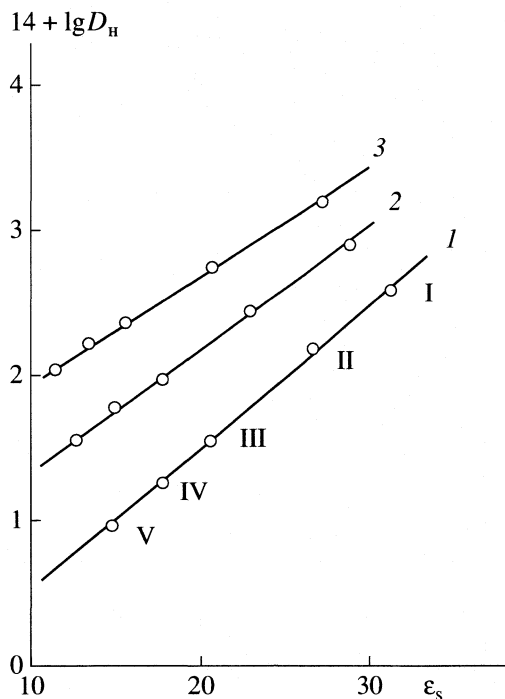


Рис. 5. Зависимости $\ln D_n$ от ϵ_s *n*-спиртов. Обозначения см. рис. 1.

при 20°C угловой коэффициент зависимости $\ln k_0$ от $\epsilon_s(n_k)$ равен 0.47.

Эта зависимость соответствует линейному снижению энергии активации E_k с ростом диэлектрической проницаемости растворителя (табл. 3). При диффузионном механизме процесса растворения величина k_0 определяется отношением $D_n c_n / \delta$ согласно (7). Поэтому зависимость k_0 от ϵ_s может быть связана с соответствующим изменением величин c_n , D_n и δ .

По данным табл. 1, растворимость кристаллов CsI в *n*-спиртах растет с ростом ϵ_s по экспоненциальному закону. При этом угловой коэффициент линейной зависимости $\ln c_n$ от $\epsilon_s(n_c)$ при 20°C равен 0.32 (рис. 4). Зависимость эффективного коэффициента диффузии D_n от ϵ_s *n*-спиртов также следует экспоненциальному закону (табл. 1, рис. 5). Наблюдается линейное увеличение $\ln D_n$ с ростом ϵ_s растворителя при всех изученных температурах. Угловой коэффициент этой зависимости n_D при 20°C равен 0.10.

Толщина диффузионного слоя δ , согласно (7), может быть определена по экспериментальному отношению $D_n c_n / k_0$ и рассчитана по выражению $D_n c_n / j_0$ независимо от k_0 . Получаются близкие ряды величин, в которых δ возрастает с уменьшением ϵ_s растворителей (табл. 4). Зависимость $\ln(1/\delta)$ от ϵ_s имеет линейный вид (рис. 6) с угловым коэф-

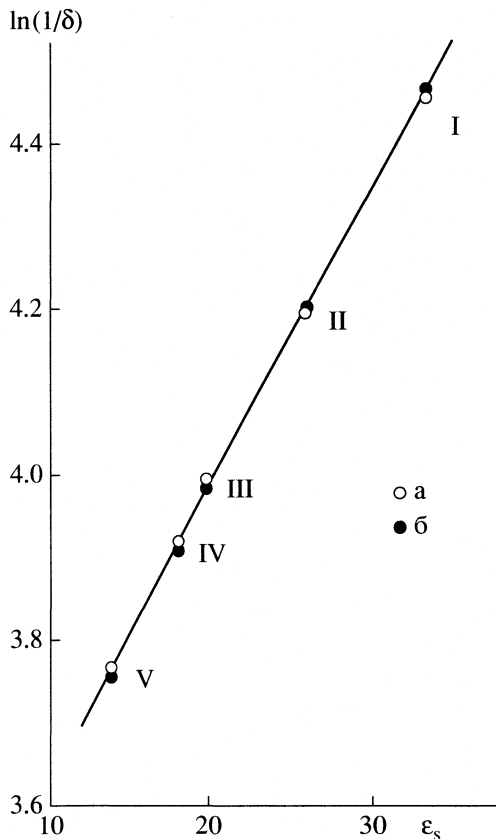


Рис. 6. Зависимости $\ln(1/\delta_{k_0})$ – а и $\ln(1/\delta_{j_0})$ – б от ϵ_s *n*-спиртов при 20°C.

фициентом (n_δ), равным 0.046. Можно отметить, что $n_k = n_c + n_D + n_\delta$ в соответствии с диффузионным уравнением (7).

С учетом зависимости k_0 от ϵ_s определены полирующие составы для монокристаллов CsI на основе метилового спирта и глицерина [15]. Качественная полировка достигается в интервале значений k_0 от 7×10^{-7} до 3×10^{-6} моль/(см² с).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов В.Д. Кристаллы и кристаллизация. М.: Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1954. С. 98.
2. Федотьев Н.П. и др. Прикладная электрохимия. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1967. С. 159.
3. Шкодін О.М., Галушков П.Я., В'юнник І.М. // Вісн. Харківськ. університету. Хімія. Вип. 3. 1972. № 84. С. 20.
4. Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 9. С. 1591.
5. Лось Е.Б., Куликов Б.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 376.
6. Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А. // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 954.

7. Лось Е.Б., Куликов Б.А., Куликова Н.В. // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 459.
8. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. доп. и перераб. М.: Физматгиз, 1959. С. 77, 139.
9. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
10. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 185.
11. Справочник химика в 6 т. 2-е изд. перераб. и доп. М., Л.: Гос. научн. техн. изд-во хим. лит., 1963. Т. 1. 1071 с.
12. Хасанишин Т.С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. Мн.: Наука і техника, 1992. 256 с.
13. Хьюи Дж. Неорганическая химия. М.: Химия, 1987. С. 67.
14. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 1051.
15. Куликов Б.А., Куликова Н.В., Лось Е.Б. Состав для химического полирования кристаллов иодида цезия: А.с. 1526302 СССР. ДСП.

УДК 541.8

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ И ПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ ИОДИД ЦЕЗИЯ–*n*-АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

© 2005 г. Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова

Восточно-Украинский национальный университет, Рубежанский филиал, Луганск

E-mail: van@rfvnu.lg.ua

Поступила в редакцию 27.08.2004 г.

Рассмотрено влияние диэлектрической проницаемости *n*-алифатических спиртов CH₃OH, C₂H₅OH, *n*-C₃H₇OH, *n*-C₄H₉OH, *n*-C₅H₁₁OH на кинетические характеристики диффузионного растворения монокристаллов иодида цезия в данных растворителях и кинетические параметры процессов диффузии, вязкого течения, электрической проводимости в спиртовых растворах CsI.

В [1] показано, что процессы растворения монокристаллов иодида цезия в *n*-алифатических спиртах (*n*-спиртах) – CH₃OH (I), C₂H₅OH (II), *n*-C₃H₇OH (III), *n*-C₄H₉OH (IV), *n*-C₅H₁₁OH (V) при естественной конвекции раствора имеют диффузионный механизм. Начальная удельная скорость растворения k_0 монокристаллов CsI в *n*-спиртах определяется средней удельной скоростью конвективной диффузии продуктов растворения (ионов и ионных пар) в пограничном диффузионном слое и подчиняется уравнению

$$k_0 = j_0 = c_n D_n / \delta, \quad (1)$$

где j_0 – начальная средняя плотность диффузионного потока продуктов растворения, c_n – концентрация насыщенного раствора, D_n – эффективный коэффициент диффузии продуктов растворения в диффузионном слое, δ – средняя толщина диффузионного слоя. Величины c_n и D_n возрастают, а параметр δ уменьшается с ростом диэлектрической проницаемости растворителей ϵ_s по экспоненциальному закону [1]. При 20°C угловой коэффициент линейной зависимости $\ln k_0$ от ϵ_s аддитивно складывается из угловых коэффициентов линейных зависимостей $\ln c_n$, $\ln D_n$ и $\ln(1/\delta)$ от ϵ_s , равных соответственно 0.320; 0.100 и 0.046. Таким образом, основной вклад в зависимость k_0 от ϵ_s вносит растворимость кристаллов CsI.

В изученном интервале температур (20–80°C) растворимость кристаллов CsI в *n*-спиртах подчиняется уравнению Аррениуса (рис. 1)

$$c_n = z_c e^{-Q_p/RT},$$

где z_c – предэкспоненциальный множитель, Q_p – молярная теплота растворения, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Рассчитанные по этой зависимости молярные теплоты рас-

творения Q_p кристаллов CsI в *n*-спиртах линейно возрастают с уменьшением ϵ_s растворителя (таблица), что и обуславливает линейный рост $\ln c_n$ от ϵ_s (рис. 2).

Если представить процесс растворения ионного кристалла как переход в раствор частично сольва-

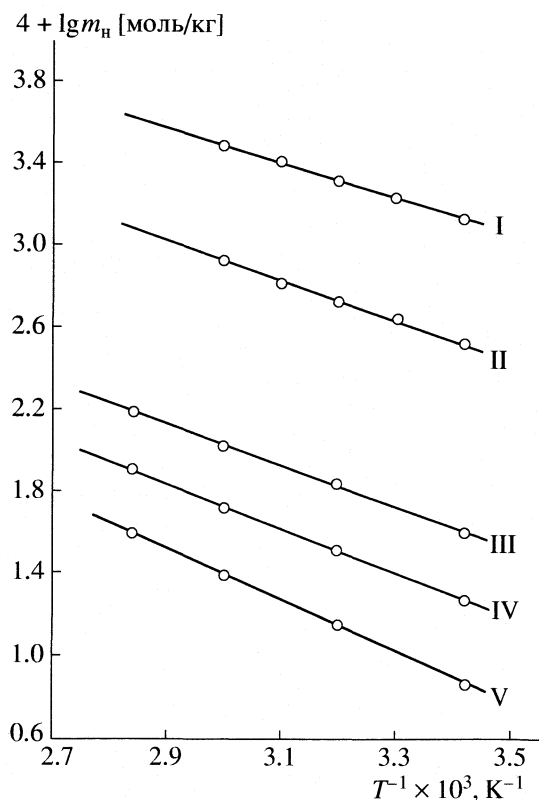


Рис. 1. Температурные зависимости растворимости кристаллов иодида цезия в *n*-спиртах I–V. Обозначения см. текст.

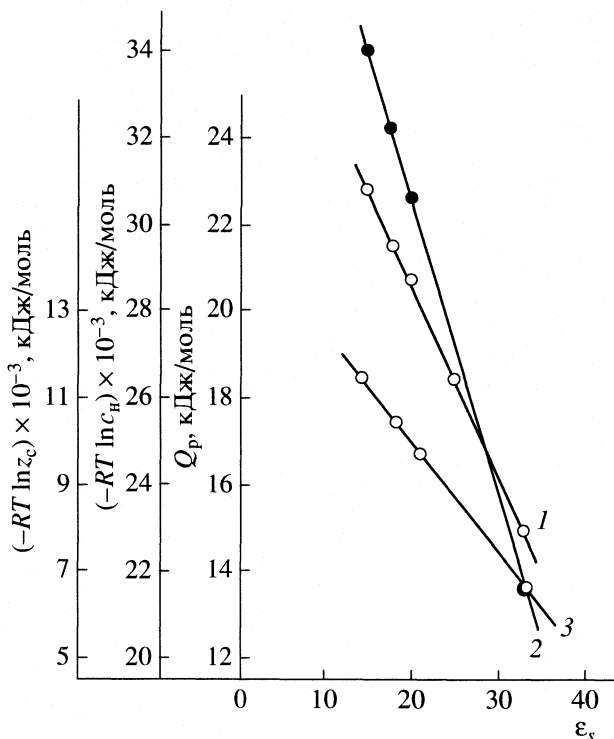


Рис. 2. Зависимости параметров уравнения (3) от ϵ_s при 20°C: 1 – Q_p , 2 – $(-RT \ln z_c) \times 10^{-3}$, 3 – $(-RT \ln c_n) \times 10^{-3}$.

тированных “ионных молекул”, состоящих из электростатически связанных противоположно заряженных ионов в стехиометрическом соотношении, то удельную скорость такого процесса с учетом его обратимости можно записать уравнением

$$k = \frac{dM}{d\tau S} = k_p - k_{кр} c^n,$$

где dM – число молей, переходящих в раствор за время $d\tau$ с поверхности кристалла S ; k_p – удельная скорость прямого межфазного процесса; $k_{кр} c^n$ – удельная скорость обратного межфазного про-

цесса (кристаллизации); $k_{кр}$ – константа скорости кристаллизации; c – объемная концентрация раствора; n – порядок обратного межфазного процесса по растворенному веществу. В условиях равновесия $k = 0$ и $k_p = k_{кр} c^n$. Отсюда $c_n = (k_p/k_{кр})^{1/n}$. В том случае, когда межфазные процессы требуют энергии активации и подчиняются уравнению Аррениуса

$$c_n^n = \frac{z_p}{z_{кр}} e^{-(E_p - E_{кр})/RT} = z_c e^{-Q_p/RT}, \quad (2)$$

где z_p и $z_{кр}$ – предэкспоненциальные множители, E_p и $E_{кр}$ – энергии активации прямого и обратного межфазных процессов соответственно. После логарифмирования

$$nRT \ln c_n = RT \ln z_c - Q_p \quad (3)$$

получаем линейные зависимости $-nRT \ln c_n$ и $-RT \ln z_c$ от Q_p и, следовательно, от ϵ_s , что соответствует нашим экспериментальным данным (рис. 2).

Молярная теплота растворения равна разности энергий односторонне сольватированных поверхностных ионов кристалла (начальное состояние системы в процессе растворения ионного кристалла) и полностью сольватированных ионов в растворе (конечное состояние системы) в расчете на моль растворенного вещества. Она также равна разности величин энергии активации прямого и обратного межфазных процессов (рис. 3)

$$Q_p = U_k - U_n = E_p - E_{кр}, \quad (4)$$

где U_n – общая энергия начального состояния системы, U_k – общая энергия конечного состояния системы, E_p – энергия активации прямого межфазного процесса (переход “ионных молекул” в раствор), $E_{кр}$ – энергия активации обратного межфазного процесса (переход ионных пар из раствора на поверхность кристалла).

Линейное уменьшение величины Q_p с ростом ϵ_s при растворении кристаллов CsI в n -спиртах может быть связано с увеличением теплоты сольва-

Физико-химические характеристики n -спиртов и спиртовых растворов иодида цезия в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителей

Растворитель	$\epsilon_s(20^\circ\text{C})$ [2, 3]	μ, D [2]	α_n	$Q_p,$ кДж/моль	$-\Delta H_c,$ кДж/моль	$\Delta H_{исп},$ кДж/моль [4]	$E, \text{кДж/моль}$				
							E_{D_n}	E_{η_s}	E_λ°	\bar{E}	\bar{E}_p
I	33.1	1.706	0.73	14.9	577.5	37.3	11.0	10.4	10.4	10.6	10.6
II	25.0	1.68	0.54	18.4	574.0	42.3	15.4	15.1	15.2	15.2	15.2
III	19.8	1.64	0.48	20.6	571.8	47.3	18.1	18.1	18.0	18.1	18.2
IV	17.8	1.63	0.41	21.5	570.9	52.3	19.5	19.4	19.2	19.4	19.4
V	14.9	1.65	0.37	22.8	569.6	57.0	21.2	21.0	A	21.1	21.0

Обозначения: I–V – см. текст; A – зависимость $\lg \lambda^\circ$ от T^{-1} (K^{-1}) не линейна.

тации растворимых “ионных молекул” кристалла в направлении от V к I [5].

Сольватация поверхностных ионов кристалла происходит с выделением энергии, которая расходуется на ослабление связи ионов с кристаллом, т.е. на увеличение их общей энергии. При достижении энергии активации E_p поверхностные “ионные молекулы” переходят в раствор, где сольватация растворенных частиц завершается и они приобретают связи, характерные для структуры растворителя. Уровень общей энергии растворенных ионов может быть выше или ниже уровня энергии исходного состояния. В первом случае процесс растворения протекает с поглощением тепла, во втором случае с выделением тепла.

При эндотермическом растворении $E_p > E_{кр}$ (рис. 3), поэтому скорость прямого межфазного процесса растет с температурой быстрее, чем скорость обратного процесса, и растворимость твердого вещества увеличивается. Это наблюдается при растворении кристаллов CsI в *n*-спиртах (рис. 1).

С ростом ϵ_s растворителя при увеличении теплоты сольватации ионов кристалла растет энергия системы в начальном состоянии процесса растворения (U_n) и снижается энергия конечного состояния системы (U_k). При эндотермическом протекании процесса это связано с уменьшением энергии активации прямого межфазного процесса (E_p) и увеличением энергии активации обратного межфазного процесса ($E_{кр}$), а также снижением теплоты растворения (Q_p) согласно (4).

Уменьшение значения E_p вызывает увеличение скорости прямого межфазного процесса, а рост $E_{кр}$ приводит к снижению скорости обратного межфазного процесса. В результате равновесие устанавливается при более высокой концентрации c_n и с ростом ϵ_s растворимость возрастает по экспоненциальному закону. Найденные величины Q_p дают возможность оценить теплоты сольватации CsI в условиях диффузионного растворения соли, используя уравнение Фаянса [5]:

$$\Delta H_c = U_{кр} + Q_p,$$

где ΔH_c – молярная теплота сольватации CsI в диффузионном слое, $U_{кр}$ – энергия кристаллической решетки CsI. Экспериментальная энергия кристаллической решетки CsI по справочным данным [2] равна – 592.4 кДж/моль. Полученные значения ΔH_c приведены в таблице.

Линейная зависимость $\lg c_n$ от $1/\epsilon_s$ для других малорастворимых неорганических и органических солей в органических полярных растворителях, в том числе и *n*-спиртах, установлена в [5, 6]. Н.А. Измайловым на основе связи нулевых коэффициентов активности электролитов с их растворимостью в неводных растворителях и воде, как

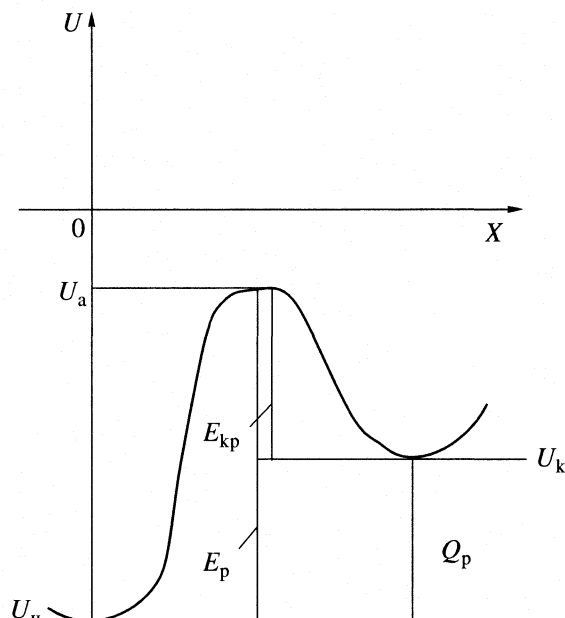


Рис. 3. Схема энергетического барьера в процессе растворения кристалла: U – энергия, X – координата реакции, U_a – энергия системы в переходном состоянии.

стандартном растворителе, получено уравнение линейной зависимости $\lg c_n$ от $1/\epsilon_s$ [5].

Переходя к коэффициентам диффузии CsI в *n*-спиртах, следует отметить, что они подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 4). Найденные по температурным зависимостям D_n величины энергии активации E_{D_n} линейно уменьшаются с ростом значений ϵ_s *n*-спиртов. Это обуславливает линейное изменение величин $-RT \ln D_n$ и $-RT \ln z_{D_n}$ (рис. 5) в соответствии с уравнением

$$-RT \ln D_n = -RT \ln z_{D_n} + E_{D_n}, \quad (5)$$

где z_{D_n} – предэкспоненциальный множитель. Изменение величины E_{D_n} в зависимости от ϵ_s *n*-спиртов связано с механизмом процесса диффузии частиц CsI в растворе.

Согласно [7] механизм диффузионного переноса зависит от структуры растворителя и размеров его молекул. В растворителях с ажурной структурой или большими молекулами, размеры которых больше размеров растворенных частиц или близки к ним, диффузия последних происходит по междоузельным пустотам (полостям). В растворителях с плотной структурой и молекулами, размеры которых значительно меньше размеров растворенных частиц, диффузия протекает по вакансиям (дыркам), образующимся в структуре растворителя за счет теплового движения молекул.

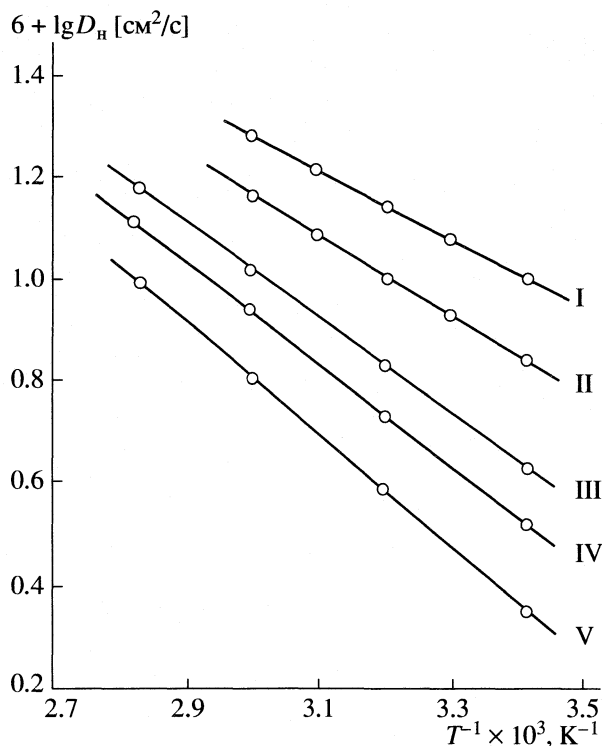


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии иодида цезия в *n*-спиртах I–V. Обозначения см. текст.

При расчете коэффициентов диффузии молекул или контактных ионных пар ($D_{ин}^o$) по уравнению Стокса [7] параметр n принимают равным 4 для первого случая, а также для процессов самодиффузии [8]; и равным 6 для второго типа диффузии. В исследованных нами системах соответствие экспериментальных k_0 и теоретических j_0 удельных скоростей диффузии частиц CsI достигалось при $n = 6$ для метилового спирта и $n = 4$ для других спиртов [9–12].

Диффундирующими частицами в пограничном диффузионном слое при растворении кристаллов иодида цезия в *n*-спиртах могут быть молекулы растворителя и их ассоциаты, контактные ионные пары, катионы и анионы, а также сольватированные ионы и ионные пары CsI. Степень диссоциации контактных ионных пар в насыщенных растворах иодида цезия α_n при 20°C в ряду изученных *n*-спиртов с уменьшением ϵ_s снижается от 0.73 в CH_3OH до 0.37 в $n-C_5H_{11}OH$ (таблица).

Поскольку коэффициенты диффузии CsI подчиняются уравнению Аррениуса, можно полагать, что диффузионный перенос частиц в *n*-спиртах происходит путем активированных скачков из одного положения равновесия в другое. Энергия активации необходима для образования полости или дырки, в которую перемещается диффундиру-

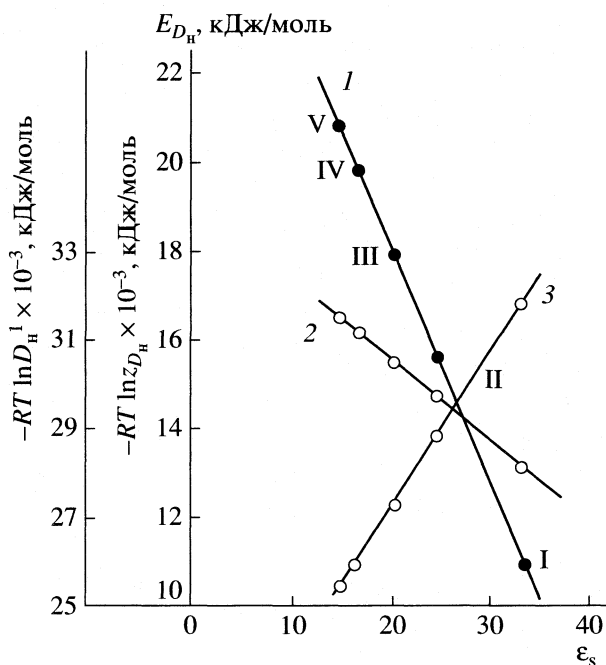


Рис. 5. Зависимости параметров уравнения (5) от ϵ_s при 20°C: 1 – E_{D_n} , 2 – $(-RT \ln D_n) \times 10^{-3}$, 3 – $(-RT \ln z_{D_n}) \times 10^{-3}$. Остальные обозначения см. текст.

щая частица, и для преодоления энергетического барьера, разделяющего соседние положения равновесия частиц в структуре растворителя [13, 14].

Образование вакансии в процессе самодиффузии молекул растворителя связано с частичным разрывом связей между молекулами растворителя, а перескок диффундирующей частицы в соседнее положение равновесия происходит с частичным разрывом ее связей с молекулами ячейки, в которой она находилась [14].

Таким образом, чем больше прочность межмолекулярных и ион-дипольных связей в растворе, тем выше энергия активации диффузии растворенных частиц E_{D_n} . Факторы, влияющие на прочность электростатической связи между частицами раствора, можно оценить по уравнениям энергии парных электростатических взаимодействий [14]. Если пренебречь поляризацией частиц, энергия связи иона и диполя, расположенных вдоль линии сближения, определяется уравнением

$$E = -\frac{z_i \mu_m}{\epsilon_s R_{i-d}^2}, \quad (6)$$

где z_i – заряд иона, μ_m – дипольный момент молекулы, R_{i-d} – расстояние между центрами иона и диполя. Энергия взаимодействия двух жестких ди-

полей, находящихся на одной прямой, дается уравнением

$$E = -\frac{2\mu_m\mu_{ип}}{\epsilon_s R_{d-d}^3} \left[1 - \left(\frac{l_m + l_{ип}}{2R_{d-d}} \right)^2 \right]^{-1} \times \left[1 - \left(\frac{l_m - l_{ип}}{2R_{d-d}} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (7)$$

где $\mu_{ип}$ – дипольный момент ионной пары, R_{d-d} – расстояние между центрами диполей, $l_m, l_{ип}$ – длины диполя молекулы растворителя и ионной пары соответственно.

Таким образом, согласно (6) и (7) энергия связи иона, ионной пары и молекулы растворителя с ближайшей молекулой растворителя прямо пропорциональна дипольным моментам молекулы растворителя и ионной пары и обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости растворителя ϵ_s , а также расстояниям R_{i-d} и R_{d-d} в степенях 2 и 3 соответственно. По нашим данным (таблица) с уменьшением величины ϵ_s в ряду указанных *n*-спиртов в 2.2 раза величины энергии активации E_{D_n}, E_{η_s} и E_{λ° возрастают также в 1.9–2.0 раза, что говорит о слабом влиянии параметров μ и R на энергию активации процессов переноса.

Действительно, по справочным данным [2] значения μ *n*-спиртов близки между собой (таблица). Близкими являются и длины связей Cs...O, I...H-O и O...H-O, которые образуются в спиртовых растворах CsI [2].

Аналогично коэффициентам диффузии изменяются с ростом ϵ_s в ряду *n*-спиртов кинетические параметры вязкого течения растворителей и электрической проводимости растворов CsI. Величины динамической вязкости η_s *n*-спиртов и предельной молярной электрической проводимости λ° спиртовых растворов CsI подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 6):

$$RT \ln \eta_s = RT \ln z_{\eta_s} + E_{\eta_s}, \quad (8)$$

$$-RT \ln \lambda^\circ = -RT \ln z_{\lambda^\circ} + E_{\lambda^\circ}, \quad (9)$$

где $z_{\eta_s}, z_{\lambda^\circ}$ – предэкспоненциальные множители; E_{η_s} и E_{λ° – энергии активации процессов вязкого течения и электрической проводимости соответственно.

Величины E_{η_s} и E_{λ° , определенные по температурным зависимостям η_s и λ° , линейно снижаются с ростом ϵ_s *n*-спиртов (таблица). Это обуславливает уменьшение величин η_s и рост величин λ° с ростом ϵ_s *n*-спиртов в соответствии с уравнениями (8) и (9) (рис. 7, 8). Сравнивая значения энергии активации процессов переноса $E_{D_n}, E_{\lambda^\circ}$ и E_{η_s} для одного растворителя (таблица), можно

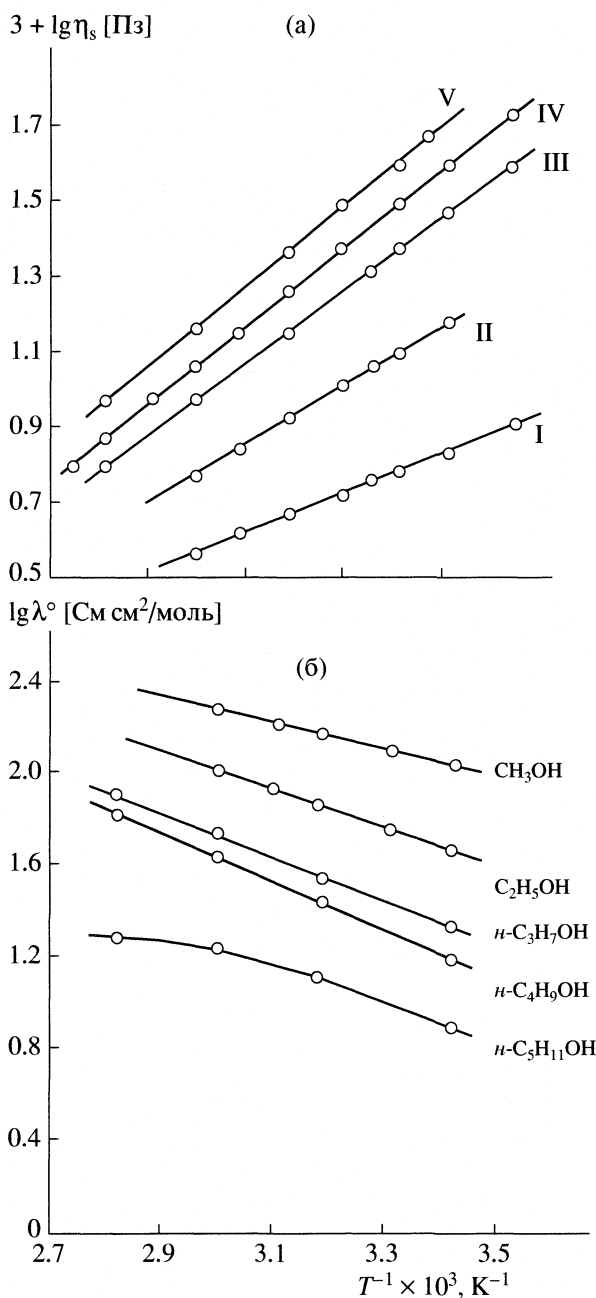


Рис. 6. Температурные зависимости динамической вязкости (а) и предельной молярной электрической проводимости растворов CsI (б) в *n*-спиртах I–V. Обозначения см. текст.

сделать вывод, что они близки между собой. Статистическая оценка этих величин показала, что они принадлежат к одной генеральной совокупности и количественно характеризуются средним арифметическим значением \bar{E} .

Зависимость средних \bar{E} от ϵ_s *n*-спиртов следует линейному уравнению

$$\bar{E}_p = 29.62 - 0.575\epsilon_s$$

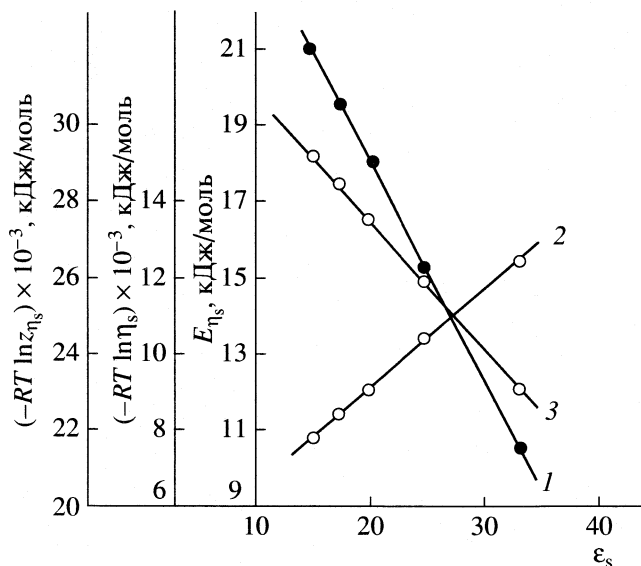


Рис. 7. Зависимости параметров уравнения (8) от ϵ_s при 20°C: 1 – E_{η_s} , 2 – $(-RT \ln \eta_s) \times 10^{-3}$, 3 – $(-RT \ln z_{\eta_s}) \times 10^{-3}$.

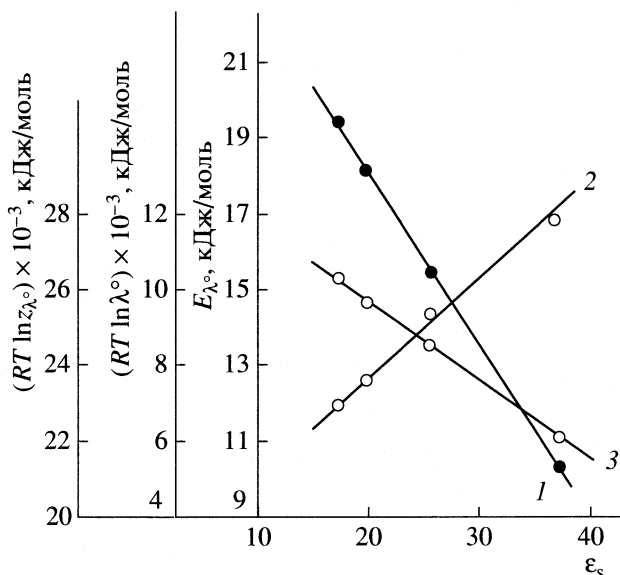


Рис. 8. Зависимости параметров уравнения (9) от ϵ_s при 20°C: 1 – E_{λ° , 2 – $(RT \ln \lambda^\circ) \times 10^{-3}$, 3 – $(-RT \ln z_{\lambda^\circ}) \times 10^{-3}$.

с коэффициентом корреляции 0.999. Различие средних \bar{E} и расчетных \bar{E}_p величин для одного растворителя не превышает 1 отн. % (таблица). Этот результат может указывать на одинаковый механизм процессов переноса в изученных спиртовых растворах иодида цезия, в котором главную роль играет разрыв межмолекулярных связей в структуре растворителя.

Диффундирующими частицами в этом случае являются молекулы растворителя (самодиффузия с образованием вакансий и полостей в структуре растворителя) и сольватированные ионы и ионные пары, перескок которых в свободные положения равновесия сопровождается разрывом водородных связей с соседними молекулами *n*-спирта. Учитывая значения α_n (таблица), можно полагать, что в I преобладает диффузия сольватированных ионов CsI, а в V преобладает диффузия сольватированных ионных пар CsI.

Количественной характеристикой прочности межмолекулярных связей в *n*-спиртах может служить молярная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}}$. В ряду изученных *n*-спиртов с уменьшением ϵ_s величина $\Delta H_{\text{исп}}$ пропорционально возрастает, также как величины E_{η_s} , E_{D_n} и E_{λ° (таблица). Значения \bar{E} в среднем составляют 35% от величин $\Delta H_{\text{исп}}$, что указывает на частичное разрушение межмолекулярных связей в процессах переноса, по сравнению с их полным разрывом в процессе испарения жидкости.

Возвращаясь к (1), остается сказать о зависимости параметра δ от ϵ_s растворителя. Из уравне-

ния Левича для средней плотности диффузионного потока j_0 растворенного вещества от поверхности кристалла в условиях естественной конвекции [15] следует

$$\delta = \frac{D_n c_n}{j_0} = 1.08 \left[\frac{4 \eta_n D_n h}{g c_n (\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}} \right]^{1/4}, \quad (10)$$

где η_n – динамическая вязкость насыщенного раствора, h – высота поверхности кристалла, ориентированного в растворителе вертикально, $(\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}$ – градиент плотности по концентрации при c , близких к c_n . По уравнению (10) величина δ зависит от η_n , D_n , c_n и $(\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}$ в степени 1/4, которые в свою очередь зависят от значения ϵ_s по экспоненциальному закону. Угловые коэффициенты линейной зависимости $\ln \eta_n$, $\ln D_n$, $\ln c_n$ и $\ln (\partial \rho / \partial c)_{c=c_n}$ от ϵ_s соответственно равны -0.1 , 0.1 , 0.32 , -0.142 . Сумма этих показателей в (10) равна -0.178 , с учетом степени 1/4 получим -0.045 . Этот результат совпадает с показателем, полученным по экспериментальным величинам δ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1793.
- Справочник химика. В 6 т. / Под ред. Б.П. Никольского. Т. 1. 2-е изд. перераб. и доп. Л., М.: Гос. науч.-техн. изд. хим. лит., 1963. 1071 с.
- Шкодін О.М., Галушков П.Я., В'юнник І.М. // Вісн. Харківськ. університету. Хімія. 1972. № 84. Вип. 3. С. 20.

4. *Трейбшо Е.И., Петров В.М., Васильев И.А.* Энтальпии испарения высших спиртов // *Физ.-хим. аспекты разраб. нефтехим. процессов.* М., 1983. С. 55.
5. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. 3-е изд. испр. М.: Химия, 1976. 488 с.
6. *Лебедева М.И., Исаева Б.И., Демченко Л.С.* // *Журн. неорганической химии.* 1976. Т. 21. № 5. С. 1332.
7. *Эрдеи-Груз Т.* Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. С. 185.
8. *Мелвин-Хьюз Е.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975. С. 117.
9. *Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А., Суворин В.А.* // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 9. С. 1591.
10. *Лось Е.Б., Куликов Б.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 376.
11. *Лось Е.Б., Куликова Н.В., Куликов Б.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 5. С. 954.
12. *Лось Е.Б., Куликов Б.А., Куликова Н.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 454.
13. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Гос. изд. иностр. лит., 1948. С. 499.
14. *Энтелис С.Г., Тигер Р.П.* Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973. 416 с.
15. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Физматгиз, 1959. С. 140.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
 ω -АМИНОКАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ПРОТОНОМ

© 2005 г. О. Ю. Зеленин

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

E-mail: zelenin212@hotmail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2004 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты растворения кристаллической аминокислоты в воде, водных растворах азотной кислоты и гидроксида натрия при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 (на фоне нитрата натрия). Экстраполяцией по уравнению с одним индивидуальным параметром найдены стандартные тепловые эффекты реакций кислотно-основного взаимодействия ω -аминокапроновой кислоты в водном растворе. Прослежена взаимосвязь между строением лиганда и его термодинамическими характеристиками процесса отрыва протона от карбоксильной и аммонийной групп.

Аминокапроновая кислота ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, HCap^\pm) относится к классу аминокислот и применяется, как вещество, угнетающее фибринолиз. Блокируя активаторы плазминогена и частично угнетая действие плазмина, аминоккапроновая кислота может оказывать специфическое кровоостанавливающее действие при кровотечениях, связанных с повышением фибринолиза. Кислота является также ингибитором кининов (биогенных полипептидов, образуемых в организме из γ -глобулинов под влиянием калликреина) [1].

Константы кислотной диссоциации ω -аминокапроновой кислоты в водном растворе известны с высокой степенью точности и их значения приведены в компьютерной базе данных [2]. Все данные [3–6] были обработаны с помощью уравнения с одним индивидуальным параметром [7]

$$\text{p}K_c - \Delta z^2 A I^{1/2} / (1 + 1.6 I^{1/2}) = \text{p}K^\circ + iI, \quad (1)$$

где $\text{p}K_c$ и $\text{p}K^\circ$ – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации аминоккапроновой кислоты, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, A – константа теории Дебая–Хюккеля, I – ионная сила, i – эмпирический коэффициент.

Таким образом, величины $\text{p}K_1^\circ = 4.42 \pm 0.05$ и $\text{p}K_2^\circ = 11.06 \pm 0.06$ можно принять в качестве наиболее вероятных значений при 298.15 К. Для интерпретации результатов калориметрических измерений использованы значения концентрационных констант диссоциации аминокислоты, пересчитанные на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в работе [7]. Разница

между константами ступенчатой ионизации, как видно, превышает 6 порядков, поэтому тепловые эффекты диссоциации по каждой ступени можно определить независимо друг от друга (рис. 1).

Литературные данные по энтальпиям ступенчатой диссоциации аминоккапроновой кислоты немногочисленны. В [8] прямым калориметрическим методом определен стандартный тепловой эффект диссоциации частицы HCap^\pm при 323.15 и 348.15 К. Значения $\Delta_{\text{dis}}H(\text{HCap}^\pm)$, приведенные в [8], составили 56.6 и 55.6 кДж/моль соответственно. По температурной зависимости констант диссоциации, приводимой в [9, 10], нами рассчитаны тепловые эффекты диссоциации протона карбоксильной и аммонийной групп аминоккапроновой кислоты. В результате расчета получены следующие

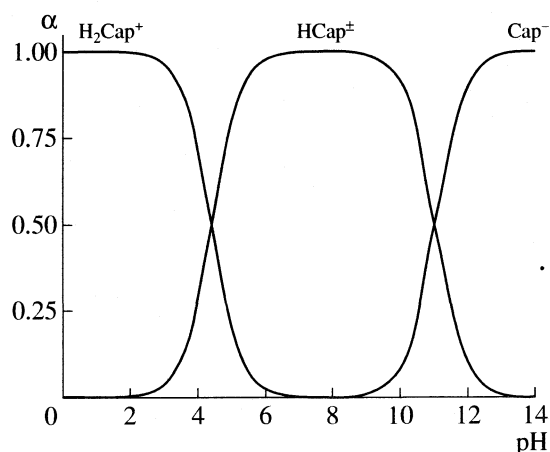


Рис. 1. Диаграмма кислотно-основных равновесий ω -аминокапроновой кислоты в водном растворе при $I = 0$ и $T = 298.15$ К.

Таблица 1. Тепловые эффекты растворения кристаллической ω -аминокапроновой кислоты (кДж/моль) в водных растворах HNO_3 , KOH и NaNO_3 при 298.15 К на фоне нитрата натрия

<i>I</i>	<i>q</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H_1$	<i>q</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H_2$	<i>q</i> , г	$-\Delta_{\text{sol}}H$
	раствор HNO_3		раствор KOH		раствор NaNO_3	
0.5	0.16658	0.44	0.16218	5.32	0.16578	2.47
	0.16695	0.46	0.16382	5.18	0.16710	2.53
	0.17003	0.40	0.16506	5.28	0.16832	2.50
	(0.43 ± 0.03)		(5.26 ± 0.07)		(2.50 ± 0.03)	
1.0	0.16370	1.79	0.16324	1.74	0.16489	0.95
	0.16760	1.82	0.16412	1.88	0.16528	1.04
	0.16767	1.91	0.16693	1.80	0.16634	0.98
	(1.84 ± 0.06)		(1.81 ± 0.07)		(0.99 ± 0.05)	
1.5	0.16210	3.31	0.16359	0.47	0.16770	0.57
	0.16551	3.20	0.16488	0.51	0.16816	0.63
	0.16831	3.27	0.16651	0.44	0.16917	0.66
	(3.26 ± 0.06)		(0.47 ± 0.04)		(0.62 ± 0.05)	

Обозначения: *q* – масса навески аминокaproновой кислоты, в скобках приведены среднеарифметические значения.

щие значения: $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{Cap}^+) = 48.31$ кДж/моль [9]; $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{Cap}^+) = -3.17$ и $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{Cap}^+) = 45.44$ кДж/моль [10] соответственно. Погрешность полученных величин оценена на уровне ± 1.5 кДж/моль. Исходя из приведенного анализа видно, что значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации полученных методом прямой калориметрии при температуре 298.15 К отсутствуют. Значения $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{Cap}^+)$ рассчитанные по данным, приведенным в [9, 10] различаются весьма существенно, величина $\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{Cap}^+)$ оценена косвенным методом по результатам приводимым в единственной работе [10].

Цель настоящей работы – калориметрическое определение тепловых эффектов процессов ступенчатой диссоциации H_2Cap^+ при температуре 298.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитрата натрия и расчет стандартных термодинамических характеристик указанных процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллический препарат ω -аминокапроновой кислоты марки “фармокапейная” ГП Завод Химреактивов НТК “Институт Монокристаллов” (Украина) без дополнительной очистки. По данным титрования кристаллической аминокислоты в среде ледяной уксусной кислоты содержание составило $99.6 \pm 0.1\%$ [11]. Бескарбонатный раствор NaOH был приготовлен из реактива марки “х.ч.” по обычной методике [12]. В качестве фонового электролита использовали нит-

рат натрия, перекристаллизованный дважды из бидистиллята [13].

Тепловые эффекты растворения кристаллического препарата в водных растворах азотной кислоты и гидроксида натрия проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой “температура–время” [14]. Калориметр калибровали по току. Объем калориметрической жидкости составлял 60.02 мл. Навески взвешивали на аналитических весах с точностью 1×10^{-5} г. Погрешность была найдена как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметической величины.

Для определения теплот диссоциации функциональных групп аминокислоты использовали следующие методики. Тепловой эффект диссоциации протона карбоксильной группы был рассчитан из данных по энтальпиям растворения кристаллической ω -аминокапроновой кислоты в 0.13 М растворе азотной кислоты. Для определения теплоты диссоциации аммонийной группы точную навеску ω -аминокапроновой кислоты растворяли в 0.125 М растворе гидроксида натрия. С целью внесения поправки на тепловой эффект растворения была измерена также теплота растворения кристаллической аминокислоты в растворе фонового электролита. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Опыты проводили при 298.15 К и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 (NaNO_3). Величина pH контролировалась с помощью pH-метра pH-340; близкое совпадение экспериментальной и расчи-

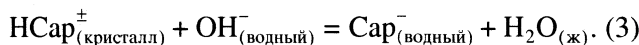
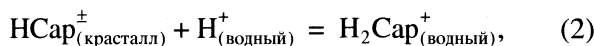
Таблица 2. Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации ω -аминокапроновой кислоты в водном растворе при 298.15 К

<i>I</i>	рК	$\Delta_{\text{dis}}G$	$\Delta_{\text{dis}}H$	$\Delta_{\text{dis}}S,$ Дж/(моль К)
		кДж/моль		
$\text{H}_2\text{Cap}^+ \rightleftharpoons \text{HCap}^+ + \text{H}^+$				
0	4.42 ± 0.05	25.22 ± 0.29	-4.38 ± 0.39	-99.4 ± 1.6
0.5	4.41 ± 0.05	25.16 ± 0.29	-2.08 ± 0.28	-91.4 ± 1.4
1.0	4.40 ± 0.05	25.11 ± 0.29	0.85 ± 0.33	-81.4 ± 1.5
1.5	4.39 ± 0.05	25.05 ± 0.29	2.84 ± 0.31	-74.5 ± 1.4
$\text{HCap}^+ \rightleftharpoons \text{Cap}^- + \text{H}^+$				
0	11.06 ± 0.06	63.11 ± 0.23	51.87 ± 0.35	-37.7 ± 1.5
0.5	10.72 ± 0.06	61.18 ± 0.23	53.91 ± 0.30	-24.4 ± 1.4
1.0	10.67 ± 0.06	60.87 ± 0.23	55.63 ± 0.28	-17.6 ± 1.4
1.5	10.64 ± 0.06	60.70 ± 0.23	56.98 ± 0.31	-12.5 ± 1.4
$\text{HCap}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cap}^- + \text{H}_2\text{O}$				
0	-2.94 ± 0.10	-16.78 ± 0.57	-4.03 ± 0.56	42.7 ± 2.1
0.5	-2.94 ± 0.10	-16.78 ± 0.57	-2.73 ± 0.40	47.1 ± 1.7
1.0	-2.94 ± 0.10	-16.78 ± 0.57	-0.84 ± 0.35	53.4 ± 1.5
1.5	-2.94 ± 0.10	-16.78 ± 0.57	0.16 ± 0.38	56.8 ± 1.6

танной величины рН (± 0.10 – 0.15 ед. рН) свидетельствовало о достоверности интерпретации результатов калориметрических измерений. Расчет равновесного состава растворов проводили на PC Pentium-150 с использованием программы “RRSU” [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При растворении кристаллической ω -аминокапроновой кислоты в растворах азотной кислоты и гидроксида натрия протекали следующие процессы:



Тепловой эффект диссоциации протона карбоксильной группы аминокислоты вычисляли по уравнению

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{H}_2\text{Cap}^+) = -(\Delta_{\text{sol}}H_1 - \Delta_{\text{sol}}H)/\alpha_1, \quad (4)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H_1$ – тепловой эффект растворения кристаллической ω -аминокапроновой кислоты в 0.13 моль/л растворе азотной кислоты (кДж/моль), $\Delta_{\text{sol}}H$ – тепловой эффект растворения кристаллической ω -аминокапроновой кислоты в растворе фонового электролита (кДж/моль), α_1 – полнота протекания процесса протонирования частицы HCap^{\pm}

($\alpha_1 = [\text{H}_2\text{Cap}^+]/c_{\text{Cap}}^{\circ} = 99.9\%$), $[\text{H}_2\text{Cap}^+]$ – равновесная концентрация частицы H_2Cap^+ в конце калориметрического опыта, c_{Cap}° – общая концентрация ω -аминокапроновой кислоты (моль/л), введенная в ампулу, с учетом растворения в объеме калориметрической жидкости. Тепловой эффект диссоциации протона карбоксильной группы аминокислоты, рассчитанный по уравнению (4), приведен в табл. 2.

Изменение энтальпии в процессе диссоциации протона аммонийной группы ω -аминокапроновой кислоты находили по уравнению

$$\Delta_{\text{dis}}H(\text{HCap}^{\pm}) = (\Delta_{\text{sol}}H_2 - \Delta_{\text{sol}}H)/\alpha_2 + \Delta H_w, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H_2$ – тепловой эффект растворения кристаллической ω -аминокапроновой кислоты в 0.125 М растворе гидроксида натрия (кДж/моль), ΔH_w – тепловой эффект образования воды из ионов H^+ и OH^- в растворе фонового электролита [16], α_2 – полнота протекания процесса нейтрализации частицы HCap^{\pm} ($\alpha_2 = [\text{Cap}^-]/c_{\text{Cap}}^{\circ} = 99.9\%$), $[\text{Cap}^-]$ – равновесная концентрация частицы Cap^- в конце калориметрического опыта. Остальные обозначения аналогичны введенным ранее. Тепловой эффект диссоциации протона аммонийной группы аминокислоты, рассчитанный по уравнению (5), приведен в табл. 2.

Наличие данных по теплотам ионизации частиц H_2Cap^+ и HCap^\pm при различных значениях ионной силы позволило получить значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации аминокислоты при нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром [17]

$$\Delta_{\text{dis}}H_i - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta_{\text{dis}}H_i^\circ + iI, \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{dis}}H_i$ и $\Delta_{\text{dis}}H_i^\circ$ – тепловой эффект процесса (кДж/моль) при фиксированном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно, Δz^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, рассчитанная теоретически, i – эмпирический коэффициент, I – значение ионной силы (рис. 2). Стандартные тепловые эффекты процессов ступенчатой диссоциации ω -аминокапроновой кислоты в водном растворе приведены в табл. 2.

Для проведения сравнительного анализа рассмотрим термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации алифатических аминокислот и аминокaproновой кислоты в водном растворе. Положение аммонийной группы относительно карбоксильной группы в структуре аминокислот должно сказываться на величине изменения энтропии при их диссоциации. Так, изменение энтропии при диссоциации карбоксильной группы лейцина, аминокaproновой и уксусной кислот характеризуются следующими значениями: $\Delta_{\text{dis}}S_{1(\text{Leu})}^\circ = -38.1$ [18], $\Delta_{\text{dis}}S_{1(\text{Cap})}^\circ = -99.4$ и $\Delta_{\text{dis}}S_{(\text{HAc})}^\circ = -93.3$ Дж/(моль К) [19] соответственно. Как можно видеть из приведенных данных, изменение энтропии при диссоциации карбоксильной группы нейтральной (уксусной) и заряженной (аминокaproновой) кислот имеют близкое значение, что может говорить об отсутствии взаимного влияния функциональных групп в составе аминокaproновой кислоты. Вероятно, это связано с тем, что при диссоциации карбоксильной группы в составе этих соединений гидратационные равновесия имеют схожую природу. При диссоциации катион-кислоты лейцина, у которой в α -положении находится аммонийная группа, процесс отщепления протона сопровождается меньшим изменением в количестве “связанной воды”, чем при диссоциации нейтральных молекул кислоты и аминокислот, у которых аммонийная группа изолирована от диссоциирующей карбоксильной группы. Аналогичная картина наблюдается и для других соединений с заряженной аммонийной группой [20].

Изменение энтропии в процессе диссоциации аммонийной группы аминокaproновой кислоты и лейцина ($\Delta_{\text{dis}}S_{2(\text{Cap})}^\circ = -37.7$ и $\Delta_{\text{dis}}S_{2(\text{Leu})}^\circ = -24.9$ Дж/(моль К)) уменьшается по абсолютной

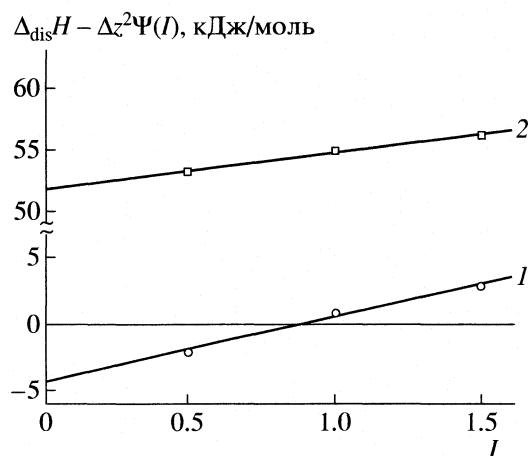


Рис. 2. Графическое определение стандартных тепловых эффектов диссоциации частицы H_2Cap^+ (1) и HCap^\pm (2) при 298.15 К.

величине, что может быть связано с удаленностью функциональных групп в молекуле аминокaproновой кислоты и как следствие, большей сольватацией цвиттер-иона HCap^\pm по сравнению с цвиттер-ионом HLeu^\pm .

Большое количество углеродных атомов, находящихся между функциональными группами в аминокaproновой кислоте, изолируют их друг от друга, что приводит к отсутствию взаимного влияния их друг на друга. Тепловой эффект диссоциации протона карбоксильной группы аминокaproновой кислоты является экзотермичным, что характерно для соединений, содержащих в своем составе карбоксильную группу [19, 20–22]. Энтальпия диссоциации протона аммонийной группы характеризуется более эндотермичной величиной $\Delta_{\text{dis}}H$ по сравнению с типичными аминокислотами [18, 23–25] и приближается к тепловому эффекту процесса диссоциации протона в молекулах аминов [26]. Аналогичная картина наблюдается и для значений энергий Гиббса, что также может служить косвенным доказательством слабого влияния функциональных групп друг на друга в составе аминокaproновой кислоты.

Для определения стандартных энтальпий образования аминокaproновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе были определены энтальпии растворения кристаллической аминокислоты в воде. Процесс растворения ω -аминокaproновой кислоты в воде можно представить схемой



Таблица 3. Тепловые эффекты растворения ω -аминокапроновой кислоты в воде при 298.15 К (кДж/моль)

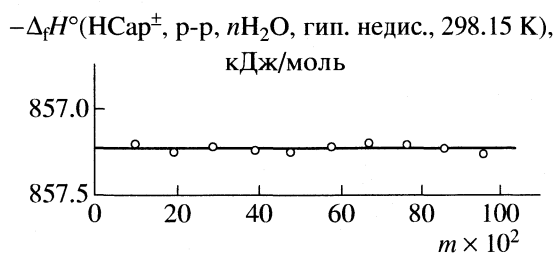
q , г	$m \times 10^2$	n	$-\Delta_{\text{sol}}H_3$	$-\Delta_f H^\circ$
0.02541	9.699	64440	1.60	857.20
0.05018	19.153	32630	1.65	857.25
0.07521	28.706	21770	1.62	857.22
0.10209	38.966	16040	1.64	857.24
0.12501	47.714	13100	1.68	857.25
0.15093	57.607	10850	1.58	857.22
0.17503	66.805	9360	1.60	857.20
0.20012	76.382	8180	1.61	857.21
0.22501	85.882	7280	1.63	857.23
0.25078	95.718	6530	1.66	857.26

Обозначения: q – масса навески ω -аминокапроновой кислоты, г; m – моляльность, моль $\text{HCar}^\pm/\text{кг H}_2\text{O}$; n – разведение, моль $\text{HCar}^\pm/\text{моль H}_2\text{O}$; $\Delta_{\text{sol}}H_3$ – теплота растворения кристаллической аминокислоты, кДж/моль; $\Delta_f H^\circ \equiv \Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K})$.

Стандартные энтальпии образования ω -аминокапроновой кислоты при различных разведениях рассчитывали по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) + \Delta_{\text{sol}}H_3, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{к}, 298.15 \text{ K}) = -855.6 \pm 1.2$ кДж/моль – стандартная энтальпия образования кристаллической ω -аминокапроновой кислоты [27], $\Delta_{\text{sol}}H_3$ – теплота растворения кристаллической ω -аминокапроновой кислоты при различных разведениях. Данные по теплотам растворения кристаллической аминокислоты в воде и результаты расчета энтальпий образования цвиттер-иона аминокислоты при различных разведениях приведены в табл. 3. Стандартные энтальпии образования ω -аминокапроновой кислоты в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения. Стандарт-

**Рис. 3.** Графическое определение величины $-\Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K})$ в водном растворе

ная энтальпия образования ω -аминокапроновой кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии при конечных разведениях находили по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - \\ &- \alpha(\text{H}_2\text{Car}^+) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HCar}^\pm) + \alpha(\text{Car}^-) \Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Car}^-), \end{aligned} \quad (9)$$

где $\alpha(\text{H}_2\text{Car}^+)$ и $\alpha(\text{Car}^-)$ – доли частиц H_2Car^+ и Car^- соответственно, $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Car}^-)$ и $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HCar}^\pm)$ – тепловые эффекты ступенчатого протонирования частицы Car^- . Значения $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{Car}^-, 298.15 \text{ K})$ и $\Delta_{\text{ass}} H^\circ(\text{HCar}^\pm, 298.15 \text{ K})$ определены в настоящей работе. Расчет равновесного состава показал, что суммарный вклад второго и третьего слагаемых правой части уравнения (10) составлял не более 0.1 кДж/моль и практически не изменялся в серии опытов.

Стандартная энтальпия образования ω -аминокапроновой кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении была найдена экстраполяцией величин, полученных по уравнению (9), на нулевое значение моляльности m (рис. 3). Оптимальное положение прямой на графике было найдено с использованием метода наименьших квадратов. В результате экстраполяции было получено следующее значение (в кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -857.23 \pm 1.2. \end{aligned}$$

Стандартные энтальпии образования частиц Car^- и H_2Car^+ в стандартном состоянии в водном растворе были рассчитаны по соотношениям:

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

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Car}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= \Delta_f H^\circ(\text{HCar}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \\ \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &- \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{Car}^+, 298.15 \text{ K}). \end{aligned} \quad (11)$$

После подстановки числовых значений были получены следующие величины (в кДж/моль):

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Car}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -857.23 + 51.87 = -805.4 \pm 1.2, \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{Car}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недис.}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -857.23 - (-4.38) = -852.9 \pm 1.2. \end{aligned}$$

Полученные значения стандартных термодинамических характеристик процессов диссоциации аминокaproновой кислоты в водном растворе являются ключевыми величинами в термохимии аминокислот, пополняет банк данных термохимических характеристик, и открывают возможнос-

ти проведения строгих термодинамических расчетов в растворах аминокaproновой кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харкевич Д.А. Фармокология. М.: Гэотар-мед, 2002, 664 с.
2. IUPAC Stability Constants Database SCQUERY © 1997, IUPAC and Academic Software SCQUERY Version 3.09 / Computer release compiled by Pellit L.D., Powell H.K.J., UK.
3. Thiers G., van Poucke L., Herman M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 1543.
4. Rabenstein D., Ozubko R., Libich S. et al. // J. Coord. Chem. 1974. № 3. P. 263.
5. Edward J., Farrell P. et al. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 1122.
6. Brandariz I., Fiol S., Sastre de Vicente M. // J. Chem. Eng. Data. 1993. V. 38. P. 531.
7. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа. 1982. 320 с.
8. Gillespie S., Oscarson J., Izatt R. et al. // J. Solution Chem. 1995. № 24. P. 1219.
9. van Poucke L., Thiers G., Herman M. et al. // Bull. Soc. Chim. Belges. 1970. V. 79. P. 611.
10. Edward J., Farrell P. et al. // Can. J. Chem. 1978. V. 56. P. 1122.
11. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000.
12. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М: Изд-во АН СССР, 1962. 398 с.
13. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 217 с.
14. Зеленин О.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ГОУВПО "ИГХТУ", 2003. 137 с.
15. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Наука, 1964. 235 с.
16. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
17. Васильев В.П., Ясинский Ф.Н. // Там же. 1978. Т. 23. № 3. С. 579.
18. Vasil'ev V.P., Zelenin O.Yu., Kochergina L.A. // Rus. J. Phys. Chem. 2001. Suppl. 1. P. s165.
19. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. С. 2777.
20. Горболетова Г.Г. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 1999. 175 с.
21. Зеленина Т.Е., Зеленин О.Ю., Васильев В.П., Черников В.В. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 1. С. 36.
22. Зеленина Т.Е., Зеленин О.Ю., Васильев В.П., Черников В.В. // Там же. 2003. Т. 77. № 4. С. 594.
23. Зеленин О.Ю., Кочергина Л.А. // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 406.
24. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. Вып. 9. С. 2042.
25. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаврин В.Ю. // Там же. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
26. Васильев В.П., Фролов В.Ю., Лыткин А.И. // Изв. вузов "Химия и химическая технология". 1995. Т. 38. Вып. 4-5. С. 15.
27. Cox J., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Academic Press, 1970. V. 1. P. 310.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193:546.15:535.243:546.15

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОДА С КЛАСТЕРНЫМИ
ФРАГМЕНТАМИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

© 2005 г. С. С. Симонян, М. С. Черновьянц, Е. О. Лыкова

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону

Поступила в редакцию 11.05.2004 г.

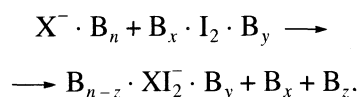
С помощью *ab initio* методов (RHF, MP2(full), V3PW91 в базисах HW+(3d), 6-31G++(d,p)) изучено электронное строение и относительная устойчивость кластеров состава $I_2 \cdot V_n$ ($n = 1-5$), $V_n \cdot I_2 \cdot V_m$ ($m, n = 1, 2$), где $V - H_2O, CH_3OH, (CH_3)_2SO, CH_3CN, CHCl_3$. Выявлено, что молекула иода в изучаемых кластерах удерживается за счет двух принципиально отличающихся типов взаимодействий: $-Y \cdots I-I$ и $-X-H \cdots I-I$, причем для обоих типов координации энергия взаимодействия иода с кластером растворителя уменьшается в ряду: $((CH_3)_2SO)_n \cdot I_2 \rightarrow (CH_3OH)_n \cdot I_2 \rightarrow (H_2O)_n \cdot I_2 \rightarrow (CH_3CN)_n \cdot I_2 \rightarrow (CHCl_3)_n \cdot I_2$. Установлено, что полученные данные в первом приближении коррелируют с результатами спектрофотометрических исследований устойчивости молекулярных комплексов иода с растворителями.

Создание биологически активных препаратов на основе комплексных соединений молекулярного иода $KtXI_2$ ($Kt -$ органический катион, $X = Cl, Br, I$) [1, 2] неразрывно связано с установлением их термодинамической стабильности [3]. На основании значений констант устойчивости систем $KtXI_2$, определенных экспериментально в хлороформенных растворах [3–6], и их стабильности в газовой фазе [7–9], установленной квантово-химически, становится возможным построение систематических рядов органических иодогалогенидов. В результате корреляции между структурами катионов, природой анионов и возможностью высвобождения молекулярного иода из комплексов $KtXI_2$ становятся научно обоснованными. Экспериментально изученное в работах [6, 10] поведение систем $KtXI_2$ в растворах свидетельствует о малой устойчивости гипервалентно связанных иодогалогенидов в полярных средах.

Результаты теоретических расчетов изолированных тригалогенидов XY_2^- ($X, Y = Cl, Br, I$), проведенные с учетом сольватирующих сред [7–9], (в рамках электростатических и континуальных моделей) также подтвердили дестабилизацию тригалогенидов в полярных растворителях. Более того, сравнительный анализ систем XI_2^- ($X = Cl, Br, I$) в газовой фазе [7] приводит к ряду относительной устойчивости (по отношению к распаду на X^- и I_2) $ClI_2^- \rightarrow BrI_2^- \rightarrow I_3^-$ (устойчивость падает), противоположному полученному в растворах экспериментально [5, 6]. Таким образом, присутствие сольватирующих сред (даже малой полярности) оказывает значительное влияние на процесс фор-

мирования гипервалентно связанных частиц XY_2^- и обращает ряд, характерный для газовой фазы. Именно поэтому важна конкретизация состояния таких комплексов в растворителях различной полярности. В работе [7] мы попытались объяснить различия в энергиях образования и связывания XI_2^- -систем, опираясь на результаты RHF/HW- и RHF/3-21G(d,p)-расчетов комплексов $V_nXI_2^-V_m$ и $V_{n+m}XI_2^-$.

Неотъемлемой частью процесса образования иодогалогенид-анионов в растворах является конкурентное взаимодействие молекул иода с кластерными фрагментами растворителей и сольватированным галогенид-ионом [11, 12]. Рассмотрим модельную реакцию образования XI_2^- (в первом приближении описывающую указанную выше конкуренцию):



Изучение образования иодогалогенид-ионов в соответствии с предложенной схемой требует моделирования состояний сольватированных галогенид-ионов и молекулярного иода. Настоящая работа посвящена изучению энергетических характеристик и структур молекулярных комплексов иода с кластерными фрагментами растворителей состава $I_2 \cdot V_n$ ($n = 1-5$), $V_n \cdot I_2 \cdot V_m$ ($m, n = 1, 2$), где $V - H_2O, CH_3OH, (CH_3)_2SO, CH_3CN, CHCl_3$.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Наличие водородных связей между нейтральными молекулами растворителя ($B \cdots B$) и межмолекулярных ($I_2 \cdots B_n$) взаимодействий в системах $I_2 \cdot B_n$ требует подбора базисного набора, адекватно описывающего относительные энергии связывания и образования изучаемых комплексов [7–11]. В настоящий момент для иодсодержащих систем доступны и широко используются расчеты в псевдопотенциальных базисах [13–15]. Авторы экспериментально-теоретической работы [16] обосновали применение комбинированного базиса $6-311(d)+/HW3(2d)$ для изучения комплексов бензола с молекулярным иодом. Сравнительный анализ энергетических и геометрических характеристик комплексов иода с органическими галогенидами в рамках различных расчетных схем также доказал применимость базиса $HW+(3d)$ [4, 6, 17, 18].

Однако адекватное описание ассоциатов, включающих большое число молекул, связанных посредством водородных связей, требует учета электронной корреляции. Так, авторы [18] изучили структуру, энергии связывания, инфракрасные спектры метанольных кластеров и показали идентичность результатов, полученных с учетом электронной корреляции как в рамках $MP2$ -, так и DFT -схем. В работе [19] представлен детальный сравнительный анализ $CCSD(T)$ - и DFT ($BLYP$, $BPW91$, $B3LYP$, $B3PW91$)-расчетов энергий диссоциации, длин связей, гармонических частот полииодид-анионов с экспериментальными данными (ИК-, рамановской спектроскопии). Установлено, что наиболее надежные результаты дает приближение $DFT - B3PW91$.

В настоящей работе все расчеты проведены с помощью программы $GAMESS$ [20] с использованием комбинированного базисного набора $6-31G++(d,p)$ для атомов H, C, N, O, S и $HW+(3d)$ для I . Для всех случаев проводился оптимизационный DFT -расчет с использованием гибридного функционала $B3PW91$ (Slater + Becke 1988 + Hartree-Fock exchange, Perdew 1991 nonlocal + Perdew-Wang 1991 LDA correlation), а для отдельных структур по теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка ($MP2$).

Полную оптимизацию геометрии структур, отвечающих энергетическим минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), проводили до величины градиента 10^{-6} Хартри/Бор. Энергии ΔE_1 (ΔE_{1m}) рассчитывались как разности полных энергий комплексов и их составляющих по формулам:

$$\Delta E_1 = E(B_n) - nE(B), \quad (1)$$

$$\Delta E_{11} = E(B_n) - E(B_{n-m}) - E(B_m), \quad (2)$$

$$\Delta E_{11} = E(I_2 \cdot B_n) - E(I_2) - E(B_n).$$

Полные энергии всех молекул, используемые для оценки энергии образования ΔE_1 , находились полной оптимизацией геометрии. Для расчета взаимодействий внутри комплексов ΔE_{1m} по схеме Морокумы и сотр. [21] энергии фрагментов рассчитывались для фиксированных в комплексах геометрических параметров. Изменение зарядового распределения в кластерах в результате комплексообразования оценивалось по схеме Малликена [22].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе рассмотрены взаимодействия кластерных фрагментов растворителей – B_n (оснований Льюиса) с молекулярным иодом. Образование структур $B_n \cdot I_2$ происходит за счет межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия электроотрицательных ($Y = O, N, Cl$) центров растворителя с атомами I , сопровождающегося взаимным переносом заряда между фрагментами I_2 и B_n и увеличением длины связи в молекуле иода [6, 23]. Исследовано влияние природы и количества молекул растворителя, находящихся в составе кластера, на энергетику комплексообразования $B_n \cdots I_2$.

Кластерные фрагменты B_n . Известно, что растворение молекул и ионов сопровождается распадом макрокластеров растворителей на более мелкие фрагменты [24, 25], причем характер взаимодействий между отдельными молекулами в B_n определяет поведение сольватированных частиц. На первом этапе мы изучили структурные особенности и энергетики взаимодействий в ассоциатах растворителей B_n (из множества конфигураций B_n рассмотрены только глобальные минимумы на ППЭ).

По данным расчетов (табл. 1) энергии образования кластеров ΔE_1 резко возрастают с увеличением n для амфипротонных растворителей H_2O и CH_3OH , что свидетельствует о высокой ассоциированности сред. Остальные растворители, принадлежащие к классу апротонных диполярных ($(CH_3)_2SO$ (протофильный), CH_3CN (протофобный) и инертных – $(CHCl_3)$ обнаруживают слабое межмолекулярное связывание и имеют меньшие (по абсолютному значению) величины ΔE_1 . Энергии ΔE_{11} образования кластеров B_n из фрагментов B_{n-m} и B_m наглядно демонстрируют снижение ассоциативной активности димерных и тримерных фрагментов в ряду $(H_2O)_n \rightarrow (CH_3OH)_n \rightarrow ((CH_3)_2SO)_n \rightarrow (CH_3CN)_n \rightarrow (CHCl_3)_n$. Так ΔE_{11} – эффекты реакций образования тетрамеров (B_4) из димеров (B_2) для амфипротонных сред практически в 4 раза выше, чем для апротонных. Аналогично изменяются энергии образования пентамеров. Таким образом, высшие кластерные структуры апротонных диполярных растворителей состоят из более мелких фрагментов,

Таблица 1. Энергетические характеристики (ΔE_i , ккал/моль) структур V_n (I – расчет MP2/6-31G++(d, p), II – ВЗРW91/6-31G++(d, p))

n	m	B = H ₂ O		B = CH ₃ OH		B = CH ₃ CN		B = CHCl ₃		B = (CH ₃) ₂ SO
		I	II	I	II	I	II	I	II	II
$-\Delta E_1$										
2	–	6.41	5.50	7.17	5.33	6.25	3.49	5.17	0.39	7.59
3	–	18.87	16.65	20.34	16.08	11.93	8.51	12.27	0.57	12.68
4	–	32.97	30.33	36.09	29.12	23.54	10.46	20.49	0.83	20.40
5	–	43.42	40.13	47.94	38.39	28.79	14.48	–	–	26.47
$-\Delta E_{11}$										
3	1	12.46	11.15	13.16	10.74	5.68	5.02	7.10	0.18	5.09
4	1	14.10	13.67	15.75	13.04	11.61	1.95	8.22	0.25	7.72
	2	20.15	19.32	21.74	18.46	11.04	3.49	10.15	–0.06	5.22
5	1	10.45	9.80	11.86	9.27	5.25	4.01	–	–	6.07
	2	18.14	17.97	20.43	16.98	10.61	2.48	–	–	6.21
ΔE_{11m}										
2	1	6.44	5.56	7.28	5.45	6.31	3.54	4.05	0.47	8.01
3	1	13.28	12.27	14.38	11.92	8.27	6.05	10.72	0.60	5.88
4	2	18.39	21.70	20.36	20.89	11.26	4.09	(15.97)	(0.76)	6.67
5	2	19.46	25.23	24.81	23.88	11.15	3.49	–	–	7.88

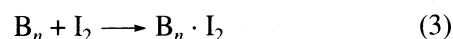
Примечание. Величина в скобках ΔE_{11m} рассчитана для взаимодействия 1 CHCl₃ с 3 CHCl₃ по формуле: $\Delta E_{11m} = E(4\text{CHCl}_3) - E(\text{CHCl}_3) - E((\text{CHCl}_3)_3)$.

чем структуры амфипротонных. Можно прогнозировать, что растворимость молекул иода, активно взаимодействующих с электроотрицательными центрами кластеров V_n , коррелирует со способностью последних распадаться на более мелкие фрагменты.

Отметим, что неэмпирические расчеты, использующие теорию возмущений MP2 несколько переоценивают (по сравнению с ВЗРW91) энергетику водородных связей C–H...Y (Y = O, N, Cl). Это наглядно демонстрируют данные о ΔE_1 , ΔE_{11} и ΔE_{11m} для V_n , представленные в табл. 1. Так, образование кластеров $(\text{CH}_3\text{CN})_n$, $(\text{CHCl}_3)_n$ (по данным MP2) за счет контактов C–H...N и C–H...Cl так же энергетически выгодно, как и для $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n$, стабилизированных за счет прочных направленных водородных связей O–H...O. DFT-расчеты, использующие гибридный функционал ВЗРW91 на уровне 6–31G++(d, p), предсказывают меньшую степень ассоциации ацетонитрильных и

хлороформенных кластеров и, на наш взгляд, дают более адекватные результаты.

Молекулярные комплексы $V_n \cdot I_2$. Для изучения поведения молекул иода в сольватирующих средах вначале нами рассмотрены структуры присоединения $V_n \cdot I_2$, в которых растворитель представлен ассоциатом V_n :



($I^{(1)} = I^{\delta+}$, $I^{(2)} = I^{\delta-}$). По данным расчетов наиболее прочные молекулярные комплексы с иодом образует диметилсульфоксид (рис. 1, табл. 2), для которого энергетические характеристики образования (ΔE_{11}) и взаимодействия (ΔE_{11m}) как низших, так и высших кластеров $((\text{CH}_3)_2\text{SO})_n$ ($n = 1-5$) с молекулярным иодом практически вдвое выше, чем для остальных растворителей.

Образование молекулярных комплексов $I_2 \cdot V_n$ происходит с возрастанием ΔE_{11m} , заряда $q_M(I^{(2)})$, переноса заряда на молекулу иода $q_M(I_2)$ (табл. 2)

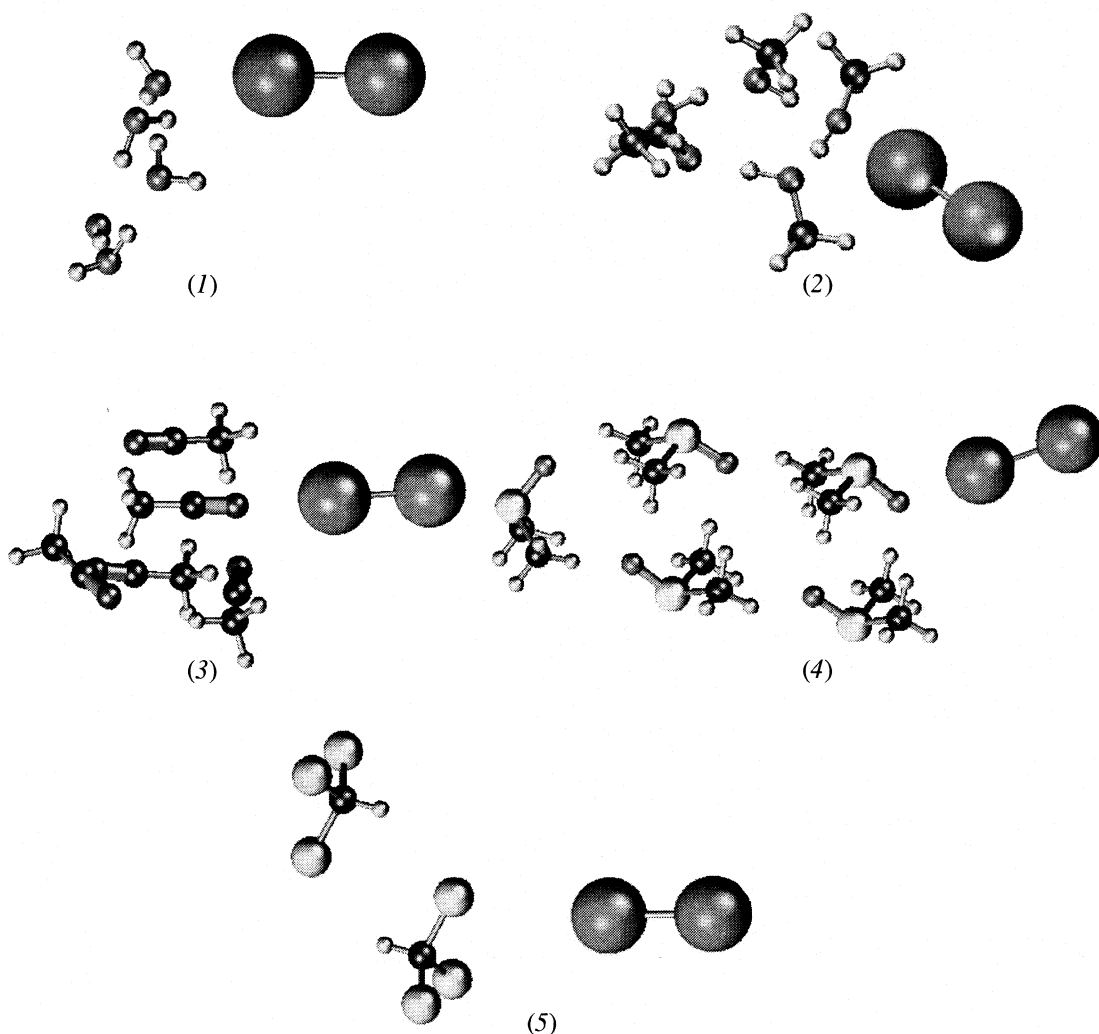
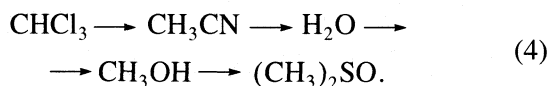
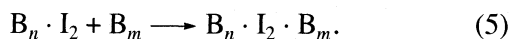


Рис. 1. Структуры молекулярных комплексов $B_n \cdot I_2$ по результатам расчетов ВЗРW91/6-31G++(d,p) для H, C, N, O, S и HW+(3d) для атомов I.

и длины связи $r(I^{(1)}-I^{(2)})$ при увеличении n , а также в ряду растворителей ($n = \text{const}$):



Молекулярные комплексы $B_n \cdot I_2 \cdot V_m$. Неравномерность распределения заряда в молекуле иода при ее поляризации кластерами B_n влияет на дальнейшее взаимодействие I_2 с растворителем (кластером V_m):



Рассмотрены два альтернативных механизма взаимодействия между структурами $B_n \cdot I_2$ и V_m . В первом случае образующийся по схеме (5) комплекс стабилизируется за счет донорно-акцепторного взаимодействия $Y \cdots I^{(2)}$ ($Y = \text{O}, \text{N}, \text{Cl}$) – тип 1 (рис. 2), а во втором – за счет водородной связи $X-\text{H} \cdots I^{(2)}$ ($X = \text{O}, \text{C}$) – тип 2 (рис. 3). Для всех комплексов

$B_n \cdot I_2 \cdot V_m$ рассчитаны энергии образования – $\Delta E^{(1)}$, $\Delta E^{(2)}$ и взаимодействия $\Delta E_m^{(1)}$, $\Delta E_m^{(2)}$ (индексы 1, 2 присвоены типу 1 и 2 соответственно) в соответствии с уравнением (5) (табл. 3).

Сравнительное изучение взаимодействия атомов иода в комплексах $B_n \cdot I_2 \cdot V_m$ (тип 1, 2) с фрагментами растворителей свидетельствует о монотонном увеличении энергий $\Delta E_m^{(1)}$, $\Delta E_m^{(2)}$ в ряду (4) ($n, m = \text{const}$). При образовании связи $I^{(2)} \cdots Y$ ($Y = \text{O}, \text{N}, \text{Cl}$) с возрастанием m и n происходит некоторое удлинение связи I–I и снижение отрицательного заряда на атоме иода $I^{(2)}$, т.е. формально поляризация молекулярного иода практически не изменяется по сравнению с $B_n \cdot I_2$. В случае координации по типу 2 молекула иода поляризована в большей степени, чем в составе соответствующих кластеров $B_n \cdot I_2$ или $B_n \cdot I_2 \cdot V_m$, образованных по

Таблица 2. Энергии образования ΔE_{11} и взаимодействия ΔE_{11m} , (ккал/моль), зарядовые характеристики q_M (по Малликену) и длины связей, Å в комплексах $B_n \cdot I_2$ по результатам расчетов (I – MP2, II – ВЗРW91/6-31G++(d, p) для H, C, N, O, S и HW+(3d) для атомов I)

n	ΔE_{11}		ΔE_{11m}		$r(I-I)$		$-q_M(I^{(2)})$	$-q_M(I_2)$
	MP2	B3 PW91	MP2	B3 PW91	MP2	B3 PW91	B3 PW91	B3 PW91
B = H₂O								
1	5.98	5.08	6.01	5.16	2.715	2.712	0.2312	0.0936
2	8.46	7.88	8.86	8.48	2.727	2.731	0.2688	0.1704
3	6.98	5.54	7.54	6.33	2.721	2.721	0.2479	0.1176
4	7.00	5.42	7.40	6.09	2.721	2.721	0.2436	0.1175
5	7.16	5.58	7.59	6.29	2.721	2.723	0.2461	0.1285
B = CH₃OH								
1	7.04	5.02	7.15	5.19	2.720	2.713	0.2343	0.0919
2	10.85	8.83	11.74	9.75	2.744	2.743	0.2784	0.2006
3	10.21	6.38	11.49	7.61	2.738	2.733	0.2706	0.1263
4	–	6.09	–	7.19	–	2.732	0.2586	0.1241
5	–	6.27	–	7.40	–	2.734	0.2587	0.1165
B = CH₃CN								
1	6.39	4.62	6.44	4.71	2.721	2.713	0.1892	0.1177
2	7.42	5.26	7.76	6.07	2.723	2.721	0.2041	0.1046
3	7.13	4.35	7.40	5.17	2.722	2.718	0.2131	0.1094
4	8.99	5.32	9.53	6.30	2.724	2.723	0.2504	0.0959
5	–	5.11	–	5.99	–	2.721	0.2502	0.0967
B = CHCl₃								
1	4.05	0.54	4.07	0.56	2.706	2.693	0.1168	0.0286
2	4.34	0.60	4.46	0.52	2.706	2.694	0.1046	0.0364
B = (CH₃)₂SO								
1	11.25	8.61	11.89	9.42	2.747	2.742	0.2774	0.2215
2	–	9.43	–	10.53	–	2.750	0.2819	0.2185
3	–	10.48	–	11.83	–	2.757	0.2935	0.2271
4	–	10.34	–	11.70	–	2.757	0.2861	0.2127
5	–	10.47	–	11.88	–	2.758	0.2853	0.2148

Примечание. Длина связи в молекуле I_2 по данным расчетов MP2/HW+(3d) составляет 2.702 Å, а ВЗРW91/HW+(3d) – 2.688 Å, методом – MP2 расчет не проводился.

типу 1 (см. $-q_M^{(1)}(I_2)$, $-q_M^{(2)}(I_2)$ – табл. 3 и $-q_M(I_2)$ – табл. 2). Максимальное удлинение связей $I^{(1)-I^{(2)}}$ в комплексах $B_n I_2 B_n$ реализовано для структур амфипротонных растворителей (рис. 3(1, 2)) за счет образования цепей водородных связей между отдель-

ными молекулами H_2O , CH_3OH . В случае апротонных диполярных растворителей CH_3CN и $(CH_3)_2SO$ подобная, но значительно более слабая, поляризация наблюдается в структурах рис. 3(4, 6). Сравнительный анализ неассоциированных рис. 3(3, 5) и мостиковых рис. 3(4, 6) структур $B_n \cdot I_2 \cdot B_m$ ($n, m =$

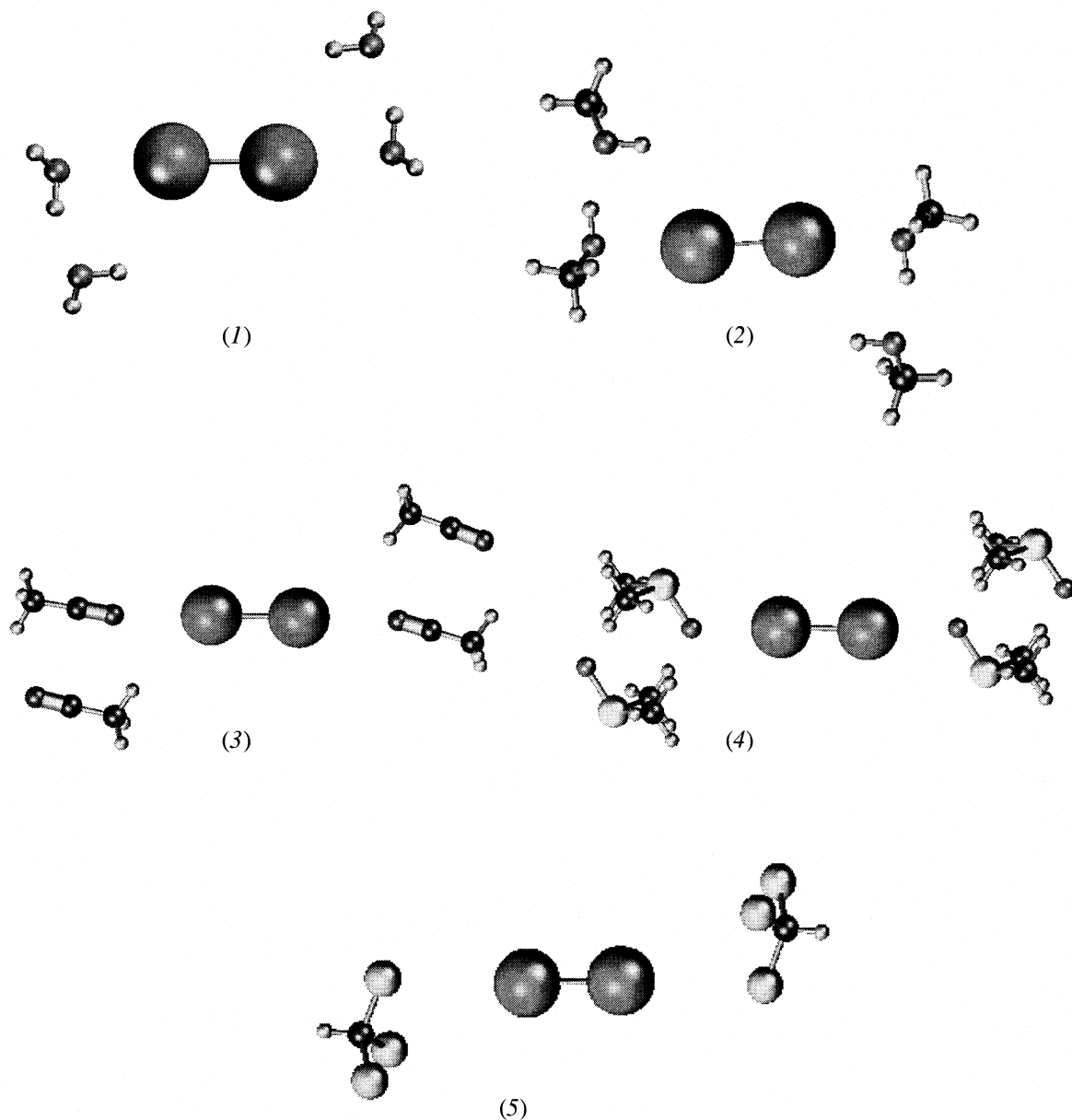


Рис. 2. Структуры молекулярных комплексов иода $B_n \cdot I_2 \cdot B_m$ (тип $Y \cdots I^{(2)}$) по результатам расчетов неэмпирических расчетов V3PW91/6-31G++(d,p) для H, C, N, O, S и HW+(3d) – для атомов I.

= 1, 2) выявил незначительные различия в геометрических параметрах и зарядовом распределении молекул иода.

Итак, для полярных амфипротонных растворителей преимущественно реализуются структуры, координированные по типу 2, поскольку образование дополнительных водородных связей $-X-H \cdots I^{(2)}$ значительно стабилизирует системы $B_n \cdot I_2 \cdot B_m$. Разность полных энергий для систем $(H_2O)_2 \cdot I_2 \cdot (H_2O)_2$, изображенных на рис. 2(1) и рис. 3(1) составляет 9.61 ккал/моль, а для кластеров $(CH_3CN)_2 \cdot I_2 \cdot (CH_3CN)_2$ рис. 2(3) и рис. 3(4) – 0.97 ккал/моль в пользу структур, образованных

по типу 2. Образование комплексов $B_n \cdot I_2 \cdot B_m$ (тип 2) для хлороформа не реализуется.

Экспериментально полученные нами ранее [23] и в настоящей работе спектрофотометрическим методом величины констант устойчивости молекулярных комплексов иода с растворителями коррелируют с результатами проведенных расчетов. Для низших алифатических спиртов $(CH_3OH-C_4H_9OH)$ константы устойчивости лежат в пределах $\beta = 0.34-0.55$. Для диполярных апротонных растворителей CH_3CN и $(CH_3)_2SO$ устойчивость комплексов $B_n \cdot I_2$ контролируется преимущественно донирующей способностью наиболее электроотрицательных атомов, т.е. мак-

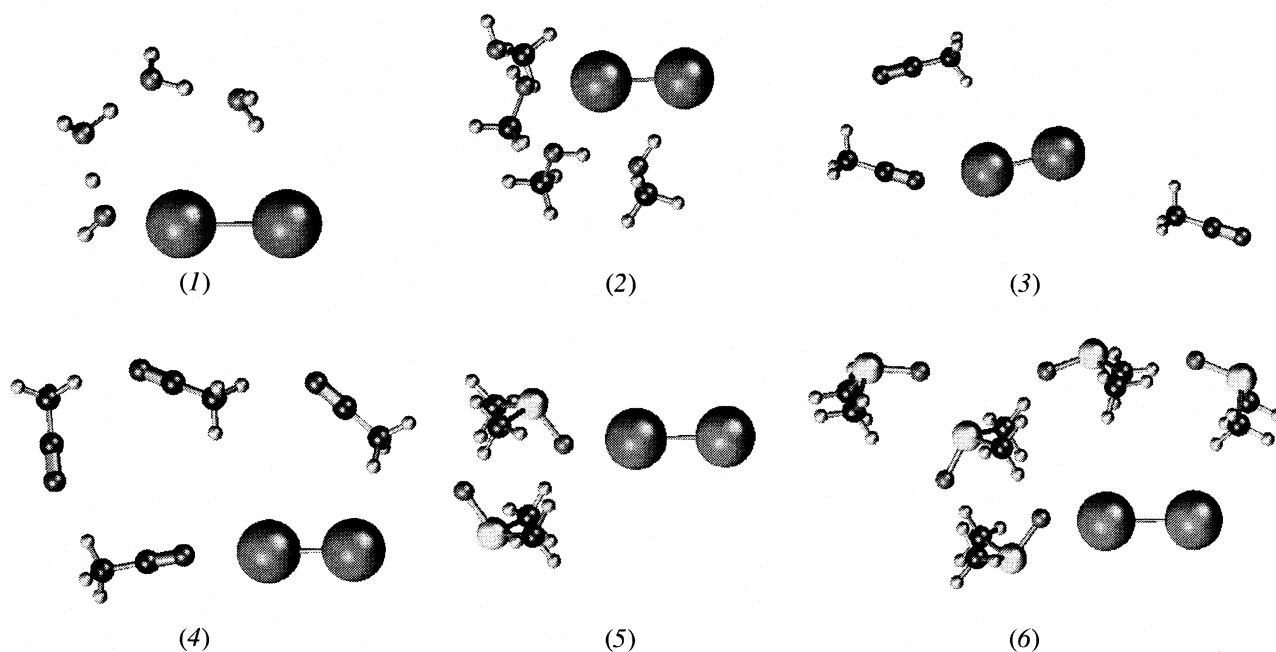


Рис. 3. Структуры молекулярных комплексов $B_n \cdot I_2 \cdot B_m$ (тип X–H...I⁽²⁾) по результатам расчетов V3PW91/6-31G++(d,p) для H, C, N, O, S и HW+(3d) – для атомов I.

симплярная константа устойчивости присуща молекулярным комплексам I_2 с ДМСО ($\beta = 3.38$), а минимальная – комплексам I_2 с CH_3CN ($\beta = 0.11$).

Таким образом, сравнительный анализ взаимодействий в комплексах $B_n \cdot I_2 \cdot B_m$ показал, что в случае полярных амфипротонных растворителей реа-

Таблица 3. Энергетические эффекты ΔE_i , ккал/моль и длины связей ($r(I-I)$, Å) в комплексах $B_n \cdot I_2 \cdot B_m$, по результатам V3PW91/6-31G++(d,p) для H, C, N, O, S и HW+(3d) для атомов I

B	n	m	$\Delta E^{(1)}$	$\Delta E^{(2)}$	$\Delta E_m^{(1)}$	$\Delta E_m^{(2)}$	$r^{(1)}(I-I)$	$r^{(2)}(I-I)$	$-q_M^{(1)}(I_2)$	$-q_M^{(2)}(I_2)$
H ₂ O	1	1	8.29	–	8.46	–	2.719	–	0.1164	–
	2	1	10.49	–	10.98	–	2.730	–	0.1681	–
	2	2	12.49	22.10	13.25	14.33	2.740	2.762	0.2098	0.2383
CH ₃ OH	1	1	7.68	5.95	8.05	6.02	2.717	2.715	0.1028	0.0868
	2	1	11.05	12.12	11.84	11.63	2.741	2.749	0.2008	0.2423
	2	2	13.11	13.59	14.28	14.05	2.751	2.768	0.2524	0.2696
(CH ₃) ₂ SO	1	1	11.24	9.17	12.17	9.86	2.741	2.748	0.2250	0.2080
	2	1	11.80	15.48	12.78	13.35	2.744	2.765	0.2216	0.2293
	2	2	12.42	13.69	13.39	15.05	2.748	2.776	0.2363	0.2894
CH ₃ CN	1	1	6.28	4.82	6.74	4.68	2.713	2.715	0.1797	0.1116
	2	1	6.96	5.57	7.51	6.46	2.717	2.726	0.1630	0.0904
	2	2	7.86	8.82	8.80	7.20	2.723	2.730	0.1136	0.1068
CHCl ₃	1	1	0.75	–	0.77	–	2.693	–	0.0334	–

Примечание. Индексы 1 и 2 присвоены типу 1 (Y...I⁽²⁾) и типу 2 (X–H...I⁽²⁾) соответственно.

Энергии $\Delta E^{(i)}$ и $\Delta E_m^{(i)}$ рассчитаны по следующим формулам: $\Delta E^{(i)} = E(B_n \cdot I_2 \cdot B_m) - E(B_n) - E(B_m) - E(I_2)$ и $\Delta E_m^{(i)} = E(B_n \cdot I_2 \cdot B_m) - E(B_n \cdot B_m) - E(I_2)$ для фиксированных в комплексах геометрических параметров. Прочерк символизирует отсутствие данного типа структур для приведенных n, m .

лизуются кластерные структуры, образованные за счет дополнительных водородных $-X-H \cdots I^{(2)}$ связей, в то время как для апротонных диполярных растворителей практически равновероятно образование комплексов присоединения $V_n \cdot I_2 \cdot V_m$ как по типу 1, так и 2. Для для всех растворителей, независимо от типа образуемых кластеров, при увеличении n и m энергетические характеристики взаимодействия иод – растворитель, а также длины связей $I^{(1)}-I^{(2)}$ в комплексах монотонно возрастают и достигают предельных значений. На основании анализа энергий комплексообразования (ΔE) и взаимодействия (ΔE_m) выявлено закономерное уменьшение относительной устойчивости комплексов $V_n \cdot I_2$ и $V_n \cdot I_2 \cdot V_m$ в ряду растворителей $(CH_3)_2SO \rightarrow CH_3OH \rightarrow H_2O \rightarrow CH_3CN \rightarrow CHCl_3$ для любого из рассмотренных механизмов. Построенный на основании расчетных данных ряд относительной устойчивости молекулярных комплексов иода с кластерными фрагментами растворителей идентичен полученному на основании экспериментально определенных констант устойчивости. Полученные результаты будут использованы при моделировании образования иодогалогенид-анионов в присутствии кластерных фрагментов растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-32448).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливицкий В.И., Пыщев А.И., Мартыненко Л.Д. // Клинич. лаборат. диагност. 1998. № 1. С. 44.
2. Машиковский М.Д. Лекарственные средства. Т. 2. М.: Новая волна. 2000. 608 с.
3. Черновьянц М.С., Подгорная Е.Б., Пыщев А.И., Шербаков И.Н. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 822.
4. Симонян С.С., Клецкий М.Е., Черновьянц М.С., Гольева В.Е. // Там же. 2003. Т. 72. № 4. С. 609.
5. Шилов Г.В., Кажева О.Н., Дьяченко О.А. и др. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1436.
6. Черновьянц М.С., Симонян С.С., Лыкова Е.О. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 9. С. 1801.
7. Симонян С.С., Черновьянц М.С., Клецкий М.Е. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 866.
8. Ogawa Y., Takahashi O., Kikuchi O. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1998. V. 429. P. 187.
9. Ogawa Y., Takahashi O., Kikuchi O. // Ibid. 1998. V. 424. P. 285.
10. Гольева В.Е., Черновьянц М.С., Пыщев А.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1383.
11. Landrum G.A., Goldberg N., Hoffmann R. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1997. P. 3605.
12. Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика и реакционная способность / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. 408 с.
13. Hobza P., Havlas Z. // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 4253.
14. Setokuchi O., Shimizu Y. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1993. V. 67. P. 281.
15. Hu W., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1049.
16. Julius T. Su., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 4082.
17. Calabrese V.T., Khan A. // Ibid. 2000. V. 104. P. 1287.
18. Hagemester F.C., Gruenloh C.J., Zwier T.S. // Ibid. 1998. V. 102. P. 82.
19. Sharp S.B., Gellene G.I. // Ibid. 1997. V. 101. P. 2192.
20. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347. (PC GAMESS, Version 6.4 build number 2606).
21. Kitaura K., Morokuma K. // Int. J. Quantum. Chem. 1976. V. 10. P. 325.
22. Mulliken R.S. // Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833, 1841, 2338, 2343.
23. Подгорная Е.Б., Черновьянц М.С., Шербаков И.Н., Пыщев А.И. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 109.
24. Leberman R., Soper A.K. // Nature. 1995. V. 378. P. 364.
25. Кукушкин Ю.Н. // Сорос. образоват. журн. 1997. № 9. С. 54.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.841+541.571.39

УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРОВ 1,4-ДИОКСАН-ВОДА НА ОСНОВАНИИ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ PM3

© 2005 г. В. Ю. Бузько, И. В. Сухно, И. А. Ковалева, В. Т. Панюшкин

Кубанский государственный университет, Краснодар

E-mail: Sukhno@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 26.07.2004 г.

Квантовохимическим методом PM3 рассчитана геометрия и относительная стабильность молекулярных кластеров 1,4-диоксана $(\text{Diox})_n$ ($n = 1-10$). Установлено, что, энергия стабилизации кластеров 1,4-диоксана в конформации “ванна” выше, чем для конформации “кресло”. Показано, что для кластеров 1,4-диоксана в конформации “ванна” преобладающей является “слоистая” структура с элементарным звеном в четыре молекулы 1,4-диоксана, стабилизируемая C–H...O-связями. Установлено, что для кластеров 1,4-диоксана в конформации “кресло” характерна цепочечная ассоциация с преобладанием диполь-дипольных взаимодействий. Определена относительная устойчивость и геометрия комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 1-2$, $m = 1-6$). Найдено, что при $m > 4$ относительная устойчивость комплексов $(\text{Diox})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “ванна”, выше, чем для конформации “кресло” молекулы 1,4-диоксана. Установлено, что средняя энергия водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}} \cdots \text{H}_W - \text{O}_W$ в комплексах $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “ванна”, составляет -2.391 ± 0.216 ккал/моль, а средняя длина связи 2.787 ± 0.015 Å; средняя энергия водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}} \cdots \text{H}_W - \text{O}_W$ в комплексах $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “кресло”, составляет -2.293 ± 0.210 ккал/моль, а средняя длина связи 2.797 ± 0.009 Å.

1,4-Диоксан (Diox) имеет широкое практическое применение как специфический растворитель в препаративной органической химии, экстракции и жидкостной хроматографии [1–3]. Молекула 1,4-диоксана обладает сильными протон-акцепторными свойствами – (DN) по Гутману 14.8 (сравнимо с водой 18.0) – и очень слабыми протон-донорными свойствами – (AN) 10.8 (для воды 54.3 [4]). На основании расчетов методом молекулярной динамики [5] и Монте-Карло [6] структура жидкого 1,4-диоксана была охарактеризована как разупорядоченная и отражающая статистическую упаковку сфер.

Бинарная система 1,4-диоксан–вода имеет еще большую практическую значимость. Она обладает широким диапазоном изменения вязкости [7] и диэлектрической постоянной: от 2.21 для 1,4-диоксана до 78.56 для воды [6, 8]. Сведения о структуре бинарных смесей 1,4-диоксан–вода противоречивы. Термодинамические параметры смешения [9–11], результаты ИК- [12–16], КР- [17], ЯМР- [18–22] и диэлектрической спектроскопии [23] свидетельствуют о проявлении сильных межчастичных взаимодействий в системе 1,4-диоксан–вода. Энтальпия специфических взаимодействий $\text{Diox}-\text{H}_2\text{O}$ составляет -19.3 кДж/моль [24].

В большинстве работ [13–14, 17, 21–22, 25] делается вывод о микрофазном состоянии компонентов в бинарной смеси в виде устойчивых глобулярных структур. Однако авторы работ [15–16,

26, 27] делают вывод о существовании устойчивых гетероассоциатов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$. Авторы [26] на основании метода сольватационной динамики охарактеризовали два типа водородных связей $\text{Diox}-\text{H}_2\text{O}$ с энергиями -4.5 и -4.7 ккал/моль и временами жизни 3.5×10^{-10} и 5×10^{-10} с соответственно. Криоскопическое изучение [27] системы 1,4-диоксан–вода также свидетельствует о последовательном образовании гетероассоциатов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 1-2$) полуклатратного типа с водородными связями $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$. Результаты масс-спектрометрических исследований [21] также свидетельствуют о преимущественном существовании гетероассоциатов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 1-3$, $m = 1-16$). Данные малоуглового рассеяния нейтронов [22] предсказывают средний размер гетероассоциатов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ порядка 5–8 Å.

Влияние конформационного равновесия молекулы 1,4-диоксана на характеристики его гидратации было изучено методом Монте-Карло в [6, 28]. Результаты работы [28] показали, что, несмотря на то, что конформация “кресло” молекулы 1,4-диоксана в индивидуальном состоянии наиболее устойчива, в водных растворах преобладают в основном гидратированные формы 1,4-диоксана в конформации “твист”. Установлено [28], что гидратация 1,4-диоксана в конформации “ванна” энергетически выгодней аналогичного процесса для конформации “кресло”.

Оценки устойчивости и строение кластеров 1,4-диоксан–вода на основании квантово-химических расчетов в литературе отсутствуют.

В данной работе полуэмпирическим методом PM3 рассчитана молекулярная геометрия и относительная устойчивость молекулярных кластеров 1,4-диоксана $(\text{Diox})_n$ ($n = 1-10$), а также относительная устойчивость и геометрия комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 1-2, m = 1-6$).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Применение *ab initio* методов для адекватного расчета устойчивости и геометрии слабых молекулярных комплексов $(\text{Diox})_n$ и $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ затруднено вследствие больших размеров необходимого базисного набора (не менее $6-31+G^*$) и необходимости использования методов MP2 или DFT [29, 30]. Известно, что из широко применяемых полуэмпирических методов наиболее приемлемым для расчета комплексов с водородными связями является метод MNDO/PM3 [31]. Данный метод превосходит метод MNDO/AM1 по точности предсказываемых энтальпий образования [32] и по точности воспроизведения конформаций ассиметричных водородносвязанных комплексов [33, 34]. Причем в большинстве случаев результаты PM3 расчетов ближе к результатам *ab initio* расчетов в приближении MP2, чем в приближении RHF [35, 36]. Отметим, однако, что обычно предсказываемая методом PM3 длина водородной связи $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ в среднем занижается на 0.1 \AA [32, 37], тогда как метод AM1 завышает длину водородной связи в среднем на такую же величину [37].

Все расчеты выполнены с использованием программного пакета HyperChem 7.5 Pro [38]. Энтальпии образования комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($\Delta_{\text{ass}}H^{\text{PM3}}$) рассчитывались с использованием известного выражения (1) [36]

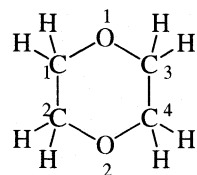
$$\Delta_{\text{ass}}H^{\text{PM3}} = \Delta_f H[(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m] - n\Delta_f H[\text{Diox}]^{(\infty)} - m\Delta_f H[\text{H}_2\text{O}]^{(\infty)}. \quad (1)$$

Полная оптимизация геометрии проводилась методом сопряженных градиентов Polak-Ribiere по достижению предела 0.001 ккал/моль. Принадлежность приведенных в данной работе структур истинным минимумам ППЭ подтверждалась вибрационным анализом по отсутствию отрицательных частот в колебательном спектре [39].

Для молекулы 1,4-диоксана в основном состоянии характерны три конформации, наблюдавшиеся нами в ходе расчетов. Найдено, что наиболее устойчива конформация “кресло”, что согласуется с результатами работы [40]. Однако наименьшей устойчивостью по данным метода PM3 обладает конформация “твист”, тогда как метод молекулярной механики с потенциалами OPLS [41] предсказывает

наименьшую устойчивость конформации “ванна” [6]. Мы попытались разрешить указанное противоречие, рассчитав относительную устойчивость конформеров 1,4-диоксана методом молекулярной механики с различными широко используемыми для подобных целей потенциалами OPLS [41], AMBER [42] и Charmm [43].

Ниже приведена нумерация атомов в молекуле диоксана:



Структурные характеристики конформаций 1,4-диоксана согласно нумерации атомов и их относительная устойчивость по данным различных методов приведены в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 приведены также структурные характеристики молекулы 1,4-диоксана в конформация “кресло” по данным расчетов методом DFT B3LYP/6-311G(2d,2p) [44].

Расчет геометрии и устойчивости кластеров $(\text{Diox})_n$ ($n = 1-10$) производился из пяти–восьми независимых конфигураций для большей статистической воспроизводимости. В большинстве случаев энергия стабилизации кластеров $(\text{Diox})_n$ из независимых конфигураций воспроизводилась с точностью ± 0.1 ккал/моль. Начальные структуры кластеров со стартовой геометрией генерировались путем получения мгновенных конфигураций методом молекулярной динамики с потенциалами OPLS [41].

Стартовые структуры гидратных комплексов диоксана получали двумя способами:

1) исходя из всех возможных расположений молекул воды относительно атомов кислорода 1,4-диоксана. Для одиночных молекул диоксана молекулы воды помещались на различных расстояниях от оси $\text{O}_{\text{Diox}}-\text{O}_{\text{Diox}}$ молекулы 1,4-диоксана с различными углами относительно воображаемой плоскости углеродного цикла 1,4-диоксана;

2) использовался периодический бокс HyperChem, в который помещались 1–2 молекулы 1,4-диоксана. Далее случайным образом в бокс помещались 30–60 молекул воды, и проводилась полная оптимизация геометрии методом молекулярной механики с потенциалами OPLS по достижению предела 0.005 ккал/моль. Полученные независимо друг от друга в 10–15 экспериментах такие структуры гидратов служили стартовыми при полной оптимизации геометрии методом сопряженных градиентов с рассчитываемой энергией в приближении PM3.

При расчете геометрии и устойчивости комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ были использованы следу-

Таблица 1. Структурные характеристики и относительная устойчивость конформаций 1,4-диоксана на основании MNDO/PM3 расчетов (R , Å; \angle , град; ΔE , ккал/моль)

Характеристика	“твист”	“ванна”	“кресло” (PM3)	“кресло” ^a (DFT)	“кресло” ^b (OPLS)
$R(C1-C2)$	1.528(4)	1.537(4)	1.534(4)	1.5198	1.50
$R(C3-C4)$	1.528(4)	1.537(4)	1.534(4)	1.5198	1.50
$R(C-H)$	1.102(5)	1.106(4) (1.102(1)) ^B	1.106(4) (1.101(5)) ^B	1.0994 (1.0916) ^B	–
$R((C1, C4)-O1)$	1.416(9)	1.413	1.416(5)	1.4237	1.40
$R((C2, C3)-O2)$	1.416(9)	1.413	1.416(5)	1.4237	1.40
$R((C1, C4)-O2)$	2.467(5)	2.462(3)	2.444(8)	2.4281	2.40
$R((C2, C3)-O4)$	2.467(5)	2.462(3)	2.444(8)	2.4281	2.40
$R(C1-C3)$	2.687(4)	2.821(8)	2.814(5)	2.7927	2.80
$R(C2-C4)$	2.687(4)	2.821(8)	2.814(5)	2.7927	2.80
$R(C1-C4)$	2.382(2)	2.366(2)	2.359(5)	2.3429	2.40
$R(C2-C3)$	2.382(2)	2.366(2)	2.359(5)	2.3429	2.40
$R(O1-O2)$	2.928(4)	2.644(9)	2.836(5)	2.7842	2.80
$\angle O1C1C2$	113.751	113.072	111.826	110.621	109.20
$\angle O1C4C3$	113.751	113.072	111.826	110.621	109.20
$\angle O2C2C1$	113.751	113.072	111.826	110.621	109.20
$\angle O2C3C4$	113.751	113.072	111.826	110.621	109.20
$\angle C1O1C4$	114.410	113.708	112.786	110.735	111.71
$\angle C2O2C3$	114.410	113.708	112.786	110.735	111.71
ΔE (PM3)	3.53	2.82	0	–	–
ΔE (OPLS)	7.48	8.44	0	–	–
ΔE (AMBER)	8.36	7.40	0	–	–
ΔE (CHARMM)	6.90	3.92	0	–	–

^a DFT B3LYP/6-311G(2d,2p) [44].^b Структурные параметры, использованные в работе [6] на основании расчетов с потенциалами OPLS.^B Ближние C–H-связи по отношению к атому O.

ющие критерии наличия водородных связей между молекулами воды и молекулами 1,4-диоксана: $2.5 \text{ \AA} < R(O_{\text{Diox}} \cdots H_{\text{W}}-O_{\text{W}}) < 3.5 \text{ \AA}$ и $\angle O_{\text{Diox}} H_{\text{W}} O_{\text{W}} > 150$ град [45]. В качестве критерия наличия возможных водородных C–H \cdots O связей между молекулами воды и 1,4-диоксана использовались условия: $R(O_{\text{W}} \cdots H_{\text{Diox}}) < 2.8 \text{ \AA}$, $3.0 \text{ \AA} < R(C_{\text{Diox}} \cdots O_{\text{W}}) < 4.0 \text{ \AA}$ и $\angle C_{\text{Diox}} H_{\text{Diox}} O_{\text{W}} > 110$ град [46].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные табл. 1 свидетельствуют, что структурные характеристики молекулы 1,4-диоксана в конформации “кресло” по данным PM3 расчета близки к таковым из расчета DFT B3LYP в увеличенном базисном наборе 6-311G(2d,2p) [44]. Отметим, что структурные характеристики молекулы 1,4-диоксана, полученные расчетами с потенциалами OPLS и использованные в работах [5–6] для моделирования конформационных равновесий в жидком 1,4-диоксане [5] и его водных растворах [6], хуже соотносятся с данными расчетов

DFT B3LYP [44]. Из табл. 1 также видно, что по данным метода молекулярной механики с потенциалами AMBER [42] и Charmm [43] конформация “твист” наименее устойчивая.

Расчеты для $(\text{Diox})_n$ показали значительное отличие ассоциатов, образованных молекулами 1,4-диоксана в различных конформациях. В виду близкой энергетической устойчивости конформация “твист” при образовании кластеров $(\text{Diox})_n$ переходит в конформацию “ванна”, но с некоторым искажением телесного угла $C_1C_2C_3C_4$ (до 15–20 град). Для кластеров 1,4-диоксана $(\text{Diox})_n$ в конформации “ванна” (рис. 1а) преобладающей является “слоистая” структура с элементарным звеном в четыре молекулы 1,4-диоксана, которая, по-видимому, стабилизируется несколькими C–H \cdots O-связями. Для кластеров 1,4-диоксана в конформации “кресло” характерна цепочечная ассоциация с превалирующими диполь-дипольными взаимодействиями (рис. 1б) с близкими к нулю дипольными моментами. Последний тип ассоциации характерен как наиболее устойчивый

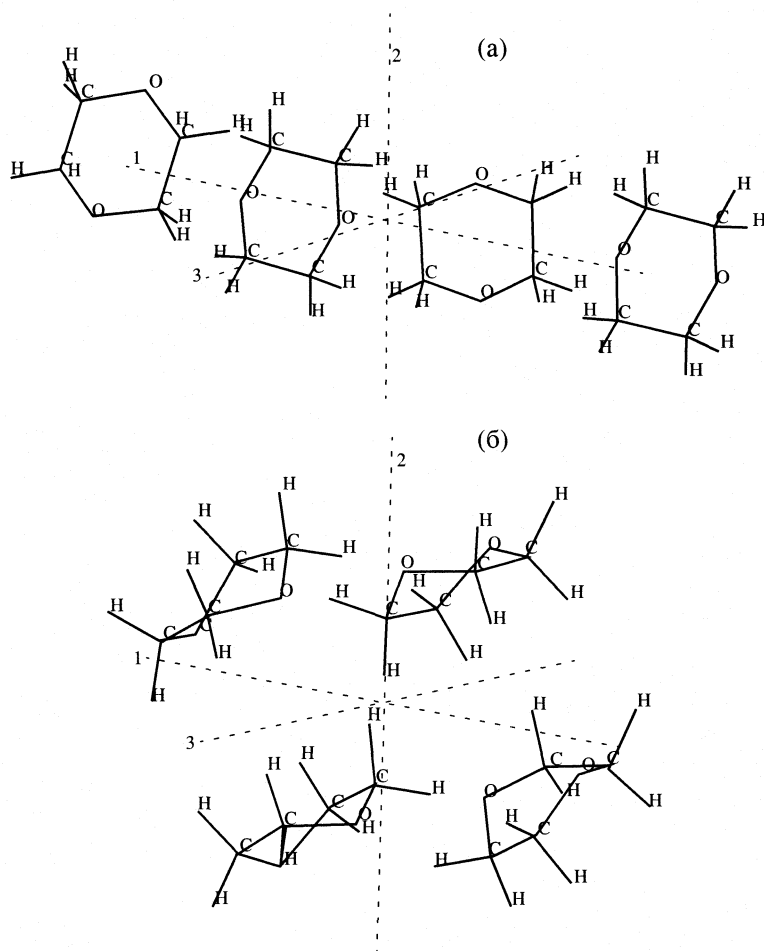


Рис. 1. Преобладающие структурные конфигурации в кластерах 1,4-диоксана $(\text{Diox})_n$, образованных молекулами в конформации “ванна” (а) и в конформации “кресло” (б) (расположение проекций приводится относительно внутренних осей молекулярной системы).

для димеров фурана [47]. Зависимость энергии стабилизации кластеров $(\text{Diox})_n$ в расчете на одну молекулу 1,4-диоксана от размера кластеров $(\text{Diox})_n$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформациях “ванна” и “кресло”, приведена на рис. 2. Зависимость энергии стабилизации кластеров $(\text{Diox})_n$ в расчете на одну молекулу 1,4-диоксана от размера кластеров $(\text{Diox})_n$ свидетельствует о проявлении сильных “кооперативных эффектов” [48]. Обращает на себя внимание проявление альтернирования энергии стабилизации кластеров $(\text{Diox})_n$, образованных четным и нечетным числом молекул 1,4-диоксана в конформации “ванна”. Кластерам с четным n соответствует большая энергия стабилизации и значительно меньший дипольный момент, чем ассоциатам с нечетным n . По-видимому, вклад диполь-дипольных взаимодействий в устойчивость кластеров 1,4-диоксана $(\text{Diox})_n$ в конформации “ванна” также значим.

С использованием выражения, подобного предложенному в работе [49], были рассчитаны энер-

гии стабилизации кластеров $(\text{Diox})_n$ в расчете на одну молекулу 1,4-диоксана в пределе бесконечно большого кластера ($n \rightarrow \infty$):

$$\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{PM3}} = a(1 - \exp^{-b(n-1)}) - \Delta E_{n \rightarrow \infty}^{\text{PM3}}. \quad (2)$$

Рассчитанные величины $\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{PM3}}$ составили -4.528 ккал/моль для кластеров $(\text{Diox})_{\infty}$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “ванна”, и -3.831 ккал/моль для кластеров $(\text{Diox})_{\infty}$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “кресло”. Однако, несмотря на энергетическую выгодность образования кластеров $(\text{Diox})_{\infty}$ молекулами 1,4-диоксана в конформации “ванна”, кластеры $(\text{Diox})_{\infty}$, образованные молекулами 1,4-диоксана в конформации “кресло”, являются более устойчивыми и преимущественно определяют структуру жидкого 1,4-диоксана, что согласуется с результатами работ [21, 22].

Результаты расчетов геометрии и устойчивости комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ приведены в табл. 2, 3. Заметим, что для комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, об-

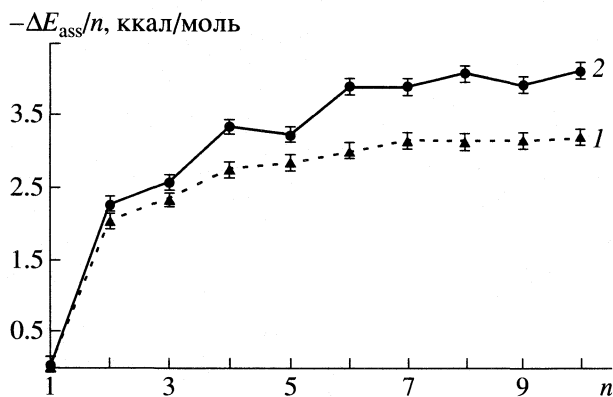


Рис. 2. Зависимости энергии стабилизации кластеров $(\text{Diox})_n$ в расчете на одну молекулу 1,4-диоксана от размера кластеров $(\text{Diox})_n$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформациях “кресло” (1) и “ванна” (2).

разованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “кресло”, характерны значительно меньшие дипольные моменты. Структуры комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана $(\text{Diox})_n$ в конформации “ванна”, приведены на рис. 3. Структуры комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана

$(\text{Diox})_n$ в конформации “кресло”, приведены на рис. 4. Отметим большее разнообразие структур комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “кресло”. Причем в большинстве случаев наиболее устойчивые из них являются симметричными структурами с нулевым дипольным моментом. При $m > 4$ комплексы $(\text{Diox})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованные молекулами 1,4-диоксана в конформации “ванна”, устойчивее аналогичных, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “кресло”, что подтверждает выводы работы [28].

C–H...O-связи наблюдались лишь для комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “ванна”. Причем во всех случаях одновременно с C–H...O связями наблюдались и $\text{O}_W\text{--H}_W\cdots\text{O}_W$ связи между водой гидратной оболочки 1,4-диоксана, значительно увеличивая среднюю энергию стабилизации в расчете на одну водородную связь (структуры V, VII и XIV). Поскольку строго термодинамическое разделение суммарных энергий стабилизации комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ на инкременты различных водородных связей невозможно, то для оценки энергии водородной связи $\text{C}_{\text{Diox}}\text{--H}_{\text{Diox}}\cdots\text{O}_W$, сосуществующей одновременно с одной или несколькими мостиковыми $\text{O}_W\text{--H}_W\cdots\text{O}_W$ водородными

Таблица 2. Энтальпия образования ($\Delta_{\text{ass}}H^{\text{PM3}}$), относительная устойчивость ($\Delta H_{\text{отн}}$), энергия водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_W\text{--O}_W$ (ΔE), дипольный момент (μ), длина водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_W\text{--O}_W$ (R), усредненные радиусы в приближении жестких сфер (R_{HS}) комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 1\text{--}2$), образованных молекулами 1,4-диоксана в конформациях “ванна” на основании PM3 расчетов

Структура	1,4-Диоксан в конформации “ванна”							
	$-\Delta_{\text{ass}}H^{\text{PM3}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{отн}}$, ккал/моль	N	R (min), Å	R (max), Å	$-\Delta E$, ккал/моль	μ , D	R_{HS} , Å
I	2.43(4)	0	1	2.787(2)	–	2.43(4)	1.39	2.875
II	2.29(4)	0.14(0)	1	2.790(8)	–	2.29(4)	3.70	2.876
III	5.29(0)	0	2	2.796(8)	–	2.64(5)	3.72	3.021
IV	4.82(4)	0.46(6)	2	2.780(5)	2.785(4)	2.41(2)	3.86	3.022
V	12.12(0)	0	4	2.778(0)	2.790(8)	3.03(0)	5.17	3.142
VI	8.08(6)	4.03(4)	3	2.774(0)	2.792(0)	2.69(5)	5.13	3.155
VII	20.46(1)	0	6	2.793(5)	2.798(4)	3.41(0)	5.87	3.278
VIII	9.87(6)	10.58(5)	4	2.764(4)	2.795(5)	2.46(9)	5.29	3.256
IX	5.75(9)	–	2	2.791(0)	2.799(1)	2.87(9)	2.14	3.514
X	6.49(2)	–	4	2.791(2)	2.802(4)	1.62(3)	0.70	3.613
XI	9.27(4)	–	5	2.774(1)	2.792(4)	1.85(5)	2.32	3.707
XII	11.99(3)	–	6	2.783(0)	2.793(6)	1.99(9)	0.69	3.798
XIII	15.61(2)	–	7	2.783(2)	3.482(1)	2.23(0)	1.65	3.881
XIV	25.31(9)	–	8	2.751(1)	2.785(7)	3.16(5)	2.98	3.962

Примечание. Средняя длина водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_W\text{--O}_W$ равна 2.787 ± 0.015 Å, средняя энергия водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_W\text{--O}_W$ составляет -2.391 ± 0.216 ккал/моль; в случае V имеется одна $\text{C}_{\text{Diox}}\text{--H}_{\text{Diox}}\cdots\text{O}_W$ -связь с устойчивостью -2.059 ккал/моль, в случае VII и XIV – две с устойчивостью -1.788 и -1.893 ккал/моль соответственно; N – число водородных связей $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_W\text{--O}_W$.

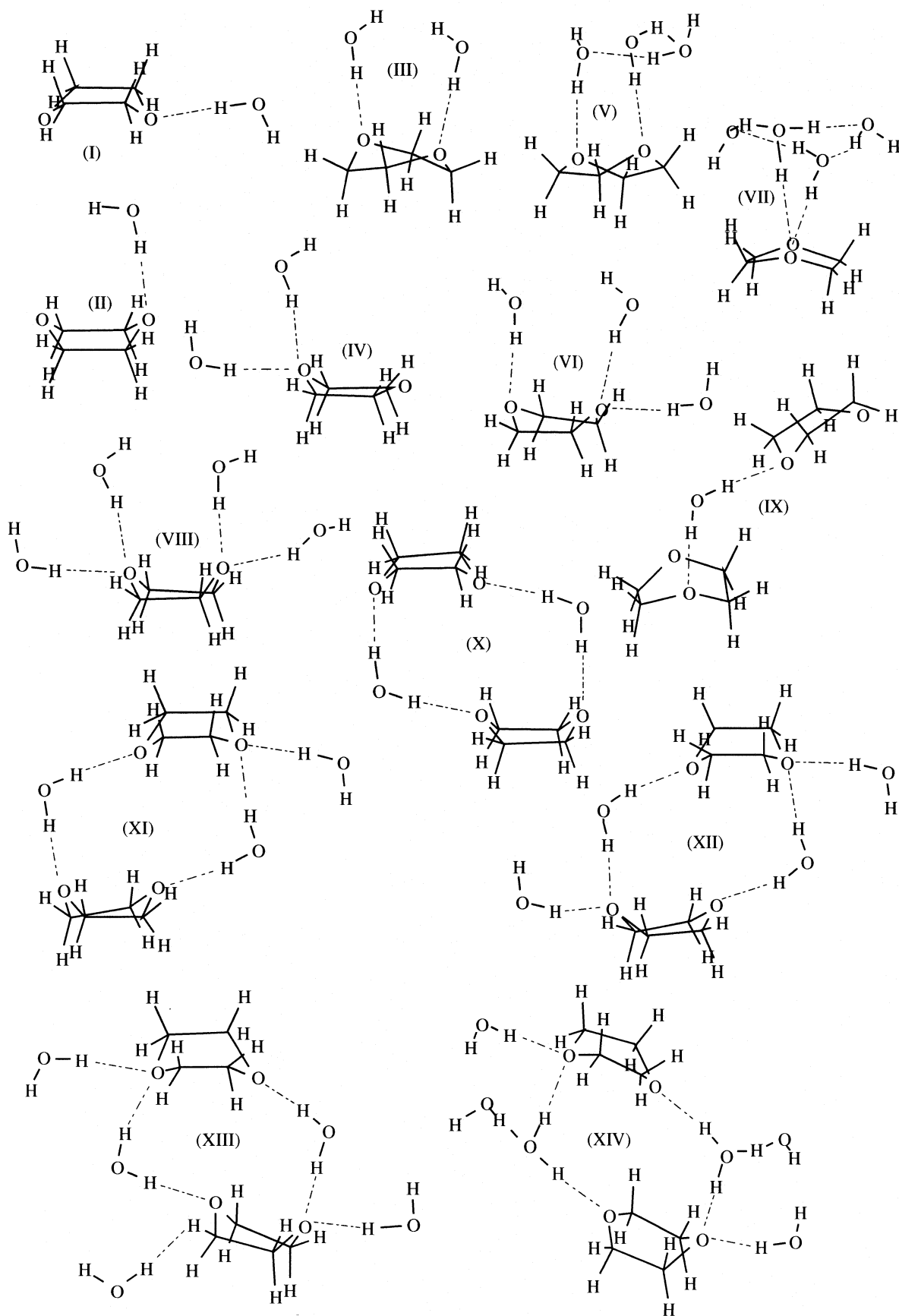


Рис. 3. Структуры комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации "ванна".

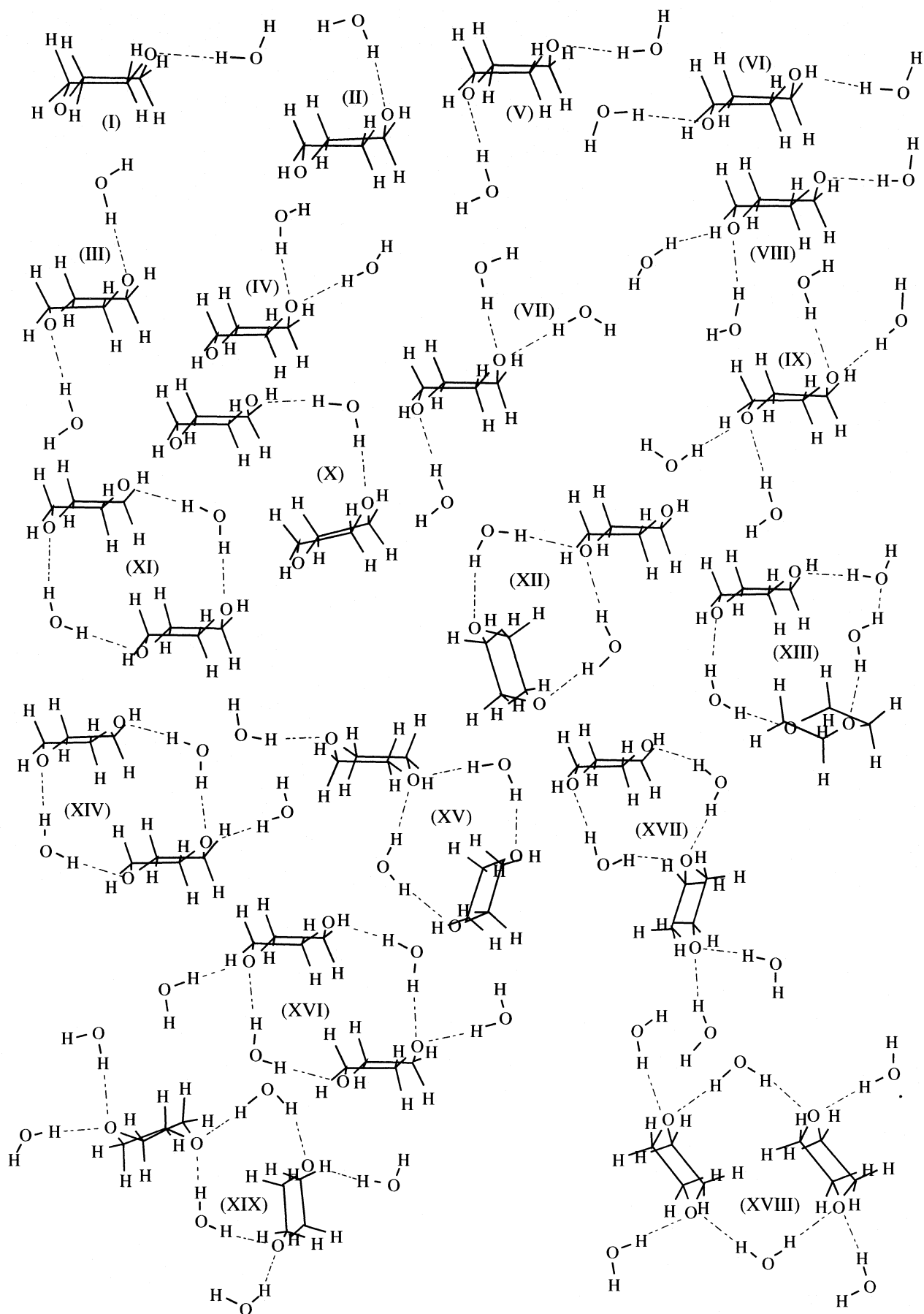


Рис. 4. Структуры комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, образованных молекулами 1,4-диоксана в конформации “кресло”.

ми связями, применяли следующее приближение. Разница энергий стабилизации между комплексом $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$, в котором одновременно с $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ связями наблюдались и мостиковые $\text{O}_\text{W}\cdots\text{H}_\text{W}-\text{O}_\text{W}$ связи между водой гидратной оболочки 1,4-диоксана, и комплексом с аналогичной структурой, но без молекул воды, не участвующих в образовании связей $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_\text{W}-\text{O}_\text{W}$, за вычетом средней энергии мостиковой $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}\cdots\text{O}_\text{W}$ водородной связи -4.77 ккал/моль [35] давала оценку водородной связи $\text{C}_{\text{Diox}}-\text{H}_{\text{Diox}}\cdots\text{O}_\text{W}$. Таким образом, релаксационная энергия структурного искажения комплекса $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ в результате присоединения добавочных молекул воды (одной для $n = 1$ и двух для $n = 2$), образующих мостиковые $\text{O}_\text{W}-\text{H}_\text{W}-\text{O}_\text{W}$ связи и одновременно $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -связи, принима-

лась нулевой, поскольку соответствующие искажения длин связей и соответствующих углов были очень малы.

Оцененная с помощью указанного приближения средняя энергия водородной связи $\text{C}_{\text{Diox}}-\text{H}_{\text{Diox}}\cdots\text{O}_\text{W}$ составляет -1.913 ± 0.134 ккал/моль. Наша оценка соответствует диапазону устойчивости $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}_\text{W}$ -связей $-(1.9-2.5)$ ккал/моль по результатам обзорной работы [50].

В табл. 2, 3 также приведены усредненные радиусы комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ в приближении жестких сфер (R_{HS}), полученные путем расчета молекулярных объемов комплексов. Молекулярный объем рассчитывался путем численного интегрирования внутреннего объема, ограниченного ван-

Таблица 3. Энтальпия образования ($\Delta_{\text{асс}}H^{\text{PM3}}$), относительная устойчивость ($\Delta H_{\text{отн}}$), энергия водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_\text{W}-\text{O}_\text{W}$ (ΔE), дипольный момент (μ), длина водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_\text{W}-\text{O}_\text{W}$ (R), усредненные радиусы в приближении жестких сфер (R_{HS}) комплексов $(\text{Diox})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ ($n = 1-2$), образованных молекулами 1,4-диоксана в конформациях “кресло” на основании РМ3 расчетов

Структура	1,4-Диоксан в конформации “кресло”							
	$-\Delta_{\text{асс}}H^{\text{PM3}}$, ккал/моль	$\Delta H_{\text{отн}}$, ккал/моль	N	R (min), Å	R (max), Å	$-\Delta E$, ккал/моль	μ , D	R_{HS} , Å
I	2.36(2)	0	1	2.785(4)	—	2.36(2)	1.98	2.875
II	2.12(3)	0.23(9)	1	2.781(0)	—	2.12(3)	2.20	2.876
III	5.34(5)	0	2	2.791(4)	—	2.67(2)	0	3.021
IV	4.72(7)	0.61(8)	2	2.762(4)	2.784(2)	2.36(4)	2.36	3.022
V	4.68(5)	0.66(0)	2	2.781(9)	2.791(1)	2.34(2)	3.81	3.021
VI	4.59(2)	0.75(3)	2	2.788(3)	—	2.29(6)	0	3.021
VII	7.38(1)	0	3	2.768(5)	2.799(0)	2.46(0)	2.01	3.155
VIII	6.61(0)	0.77(1)	3	2.762(4)	2.788(0)	2.20(3)	3.27	3.152
IX	9.30(7)	—	4	2.767(2)	2.806(0)	2.32(7)	0	3.278
X	6.94(3)	—	2	2.796(2)	—	3.47(2)	2.29	3.518
XI	8.87(2)	0	4	2.806(2)	2.818(2)	2.21(8)	0	3.604
XII	7.10(9)	1.76(3)	4	2.770(8)	2.817(6)	1.77(7)	1.56	3.612
XIII	14.35(2)	0	6	2.776(4)	2.790(6)	2.39(2)	2.32	3.699
XIV	11.49(4)	2.85(9)	5	2.782(7)	2.819(6)	2.29(9)	2.19	3.699
XV	9.08(0)	5.27(3)	5	2.769(2)	2.815(2)	1.81(6)	2.38	3.707
XVI	14.02(6)	0	6	2.784(4)	2.803(7)	2.33(8)	0	3.790
XVII	11.49(1)	2.53(5)	6	2.768(2)	2.814(7)	1.91(5)	4.36	3.797
XVIII	17.92(9)	0	8	2.782(5)	2.809(5)	2.24(1)	0	3.959
XIX	15.58(6)	2.34(3)	8	2.766(7)	2.813(8)	1.94(8)	0.82	3.966

Примечание. Средняя длина водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_\text{W}-\text{O}_\text{W}$ равна 2.797 ± 0.009 Å; средняя энергия водородной связи $\text{O}_{\text{Diox}}\cdots\text{H}_\text{W}-\text{O}_\text{W}$ составляет -2.293 ± 0.210 ккал/моль; приводимые погрешности средних значений представляют собой среднее

абсолютных значений отклонений величин от среднего: $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} |x - \bar{x}|$.

дер-ваальной поверхностью, описывающей молекулярный комплекс. Полученные величины R_{HS} сравнивали с дебаевскими корреляционными длинами L_D , полученными в [22] методом малоуглового рассеяния нейтронов и характеризующими средний размер агрегированных структур в системе 1,4-диоксан–вода. По данным [22] средний размер гетероассоциатов $(Diox)_n \cdot (H_2O)_m$ составляет $\sim 5\text{--}8 \text{ \AA}$, что при сравнении с нашими величинами позволяет установить, что в области 0–0.2 мол. долей 1,4-диоксана структуру раствора преимущественно определяют гидраты мономера 1,4-диоксана и кластеры воды. В области 0.2–0.7 мол. долей 1,4-диоксана структуру раствора преимущественно определяют гидраты димеров 1,4-диоксана и олигомеры 1,4-диоксана, что хорошо объясняет специфический характер концентрационных зависимостей предпочтительных сольватационных параметров $G_{Diox-Diox}$ и G_{Diox-W} бинарной системы 1,4-диоксан–вода [51] и согласуется с выводами [21, 22]. В жидком состоянии, исходя из величин R_{HS} и L_D , 1,4-диоксан обладает слабоупорядоченной структурой без заметной доли самоассоциатов, что подтверждает результаты работ [5, 6]. Сравнение рассчитанных нами значений R_{HS} и экспериментальных значений L_D , соответствующих гидратам мономера и димера 1,4-диоксана, позволяет сделать вывод, что в системе 1,4-диоксан–вода не образуются глобулярные структуры самоассоциатов 1,4-диоксана, на наличие которых указывают авторы [13, 25]. Отметим, что выводы работ [13, 25] о наличии крупных глобулярных структур ($>15\text{--}20$ молекул) самоассоциатов 1,4-диоксана и воды в бинарной системе опровергаются также результатами недавнего изучения этой системы методом Монте-Карло [6].

Заметим, однако, что средняя энергия водородных связей $O_{Diox} \cdots H_W - O_W$ меньше таковой для $O_W \cdots H_W - O_W$ связей [35] и величины ΔE_{stab}^{PM3} , что может свидетельствовать о преобладании самоассоциации компонентов над гетероассоциацией в газовой фазе. Но поскольку диэлектрическая проницаемость в бинарной смеси 1,4-диоксан–вода меняется в чрезвычайно широких пределах (2.21–78.56 [6]), то увеличение полярности среды должно заметно увеличить среднюю энергию несимметричных сильнополярных водородных связей $O_{Diox} \cdots H_W - O_W$ [52]. Тем не менее, преобладание самоассоциации молекул воды над гетероассоциацией в системе 1,4-диоксан–вода в богатой водой областях хорошо согласуется с литературными данными [6, 11, 21, 22, 25].

Таким образом, полуэмпирическим методом РМЗ рассчитана молекулярная геометрия и относительная устойчивость молекулярных кластеров 1,4-диоксана $(Diox)_n$ ($n = 1\text{--}10$) и комплексов $(Diox)_n \cdot (H_2O)_m$ ($n = 1\text{--}2, m = 1\text{--}6$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lide D.R.* Handbook of Organic Solvents. Boca Raton: CRC Press, 1995.
2. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification* / Ed. by J. Riddick, W. B. Bunger. N.Y.: Wiley-Interscience, 1970.
3. *Wu Y.G., Tabata M., Takamuku T.* // J. Solution Chem. 2002. V. 31. P. 381.
4. *Gutman V.* The Donor-Acceptor approach to molecular interactions. N.Y.: Plenum Press, 1978.
5. *Geerlings J.D., Varma C.A.G.O., Van Hemert M.C.* // J. Phys. Chem. Ser. B. 2000. V. 104. P. 56.
6. *Krienke H., Ahn-Ercan G., Barthel J.* // J. Mol. Liquids. 2004. V. 109. P. 115.
7. *Lind J.E., Fuoss R.M.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 999.
8. *Franks F., Ives D.J.G.* // Q. Rev. Chem. Soc. 1966. P. 20.
9. *Malcolm G.N., Rowlinson J.S.* // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 57. P. 921.
10. *Goates J.R., Sullivan R.J.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 188.
11. *Наберухин Ю.И., Рогов В.А.* // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 3. С. 369.
12. *Choppin G.R., Violante M.R.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 5890.
13. *Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 1. С. 20.
14. *Жуковский А.П., Ровнов Н.В., Жуковский Н.А.* // Там же. 1993. Т. 34. № 4. С. 83.
15. *Zoidis E., Yarwood J.* // J. Mol. Liquids. 1995. V. 64. P. 197.
16. *Сироткин В.А., Соломонов Б.Н., Файзуллин Д.А., Федотов В.Д.* // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41. № 6. С. 1205.
17. *Wu Y.G., Tabata M., Takamuku T.* // J. Mol. Liquids. 2001. V. 94. P. 273.
18. *Fratello A., Douglas D.C.* // J. Mol. Spectrosc. 1963. V. 11. P. 465.
19. *Hindman J.C., Svirnickas A., Wood M.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 4188.
20. *Lee Y., Jonas J.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 4845.
21. *Takamuku T., Yamaguchi A., Tabata M.* // J. Mol. Liquids. 1999. V. 83. P. 163.
22. *Takamuku T., Nakamizo A., Tabata M.* // Ibid. 2003. V. 103–104. P. 143.
23. *Carg S.K., Smyth C.P.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2959.
24. *Борисовер М.Д., Столов А.А., Черкасов А.П.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 56.
25. *Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И.* // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16. № 5. С. 816.
26. *Mukherjee S., Kalyanasis S., Roy D.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 128.
27. *Эннан А.А., Лапишин В.А.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2295.
28. *Пчелкин В.Н., Торяник А.И.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 2. С. 88.
29. *Kim K.S., Tarakeshwar P., Lee J.Y.* // Chem Rev. 2000. V. 100. P. 4145.

30. *Sahu P.K., Chaundhari A., Lee S.L.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 386. P. 351.
31. *Stewart J.J.P.* // J. Comp. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
32. *Stewart J.J.P.* // J. Comp. Aid. Design. 1989. V. 4. P. 1.
33. *Jurema M.W., Shields G.C.* // J. Comp. Chem. 1993. V. 14. P. 89.
34. *Rzepa H.S., Yi M.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1990. P. 943.
35. *Moore Plummer P.L.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. V. 417. P. 35.
36. *Kallies B., Mitzner R.* // J. Mol. Model. 1995. V. 1. P. 68.
37. *Csonka G.I., Angyan J.G.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. V. 393. P. 31.
38. HyperChem Release 7.5 for Windows. Gainesville: Hypercube Inc., 2002.
39. *Wang B., Hou H., Gu Y.* // Chem. Phys. 1999. V. 243. P. 27.
40. *Chapman D.M., Hester R.E.* // J. Phys. Chem. Ser. A. 1997. V. 101. P. 3382.
41. *Briggs J.M., Matsui T., Jorgensen W.L.* // J. Comp. Chem. 1990. V. 11. P. 958.
42. *Cornell W.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 5179.
43. *MacKerell A.D.* // J. Phys. Chem. Ser. B. 1998. V. 102. P. 3586.
44. *Burrill A.B., Johnson P.M.* // Chem. Phys. Lett. 2001. V. 350. P. 473.
45. *Luzar A., Chandler D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 8160.
46. *Desiraju G.R.* // Acc. Chem. Res. 1996. V. 29. P. 441.
47. *Pei K., Li H.* // J. Mol. Struct. 2004. № 693. P. 141.
48. *Dannenberg J.J.* // Ibid. 2002. № 615. P. 219.
49. *Turi L., Dannenberg J. J.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 5819.
50. *Scheiner, Kar T., Gu Y.* // J. Biolog. Chem. 2001. V. 276. № 13. P. 9832.
51. *Matteoli E., Lepori L.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 6. P. 2856.
52. *Cramer C.J., Truhlar D.G.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2161.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.571.9

**ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
И ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ
ПРИ ПЕРЕНОСЕ ПРОТОНА В СИСТЕМЕ Н-СВЯЗЕЙ**

© 2005 г. А. Н. Исаев

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: isaevln@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 22.10.2004 г.

Квантово-химическим методом функционала плотности B3LYP/6-31+G** изучено влияние кооперативных взаимодействий Н-связей в комплексах $(\text{HF})_n \cdots \text{F}^-$ на барьер E^\ddagger переноса протона Н-связи $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}^-$. Расчеты проведены для изолированных и сольватированных комплексов. Для учета влияния полярной среды использованы методы теории самосогласованного реактивного поля (SCRFP). Найдена линейная корреляция E^\ddagger с величиной Δq заряда, который переходит с фрагмента $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}^-$ на молекулу HF примыкающей цепи Н-связей в переходном состоянии реакции и рассматривается как количественный показатель донорно-акцепторного взаимодействия фрагментов молекулярного комплекса. Показано, что значение Δq связано с изменением дипольного момента ($\Delta\mu$) реакционной системы при переносе протона, а также с разностью электростатических потенциалов $\Delta\phi = \phi_D - \phi_A$ на доноре и акцепторе. На основании полученных результатов найденная ранее линейная корреляция величин E^\ddagger и $\Delta\mu$ объяснена взаимосвязью между изменением дипольного момента и разностью электростатических потенциалов, которая определяет барьер переноса протона.

В основе представлений о природе водородной (Н) связи лежат электростатическая концепция и донорно-акцепторная модель. Квантово-химический анализ составляющих энергии Н-связи свидетельствует о доминировании электростатического вклада. Расчеты показывают, что полная энергия и электростатический вклад хорошо коррелируют между собой, причем коэффициент корреляции равен 0.96. Однако в комплексах с сильной Н-связью взаимодействие приближается к ковалентному, и важную роль могут играть поляризация и перенос заряда. Ряд наблюдаемых в эксперименте закономерностей, характерных для комплексов с переносом заряда, например, увеличение теплоты образования Н-связанного комплекса с отклонением дипольного момента $\delta\mu$ комплекса от суммы моментов отдельных молекул [1], в рамках электростатической концепции объяснить не удалось.

Изменение дипольного момента молекулярного комплекса обычно рассматривают как показатель изменения геометрии и перераспределения электронной плотности. Последнее связывают с донорно-акцепторными взаимодействиями. Для Н-связанных комплексов $\text{XH} \cdots \text{Y}$ характерно удлинение связи Х–Н по сравнению с изолированной молекулой в результате некоторого смещения δr протона в направлении акцептора Y, сопровождаемого переносом электронной плотности в противоположном направлении. Такое смещение протона приводит к отклонению $\delta\mu$ величины дипольного мо-

мента комплекса от суммы моментов отдельных молекул (инкремент дипольного момента). Согласно экспериментальным данным, величина $\delta\mu/\delta r$ для комплексов с Н-связью составляет $\sim 10 \text{ D/\AA}$ [2].

При полном переносе протона Н-связи к акцептору изменение дипольного момента комплекса может достигать заметной величины. Согласно теории Маркуса, барьер переноса протона в полярной среде определяется квадратом разности дипольных моментов для исходного и конечного состояний переноса протона от донора к акцептору. При этом предполагается, что квадратичная зависимость может рассматриваться как доказательство превалирующей роли электростатических сил в подобных системах. Однако в проведенных нами квантово-химических расчетах [3] модельных Н-связанных комплексов $(\text{H}_2\text{O})_m \cdots (\text{X}-\text{H}1 \cdots \text{Y})^+ \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ (X, Y = N, O, S) найдена линейная корреляция барьера E^\ddagger переноса протона Н1 центральной Н-связи и величины $\Delta\mu$, отвечающей переходу протона от донора к акцептору. Здесь $\Delta\mu = \mu_{\text{pr}} - \mu_{\text{r}}$, где μ_{r} и μ_{pr} – дипольный момент исходной структуры молекулярного комплекса и продукта переноса протона. Данная корреляция объяснена “квазиэлектростатическим” вкладом $E\Delta\mu$ (E – параметр “квазинапряженности”) в полную энергию молекулярного комплекса при переносе протона (см. [3]).

В настоящей работе проведены квантово-химические расчеты линейных кластеров $(\text{FH})_n \cdots \text{F}^-$ с целью анализа влияния на барьер переноса протона Н-связи $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}^-$ взаимодействия между фраг-

ментами молекулярного комплекса. Линейная структура кластеров делает более простым выявление взаимосвязи между распределением электронной плотности и положением протонов соседних Н-связей, а также расстоянием между взаимодействующими подсистемами. Наиболее полное и детальное представление об изменении электронной структуры молекул при образовании комплекса может дать анализ изменения электронной плотности в различных точках занимаемого ими объема. Однако этот метод применим лишь к слабым комплексам, где можно пренебречь изменением геометрии мономеров, поскольку электронные плотности комплекса и изолированных молекул должны сравниваться в сопоставимых точках.

Обычно для характеристики распределения электронной плотности используются расчетные величины эффективных зарядов на атомах, традиционно определяемые на основе квантово-химического анализа заселенностей орбиталей по Малликену. Изменения эффективных зарядов атомов молекулярного комплекса при взаимодействии его фрагментов определяют величину перенесенного заряда между фрагментами, которая может служить суммарной характеристикой перераспределения электронной плотности (см., например, [4]). Мы рассматриваем величину перенесенного между взаимодействующими подсистемами заряда (ед. электрона) как количественный показатель донорно-акцепторного взаимодействия при различном положении протона Н-связи между гетероатомами и различным расстоянии между гетероатомами. Для описания электростатических свойств системы при варьировании конфигурации ядер (межатомных расстояний) рассчитывался электростатический потенциал на атомах комплекса.

Рассмотрено также влияние на распределение заряда и барьер переноса протона протяженности Н-связанной цепи. В последние годы одной из наиболее популярных стала гипотеза о переносе протона в биохимических системах вдоль квазилинейной цепи Н-связей, образованных молекулами воды. Полученные для кластеров $(\text{FH})_n \cdots \text{F}$ результаты позволяют проанализировать роль поляризации Н-связей в процессе переноса протона вдоль подобной квазилинейной цепи. Выбранный объект исследования позволяет получить общие качественные представления о кооперативных взаимодействиях Н-связей в аналогичных системах. Проведено сравнение результатов квантово-химических расчетов для кластеров в газовой фазе и полярной среде, при этом рассмотрены также кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n \cdots \text{H}_3\text{N} \cdots \text{H}^+\text{OH}_2 \cdots (\text{H}_2\text{O})_m$, имеющие лишний протон. Все расчеты проведены неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в базе $6-31+G^{**}$ с учетом электронной корреляции по теории функционала плотности (вариант B3LYP

трехпараметрического функционала). Для учета полярной среды в континуальном приближении мы использовали сольватационные модели диполей Онзагера [5] и SCI-PCM [6] теории самосогласованного реактивного поля (SCRFP). Для проведения расчетов использовалась квантово-химическая программа GAUSSIAN98 [7].

Влияние положения протона соседней Н-связи и расстояния между взаимодействующими подсистемами на барьер переноса протона

На первом этапе были проведены расчеты молекулярного комплекса $\text{F1-H1} \cdots \text{F2} \cdots \text{H2-F3}$ (I). Изменение $\Delta\mu$ в этом комплексе моделировалось тем же способом, что и в положительно заряженных комплексах, рассмотренных ранее в [3]: протон Н2 последовательно с шагом 0.3 Å сдвигался вдоль линии Н-связи от атома F3 к атому F2. Для каждого полученного таким образом фиксированного положения Н2 на линии Н-связи рассчитывалась потенциальная кривая переноса протона Н1 и находилось изменение дипольного момента $\Delta\mu$ комплекса, отвечающее переносу протона.

Очевидно, что положение протона Н2 на линии Н-связи влияет на распределение электронной плотности в комплексе I и на величину $\Delta\mu$, связанную с переносом Н1 между гетероатомами F1 и F2. Следствием этого является отличие величины $\Delta\mu$ от производной дипольных моментов изолированных фрагментов $\text{F-H} \cdots \text{F}$ и HF.

В результате расчетов был получен набор величин $E_i^\#$ и $\Delta\mu_i$ для прямой и обратной реакций $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ переноса протона Н1 для различных значений $r(\text{H2-F3})$ (A и B – формы комплекса I, в которых протон Н1 находится у атома F1 или F2 соответственно). Далее менялось межатомное расстояние $\text{F2} \cdots \text{F3}$ и расчеты повторялись по той же схеме. Длина Н-связи $\text{F1-H1} \cdots \text{F2}$ во всех расчетах оставалась неизменной и равной 3 Å. Результаты расчетов представлены на рис. 1, из которого видно, что точки с координатами $x_i = \Delta\mu_i$ и $y_i = E_i^\#$ лежат на прямой, отвечающей линейной функции вида $E^\# = k \cdot \Delta\mu + b$. Величины k и b найдены методом наименьших квадратов для данного набора значений $\Delta\mu_i$ и $E_i^\#$. Как видно из рис. 1, относительная стабильность $E(\text{A/B})$ форм A и B комплекса, отвечающих исходному и конечному состояниям переноса протона, также изменяется линейно с изменением $\Delta\mu$.

С увеличением расстояния между фрагментами комплекса донорно-акцепторное взаимодействие ослабевает, и отклонения от аддитивности уменьшаются. При больших расстояниях значение $\Delta\mu$ должно стремиться к некоторому постоянному значению $(\Delta\mu)_0$. Очевидно также, что при

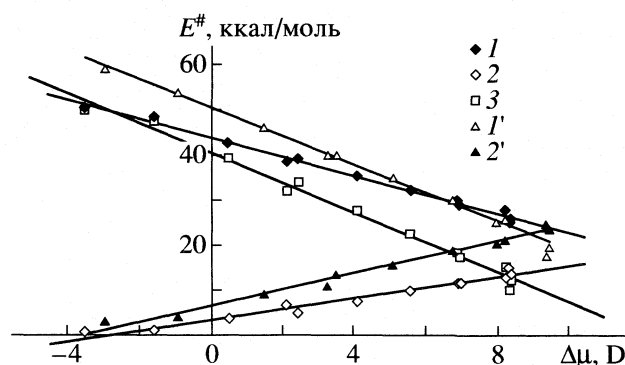


Рис. 1. Корреляция барьера $E^\#$ переноса протона ($A \rightarrow B$ (1, 1'), $B \rightarrow A$ (2, 2')) в изолированном (1, 2) и сольватированном (1'–2') комплексе I и относительной стабильности $E(A/B)$ протонированных форм A и B с изменением дипольного момента $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$ комплекса (3). Стрелками указано направление переноса протона; учет сольватации с использованием модели SCI-PCM теории самосогласованного реактивного поля.

расхождении взаимодействующих подсистем значение $E^\#$ для переноса H1 должно приближаться к величине $E_0^\#$ барьера переноса протона в изолированном фрагменте $F-H \cdots F^-$.

Для инкремента дипольного момента $\delta\mu = \Delta\mu - (\Delta\mu)_0$ наблюдается линейная корреляция с величиной заряда Δq , который переносится с фрагмента $(F-H \cdots F)^-$ на соседнюю молекулу HF в комплексе I в переходном состоянии реакции $A \rightleftharpoons B$ (при положении протона, отвечающем вершине потенциальной кривой переноса протона). Изменение барьера переноса H1 ($\delta E^\# = E^\# - E_0^\#$) в ком-

плексе I в направлениях $A \rightarrow B$ и $B \rightarrow A$ также хорошо коррелирует с величиной Δq для переходного состояния (см. табл. 1). Это указывает на возможное определяющее влияние донорно-акцепторного взаимодействия на процесс переноса протона в H-связанных системах. Показателем степени донорно-акцепторного взаимодействия между подсистемами может служить также энергия $U_{\text{НВМО}}$ нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Из табл. 1 видно, что с увеличением Δq происходит понижение $U_{\text{НВМО}}$ в переходном состоянии.

Связь барьера переноса протона H1 с величиной заряда, который переходит на молекулу HF, достаточно очевидна. Обеднение электронной плотностью донора протона понижает его сродство к протону и облегчает перенос протона к акцептору и наоборот. Переносу протона благоприятствует также увеличение электронной плотности на акцепторе. С другой стороны, распределение электронной плотности в комплексе определяет энергию электростатического взаимодействия в системе донор–протон–акцептор и электростатический вклад в величину $E^\#$. В расчетах ряда простых молекулярных систем с H-связями [8] была найдена линейная корреляция энергии H-связи с величиной электростатического потенциала на протоне.

Очевидно, что положение протона H2 на линии H-связи между атомами F2 и F3 в комплексе I, так же как и расстояние между взаимодействующими фрагментами, должны влиять на значение электростатического потенциала ϕ донора и акцептора протона H1. Существует ли корреляция между величинами ϕ и Δq , и соответственно ϕ и $E^\#$? Можно ожидать, что с увеличением разности

Таблица 1. Величина отрицательного заряда Δq (ат. ед. электрона) на молекуле HF в переходном состоянии реакции переноса протона H1 в комплексе I при различном положении протона H2 соседней H-связи и соответствующие значения инкремента дипольного момента $\delta\mu$ (D), изменения барьера переноса протона $\delta E^\#$ (ккал/моль), а также энергия НВМО ($U_{\text{НВМО}}$, эВ) и разность электростатических потенциалов $\Delta\phi$ (а.е.) в переходном состоянии (ПС)

$R(F2 \cdots F3)$, Å	$r(F2 \cdots H2)$, Å	Δq (ПС)	$\delta\mu$	$\delta E^\#$ ($A \rightarrow B$)	$\delta E^\#$ ($B \rightarrow A$)	$U_{\text{НВМО}}$ (ПС)	$\Delta\phi$ (ПС)
2.8	1.5	0.125	5.92	19.8	14.3	3.38	0.100
	1.8	0.041	1.42	9.5	7.9	4.43	0.062
3.0	1.4	0.200	9.96	29.1	18.3	2.12	0.158
	1.7	0.097	4.24	15.9	11.9	3.03	0.094
2.0	1.6	0.031	0.15	8.5	6.5	4.41	0.038
	1.9	0.075	2.78	12.9	9.6	2.64	0.067
3.2	1.6	0.171	7.88	23.4	15.8	1.54	0.105
	2.2	0.022	0.0	6.6	5.4	4.33	0.035
3.4	1.5	0.233	11.85	31.1	18.7	0.67	0.137
	1.8	0.128	6.21	19.2	12.8	1.13	0.096
	2.1	0.054	1.49	10.5	7.9	2.16	0.062
	2.4	0.015	0.04	5.5	4.5	4.19	0.033

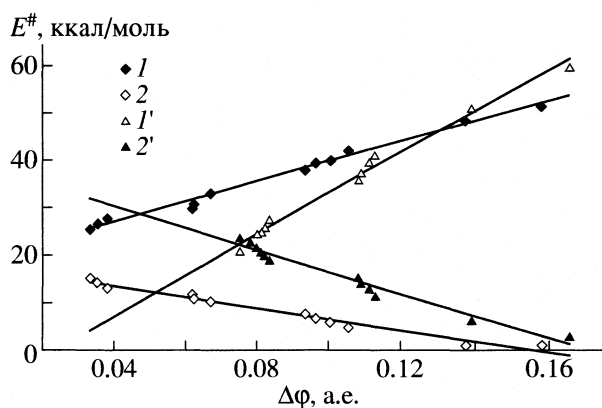


Рис. 2. Изменение барьера E^\ddagger переноса протона в комплексе I с увеличением разности электростатических потенциалов $\Delta\phi = \phi(F_2) - \phi(F_1)$ на доноре и акцепторе в переходном состоянии реакции $A \rightleftharpoons B$, обозначения см. рис. 1.

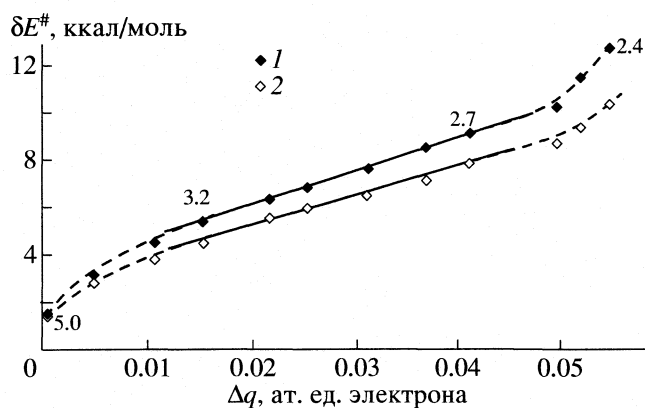


Рис. 3. Изменение E^\ddagger с увеличением расстояния между фрагментами комплекса I. Числа по оси Ox показывают Δq – величину заряда, перенесенного с фрагмента $(F-H \cdots F)^-$ на молекулу HF; числа над кривой – расстояние $R(F_2-F_3)$ в Å; 1, 2 – см. рис. 1.

электростатических потенциалов $\Delta\phi$ донора и акцептора ($\Delta\phi = \phi_D - \phi_A$) барьер переноса протона должен уменьшаться. Из данных табл. 1 видно, что величины Δq и $\Delta\phi$, найденные по данным расчетов методом V3LYP/6-31+G** электростатического потенциала на атомах молекулярного комплекса в переходном состоянии реакции $A \rightleftharpoons B$, изменяются симбатно.

На рис. 2 соотнесены величины E_i^\ddagger для рассмотренной ранее серии с соответствующими значениями $\Delta\phi$. Видно, что между этими величинами действительно наблюдается линейная корреляция. Корреляция барьера E^\ddagger переноса протона с изменением $\Delta\mu$ дипольного момента молекулярного комплекса может быть объяснена следующим образом. Величины $\Delta\phi$ и $\Delta\mu$ зависят от одного и того же параметра – электронного заряда Δq , переносимого между взаимодействующими подсистемами, который можно рассматривать как количественный показатель донорно-акцепторного взаимодействия. В результате изменения электростатического потенциала и дипольного момента оказываются взаимными. Другой вывод, который следует из того факта, что $\Delta\phi$ является функцией параметра Δq , – это закономерная связь донорно-акцепторного и электростатического взаимодействий. Барьер переноса протона зависит от разности $\Delta\phi$ электростатических потенциалов донора и акцептора. Однако значение $\Delta\phi$ связано с распределением электронной плотности внутри молекулярного комплекса, которое определяется донорно-акцепторными взаимодействиями в системе водородных связей.

На рис. 3 приведены зависимости δE^\ddagger от Δq в переходном состоянии для реакции переноса протона H1 в комплексе I по данным расчетов комплекса при различном межатомном расстоянии

$R(F_2 \cdots F_3)$ между атомами F2 и F3; протон H2 находится у атома F3. Представленные зависимости отвечают прямой ($A \rightarrow B$) и обратной ($B \rightarrow A$) реакциям переноса H1. Расстояние $R(F_2 \cdots F_3)$ изменялось в расчетах от 2.4 до 5 Å, положение протона H2 оптимизировалось. Из рис. 3 видно, что обе зависимости имеют характерный вид сигмовидной кривой, аналогичный зависимости энthalпии H-связи от инкремента дипольного момента, найденной для H-связанных комплексов ранее в эксперименте [1].

На зависимостях можно выделить три характерных области. Первая – область малых значений Δq (менее 0.01), которые имеют место при больших $R(F_2 \cdots F_3)$. В этом случае с уменьшением расчетной величины Δq наблюдается быстрое снижение кривой. При большом расстоянии между подсистемами HF и $(F-H \cdots F)^-$ донорно-акцепторное взаимодействие перестает играть сколько-нибудь существенную роль; подсистемы могут рассматриваться как изолированные, и барьер переноса H1 стремится к E_0^\ddagger . Для следующей области значений Δq обе зависимости – прямые линии. Линейная зависимость δE^\ddagger от Δq отмечается при значении $R(F_2 \cdots F_3)$ от 2.7 до 3.2 Å, характерном для H-связи. Третьей области значений Δq при $R(F_2 \cdots F_3) < 2.7$ Å отвечает еще один излом с быстрым увеличением E^\ddagger . Область линейной зависимости δE^\ddagger от Δq определяет расстояние между подсистемами, при котором, по-видимому, именно донорно-акцепторное взаимодействие контролирует процесс переноса протона.

Анализ данных расчета [3] для молекулярных комплексов $(H_2O)_m \cdots (X-H \cdots Y)^+ \cdots (H_2O)_n$ с лишним протоном показывает, что барьер переноса протона H1 также линейно связан с величиной суммарного заряда Δq , перенесенного на фраг-

Таблица 2. Влияние длины цепи Н–связей на распределение заряда на звеньях цепи, на разность электростатических потенциалов и барьер переноса протона Н1 в кластерах $(FH)_n \dots F-H1 \dots F^-$

n	Δq	$-q_1$	$-q_2$	$\Delta\phi$	$E^\#$	Δq	$-q_1$	$-q_2$	$\Delta\phi$	$E^\#$
	$R(F \dots F) = 2.6 \text{ \AA}$					$R(F \dots F) = 3.0 \text{ \AA}$				
1	0.052	0.052	–	0.066	10.8	0.031	0.031	–	0.061	12.9
2	0.069	0.042	0.027	0.073	7.8	0.035	0.023	0.012	0.063	11.6
3	0.075	0.036	0.021	0.076	6.9	0.037	0.022	0.010	0.065	11.2
4	0.077	0.034	0.020	0.078	6.6	0.037	0.022	0.009	0.065	11.0
5	0.078	0.033	0.019	0.078	6.4	0.038	0.022	0.008	0.066	10.9
6	0.078	0.033	0.018	0.078	6.3	0.038	0.022	0.008	0.066	10.9

Примечание. Барьер $E^\#$ указан в ккал/моль, остальные величины даны в а.е., q_1 и q_2 – эффективные заряды на первой и последней молекулах HF цепи Н–связей, примыкающей к фрагменту $(F-H1 \dots F)^-$.

мент $(X-H1 \dots Y)^+$ с соседних молекул воды в переходном состоянии реакции.

Кооперативные взаимодействия Н–связей в линейных кластерах $(FH)_m \dots F^-$

На следующем этапе были проведены расчеты кластеров $(FH)_n \dots F-H1 \dots F^-$ (II), полученных из комплекса I путем последовательного добавления дополнительных молекул HF с удлинением Н–связанной цепи, на конце которой находится анион F^- . Для каждого кластера рассчитывались суммарный заряд на фрагменте $F-H1 \dots F^-$ и потенциальная кривая переноса протона Н1. Добавление каждой следующей молекулы HF приводит к увеличению заряда Δq , переносимого с фрагмента $F-H1 \dots F^-$ на звеньях цепи Н–связей, и понижению барьера $E^\#$ переноса Н1 к аниону F^- (см. табл. 2). Однако влияние длины цепи на величины Δq и $E^\#$ с увеличением числа n звеньев цепи заметно ослабевает. При этом, оно существенным образом зависит от расстояния $R(F \dots F)$ между атомами F цепи, примыкающей к фрагменту $F-H1 \dots F^-$. Так, переход от $n = 1$ к $n = 2$ при $R(F \dots F) = 2.6 \text{ \AA}$ приводит к понижению барьера на 3 ккал/моль, тогда как при $R(F \dots F) = 3.0 \text{ \AA}$ оно менее 1.5 ккал/моль. При $n > 3$ изменение $E^\#$ составляет менее 0.5 ккал/моль независимо от $R(F \dots F)$.

В табл. 2 приведены значения разности $\Delta\phi$ электростатических потенциалов на доноре и акцепторе протона Н1. Видно, что с удлинением цепи величина $\Delta\phi = \phi_D - \phi_A$ растет. Это увеличение $\Delta\phi$ связано с большим изменением потенциала ϕ_D атома F – донора протона, примыкающего к цепи Н–связей, по сравнению с изменением потенциала ϕ_A акцептора при увеличении числа звеньев цепи. При этом отмечается чувствительность $\Delta\phi$ к расстоянию между молекулами HF цепи. Увеличение $R(F \dots F)$ ослабляет “кооперативный эффект” донорно-акцепторного взаимодействия водородных связей, препятствуя переносу заряда с фрагмента $F-H1 \dots F^-$ и увеличению $\Delta\phi$. Так, при $R(F \dots F) = 3.0 \text{ \AA}$

величина Δq для $n = 6$ оказывается в 2 раза меньше. Ослабление делокализации заряда на звеньях цепи при увеличении $R(F \dots F)$ от 2.6 до 3.0 \AA иллюстрируют также величины эффективных зарядов q_1 и q_2 на первой и последней молекулах HF цепи Н–связей.

Влияние на барьер переноса протона полярной среды

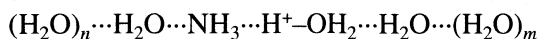
Проведенный анализ был бы неполным без рассмотрения влияния на барьер переноса протона растворителя. Влияние растворителя учитывалось в континуальном приближении с использованием сольватационной модели SCI-PCM ($\epsilon = 81$) [6] теории самосогласованного реактивного поля (SCRFP). Результаты расчетов для комплекса I представлены на рис. 1 и 2. Видно, что полярное окружение не меняет характера связи между величинами $E^\#$ и $\Delta\mu$, $E^\#$ и $\Delta\phi$. Во всех случаях связь задается линейной функцией вида $E^\# = ka + b$ ($a = \Delta\mu, \Delta\phi$); единственное изменение касается величины углового коэффициента k . Угол наклона прямой при сольватации увеличивается.

Данные табл. 3 показывают, как изменяются величины Δq , $\delta\mu$ и $\Delta\phi$ при переходе от изолированного комплекса к сольватированному. Уменьшение Δq для комплекса I в диэлектрическом континууме позволяет сделать вывод, что сольватация препятствует переносу заряда между фрагментами молекулярного комплекса. Этот результат согласуется с представлениями о стабилизации полярной средой структуры с локализованным зарядом. Сравнение эффективных зарядов на атомах F1 и F2 показывает, что в диэлектрическом континууме их различие возрастает. В соответствии с этим разность электростатических потенциалов $\Delta\phi = \phi_D - \phi_A$ для данной конфигурации комплекса при сольватации увеличивается. Как видно из табл. 3, положение протона Н2 соседней Н–связи влияет на величины эффективных зарядов на до-

норе и акцепторе и соответственно на величину $\Delta\varphi$ в сольватированном комплексе I намного слабее.

Влияет ли природа молекулярного комплекса, а также природа взаимодействий сольват-сольвент на характер связи между рассматриваемыми величинами? Для сравнения с комплексом I мы рассмотрели комплекс $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}^+-\text{OH}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ (III); при этом были учтены как эффекты неспецифической, так и специфической сольватации. Мы моделировали полярное окружение различными способами: 1) построением супермолекулы (специфическая сольватация), 2) в рамках континуального приближения теории SCRF (неспецифическая сольватация), 3) с использованием комбинированного подхода, учитывающего ближнее полярное окружение в супермолекулярном приближении и дальнее окружение как диэлектрический континуум.

Супермолекула была построена путем последовательного заполнения внутренней гидратной оболочки аммиака и воды в III молекулами воды до обычного для водных растворов координационного числа 4 с переходом от комплекса III к комплексам $2\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}^+-\text{OH}_2\cdots 2\text{H}_2\text{O}$ (IV) и $3\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_3\text{N}\cdots\text{H}^+-\text{OH}_2\cdots 3\text{H}_2\text{O}$ (V). Поскольку сродство к протону донора и акцептора зависит от структуры супермолекулы, были также рассмотрены некоторые другие варианты координации молекул воды. Один из них включал заполнение внутренней гидратной оболочки только акцептора (или только донора), что соответствует комплексам структуры $3\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3\cdots\text{H}^+-\text{OH}_2$ и $\text{NH}_3\cdots\text{H}^+-\text{OH}_2\cdots 3\text{H}_2\text{O}$. В другом варианте дополнительные молекулы воды включались во внешнюю гидратную оболочку с образованием комплексов



$$(n, m = 1-3).$$

Для учета полярной среды в континуальном приближении мы использовали сольватационные модели диполей Онзагера [5] и SCI-PCM [6]. Комбинированный подход включал расчеты комплекса V, помещенного в диэлектрический континуум, с использованием SCI-PCM-модели (диэлектрическая постоянная $\epsilon = 81$).

На рис. 4 приведена зависимость E^\ddagger от $\Delta\mu$ для переноса протона центральной Н-связи $\text{N}\cdots\text{H}-\text{O}$ к молекуле аммиака при $R(\text{N}\cdots\text{O}) = 3.0 \text{ \AA}$, найденная для различных схем учета полярной среды. Величина $\Delta\mu$ моделировалась так же как для комплекса I посредством смещения протона боковой Н-связи вдоль линии связи между гетероатомами. Все расчеты были выполнены с оптимизацией геометрии методом V3LYP/6-31+G**. С увеличением числа молекул воды, включенных во внутренние гидратные оболочки донора и акцептора, угол наклона прямой $E^\ddagger(\Delta\mu)$ увеличивается. Так, для комплекса V, в котором внутренняя гидрат-

Таблица 3. Влияние сольватации на барьер (E^\ddagger , ккал/моль) переноса протона в направлении А \rightarrow В и на величины Δq (а.е.), $\delta\mu$ (D) и $\Delta\varphi$ (а.е.) (межатомное расстояние $R(\text{F}2\cdots\text{F}3) = 3.0 \text{ \AA}$)

$r(\text{F}2\cdots\text{H}2), \text{ \AA}$	Δq	$q(\text{F}1)$	$q(\text{F}2)$	$\delta\mu$	$\Delta\varphi$	E^\ddagger
изолированный комплекс I						
1.4	0.200	-0.76	-0.52	9.96	0.158	48.6
1.7	0.097	-0.75	-0.63	4.24	0.094	35.3
2.0	0.031	-0.73	-0.71	0.15	0.038	27.9
I в диэлектрическом континууме ($\epsilon = 81$)						
1.4	0.188	-0.78	-0.52	10.30	0.165	53.5
1.7	0.081	-0.78	-0.62	4.23	0.108	33.9
2.0	0.019	-0.79	-0.66	0.02	0.080	22.7

ная оболочка полностью заполнена, он оказывается заметно больше, чем для комплекса III. Различные варианты заполнения гидратной оболочки различаются только значением k функции $E^\ddagger(\Delta\mu)$. Расчеты комплекса V в диэлектрическом континууме предсказывают дальнейшее увеличение углового коэффициента.

Такая же закономерность наблюдается в расчетах с использованием континуальных моделей: с усилением сольватации k увеличивается. Так, отмечается значительный подъем прямой в расчете с использованием SCI-PCM-модели при переходе от $\epsilon = 4$ (это значение диэлектрической постоянной обычно используется при моделировании биомолекул) к $\epsilon = 81$ (водные растворы). Результаты расчетов, выполненных с сольватационными моделями диполей Онзагера и SCI-PCM

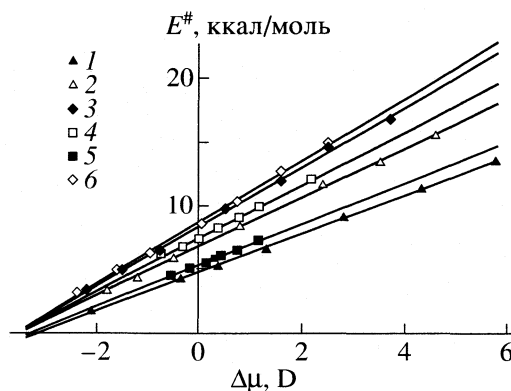


Рис. 4. Влияние полярной среды на барьер переноса протона в комплексе III (1); учет сольватации в приближении супермолекулы (2 - IV, 3 - V) и в континуальном приближении с использованием модели диполей Онзагера (4, $\epsilon = 81$) и SCI-PCM-модели (5, $\epsilon = 4$) теории SCRF. Расчеты методом V3LYP/6-31+G**. Прямая 6 воспроизводит результаты расчетов в рамках комбинированного подхода "супермолекула + диэлектрический континуум".

для $\epsilon = 81$, воспроизводит одна и та же прямая. При экстраполяции прямые пересекают ось Ox в одной и той же области значений $\Delta\mu$, при которых оказывается возможным безбарьерный перенос протона к молекуле аммиака.

Величина k , определяющая наклон прямых $E^{\#}(\Delta\mu)$, имеет размерность напряженности, что позволяет рассматривать ее как параметр квазинпряженности E ($k = E$), характеризующий “чувствительность” барьера переноса протона к зарядовому распределению в молекулярном комплексе. Согласно нашим расчетам, значение параметра E увеличивается от 2×10^9 В/м для комплекса III в газовой фазе до 4×10^9 В/м для комплекса V в водном растворе. Эти величины имеют тот же порядок, что и напряженность электростатического поля в атомах (10^8 – 10^{10} В/м). Величина $E\Delta\mu$, равная энергии диполя $\Delta\mu$ в однородном электрическом поле напряженности E , определяет квазиэлектростатический вклад в барьер переноса протона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Раттайчак и У. Орвилл-Томас. М.: Мир, 1984. С. 598.
2. *Huyskens P., Hernandez G.* // *Ind. Chim. Belg.* 1973. V. 38. P. 1237.
3. *Исаев А.Н.* // *Журн. физ. химии* 2003. Т. 77. № 11. С. 2023.
4. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 285.
5. *Wong M.W., Frisch M.J., Wiberg K.B.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 4776.
6. *Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 16098.
7. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Rega N., Salvador P., Dannenberg J.J., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* *Gaussian 98, revision A.11.3; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2002.*
8. *Dimitrova V., Ilieva S., Galabov B.* // *J. Mol. Structure (Theochem).* 2003. V. 637. P. 73.

УДК 546.623-31:541.18.03:541.12.036

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА

© 2005 г. А. Г. Аптикашева*, А. А. Ламберов*, С. Р. Егорова*, О. В. Левин**,
Х. Х. Гильманов***

* Казанский государственный университет

** ЗАО "ЮКОС РМ", Самара

*** ОАО "Нижнекамскнефтехим", Нижнекамск

E-mail: ahmatsha@rambler.ru, alfina@ngs.ru

Поступила в редакцию 19.11.2005 г.

С помощью методов РФА и ДТА детально исследовано изменение фазового состава и морфологии гидроксидов алюминия, полученных методами непрерывного (нитратная технология) и периодического (сульфатная технология) пересадения. Установлено, что фазовый состав и его соотношение зависят от способа получения. Показано, что в процессе осаждения образуются две формы псевдобемита, отличающиеся размерами кристаллитов и параметрами элементарной ячейки.

Гидроксиды и оксигидраты служат исходными или промежуточными соединениями для получения активного оксида алюминия (АОА), применяемого в качестве носителей катализаторов, их компонентов и адсорбентов для процессов нефтехимии и нефтепереработки. Эксплуатационные характеристики АОА в значительной степени определяются фазовым составом и морфологией исходного гидроксида, оказывающих влияние на ряд важных свойств носителя: кислотно-основные, текстурные, физико-механические и т.д., формирование которых происходит в процессе синтеза [1–2]. Вследствие многостадийности технологии получения гидроксидов алюминия (ГОА) в промышленных условиях, каждый отдельный этап синтеза влияет на химический и фазовый состав конечного продукта [3–5]. В то же время, в [6] показано, что на стадии осаждения преимущественно формируется морфология ГОА, регулируемая изменением условий, в которых протекает процесс. Однако накопленный материал в этой области [7–13] является не достаточным для представления целостной картины об изменениях структурно-фазовых характеристик ГОА, протекающих в ходе промышленного синтеза.

Цель данной работы – исследование особенностей формирования морфологии и фазового состава ГОА, полученных методами непрерывного (нитратная технология) и периодического (сульфатная технология) пересадения, реализованных на ООО "Новокуйбышевский завод катализаторов".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ГОА синтезированы методами непрерывного (серия I) и периодического (серия II) пере-

осаждения, отобранные после следующих технологических операций: 1 – осаждение (серия I – pH 8.6, 32°C; серия II – pH 9.5, 30°C); 2 – стабилизация в течение $\tau = 90$ мин (серия I – pH 5.0, 102°C; серия II – pH 9.5, 101°C); 3 – стабилизация в течение 240 мин (серия I – pH 8.7, 80°C; серия II – pH 9.5, 26°C); 4 – перемешивание (серия I – pH 8.5, 50°C; серия II – pH 9.5, 23°C); 5 – отжим на фильтр-прессе (серия I – pH 8.5, 23°C; серия II – pH 9.5, 23°C); 6 – репульпирование (серия I – pH 8.6, 23°C; серия II – pH 8.5, 23°C).

Дифференциальный термический анализ образцов проводили с помощью дериватографа Q-1500D в интервале температур 20–1000°C при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере воздуха; вес образца составлял 200 мг. Точность определения весовых потерь $\pm 0.5\%$.

Рентгенограммы получены на приборе ДРОН-2 с использованием излучения CuK_α с бета-фильтром. Диапазон углов съемки 2θ составлял от 5 до 100 град. Съемку проводили в режиме – 30 кВ и 15 мА. В качестве эталона для определения размеров кристаллитов (ОКР) и микронапряжений использовали отожженную медную фольгу. Значение межплоскостных расстояний определяли по рентгенометрической картотеке ASTM. Точность определения параметров элементарной ячейки образцов гидроксидов составляла $\pm 0.003\text{Å}$.

Величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) определяли методом термодесорбции азота. Расчет $S_{\text{уд}}$ проводили с учетом принятой площади поверхности молекулы азота 0.162 nm^2 . Относительная ошибка измерения величины $S_{\text{уд}}$ – $\pm 3\%$.

Проведенная серия предварительных исследований по изменению текстурных характеристик

Таблица 1. Влияние условий получения на характеристики гидроксидов алюминия

Образец	Условия синтеза		РФА								W	
			x		b, Å		n, моль H ₂ O/моль Al ₂ O ₃		ОКР, Å [020]			
	pH	t, °C	Пб1	Пб2	Пб1	Пб2	Пб1	Пб2	Пб1	Пб2		
Серия I (непрерывное осаждение, осадитель HNO ₃)												
1	8.6	32	57	3	12.19	13.42	1.00	2.09	36	950	8142	
2	5.0	102	98	2	12.14	12.38	0.95	1.16	36	932	5809	
4	8.7	80	97	3	12.14	12.38	0.95	1.16	38	930	5798	
5	8.5	50	97	3	12.14	12.33	0.95	1.12	32	932	3708	
6		23	97	3	12.14	12.33	0.95	1.12	32	932	5114	
7	8.6		97	3	12.14	12.33	0.95	1.12	32	930	4980	
Серия II (периодическое осаждение, осадитель Al ₂ (SO ₄) ₃)												
1	9.5	30	52	44	12.14	12.84	0.96	1.57	6	690	4022	
2		102	59	37	12.08	12.90	0.90	1.63	14	840	2874	
3		26	57	40	12.10	12.74	1.00	1.48	12	760	5138	
4		23	59	37	12.07	12.99	0.89	1.71	12	842	3387	
5			58	38	12.11	13.05	1.10	1.76	11	750	3746	
6	8.5	70	57	39	12.13	13.07	0.94	1.78	12	790	4096	

Примечание. Доля Гб в свежесозданном гидроксиде (серии I) составляет 40 мас. %, ОКР равны 300 Å; доля Гб во всех образцах (серии II) составляет ~4 мас. %, ОКР – 765 Å; количество структурной воды рассчитано в соответствии с [2]; x – состав, мас. %.

ГОА, синтезированных в промышленных условиях путем смешения в определенном соотношении осадков горячего и холодного (после стабилизации) осаждения показала, что основные превращения текстуры смесевых ГОА связаны с трансформацией пор низкотемпературных осадков, представляющие наиболее лабильные системы, в отличие от высокотемпературных, пористая структура которых не претерпевает существенных изменений [14–16]. Поэтому логичным являлось рассмотрение влияния факторов отдельных стадий технологии на формирование морфологии ГОА только холодного осаждения.

В табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных методом непрерывного и периодического осаждения. Из них следует, что различие между образцами заключается в фазовом составе, степени окристаллизованности и содержании межслоевой воды в структуре псевдобемита. Расчеты фазового состава, параметров элементарных ячеек и размеров ОКР проводили с помощью пакета программ “Material Analysis Using Diffraction” (MAUD), достоверность которых оценивалась суммой квадратов разностей (W). Количественная оценка содержания соответствующих кристаллических форм в полученных образцах проводилась по соотношению интегральных интенсивностей линий, характерных для данной формы гидроксида в смеси.

На дифрактограммах образцов наблюдаются узкие высокоинтенсивные характеристические рефлексы гиббсита (Гб) с межплоскостными расстояниями $d/l = 4.835$ и 4.343 Å вдоль соответствующих кристаллографических граней [002] и [110] в области углов $2\theta \sim 17$ – 20 град. Присутствие псевдобемитной фазы идентифицируется на дифрактограммах в виде дуплетных пиков низкой интенсивности с соответствующими межплоскостными расстояниями $d/l_{[020]} = 6.056$ и 6.709 Å в области малых углов ($2\theta \sim 10$ – 16 град); $d/l_{[120]} = 3.189$ и 3.335 Å, $d/l_{[140]} = 2.364$ и 2.522 Å – в области средних углов ($2\theta \sim 30$ – 60 град); $d/l_{[200]} = 1.871$ и 1.925 Å, а также $d/l_{[002]} = 1.441$ и 1.378 Å – в области больших углов ($2\theta \sim 70$ – 90 град). Попытка описать эти рентгеновские линии при условии, что в осадке присутствует только один вид псевдобемита, не привела к получению достоверных результатов. При таком подходе сумма квадратов разностей данного расчета W достаточно велика и составляет 30304. Мы сделали предположение о более сложном фазовом составе гидроксида. Учитывая несимметричный профиль пиков псевдобемита, ввели допущение, что в осадке, наряду с Гб, присутствуют две псевдобемитные формы (Пб1 и Пб2), отличающиеся друг от друга размерами кристаллитов. В этом случае профиль экспериментальной дифракционной кривой достаточно хорошо совпадает с расчетной, полученной в результате аддитивного наложения дифференци-

альных линий для отдельно взятых компонентов, образующих суперпозицию двух пиков. Стоит также отметить, что при таком подходе расчета было достигнуто наименьшее значение $W = 8142$. Другие фазы на рентгенограммах исследуемых образцов не наблюдались.

Как показывают расчеты для образца серии I, прошедшего стадию осаждения, содержание Гб в гидроксиде составляет 40 мас. % (табл. 1, образец 1), размеры ОКР которого вдоль всех кристаллографических направлений равны 300 Å. На рентгенограммах стабилизированных образцов линии Гб полностью отсутствуют, что обусловлено фазовым превращением Гб \rightarrow Пб, протекающим с течением времени при относительно низких рН (~4–6) [17], и, как следствие, доля Пб1 возрастает с 57 до 97 мас. % (табл. 1, образец 2). Формирование псевдобемита происходит из гиббситной фазы с образованием кристаллов с размером ~ 30 Å [17], соизмеримых с размерами ОКР Пб1. Кристаллизация моногидроксида, вероятно, протекает в пределах объема первичной частицы тригидроксида, о чем свидетельствует незначительное изменение $S_{уд}$ (табл. 2, серия I). Отмеченное в [6, 17] увеличение значения $S_{уд}$ с ростом содержания псевдобемита, вероятно, обусловлено формированием его из аморфной фазы. Сопоставление данных образцов серии I показало, что на всех стадиях технологической цепи размеры первичных кристаллитов Пб1 и Пб2 практически не изменяются (табл. 1, образцы 1–3).

Образцы серии II характеризуются присутствием в составе осадков на всех этапах технологии до 4 мас. % Гб, так как щелочная среда (рН > 9 [2, 11]), в которой протекают соответствующие стадии синтеза, является благоприятной для существования тригидроксида в системе. Размеры первичных частиц Гб по всем рентгенографическим плоскостям равны 765 Å. Количество Пб1, присутствующего в гидроксидах увеличивается на протяжении всех стадий обработки с 52 до 58 мас. % (табл. 1, образцы 1–3). Размеры первичных кристаллов Пб1 при стабилизации увеличиваются в два раза (с 6 до ~ 12 Å), а при дальнейшей технологической обработке остаются постоянными (табл. 1, образец 2). Возможно, это обусловлено либо ориентированным срастанием двух первичных частиц моногидроксида, что вызывает некоторое уменьшение значения $S_{уд}$, либо кристаллизацией псевдобемита в результате гидролиза основных солей [18] (табл. 2, серия II). Содержание Пб1 серии II меньше такового на 40–41 мас. % для серии I, а доля Пб2, также образующегося в образцах серии II достаточно велика и составляет 38–44 мас. %. При этом, в отличие от Пб2 серии I, для данного моногидроксида наблюдается тенденция увеличения размеров ОКР от 690 до 790 Å на протяжении всех стадий технологии.

Совокупность полученных результатов, представленных в табл. 1, позволяет сделать заключение о формировании в осадках гидроксидов серий I и II различных псевдобемитов. Так, присутствующий в системе Пб1 обеих серий характеризуется практически постоянным значением b (после стадии стабилизации), указывающим на то, что содержание межслоевой воды в кристаллической структуре псевдобемита вдоль плоскости [020] практически не изменяется. Для Пб2 значение параметра b существенно изменяется, что свидетельствует о лабильной природе кристаллической решетки.

В табл. 2 представлены основные эффекты, присутствующие на термограммах образцов изученных серий, из которых следует различный характер термических превращений, протекающих при прокаливании. На кривых ДТА–ДТГ всех образцов в области 70–220°C наблюдается первый эндоэффект, характеризующийся удалением физической сорбированной и окклюзированной воды с соответствующей потерей массы. В интервале 220–330°C присутствует вторая группа эффектов, которые объясняются дальнейшими фазовыми превращениями. Так, для образцов серии I эффект при 290°C обусловлен дегидратацией гиббсита с образованием фазы оксида алюминия – χ -Al₂O₃. Об этом свидетельствуют данные РФА образца прокаленного при 270°C, на дифрактограмме которого присутствуют пики с $d/l = 2.330, 2.130, 1.392$ Å.

По имеющимся в литературе данным [19], при термообработке тригидроксида в результате создания гидротермальных условий ряд фазовых превращений также может протекать по пути кристаллизации не большого количества промежуточного продукта – бемита (Бе). Однако размеры кристаллов тригидроксида в этом случае должны составлять не менее 680 Å. Рентгенофазовый анализ исследуемых систем показывает, что средний размер кристаллитов Гб не превышает 300 Å, поэтому терморазложение его приводит непосредственно к кристаллизации оксида χ -Al₂O₃, исключая образование промежуточной фазы. Присутствие высокотемпературного пика при 870°C свидетельствует о фазовом превращении χ -Al₂O₃ \rightarrow x -Al₂O₃ с соответствующей потерей массы.

У образцов серии II в данной температурной области присутствует эндоэффект при 275–280°C, который объясняется терморазложением Пб2 в γ_2 -Al₂O₃, содержащего в структуре избыточное количество воды (1.48–1.78 моль H₂O/моль Al₂O₃). Эффект с максимумом при 375°C обусловлен дегидратацией Гб с размерами кристаллов 765 Å. Необходимо отметить, что терморазложение тригидроксида происходит по двум направлениям: во-первых, Гб претерпевает частичное фазовое превращение Гб \rightarrow Бе, который в свою оче-

Таблица 2. Влияние условий получения на свойства гидроксидов алюминия

Образец	Условия синтеза		РФА		ДТА		$S_{уд}$, м ² /г
			x		Эндоэффект, °С	Δm , %	
	pH	t, °С	Пб1	Пб2			
Серия I (непрерывное осаждение, осадитель HNO ₃)							
1	8.6	32	57	3	Гб → χ -Al ₂ O ₃ (290) Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (305) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (430)	8 3 8	332
2	5.0	102	98	2	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (300) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (460)	2 11	323
3	8.7	80	97	3	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (300) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (455)	2 11	296
4	8.5	50	97	3	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (305) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (460)	2 11	318
5		23	97	3	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (305) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (460)	2 11	326
6	8.6		97	3	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (300) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (455)	2 11	299
Серия II (периодическое осаждение, осадитель Al ₂ (SO ₄) ₃)							
1	9.5	30	52	44	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (275) Гб → Be ↳ χ -Al ₂ O ₃ } (375) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (430) Be → γ -Al ₂ O ₃ (550)	9 4 4 2	294
2		102	59	37	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (275) Гб → Be ↳ χ -Al ₂ O ₃ } (375) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (430) Be → γ -Al ₂ O ₃ (575)	5 4 8 1	239
3		26	57	40	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (275) Гб → Be ↳ χ -Al ₂ O ₃ } (375) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (445) Be → γ -Al ₂ O ₃ (560)	5 3 7 1	270
4		23	59	37	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (280) Гб → Be ↳ χ -Al ₂ O ₃ } (375) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (440) Be → γ -Al ₂ O ₃ (560)	5 4 7 1	233
5			58	38	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (275) Гб → Be ↳ χ -Al ₂ O ₃ } (375) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (435) Be → γ -Al ₂ O ₃ (570)	4 4 7 1	252
6	8.5	70	57	39	Пб2 → γ_2 -Al ₂ O ₃ (275) Гб → Be ↳ χ -Al ₂ O ₃ } (375) Пб1 → γ_1 -Al ₂ O ₃ (435) Be → γ -Al ₂ O ₃ (575)	4 4 8 1	270

Примечание. Доля Гб в свежесозданном образце серии I составляет 40 мас. %, доля Гб во всех образцах серии II ~4 мас. %; эндоэффект при 130–150 °С – удаление физически адсорбированной воды (потеря массы 11–12 мас. %); 870 °С – эндоэффект фазового перехода χ -Al₂O₃ → x -Al₂O₃ (потеря массы 5%); 830–860 °С – эндоэффект фазового превращения χ -Al₂O₃ → x -Al₂O₃ (потеря массы 1%); x – состав, мас. %; Δm – потеря массы.

редь при 550–575°C разлагается с образованием γ - Al_2O_3 ; во-вторых, Гб претерпевает фазовое превращение в одну стадию с образованием χ - Al_2O_3 , терморазложение которого при дальнейшем повышении температуры сопровождается эндозффектом при 830–860°C, свидетельствующего о переходе χ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 .

В области температур 390–500°C кривых ДТА-ДТГ наблюдается третья стадия терморазложения, сопровождающаяся потерей массы, обусловленной фазовым переходом Пб1 $\rightarrow \gamma_1$ - Al_2O_3 .

В [20] отмечается факт наличия аморфной фазы в свежесажженных осадках, что доказано присутствием экзоэффекта на кривых ДТА в области температур 800–900°C. Однако в нашем случае данного явления не фиксируется.

Совокупность полученных результатов доказывает, что фазовый состав образцов во многом зависит от способа получения. Образцы, полученные методом непрерывного осаждения (серия I) на всех этапах технологии состоят преимущественно из Пб1 (97–98 мас. %) и небольшого количества Пб2 (2–3 мас. %). Для серии образцов, синтезированных методом периодического осаждения (серия II) соотношение фаз Пб1 и Пб2 практически одинаковое; в составе осадков на всех стадиях технологии присутствует до 4 мас. % Гб. Наличие аморфной фазы в обеих сериях не наблюдается.

В ходе исследований установлено, что основные изменения фазового состава, его соотношения протекают на стадиях осаждения и стабилизации, а дальнейшие технологические этапы не оказывают влияния на морфологию низкотемпературных осадков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Н.: Наука, 1978. 384 с.
2. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973. 653 с.
3. Кутепов Б.И., Веклов В.А., Янеев Р.Ш. и др. // Хим. промышленность. 2001. № 2. С. 11.
4. Федоров Б.М., Данюшевский В.Я., Фиалко В.М. и др. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. Вып. 2. С. 416.
5. Федоров Б.М., Балашов В.Л., Беренблум А.С. // Там же. 1990. Т. 31. Вып. 3. С. 673.
6. Иванова А.С., Пугач М.М., Мороз Э.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 10. С. 2169.
7. Кулько Е.В., Иванова А.С., Литвак Г.С. и др. // Кинетика и катализ. 2004. № 5. С. 754.
8. Анциферов В.Н., Калашиникова М.Ю., Беккер В.Я. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. Вып. 9. С. 1550.
9. Иванова А.С., Литвак Г.С., Крюкова Г.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 1. С. 137.
10. Ушаков В.А., Мороз Э.М. // Там же. 1985. Т. 26. Вып. 4. С. 963.
11. Шкрабина Р.А., Мороз Э.М., Левицкий Э. А. // Там же. 1981. Т. 22. Вып. 5. С. 1293.
12. Коронцевич А.Ю., Мороз Э.М., Воробьев В.Н. и др. // Журн. прикл. химии. 1985. № 1. С. 29.
13. Агиевский Д.А., Квашонкин В.И., Пронин В.А. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. Вып. С. 1170.
14. Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. Вып. 1. С. 50.
15. Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р. и др. // Там же. 2003. Т. 76. Вып. 3. С. 365.
16. Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р. и др. // Тр. рег. науч.-практ. сем. РФФИ "Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности". Казань, 2002. С. 61.
17. Парамзин С.М., Золотовский Б.П., Буянов Р.А. // Сибирский хим. журн. 1992. Вып. 2. С. 130.
18. Вишнякова Г.П., Дзисько В.А., Кефели Л.М. и др. // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. Вып. 6. С. 1545.
19. Золотовский Б.П., Шкарин А.В., Криворучко О.П. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1984. № 17. С. 36–38.
20. Криворучко О.П., Буянов Р.А., Федотов М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 77.021.131.01:778.83

АДСОРБЦИЯ ИМИДАКАРБОЦИАНИНОВЫХ ПОЛИМЕТИНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ БРОМИДА СЕРЕБРА

© 2005 г. А. Ф. Гузенко, А. Л. Юдин, Н. А. Яцына, Л. В. Колесников

Кемеровский государственный университет

Поступила в редакцию 19.07.2004 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведено исследование ряда полиметиновых цианиновых красителей (КР) до и после адсорбции на поверхности микрокристаллов AgBr. Установлено, что молекулы оксаимидакарбоцианиновых КР адсорбируются посредством взаимодействия концевых алкильно-сульфитных групп с поверхностными ионами серебра решетки AgBr. Обнаружена неустойчивость хлор-заместителей у молекул красителей под воздействием рентгеновского и ультрафиолетового излучения. Показано, что адсорбция спектральных сенсбилизаторов приводит к изменению электронного состояния молекул КР и состава поверхности AgBr, что сопровождается изменениями в РФЭ-спектрах. Сделан вывод о том, что различия в структуре молекул красителей в свободном состоянии и после адсорбции на поверхности AgBr связаны с геометрией решетки адсорбента и наличием энергии сроства к поверхности AgBr.

Адсорбция органических гетероциклических соединений представляет особый интерес, так как приводит к кардинальным изменениям свойств поверхности микрокристаллов (МК) галогенидов серебра (AgHal) [1–4]. Адсорбция фотографически активных молекул полиметиновых цианиновых красителей приводит к избирательному повышению чувствительности в спектральных областях, отличных от области собственной чувствительности AgHal. К настоящему времени выполнено довольно много работ по изучению соединений КР, в том числе и методом РФЭС [5–13]. Известно, что адсорбция стабилизаторов характеризуется формированием прочной связи активных групп стабилизаторов с поверхностными ионами серебра, что приводит к уменьшению поверхностной энергии и ионной проводимости, и изменениям в РФЭ-спектрах [11, 12]. На основе анализа характера изменения ионной проводимости в микрокристаллах AgBr при адсорбции некоторых красителей в [13] сделан вывод о слабом (ван-дер-ваальсовом) взаимодействии молекул КР с поверхностью МК AgBr, независимо от их строения. Однако информации о формах и продуктах взаимодействия красителей с поверхностью МК AgHal явно не достаточно.

Цель данной работы – получение информации об изменении состояния поверхности AgBr после адсорбции оксаимидакарбоцианиновых КР; установление особенностей и механизма взаимодействия полиметиновых красителей с поверхностью AgBr, в том числе определение ориентации молекул на поверхности МК; исследование модификации молекул КР под воздействием рентгеновского и ультрафиолетового излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

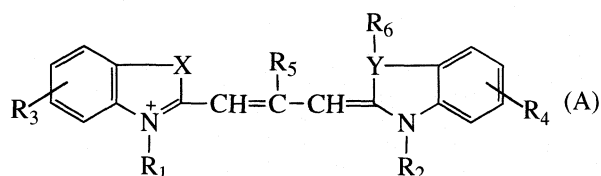
Исследования проводили на рентгеноэлектронном спектрометре ЭС-3201 с полусферическим энергоанализатором. Все полученные РФЭ-спектры записаны с использованием в качестве возбуждающей линии $AlK_{\alpha_{1,2}}$ с энергией 1486.6 эВ и абсолютным разрешением 1.33 эВ. Калибровка значенной энергии связи ($E_{св}$) фотоэлектронных линий осуществлялась по 1s-линии ароматических углеводородов [14]. Значение $E_{св}$ в этих условиях принималось равным 285.0 эВ [15]. Ошибка эксперимента при определении положения линий составляла 0.1 эВ, при определении поверхностной концентрации элементов ~10%. Количественный анализ состава поверхности основан на прямой пропорциональности интенсивности фотоэлектронных линий с поверхностной концентрацией и сечением фотоионизации внутренних оболочек соответствующих элементов [14].

Золи AgBr, которые использовались для адсорбции красителей, были получены методом неконтролируемой двухструйной кристаллизации [16] при сливании эквимольных растворов нитрата серебра и бромида калия в реакторе синтеза. Выбор золь связан с тем, что сложный состав окружающей реальной эмульсии, в сочетании с желатиной, не позволяет напрямую получить достоверную информацию, так как уже содержит кислород, азот и серу [16], однако и на ней возможна организация агрегатов цианиновых красителей. Исходные КР исследовались в виде солей, полученных путем выпаривания КР из раствора этанола с концентрацией 10^{-4} моль/л на золотой подложке. Красители вводились в золи AgBr в виде спиртовых растворов в концентрации 10^{-4} моль/моль Ag.

Заместители в исследованных красителях

№	X	Y	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	A
4996	O	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	Cl, Cl	H	C ₂ H ₅	I ⁻
4997	O	N	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Br	H	C ₄ H ₉	-
4998	O	N	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	C ₂ H ₅	C ₄ H ₄	Br	H	C ₄ H ₉	-
5001	O	N	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	CH ₃ O	Cl, Cl	H	C ₆ H ₁₃	-
5005	O	N	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	CH ₃ O	Cl, Cl	H	C ₄ H ₉	-
5006	O	N	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃ O	Cl, Cl	H	C ₆ H ₁₃	I ⁻

Ниже приведена структурная формула исследованных красителей и характеристика заместителей (таблица).



Персональный интерес к оксаимидокарбоцианиновым красителям обусловлен тем, что электронная несимметричность их молекул влияет на основность гетероостатков, склонность к агрегации и, следовательно, на эффективность спектральной сенсibilизации. Исследуемые КР являются ортохромофорами, так как имеют максимум в спектре поглощения в интервале длин волн от 488 нм до 504 нм. Согласно [17], все они проявляют склонность к *J*-агрегации, однако уступают в этом тиакарбазианиновым КР.

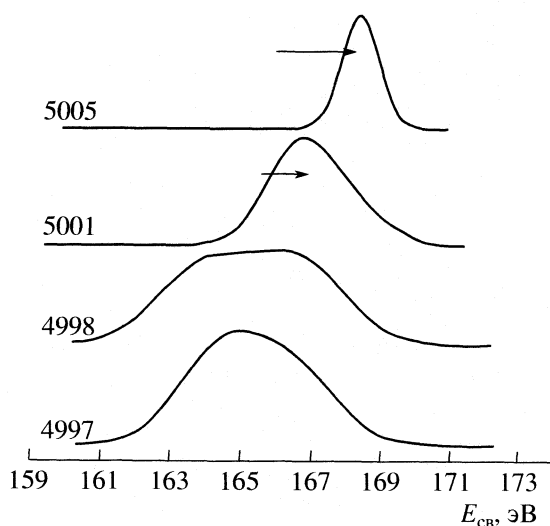


Рис. 1. Спектр линии S 2p красителей в исходном состоянии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование красителей в свободном состоянии

Данные по отношению атомных концентраций элементов, образующих КР, отвечают молекулярной формуле красителя. Идентификация химического состояния элементов молекул КР в исходном состоянии, проведенная на основании полученных значений энергии связи фотоэлектронных линий, показала удовлетворительное совпадение с данными [15]. Отметим, что линия йода I 3d по энергии связи отвечает ионному йоду (I⁻), что может свидетельствовать в пользу адсорбции катионов КР 4996 и 5006 на золотой фольге совместно с противоионами.

Для красителей 5001 и 5005, в которых алкильно-сульфитная группа расположена на сопряженном катионе, обнаружено увеличение энергии связи 2p-уровня серы по сравнению с красителями 4997 и 4998 (рис. 1), что объясняется смещением положительного внутримолекулярного заряда.

С целью проверки устойчивости исследуемых КР под рентгеновским излучением спектрометра проведено повторное снятие РФЭ-спектров через 2 ч облучения рентгеновским излучением в камере спектрометра. У хлорсодержащих КР обнару-

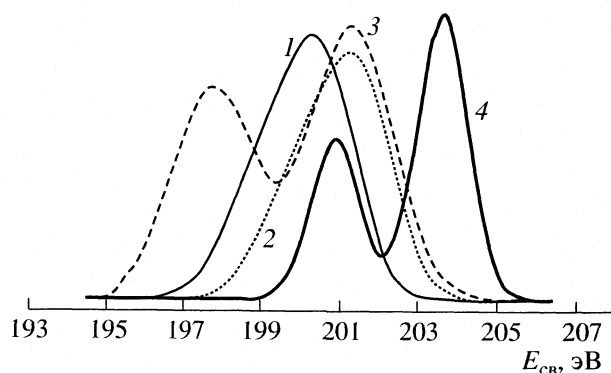


Рис. 2. Спектр S 2p КР 5001 исходного (1), после рентгеновского облучения (2), УФ-облучения (3) и адсорбции на AgBr (4).

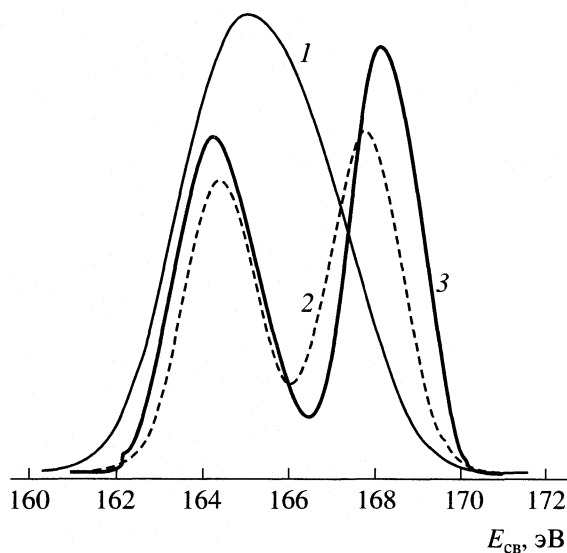


Рис. 3. Спектр S 2p КР 4997 исходного (1), после УФ-облучения (2) и адсорбции (3).

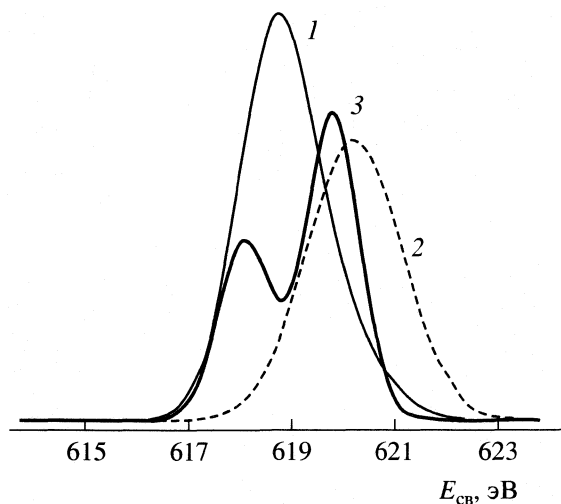


Рис. 4. Спектр I 3d КР 4996 исходного (1), после УФ-облучения (2) и адсорбции (3).

жено увеличение энергии связи линии Cl 2p примерно на 1 эВ (рис. 2). Это соответствует уменьшению электронной плотности на атоме хлора, что объясняется окислением его до нейтрального атомарного (Cl⁰) или молекулярного хлора. При этом для бромсодержащих КР разложения бром-фенильной группы под длительным рентгеновским облучением обнаружено не было. В течение эксперимента содержание противоиона йода оставалось постоянным и энергия связи 3d-уровня I не менялась. Для остальных элементов КР существенного изменения положения и интенсивности линий зафиксировано не было.

Таким образом, можно принять, что внутримолекулярные связи у исследуемых КР (за исключением хлорсодержащих) под воздействием рентгеновского излучения не изменяются. Ранее было показано, что модификации тиокарбонильных красителей при длительном воздействии рентгеновского излучения не происходит [18].

Модификация красителей под УФ-излучением

Для проверки факта фотолитического разложения молекул КР, содержащих хлор, в положениях заместителей и установления влияния УФ-излучения на состояние молекул КР были получены спектры красителей, подвергнутых УФ-засветке в течение 2 ч.

Анализ РФЭ-спектров образцов КР после УФ-засветки не показал существенных изменений в спектрах 1s-линий азота и кислорода. Однако энергия связи 2p-уровня хлора у КР 5001 увеличивается на 1 эВ (рис. 2), что, как и в случае длительного рентгеновского облучения, можно объяснить фотолитическим разложением КР с образованием

нейтрального хлора. После УФ-облучения в спектре серы S 2p (рис. 3), наряду с появлением линии с энергией связи 164.6 эВ, отвечающей элементарной сере S₆₋₈, наблюдается смещение пика сульфитной группы, что происходит из-за разложения сульфитной группы. При этом наблюдается увеличение атомных концентраций хлора и серы, что можно объяснить сегрегацией соединений элементарной серы и хлора к поверхности. Аналогичные результаты для сульфитной группы получены для КР 4998. Состояние хлора у КР 4996 напротив не изменяется после УФ-облучения, что можно связать с большей устойчивостью данного катиона КР.

У бром- и йодсодержащих красителей 4998 и 4996 изменения энергии связи 3d-линии брома и йода (рис. 4), вероятнее всего, соответствует формированию комплексов Br_n и I_n. Увеличение ширины линий хлора, серы и йода после облучения подтверждают предположения об образовании нейтральных соединений.

Адсорбция молекул красителей на поверхности AgBr

В спектре исходного золя AgBr не было обнаружено линий азота и серы. Увеличение в ряде случаев сигнала от кислорода объясняется наличием кислорода в образце исходного золя, корректное выделение которого не представляется возможным. Изменение интенсивности сигналов от остальных атомов КР после адсорбции находилось в пределах ошибки эксперимента.

Наиболее пристальное внимание при исследовании процессов адсорбции привлекает анализ химического сдвига элементов адсорбата, на ос-

новании которого можно сделать вывод о природе (характере) адсорбции и атомах, участвующих в образовании связей с поверхностными ионами решетки адсорбента. Результаты РФЭ-исследований тиокарбоцианиновых КР [8, 10] показывают, что при адсорбции КР на поверхности МК AgBr имеет место образование связи между ионами серебра и атомами серы, что отражается в изменении энергии связи уровня S 2p красителей.

Из сопоставления 2p-линий S исходных и адсорбированных на AgBr КР следует, что в адсорбированном состоянии происходит смещение энергии связи пика серы в сульфитной группе до +2.6 эВ (рис. 3) и изменение формы линий. Эти химсдвиги превосходят энергию ван-дер-ваальсовой связи и свидетельствуют о хемосорбционной связи концевых сульфитных групп КР с поверхностью AgBr, вероятнее всего, с поверхностными ионами Ag⁺, так как, согласно [14], энергия связи 167.9–168.4 эВ соответствует соединениям алкильно-сульфитной группы с металлом типа –(CH)_n–SO₃[–]–Me⁺. Компонента 1s-линии кислорода, отвечающая сульфитной группе, входит в состав широкой 1s-линии всего имеющегося на поверхности кислорода и выделение ее химсдвига затруднительно. По этой же причине проблематичен анализ химсдвига для атомов кислорода, входящих в гетероциклические ядра катионов КР и оксаметиленовую группу. Таким образом, положительный химический сдвиг 2p-уровня атомов серы сульфитных групп КР при адсорбции на AgBr может быть связан с прямым взаимодействием данной функциональной группы КР с поверхностными ионами решетки AgBr.

Кроме того, в спектре S 2p серосодержащих красителей наблюдаются дополнительные линии, отвечающие как элементарной сере, так и группам SO₂, SO₄ [14]. Если значения энергии связи превышают табличные значения, то причиной тому может стать деформация молекул КР при адсорбции. Для КР 5001 и 5005, у которых алкильно-сульфитная группа расположена на сопряженном катионе, величина химсдвига S 2p-уровня меньше. Нельзя также исключать возможность взаимодействия SO₃[–]-групп с более электрон-акцептирующими ионами брома, так как положительный химсдвиг соответствует уменьшению электронной плотности на атоме. Наконец, модификация РФЭ-спектров атомов серы красителей может происходить из-за процессов многослойной адсорбции, приводящих к деформации молекул КР и перераспределению эффективных зарядов на атомах красителей.

На поверхности AgBr при адсорбции КР 4996, 5006 сигнал йода не пропорционален сигналу азота, что не позволяет допустить многослойную адсорбцию красителей вместе с противоионом. Дру-

гие оксамидокарбоцианины содержат противоионы в виде сопряжения к катионам. В результате адсорбции на AgBr энергия связи 3d-линии йода КР 4996 увеличивается на 1.1 эВ и достигает значений, характерных для нейтрального йода (рис. 4). Это может означать, что противоион-йод адсорбируется отдельно от катиона с образованием комплексов молекулярного йода. Кроме того, в спектре наблюдаются пики с $E_{cb} = 618.1$ эВ, что отвечает AgI [15], а значит, определенная часть иодид-ионов вступает во взаимодействие с ионами серебра в растворе или на поверхности.

Химсдвиг 1s-линии азота имидазольной группы гетероциклических ядер КР в адсорбированном состоянии незначителен. Этот факт может послужить основанием для того, чтобы в последующих экспериментах с цианиновыми КР принять положение 1s-линии N в качестве внутреннего стандарта с энергией связи ~400.0 эВ.

После адсорбции КР в спектре хлора наблюдаются структурные изменения линии Cl 2p, приводящие к образованию дублета (рис. 2). Высокоэнергетическую компоненту, сдвинутую относительно основного пика, можно приписать нейтральному хлору, образованному в результате адсорбции КР или фотолиза КР под действием рентгеновского излучения, что подтверждает неустойчивость хлорсодержащих красителей.

Энергии связи 3d-линий Ag и Br практически не изменялись в процессе адсорбции КР, не зависели от типа КР и составили 367.8 + 0.2 и 68.3 + 0.2 эВ соответственно. Для золь AgBr с различными адсорбированными КР отношение концентраций [Ag]/[Br] < 1 или соответствует стехиометрическому. Для золь AgBr с КР 5001 данное отношение больше, чем для исходного золь и равно 3, что может означать металлизацию поверхности данного образца. При этом значение модифицированного параметра Вагнера (α') для данного образца (719.3 эВ) ближе к значению для металла, чем для ионного серебра [15]. α' -параметр представляет собой сумму энергий связи основной 3d-линии и кинетической энергии оже-линии серебра (M₅VV) [14]

$$\alpha' = E_{cb}(Ag\ 3d_{5/2}) + E_{кин}(M_5VV).$$

Для AgBr с КР 5005, 5006 величина E_{cb} уровня Ag 3d_{5/2} составила 368.1–368.0 эВ, и приближается к значению E_{cb} для металлического серебра, однако, по значению параметра Вагнера (717.7–9 эВ) серебро в данных образцах (кроме золь AgBr с адсорбированным КР 5001) отвечает ионному серебру [15]. Также отмечается уменьшение энергии связи 3d-уровня Br по сравнению с исходным золь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левков И.И. Органические вещества в фотографических процессах. Избранные труды. М.: Наука, 1982. 369 с.

2. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л: Химия, 1980. 672 с.
3. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. с.
4. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 288 с.
5. Dietz F. // J. fur Signakauf-zeichnungsmaterialien, 1973. В. 1. № 3. S. 157.
6. Pic C., Martin D., Guilment J. et al. // J. of Imaging Science and Technology, 1998. V. 42. № 2. P. 126.
7. Ishchenko A.A. // J. Inf. Rec. Mater. 1989. V. 17. P. 40.
8. Saijo H., Kitamura T., Ohtani H. // Surf. Sci. 1986. V. 177. P. 431.
9. Ohtani H., Kitamura T., Saijo H. // J. of Imaging Science. 1988. V. 32. P. 43.
10. Mitsuo Kawasaki // IS&T's 50th Annual Conference. May 18–23, 1997. Cambridge, Massachusetts. P. 102.
11. Tani T. // Photogr. Sci. and Eng. 1977. V. 21. № 6. P. 317.
12. Гузенко А.Ф., Колесников Л.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1470.
13. Шапошникова Е.В. Исследование ионной проводимости микрокристаллов бромида серебра в зависимости от условий их приготовления: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 2000.
14. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Пер. с англ. / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
15. Wagner C.D., Rigus W.M., Davis L.B. et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy // Physical electronics Div. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp., 1979.
16. Гузенко А.Ф. Исследования состояния поверхности эмульсионных микрокристаллов галогенидов серебра методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 1996.
17. Токмакова Н.В. // Тез. докл. VI симпозиума Физика и химия полиметиновых красителей. Москва, 1996. С. 31.
18. Юдин А.Л., Колесников Л.В., Гузенко А.Ф. // Вестн. КемГУ. 2003. Вып. № 3. С. 142.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.4;541.183

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ СУПЕРИОННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ A_2V^{VI}

© 2005 г. В. М. Березин

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

E-mail: bvm@susu.ac.ru

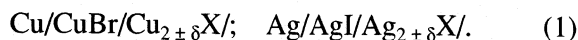
Поступила в редакцию 28.09.2004 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований поверхности суперионных халькогенидов методами испарения в вакуум и масс-спектрометрии, оже-спектроскопии, магнитной восприимчивости. На основании анализа результатов установлено существование стационарного поверхностного слоя халькогена в форме полимеров или димеров в зависимости от температуры. Образование молекулярного халькогена объяснено релаксацией и реконструкцией поверхности и высокой подвижностью катионов меди и серебра.

Отличительная особенность суперионных твердых тел – высокая подвижность ионов одной из подрешеток. В результате при температурах, далеких от точки плавления, они обладают аномально высокой для твердых тел униполярной ионной проводимостью, иногда превышающей проводимость соответствующих расплавов [1–3]. Необычность суперионного состояния атомно-кристаллической структуры изучалась многими авторами, но несмотря на значительный экспериментальный материал, до сих пор не создано теории, объясняющей причины возникновения такого состояния в ряде классов твердых фаз [4–6]. К таким классам относятся халькогениды металлов I^b подгруппы, обладающие, наряду с суперионной, полупроводниковой электронной (дырочной) проводимостью [7, 8]. Сочетание смешанной проводимости с широкими областями гомогенности давно привлекло внимание экспериментаторов к этим фазам. В настоящее время их объемные свойства достаточно подробно исследованы экспериментально, но поверхностные свойства остаются практически неизученными. По-видимому, это обусловлено повышенными температурами существования суперионных фаз (выше 110°C) и их высокой летучестью в вакууме, что затрудняет применение методов экспериментального исследования поверхности. Между тем, поверхностные свойства химических соединений с подвижной (иногда называют – с расплавленной) подрешеткой представляют безусловный интерес для физической химии элементарных поверхностных процессов (катализ, адсорбция и т.п.). Именно в этих фазах следует ожидать наиболее отчетливое проявление специфических поверхностных эффектов, таких как реконструкция и релаксация поверхности.

В данной работе на основе анализа полученных экспериментальных данных по различным физико-химическим свойствам предлагается модель элементарных поверхностных процессов, объясняющая изменение химического состава поверхности, проявляющееся в возникновении стационарного поверхностного слоя молекулярного халькогена.

Состав пара. Данные масс-спектрометрии. Состав пара над образцом в равновесных условиях можно определить методом ЭДС гальванической цепи с твердыми электролитами типа CuBr, AgI [9, 10]:



ЭДС такой цепи определяется известной формулой [10]:

$$E = (\mu_{\text{Me}} - \mu_0)/e, \quad (2)$$

где $(\mu_{\text{Me}} - \mu_0)$ – разность химических потенциалов атомов металла в образце произвольного состава в пределах области гомогенности фазы и в образце, находящемся в равновесии с чистым металлом. С другой стороны, значение химического потенциала атомов металла в образце по соотношению Гиббса-Дюгема связано с химическим потенциалом халькогена в образце. В условиях равновесия эти значения совпадают со значениями в паровой фазе:

$$\mu_{\text{X}}^{\text{r}} = \mu_{\text{X}}^{\text{t}}. \quad (3)$$

При отклонении от равновесия путем уменьшения $\mu_{\text{X}}^{\text{r}}$ (откачивание пара насосом или частичная конденсация молекул халькогена) величина ЭДС гальванических цепей типа (1) начинает быстро уменьшаться, что свидетельствует о преимущественном испарении халькогена из твердого халькогенида. Между тем, учитывая высокую по-

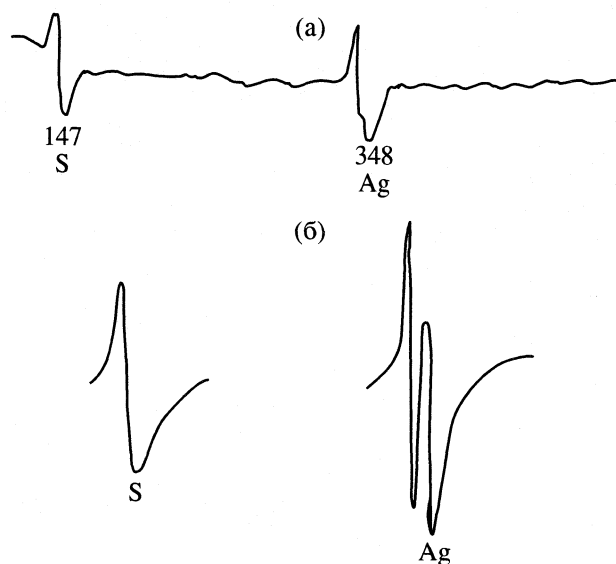


Рис. 1. Дифференциальные оже-спектры серы и серебра соответственно в сульфиде серебра, снятые при 200°C (а) и в чистых элементах (б).

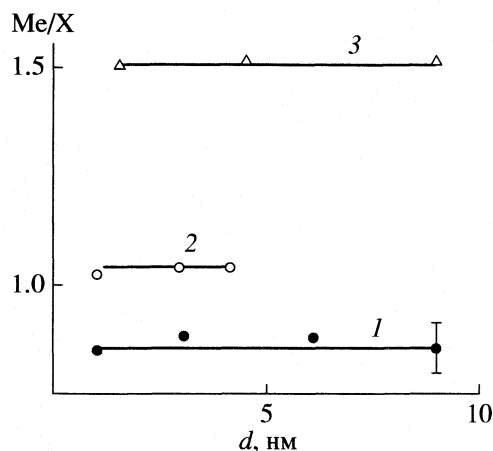


Рис. 2. Зависимость отношения металл/халькоген от глубины травления в поверхностном слое по данным оже-спектроскопии; 1 – Ag_2S , 2 – Ag_2Te , 3 – Cu_2Se .

движность катионной подрешетки и жесткость анионной, можно было ожидать испарение металла. Например, в халькогенидах свинца, кадмия соотношение металл/халькоген в потоке испарения примерно одинаково и изменяется с температурой [11].

Преимущественное испарение халькогена при нагревании Cu_{2-x}X , $\text{Ag}_{2\pm\delta}\text{X}$ подтверждается данными масс-спектрометрии [12]. Пиков, соответствующих металлам, в спектре не обнаруживается вплоть до температур плавления. По данным [12] в потоке присутствуют молекулы S_2 , S_4 , S_6 , S_8 , что указывает на процессы полимеризации халькогена на поверхности халькогенидов. Вообще склонность серы, селена к полимеризации общеизвестна. Кристаллы этих элементов представляют собой спиралевидные полимерные цепи, объединенные ван-дер-ваальсовскими силами, отсюда и низкие температуры их плавления и присутствие в расплавах фрагментов полимерных цепей. Присутствие фрагментов полимеров в потоке испарения указывает на то, что на поверхности халькогенида образуется слой молекулярного халькогена, который и формирует поток испарения.

Данные оже-спектроскопии. Оже-спектроскопия – один из наиболее чувствительных методов качественного и количественного определения элементного и химического составов поверхности. Ввиду сравнительно высокой электропроводимости исследуемых халькогенидов эффекты зарядки поверхности электронным пучком малы, что устраняет единственный существенный недостаток этого метода.

Измерения проводились на оже-спектрометре Джамп-10С [13]. Анализировался элементный со-

став слоя поверхности толщиной 1.0–1.5 нм, что соответствует 2–3 элементарным ячейкам фаз Ag_2S , Ag_2Te , Cu_2Se . Снятие оже-спектров проводилось в сочетании с ионным травлением поверхности пучком ионов аргона Ar^+ . Глубина травления составляла 0.2–0.5 нм. На исходных поверхностях, кроме основных элементов, регистрировались линии кислорода и углерода, однако после первого травления эти линии исчезали.

На рис. 1 приведены полученные нами дифференциальные оже-спектры S и Ag в сульфиде серебра в сравнении со спектрами чистых элементов. Видно, что форма линии спектра S в фазе практически не отличается от формы линии чистого элемента. Это косвенно свидетельствует о наличии молекул чистой серы на поверхности. Форма линии серебра в фазе заметно отличается от линии чистого серебра.

На рис. 2 приведены соотношения металл/халькоген, полученные в зависимости от глубины травления образца в анализируемом поверхностном слое. Видно, что соотношение не зависит от глубины травления. Это подтверждает воспроизводимость и стабильность элементного состава поверхности. Кроме того, из графиков следует, что отношение металл/халькоген на поверхности существенно меньше, чем в объеме. Для Ag_2S и Ag_2Te это отношение в 2 раза отличается от объемного, в то же время фазы AgS не существуют, так как серебро не проявляет степень окисления +2 [14]. Поэтому наиболее приемлемое объяснение – наличие на поверхности молекулярного халькогена. Из полученных данных также следует, что отношение Me/X на поверхности обратно пропорционально величине энергии активации E_i ионной проводимости (Ag_2S – 0.11 эВ, Ag_2Te – 0.14 эВ, Cu_2Se – 0.15 эВ) [8].

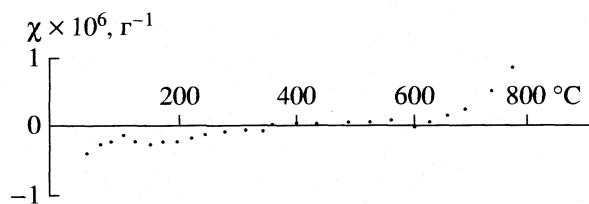


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристаллов $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$.

Исследование магнитной восприимчивости. Идея экспериментальных исследований температурной зависимости магнитной восприимчивости основана на парамагнетизме молекул S_2 и Se_2 и диамагнетизме исходных халькогенидов [15]. Для исследований из синтезированных слитков выкалывались монокристаллы $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ небольших размеров. Измерения проводились методом Фарадея в атмосфере гелия под небольшим избыточным давлением. Погрешность измерений не превышала 10%.

Фаза $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру и не испытывает полиморфных превращений во всем исследуемом интервале температур, что обеспечивает постоянство объемных характеристик. По данным [16], селен в зависимости от структуры молекул изменяет знак магнитной восприимчивости: низкотемпературные полимерные формы диамагнитны, высокотемпературные димеры Se_2 парамагнитны.

Результаты измерений приведены на рис. 3. Переход диамагнетик – парамагнетик мы связываем с образованием парамагнитных димеров на поверхности образца. Таким образом, температурная зависимость магнитной восприимчивости подтверждает образование молекулярного халькогена на поверхности халькогенида.

Эффект влияния стационарного магнитного поля на скорость испарения летучего компонента. Возникновение парамагнитных молекул на поверхности диамагнитных кристаллов можно проверить с помощью постоянного магнитного поля. Впервые эффект влияния постоянного магнитного поля на скорость испарения был установлен на образцах сульфида серебра [17]. Было показано, что существует температура инверсии эффекта, ниже которой магнитное поле уменьшает поток испаряющегося компонента, а выше – ускоряет. Позже инверсия эффекта магнитоиспарения была получена и на других фазах. Типичные зависимости приведены на рис. 4.

В рамках предложенной модели такая инверсия объясняется достаточно легко: на границе диамагнитный халькогенид – вакуум существует градиент внешнего магнитного поля, который со-

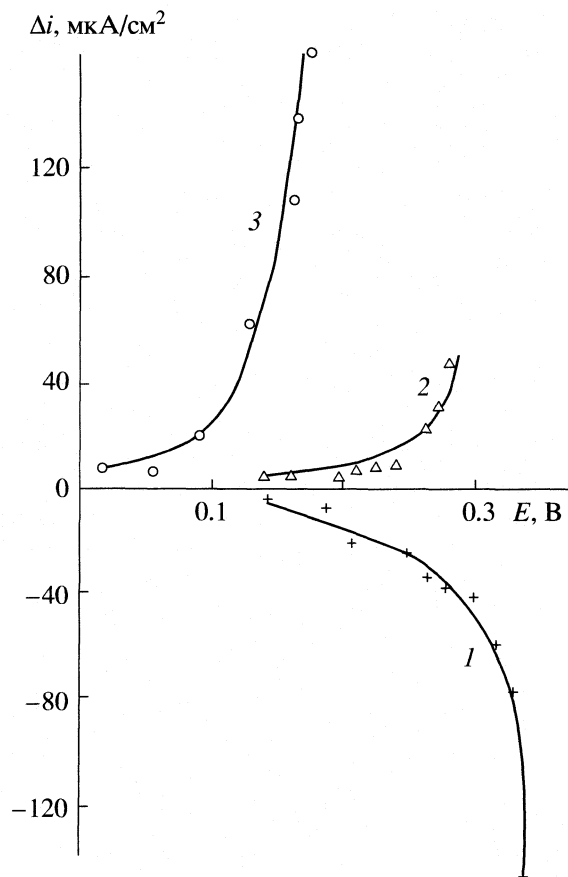


Рис. 4. Изотермы изменения потока испаряющегося селена с поверхности $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ в магнитном поле от ЭДС гальванической цепи (1), полученные по известной методике [12, 17]: 1 – 603, 2 – 623 К, 3 – 723 К. Магнитное поле перпендикулярно поверхности образца.

здает дополнительную силу, действующую на адсорбированные молекулы:

$$F = MdB/dz, \tag{4}$$

где M – магнитный момент адсорбированной молекулы.

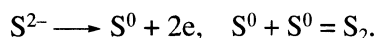
Диамагнитная молекула ($M < 0$, полимерные цепи, кольца) будет выталкиваться в область слабого поля, т.е. прижиматься к образцу. Парамагнитный димер X_2 ($M > 0$) будет выталкиваться в область большего поля, т.е. в окружающий парамагнитный пар.

Структурная модель элементарных процессов. Атомно-кристаллическая структура исследуемых суперионных фаз относится к кубической сингонии: ГЦК ($\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, $\text{Ag}_{2-\delta}\text{Te}$) и объемно-центрированная кубическая (ОЦК) ($\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$, $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$). ГЦК-решетка типа ZnS растворяет дополнительно еще 3–4 атома (иона) меди на элементарную ячейку (в зависимости от степени нестехиометрии), которые размещаются в пустотах этой структуры. Заполнение пустот различного типа

зависит от конкретного соединения, степени его нестехиометрии и температуры. В настоящее время нет единого мнения о вероятности заполнения тех или иных кристаллографических пустот в структуре цинковой обманки. ОЦК-решетка типа AgI растворяет дополнительно 4 иона серебра, которые, по данным дифракции нейтронов в Ag_2S [18], размещаются преимущественно в тетраэдрических пустотах.

Известно, что в структурах типа ZnS с ковалентным типом связи, наименьшей поверхностной энергией обладает плоскость (111) – плоскость скола. В полупроводниковых соединениях с ионным типом связи плоскость скола – (110), так как в этой плоскости знаки зарядов чередуются, и энергия поверхности понижается [19]. Халькогениды I^6 подгруппы относятся к смешанному ионно-ковалентному типу связи [14], поэтому однозначно нельзя предсказать наиболее вероятную плоскость поверхности. Однако в любом варианте анионы окажутся смещенными наружу, так как подвижные катионы будут диффундировать в глубь образца, понижая энергию Гиббса системы. Наиболее понятным это утверждение становится, если учесть, что энергия Гиббса пропорциональна ЭДС гальванической цепи типа (1). Т.е. наименьшей энергией обладает состав, находящийся в равновесии с чистым металлом [9, 10].

В результате миграции ионов металла от поверхности возникает профиль сильно реконструированной поверхности образца. Реконструкция поверхности приведет к еще большему удалению ионов меди (серебра) в глубь образца и, следовательно, к еще большему сближению поверхностных ионов халькогена. Это увеличит вероятность образования молекул халькогена на поверхности. Потеря отрицательного заряда поверхностными анионами при образовании ковалентных молекул халькогена обуславливает увеличение концентрации электронов проводимости в образце. При условии, что процесс идет в пределах области гомогенности фазы, его можно представить следующими реакциями:



Следует учесть также явление релаксации поверхности [19]. Параметр поверхностных элементарных ячеек в результате релаксации поверхностных слоев будет уменьшаться. Это, в свою очередь, вызовет увеличение энергии атомов (ионов). Катионы, в силу высокой подвижности и переменного состава, будут мигрировать в глубь кристалла, стремясь понизить энергию системы. В результате поверхностный слой будет максимально обеднен металлом и соотвечивать граничному составу области гомогенности, например, для селенида меди – $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$. Увеличение энергии халь-

когена увеличит вероятность обрыва связи с металлом и образования молекулярного халькогена.

Таким образом, образование молекулярного халькогена на поверхности, следующее из приведенных экспериментальных данных, не противоречит принятым представлениям об элементарных процессах на поверхности. Образование поверхностных молекулярных слоев халькогена, в том числе и полимерных, может существенно повлиять на реакционные и каталитические свойства суперионных халькогенидов, а также служить причиной существования сравнительно широких областей гомогенности в этих фазах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физика суперионных проводников / Под ред. М.Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 315 с.
2. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионная проводимость твердых тел. Итоги науки и техники ВИНТИ. Химия твердого тела. М.: Изд-во ВИНТИ. 1987. 156 с.
3. Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications / Ed. by P. Hagenmuller, W. Van Cool. N.Y.: Acad. Press, 1978. 576 p.
4. Cava R.J. // Sol. State Ionics. 1981. V. 5. P. 47.
5. Kilner J.A. // Ibid. 2000. V. 129. P. 13.
6. Hashimoto S., Kishimoto H., Iwahara H. // Ibid. 2001. V. 139. P. 179.
7. Miyatani S. // J. Phys. Soc. Japan. 1973. V. 34. № 2. P. 423.
8. Березин В.М., Вяткин Г.П. Суперионные полупроводниковые халькогениды. Челябинск: Изд. Южно-Уральского гос. ун-та, 2001. 135 с.
9. Wagner C. // Prog. Solid State Chem. 1975. V.10. № 1. P. 3.
10. Wagner C. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 10. P. 1819.
11. Пикус Г.Я., Тальнова Г.Н., Тычкина С.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12. № 11. С. 1955.
12. Rickert H. Electrochemistry of Solids. An Introduction. Berlin etc.: Springer. 1982. 240 p.
13. Березин В.М., Демченко Ю.Б., Денисов А.Е. // VIII Всерос. конф. по строению и свойствам расплавов. Т. 2. Тез. докл. Екатеринбург, 1994. С. 100.
14. Горбачев В.В. Полупроводниковое соединение $\text{A}_2\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Металлургия, 1980. 132 с.
15. Adon I.I. // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1967. V.64. № 10. H.1540.
16. Tobisawa S. // Bull. Chem. Sci. Japan. 1960. V. 33. № 7. P. 889.
17. Березин В.М., Демченко Ю.Б., Карих П.И. // Журн. физ. химии, 1991. Т. 63. № 3. С. 764.
18. Cava R.J., Reidinger F., Wuesch B.J. // J. Sol. State Chem. 1980. V. 31. P. 69.
19. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1. М.: Мир, 1983. 381 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 631.445.41:661.185.22

ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ СИНТЕТИЧЕСКИМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

© 2005 г. Д. Л. Пинский, Г. Н. Курочкина

*Российская академия наук, Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения,
Пушино Московской области*

E-mail: pinsky@issp.serpukhov.su

Поступила в редакцию 19.10.2004 г.

Изучено влияние состава и свойств адсорбентов на кинетику адсорбции полиакриловой кислоты синтетическими алюмосиликатами. Показано, что при взаимодействии синтетических алюмосиликатов, содержащих менее 40% Al_2O_3 , с растворами полиакриловой кислоты на начальной стадии процесса наблюдается отрицательная адсорбция полиэлектролита, которая со временем переходит в положительную. Обсуждены механизмы наблюдаемого явления и предложен метод расчета кинетических параметров для кривых с отрицательно-положительной кинетикой адсорбции полиакриловой кислоты.

Сорбция органических молекул алюмосиликатами играет чрезвычайно важную роль в природе, поскольку этот процесс лежит в основе образования минералоорганических соединений многих природных систем (почвы, глины, грунты и т.д.). Вместе с тем, механизмы образования минералоорганических соединений изучены крайне слабо из-за их сложности, трудности выделения из природных объектов без разрушения, очистки, идентификации и последующего изучения механизмов взаимодействия с поверхностью природных высокодисперсных алюмосиликатов, к которым относятся, прежде всего, глинистые минералы [1–10]. Следует отметить также влияние неоднородности поверхности природных алюмосиликатов на адсорбционные процессы, обусловленное их химическим составом и слоистой структурой кристаллов [4, 11–13].

Из литературы известно, что скорость достижения системой равновесия при адсорбции макромолекул зависит от химической природы полимера, его молекулярной массы, характера растворителя, температуры и других факторов [3, 8, 14–21]. С другой стороны, она зависит также от типа и пористости адсорбента, характера его поверхности. Так, в работах [1, 2, 14, 17, 22] показано наличие широкого спектра адсорбционных центров различной химической природы на поверхности почвенных частиц, в результате чего часть поверхности заряжена положительно. В алюмосиликатах это связано, прежде всего, с принадлежностью внешних OH^- -групп к различным структурообразующим слоям (тетраэдрическому или октаэдрическому), а также положению этих групп на поверхности (плоскость, грань, угол). В ранее опубликованных работах [16, 17] нами были показаны

существенное влияние свойств поверхности алюмосиликагелей на кинетику адсорбции органических молекул и важная роль положительно заряженных областей поверхности в процессе сорбции. В этой работе было также впервые установлено явление отрицательной адсорбции полиакриловой кислоты (ПАК) в начальные моменты времени на силикагелях и алюмосиликагелях с относительно низким содержанием Al_2O_3 .

Отрицательная адсорбция, главным образом, недиссоциированных или слабо диссоциированных полиэлектролитов (ПЭ) может быть обусловлена структурой полимера в соответствующем растворителе, ориентирующим влиянием на нее поверхности адсорбента, а также преимущественной адсорбцией растворителя. Однако явление отрицательной адсорбции заряженных полиэлектролитов на заряженных поверхностях с последующим переходом отрицательной адсорбции в положительную до настоящего времени не получило удовлетворительного объяснения. Поэтому выяснение закономерностей отрицательной адсорбции гидрофильных полимеров на гидрофильной поверхности адсорбента представляет существенный научный интерес.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование кинетики отрицательно-положительной адсорбции полиакриловой кислоты на синтетических алюмосиликатах и разработка методов оценки кинетических параметров поглощения для зависимостей такого рода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на специально синтезированных гелях с различным содержанием

Таблица 1. Основные характеристики состава, физико-химических и структурно-сорбционных свойств гелей

Образцы	Основные характеристики					
	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	SiO ₂ : Al ₂ O ₃	Заряд	<i>s</i> , м ² /г	<i>V</i> _п , см ³ /г
АС-1	49.3	20.9	4 : 1	–	167	1.71
АС-2	34.0	36.4	1.7 : 1	+	248	0.75

Обозначения: SiO₂ : Al₂O₃ – мольный состав, *s* – удельная поверхность по аргону, *V*_п – суммарный объем пор.

кремнезема и глинозема (табл. 1). В частности, основные исследования проводили на алюмосиликагелях с преимущественным содержанием кремнезема АС-1 и АС-2. Полученные соединения являются простейшими аналогами высокодисперсных природных алюмосиликатов. Соотношение кремнезема и глинозема в гелях определяет общий заряд, который также может быть положительным или отрицательным в природных условиях. Методика получения синтетичес-

ких алюмосиликатов изложена в [16, 17]. В качестве сорбата использовали полиакриловую кислоту, являющуюся анионным полиэлектролитом, содержащим в качестве активных функциональных групп – карбоксильные группы. Адсорбцию ПЭ на поверхности алюмосиликатов изучали из разбавленных водных растворов вискозиметрическим методом в зависимости от времени взаимодействия и температуры в интервале концентраций от 1×10^{-5} до $1 \times 10^{-1}\%$.

Кинетику адсорбции ПЭ при температуре 20–25°C изучали с использованием 1%-ной водной суспензии путем добавления к навеске адсорбента раствора полимера соответствующей концентрации. Суспензию взбалтывали 1–2 мин на мешалке в закрытых сосудах, затем оставляли в состоянии покоя на 15, 30, 60, ... мин, после чего разделяли твердую и жидкую части на центрифуге ЦЛС с коэффициентом разделения 2.5. Центрифугаты термостатировали при 20°C в течение 15 мин, после чего в них определяли концентрацию ПЭ.

Для изучения влияния температуры на кинетику адсорбции образцы после взбалтывания выдерживали в термостате при температурах 20, 50 и 90°C в течение 15, 30, 60 ... минут, затем центрифугировали, отбирали раствор и снова выдерживали его в термостате 30 мин при 20°C. После этого измеряли вязкость ПЭ для определения концентрации по калибровочным кривым. Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$G = (c_0 - c_t)V \times 10/m \quad \text{или} \quad (1)$$

$$G_1 = (c_0 - c_t)V \times 10/ms,$$

где *G* и *G*₁ величины адсорбции в мг/г и мг/м² соответственно; *c*₀ и *c*_{*t*} – концентрации полимера в растворе в начале реакции и к моменту времени *t*, г/100 мл; *m* – навеска адсорбента, г; *V* – объем раствора ПЭ, мл; *s* – удельная поверхность, м²/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые поглощения ПАК адсорбентами различного состава. Из представленных данных видно, что при относительно невысоком содержании глинозема в адсорбентах (≤40%) в начале процесса наблюдается отрицательная адсорбция ПАК, кото-

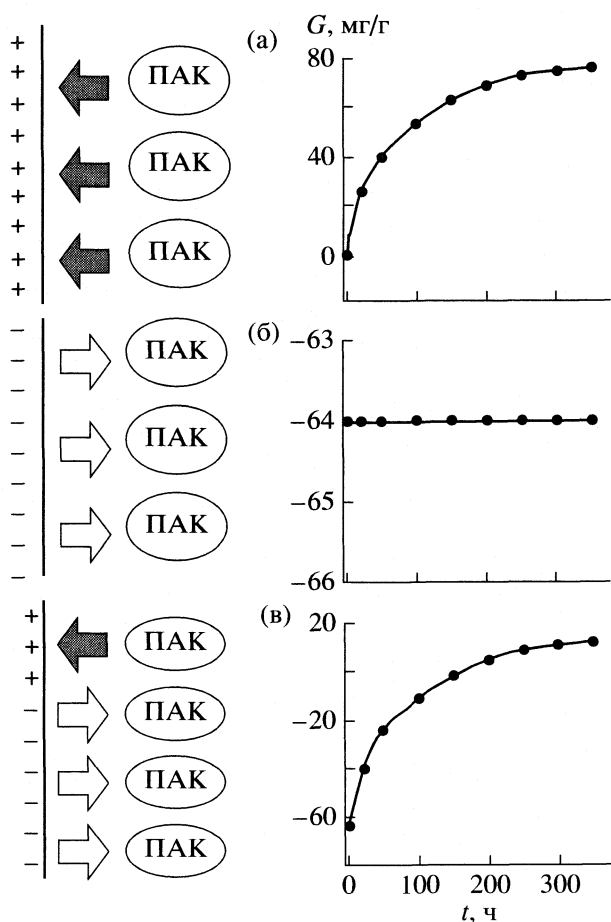


Рис. 1. Кинетические механизмы адсорбции ПАК (*G*) алюмосиликатом АС-1 с 20,9%-ным содержанием глинозема: а – адсорбция на положительно заряженных центрах, б – адсорбция на отрицательно заряженных центрах, в – суммарная кинетическая кривая адсорбции ПАК.

рая постепенно переходит в положительную. Время перехода, соответствующее точке пересечения кинетической кривой с осью абсцисс, для разных адсорбентов различно и зависит от состава и свойств адсорбентов: плотности отрицательного заряда, удельной поверхности, дисперсности, пористости, температуры и других факторов. В частности, отрицательная адсорбция ПАК алюмосиликатом с 20.9% Al_2O_3 (АС-1) при температуре 25°C сильно выражена и переходит в положительную через 70–80 ч. Предельные значения положительной адсорбции для АС-1 не превышают 5–10 мг/г. Алюмосиликагель АС-1 относится к смешанным алюмосиликатам с избыточным содержанием кремнезема и отрицательным суммарным зарядом. Для алюмосиликата с большим содержанием Al_2O_3 (36.4%) и суммарным положительным зарядом поверхности отрицательная адсорбция при 25°C, хотя и имеет довольно большую величину на начальной стадии взаимодействия, однако она быстро в течение 3–4 ч становится положительной. При этом величины положительной адсорбции на АС-2 в несколько раз превышают соответствующие величины, характерные для АС-1.

При повышении температуры до 50 и 90°C адсорбция ПАК на АС-2 становится положительной во всем диапазоне времен, а на АС-1 остается отрицательной в начале процесса. При этом время перехода отрицательной адсорбции в положительную для АС-1 сокращается до 10–40 ч, соответственно повышению температуры. Таким образом, с повышением температуры наблюдается закономерное сокращение времени перехода отрицательной адсорбции в положительную.

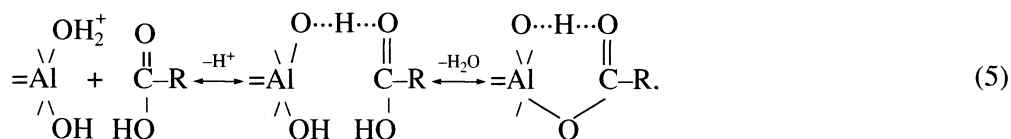
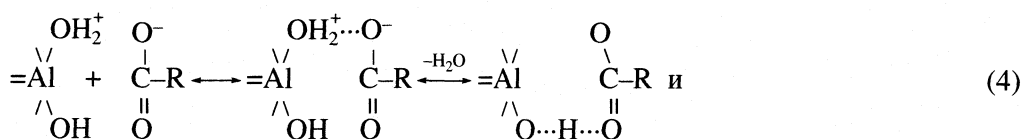
Константы скорости адсорбции и энергию активации рассчитывали по уравнениям, исходя из кинетических кривых построенных для температур 25, 50 и 90°C [23]:

$$k = (1/t) \ln[G_{\infty}/(G_{\infty} - G_t)], \quad (2)$$

$$E = \{4.576T_1T_2/(T_2 - T_1)\} \ln(k_2/k_1), \quad (3)$$

где G_{∞} и G_t – предельное и адсорбированное в момент времени t (мин) количество ПАК, k – константа скорости адсорбции, мин^{-1} . Для вычисления константы скорости адсорбции по экспериментальным данным строили зависимость $\ln[G_{\infty}/(G_{\infty} - G_t)]$ от t и графическим путем оценивали угловой коэффициент прямой. Расчет константы скорости адсорбции и величины энергии активации производили методом наименьших квадратов с использованием специально разработанной программы “Quick Basic”. Полученные данные величины энергии активации представлены в табл. 2.

Рассматривая механизм адсорбции ПАК на алюмосиликатах, следует обратить внимание на свойства полиэлектролита. ПАК, являясь слабой кислотой ($pK = 4.8$), в условиях эксперимента существует в растворе как в форме аниона, так и в форме нейтральной молекулы. При взаимодействии с положительно заряженными поверхностями происходит адсорбция анионных форм ПАК за счет электростатических сил и, частично, ион-дипольного взаимодействия положительно заряженных центров с недиссоциированными молекулами ПАК. В обоих случаях на поверхности адсорбентов образуются соединения одного типа. Адсорбция ПАК в ионной и молекулярной формах может привести к незначительному закислению раствора, что и наблюдается в эксперименте [16, 17]:



Возможна также адсорбция анионов ПАК отрицательно заряженной поверхностью силикагеля и алюмосиликатов [16] по механизму с переносом заряда:

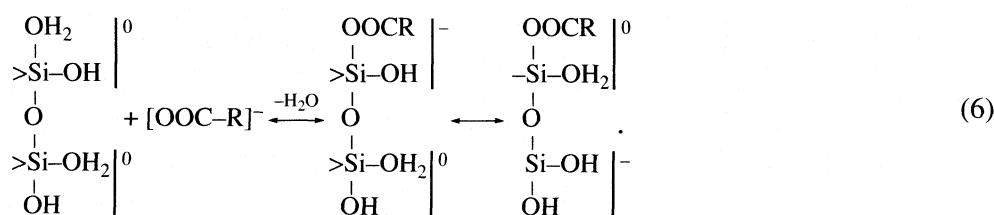


Таблица 2. Значения энергии активации (E , ккал/моль) адсорбции ПАК на синтетических алюмосиликатах для исходных и для преобразованных (значения в скобках) систем

№	t , ч	АС-1	АС-2
1	0.87	(4.01)	(2.72)
2	1.79	(3.0)	(1.89)
3	2.61	(2.58)	(1.13)
4	3.48	(2.65)	(1.60)
5	3.91	(2.66)	8.20 (1.66)
6	4.78	(2.69)	7.78 (1.60)
7	6.52	(2.80)	5.79 (1.53)
8	8.70	(2.63)	4.46 (1.43)
9	13.03	(2.55)	3.28 (1.28)
10	17.39	(2.30)	2.42 (1.00)
11	21.74	(2.39)	1.94 (0.86)
12	26.09	(2.18)	0.96 (0.36)
13	30.43	(1.98)	0.12 (0.50)
14	34.79	0.17 (1.92)	0.73 (0.23)
15	39.14	1.49 (2.12)	0.55 (0.24)

Примечание. Для исходных систем в случае 1–13 для АС-1 и 1–4 для АС-2 энергия активации не может быть определена из-за отрицательных величин констант скорости адсорбции.

Данный механизм включает адсорбцию аниона ПАК с вытеснением молекулы воды и последующим переносом заряда на поверхности адсорбента, в результате чего десорбция аниона становится менее вероятной. Стадия переноса заряда в подобной схеме является наиболее медленной, поскольку требует затрат энергии. Подобный механизм был рассмотрен ранее для объяснения адсорбции F^- почвой [13]. Одновременно на одноименно заряженных участках поверхности адсорбентов происходит отрицательная адсорбция ПАК.

По мнению авторов [18–22], отрицательная адсорбция полимеров на гидрофильных адсорбентах обусловлена преимущественной адсорбцией растворителя – воды. Причем продолжительность перехода отрицательной сорбции в положительную характеризует особенности взаимодействия сорбента и сорбата и свидетельствует об активированном характере процесса. Заметим, что адсорбция воды не изменяет знака заряда поверхности адсорбента и, следовательно, характера взаимодействия органических ионов и молекул с этой поверхностью. Вместе с тем, гидратация поверхности существенно влияет на энергетику процесса, поскольку требует перестройки гидратных оболочек поверхности в ходе адсорбции органических веществ. Следовательно, конкуренция за обменные места, возникающая вследствие адсорбции молекул растворителя (воды), не может

в полной мере объяснить механизм отрицательной-положительной кинетики адсорбции ПАК исследуемыми адсорбентами.

По нашему мнению, одной из наиболее существенных причин наблюдаемого явления следует считать одновременное присутствие на поверхности адсорбентов положительно и отрицательно заряженных зон. В частности, изоэлектрические точки соединений кремния находятся в области рН 1–3, в природных условиях суммарный заряд поверхности кремниевых соединений всегда отрицателен, хотя незначительная часть ее может быть заряжена положительно. Величина рН изоэлектрических точек соединений алюминия изменяется в пределах от 5.0 до 9.4. Это означает, что значительная (часто большая) часть поверхности соединений алюминия в естественных условиях заряжена положительно. Нами показано, что суммарный заряд АС-1 отрицательный, а АС-2 положительный. При этом доля поверхности несущей положительный заряд возрастает с ростом содержания глинозема. Положительные и отрицательные заряды на поверхности расположены, в основном, в местах локализации Al_2O_3 и SiO_2 , соответственно и образуют своего рода кластеры, которые мы называем структурными кластерами. Таким образом, на поверхности одной частицы присутствуют как области заряженные положительно, так и области несущие отрицательный заряд. Распределение зарядов носит кластерный характер [16, 17].

Рассмотрим следующую модель сложного процесса адсорбции ПАК алюмосиликатами:

- ПАК адсорбируется преимущественно в форме анионов;
- на поверхности алюмосиликатов содержатся как положительно, так и отрицательно заряженные области (структурные кластеры);
- при прочих равных условиях величина положительного заряда поверхности возрастает с ростом содержания Al_2O_3 ;
- в системе одновременно протекает два процесса: отрицательная адсорбция ПАК на одноименно заряженных частях поверхности и положительная адсорбция ПАК на противоположно заряженных частях алюмосиликатов;
- отрицательная адсорбция, заключающаяся в выталкивании анионов ПАК из приповерхностной части раствора в объем, является безбарьерным процессом и, поэтому, осуществляется быстро, практически мгновенно;
- положительная адсорбция ПАК алюмосиликатами требует затрат энергии для преодоления энергетического барьера (в том числе для изменения гидратных оболочек) и протекает значительно медленнее;

– скорость положительной адсорбции ПАК, характеризующая константой скорости, определяется величиной энергии активации, которая, в свою очередь, зависит от состава и свойств сорбента и сорбата.

Таким образом, рассматривая кинетическую систему ПАК – адсорбент, можно представить следующие механизмы суммарного процесса, который наблюдается в реальном эксперименте: в первые моменты времени наиболее полно реализуется безбарьерный и, потому, быстрый процесс отрицательной адсорбции ПАК на одноименно заряженных участках поверхности, до стадии термодинамического равновесия. Одновременно осуществляется более медленный процесс положительной адсорбции ПАК на положительно заряженных адсорбционных местах (см. рис. 1).

В силу того, что в начальные моменты времени положительная адсорбция ПАК поверхностью алюмосиликата меньше, чем отрицательная, суммарная кинетическая кривая проходит ниже оси абсцисс. Постепенно величина адсорбции ПАК на положительно заряженных участках поверхности увеличивается и начинает превышать отрицательную. Суммарная кинетическая кривая попадает в положительную область значений, пересекая ось абсцисс в некоторой точке. Положение этой точки зависит, главным образом, от свойств поверхности и соответствует времени, когда количество положительно и отрицательно адсорбированных анионов равны между собой.

Если интерполировать кинетическую кривую до пересечения с осью ординат, то отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, будет соответствовать отрицательной адсорбции ПАК данной поверхностью в нулевой момент времени (c_0), т.е. величине максимальной отрицательной адсорбции для данной температуры.

Поскольку по условиям модели положительная и отрицательная адсорбции ПАК осуществляется на разных группах адсорбционных мест, можно предположить, что величина отрицательной адсорбции во всем диапазоне концентраций будет приблизительно постоянной. Тогда, зная суммарную кинетическую кривую, легко рассчитать реальную величину положительной адсорбции ПАК в каждый момент времени (рис. 2а, б). Она будет равна алгебраической сумме величин отрицательной и положительной адсорбции с учетом знака

$$c_c = c_-(t) + c_+(t). \quad (7)$$

Таким образом, представляется возможным преобразовать кинетическую кривую адсорбции ПАК на положительно заряженных местах поверхности адсорбента без учета противоположно направленного процесса отрицательной адсорбции. На рис. 2в, г представлены экспериментальные

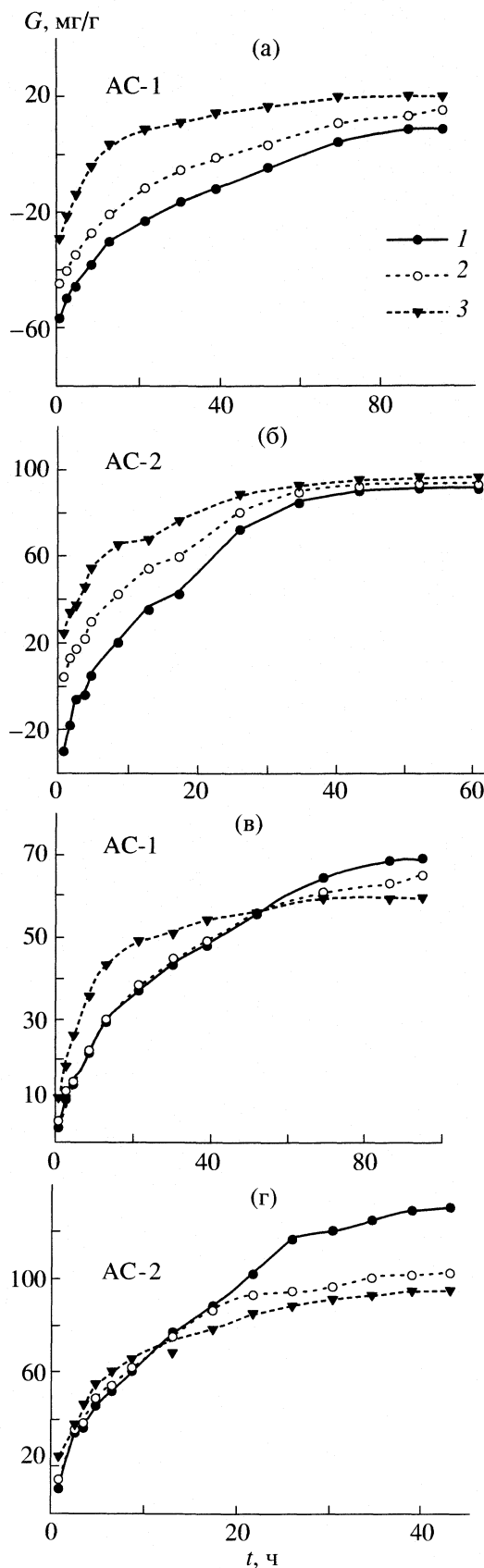


Рис. 2. Кинетика адсорбции ПАК (G): а, б – алюмосиликатами АС-1 и АС-2, в, г – для преобразованных систем в зависимости от температуры, °С: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 90.

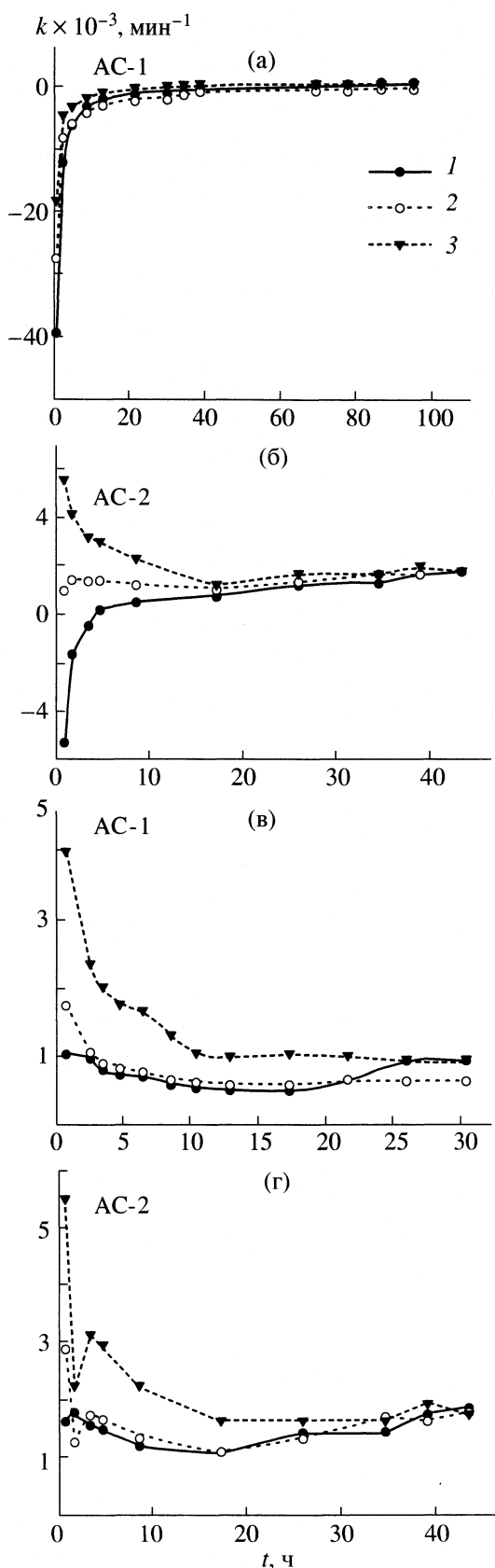


Рис. 3. Константы скорости адсорбции ПАК (k): а, б – алюмосиликатами АС-1 и АС-2, в, г – для преобразованных систем в зависимости от температуры, °С: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 90.

кинетические кривые положительной адсорбции ПАК исследуемыми адсорбентами, полученные с использованием описанного выше метода. Расчеты выполнены для трех температур 25, 50 и 90°С.

Из рис. 2 видно, что для кинетики положительной сорбции ПАК сорбентами разного состава (преобразованные системы) характерны некоторые общие закономерности. Кинетические кривые для всех температур расположены в области положительных значений адсорбции. В начальные моменты времени кинетические кривые при 25 и 50°С относительно близки для каждого сорбента. При 90°С для АС-1 и АС-2 в этот период наблюдаются ускоренный процесс адсорбции ПАК. Важно отметить, что для АС-1 и АС-2 характерна инверсия кривых соответственно ~50–55 и 12–14 ч от начала процесса. По-видимому, это связано с изменениями механизма адсорбции по мере заполнения неоднородной поверхности адсорбентов. В частности, именно в этот период происходит смена механизмов активированной хемосорбции на физическую адсорбцию ПАК исследуемыми алюмосиликатами, что сказывается на кинетике адсорбции [16].

Константы скорости адсорбции, рассчитанные по непреобразованным кривым для разных температур, имеют отрицательные значения в начальные моменты времени и положительные по истечении некоторого времени, что не позволяет рассчитывать энергии активации процесса для всей кинетической кривой от начала взаимодействия до состояния равновесия системы (рис. 3а, б). Соответствующие величины, рассчитанные по преобразованным кривым, имеют положительные значения во всем диапазоне времен и по ним можно рассчитать энергии активации положительной адсорбции ПАК (рис. 3в, г). В табл. 2 представлены значения энергий активации, рассчитанные обоими методами.

Из представленных данных видно, что для преобразованных кривых они ниже, чем для положительных частей непреобразованных кривых, и уменьшаются с увеличением продолжительности процесса. В целом такой ход изменения энергии активации соответствует данным литературы [18, 19].

Особый интерес представляет точка инверсии, положение которой, по-видимому, определяется свойствами поверхности адсорбентов и отражает изменение механизма адсорбции вследствие наличия как положительного, так и отрицательно заряженных кластеров на поверхности исследуемых адсорбентов. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Таким образом, установлено, что при взаимодействии синтетических алюмосиликатов, содержащих <40% Al_2O_3 , с растворами полиакриловой кислоты на начальной стадии процесса наблюдается отрицательная адсорбция полиэлектролита,

которая со временем переходит в положительную. При повышении температуры имеет место закономерное сокращение времени перехода отрицательной адсорбции в положительную. Предложена физическая модель отрицательно-положительной кинетики адсорбции ПАК алюмосиликатами и методы расчета кинетических параметров (констант скорости и энергии активации процесса) для всего диапазона времени взаимодействия. Кинетические параметры, рассчитанные по этой модели, имеют положительный знак во всем диапазоне времен и показывают, что константы скорости и энергии активации адсорбции ПАК исследуемыми адсорбентами зависят не только от их состава и свойств, но и от степени заполнения активных зон полиэлектролитом. При малых заполнениях поверхности адсорбента молекулами ПАК взаимодействие осуществляется по механизму активированной хемосорбции, при больших – по механизму физической адсорбции.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 02-04-48970) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почв и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 287 с.
2. *Горбунов Н.И., Орлов Д.С.* // Почвоведение, 1977. № 7. С. 117.
3. *Заварзина А.Г.* Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв. Автореф. дис....канд. биол. наук. М.: МГУ, 2000. 18 с.
4. *Орлов Д.С.* Химия почв. М. Изд-во МГУ, 1992. 399 с.
5. *Орлов Д.С., Пивоварова И.А.* // Почвоведение. 1974. № 5. С. 30.
6. *Davis J.A.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 2381.
7. *Mortland M.M.* // Adv. Argon. 1970. V. 22. P. 75.
8. *Parfitt R.L., Fraser A.R., Farmer V.C.* // J. Soil Sci. V. 28. P. 289.
9. *Shlautman M.A., Morgan J.J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1994. V. 58. № 20. P. 4293.
10. *Spark K.M., Wells J.D., Johnson B.B.* // Aust. J. Soil Res. 1997. V. 35. P. 103.
11. *Гедройц К.К.* Учение о поглонительной способности почв. Избран.соч. М.: Сельхозгиз, 1955. Т. 1. С. 242.
12. *Пинский Д.Л.* Ионообменные процессы в почвах. Пушкино: ОНТИ, 1997. 166 с.
13. *Barrow N.J., Show T.S.* // Soil Sci. 1977. V. 124. № 5. P. 26.
14. *Карпунин А.И., Степанова Л.П.* // Докл. ТСХА. 1976. Вып. 218. С. 48.
15. *Кулешова И.Д., Толстая С.Н., Таубман А.Б.* Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова думка, 1971. 263 с.
16. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С. 1113.
17. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* // Почвоведение, 2002. № 10. С. 1181.
18. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
19. *Малеев И.И.* Адсорбция полистирола и полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот на твердой поверхности: Автореф. дис. ... канд. хим наук. Львов. 1965. 23 с.
20. *Солтыс М.Н., Малеев И.И., Полонский Т.М., Никитюк И.М.* Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1970. 240 с.
21. *Silberberg A.* // J. Phys. Chem. 1962. Part 1. V. 66. №.10. P. 1872.
22. *Korall J., Ullman R., Eirich F.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 5. P. 541.
23. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 413 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.1

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НЕНАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ С ДЕФЕКТНОЙ
ПОВЕРХНОСТЬЮ КРИСТАЛЛА β -AgI**

© 2005 г. С. В. Шевкунов

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: root@shevk.hop.stu.neva.ru

Поступила в редакцию 16.11.2004 г.

Установлено, что в ненасыщенном паре, при давлении, выше некоторого порогового значения, на поверхности кристалла йодистого серебра образуется мономолекулярный слой воды; рост слоя носит лавинообразный характер. Сделан вывод, что электрическое поле ионной пары делает возможным формирование на поверхности подложки пятен, представляющих фрагменты двумерной сети молекул воды, сцепленных водородными связями, и повторяющих гексагональную структуру поверхности кристалла. Отмечено, что такие пятна в поле диполя термодинамически устойчивы и образуются при давлении пара ниже порогового. Показано, что диаметр пятна определяется давлением пара и растет при его увеличении; пятна сливаются и покрывают всю поверхность подложки при достижении порогового значения давления.

Вода проявляет во взаимодействии с кристаллическими поверхностями уникальные свойства. Из-за относительно высокого значения дипольного момента, молекулы воды втягиваются в поле кристаллических дефектов, формируя зародыши конденсата. Рост зародышей при пересыщении пара находится в сильной зависимости от комплементарности структуры кристаллической подложки молекулярному порядку, формирующемуся в конденсированной фазе под действием водородных связей.

Особое внимание привлекает взаимодействие паров воды с поверхностью кристаллического йодистого серебра (AgI) [1–4]. Экспериментально установлено [5–11], что йодистое серебро в форме аэрозоля является наиболее активным из известных веществ, стимулирующих гетерогенную нуклеацию пара. Это свойство используется для воздействий на атмосферные процессы посредством искусственной нуклеации атмосферной влаги. В то же время механизм, обеспечивающий высокую активность AgI, остается невыясненным полностью. Свои уникальные свойства AgI обретает только в форме аэрозоля, причем активность аэрозоля зависит от конкретного способа его приготовления. Естественно ожидать, что действие кристаллических дефектов играет здесь существенную роль.

В представленной работе методом компьютерного моделирования на молекулярном уровне исследуется влияние простейшего кристаллического дефекта в виде пары “лишних” ионов на поверхности кристалла на взаимодействие ненасыщенных паров воды с поверхностью кристаллического йо-

дистого серебра. Согласно гипотезе, высказанной на основании экспериментальных наблюдений в [11], на начальной стадии нуклеации на поверхности кристалла йодистого серебра формируется мономолекулярный слой воды. Дальнейший рост зародыша конденсата в направлении, перпендикулярном к поверхности подложки, зависит от взаимодействия пара с этим мономолекулярным слоем, а не с подложкой как таковой.

Хорошо известно, что точка кристаллизации малых кластеров молекул воды сильно смещена к низким температурам [12–17]. Влияние подложки распространяется на ближайшие к ее поверхности слои, которые в этих условиях остаются в квазижидком состоянии [18]. Переход в кристаллическое состояние при таких температурах следует ожидать только для кластеров с размерами, близкими к макроскопическим. Представленные расчеты относятся к стадии, предшествующей лавинообразной нуклеации, а состояние зародыша конденсата следует классифицировать как квазижидкое.

**ДАННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ О ВЛИЯНИИ
МАЛЫХ ПРИМЕСЕЙ**

Кристаллические дефекты на поверхности подложки проявляют себя косвенно в вариациях активности твердокристаллического аэрозоля в зависимости от наличия относительно малых газообразных примесей. Малые количества примесей не в состоянии воздействовать одновременно на

всю поверхность подложки. Их существенное влияние можно объяснить только действием в наиболее активных местах. Действие малых примесей, является косвенным свидетельством сильной неоднородности поверхности кристалла.

В [5] взвесь в ацетоне смеси йодистого серебра с концентрацией 0.5% и йодида аммония (NH_4I) поджигалась и рассеивалась в воздушном потоке аэродинамической трубы. Йодистое серебро сублимировало, а затем быстро охлаждалось и конденсировалось в аэрозольные частицы. Обнаружено, что с ростом концентрации NH_4I до 7–10% наблюдается увеличение количества активных центров нуклеации на частицах AgI .

В [6] описан эффект усиления нуклеации пара на аэрозоле йодистого серебра при включении в состав реагента незначительных количеств перхлората аммония (NH_4ClO_4). В работе высказано предположение, что ионы хлора включаются в решетку и создают активные места, которые способствуют нуклеации. В [7] экспериментально установлено, что наилучший эффект нуклеации на аэрозольных частицах достигается при соотношении AgI к NH_4ClO_4 1 : 10. При этом исходная взвесь в ацетоне включает 0.5% йодистого серебра и 2% йодида аммония. Аналогичные добавки перхлората натрия (NaClO_4) дали гораздо меньшее повышение активности аэрозоля.

В [8] в качестве загрязняющих агентов использовались продукты термического разложения хлористого и азотнокислого аммония: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, а также сернистый ангидрид SO_2 , полученный сжиганием серы. Действие различных примесей различается радикально: закись азота и продукты разложения хлористого аммония вызвали ослабление активности аэрозоля AgI в несколько раз, причем в последнем случае ответственность за блокирование активных центров лежит на хлористом водороде. Сернистый ангидрид практически не влиял на активность аэрозоля. Наиболее сильно действуют галоиды, однако направление действия разных галоидов может быть противоположным. Эти различия связываются в [9] с различными донорно-акцепторными характеристиками йода, хлора, брома и т.п. Если хлор и бром понижают активность поверхности AgI , то йод, наоборот, может ее существенно повышать [10]. В то же время чистый йод в отсутствие AgI не оказывает никакого стимулирующего действия на нуклеацию пара. Наибольшее влияние малые добавки галогенов оказывают при малых переохлаждениях и в малых концентрациях.

ДЕТАЛИ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЦЕДУРЫ

В представленных компьютерных расчетах парные взаимодействия вода – вода U_{pair}^{w-w} описываются пятицентровым потенциалом ST2 Рамана и Стиллинжера [19]. Электростатическое взаимодействие молекул воды с ионами кристаллической решетки подложки U_{coul}^{i-w} записываются в виде суммы кулоновских взаимодействий точечных зарядов молекул воды q_k , содержащихся в потенциале ST2, и зарядов ионов Q_0^n .

$$U_{\text{coul}}^{i-w} = \sum_{i,n} \left[\sum_{k=1}^{k=4} \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r}_k^i - \mathbf{x}_0^n|} q_k \right], \quad (1)$$

где, Q_0^n – точечный заряд в центре n -го иона, а \mathbf{x}_0^n – его координата. Энергия поляризации молекул, расположенных в точках \mathbf{r}_0^i , в поле ионов и внешнем поле записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{\text{pol}}^{w-i} = -\frac{1}{2} \alpha_w \sum_i \left[\sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i) \right]^2, \quad (2)$$

где α_w – изотропная поляризуемость молекулы воды, $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^i)$ – напряженность электрического поля n -го иона в точке \mathbf{r}_0^i , где находится молекула номер i :

$$\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \frac{Q_0^n}{|\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{x}_0^n). \quad (3)$$

Энергия индуцированных на молекулах диполей в электрическом поле молекул представляет сумму по всем молекулам:

$$U_{\text{ind, perm}}^{w-w} = - \sum_j \mathbf{E}^w(\mathbf{r}_0^j) \mathbf{p}_j^{\text{ind}}. \quad (4)$$

Поле молекул в точке \mathbf{r}_0^i , где расположена j -ая молекула, равно

$$\mathbf{E}^w(\mathbf{r}_0^i) = \sum_{i \neq j} \sum_{k=1}^4 \frac{q_k}{|\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i|^3} (\mathbf{r}_0^j - \mathbf{r}_k^i), \quad (5)$$

а дипольный момент j -ой молекулы, индуцированный полем ионов, включает сумму по всем ионам: $\mathbf{p}_j^{\text{ind}} = \alpha_w \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}_0^j)$.

Энергия взаимодействия индуцированных на молекулах диполей записывается в виде первого члена мультипольного ряда:

$$U_{\text{ind, ind}}^{\text{w-w}} = \sum_{i < j} \left[\frac{(\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \mathbf{p}_j^{\text{ind}})}{(r_{ij})^3} - 3 \frac{(\mathbf{p}_i^{\text{ind}} \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{p}_j^{\text{ind}} \mathbf{r}_{ij})}{(r_{ij})^5} \right]. \quad (6)$$

Обменное и дисперсионное взаимодействия между ионами и молекулами представлено в форме потенциала Леннард-Джонса

$$U_{\text{LD}}^{i-w} = \sum_n \sum_i 4\epsilon_0^n \left(\left[\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma_n}{R_{ni}} \right]^6 \right), \quad (7)$$

где $R_{ni} = |\mathbf{r}_0^i - \mathbf{x}_0^n|$ – расстояние между центром n -го иона и атомом кислорода i -ой молекулы.

Энергия поляризации ионов в поле других ионов, внешнем поле и поле молекул получается суммированием по всем ионам:

$$U_{\text{pol}}^{i-(wi)} = - \sum_m \frac{\alpha_m^i}{2} (\mathbf{E}^i(\mathbf{x}_0^m) + \mathbf{E}^w(\mathbf{x}_0^m))^2, \quad (8)$$

где α_m^i – поляризуемость m -го иона. Поле всех остальных ионов в точке \mathbf{x}_0^m , где расположен центр m -го иона, рассчитывается по формуле

$$\mathbf{E}^i(\mathbf{x}) = \sum_{n \neq m} \left[\frac{Q_0^n(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0^n|^3} \right]. \quad (9)$$

Численные значения параметров в потенциале взаимодействия ионов с молекулами воды совпадают с таковыми в [20]: поляризуемость молекулы воды $\alpha_w = 1.44 \text{ \AA}^3$, заряд иона Ag^+ в кристаллической решетке AgI равен $Q_0^+ = 0.6e = +0.96126 \times 10^{-19} \text{ Кл}$, параметры потенциала Леннард-Джонса $\epsilon_0^+ = 0.38027 \times 10^{-20} \text{ Дж}$, $\sigma_+ = 3.17 \text{ \AA}$, поляризуемость иона $\alpha_+^i = 2.40 \text{ \AA}^3$; аналогичные значения для иона Γ составляют $Q_0^- = -0.6e = -0.96126 \times 10^{-19} \text{ Кл}$, а также $\epsilon_0^- = 0.43241 \times 10^{-20} \text{ Дж}$, $\sigma_- = 3.34 \text{ \AA}$ и $\alpha_-^i = 6.43 \text{ \AA}^3$.

Известны три устойчивые модификации кристалла йодистого серебра, различающиеся симметрией решетки. Абсолютно устойчивым в естественных условиях атмосферы является кристалл β - AgI . Симметрия решетки β - AgI относится к гексагональной сингонии с пространственной группой $R6_3mc$. Ячейка периодичности решетки β - AgI базисцентрирована и обладает зеркальной плоскостью симметрии. Решетка кристалла β - AgI представляет две гексагональные подрешетки из ионов Ag^+ и ионов Γ , вставленные одна в другую. Подрешетка Ag^+ смещена относительно подрешетки Γ вдоль оси вращательной симметрии на 2.810 \AA . Слои ио-

нов Ag^+ и Γ , параллельные основанию ячейки периодичности, располагаются попарно: расстояние в паре между ближайшими слоями противоположных ионов составляет 0.937 \AA , а расстояние между парами слоев примерно в три раза больше – 2.810 \AA . В представленной работе исследуется нуклеация на гранях, параллельных основаниям ячейки периодичности β - AgI базовых гранях, где расположение ионов наиболее близко к структуре льда. Компьютерные расчеты выполнены методом Монте-Карло с кристаллической подложкой, состоящей из восьми слоев. Каждый слой состоит из $24 \times 24 = 576$ ионов одного знака заряда, расположенных в одной плоскости. Таким образом, моделируемый фрагмент состоит из $8 \times 576 = 4608$ ионов обоих знаков. Исследуется адсорбция в центральной области фрагмента, достаточно далеко от краев. Для этого над поверхностью кристалла методом Монте-Карло численно моделируется равновесный пар из молекул воды, которым предоставляется возможность свободно оседать и испаряться с поверхности кристалла в соответствии с гиббсовским распределением по микросостояниям. Адсорбируемые молекулы располагаются не ближе 25 \AA от края фрагмента, что делает влияние краев ничтожно малым. Для построения зависимостей от размера зародыша, выполнено 100 сеансов моделирования в интервале $1 \leq N \leq 100$. Для каждого значения N марковский случайный процесс состоял из 9 миллионов шагов.

Свободная энергия и работа образования зародыша рассчитаны методом биканонического статистического ансамбля [21–25].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Работа формирования зародыша конденсированной фазы размера N из пара при заданном давлении p выражается разностью

$$A(N, p, T) = G(N, T) - N\mu_g(p, T), \quad (10)$$

где $\mu_g(p, T)$ – химический потенциал молекул пара при давлении p и температуре T , $G(N, T)$ – энергия Гиббса зародыша. Согласно (10), зависимость $A(N, p, T)$ от давления p определяется только зависимостью $\mu_g(p, T)$. Если кривая зависимости $G(N, T)$

от размера N выпуклая ($\frac{\partial^2 G(N, T)}{\partial N^2} < 0$), существу-

ет такое давление пара p , при котором работа $A(N, p, T)$ имеет максимум. Положение максимума соответствует критическому размеру зародыша.

Наоборот, вогнутая кривая ($\frac{\partial^2 G(N, T)}{\partial N^2} > 0$) озна-

чает существование минимума на зависимости $A(N, p, T)$. Положение минимума отвечает размеру термодинамически устойчивого зародыша. Ус-

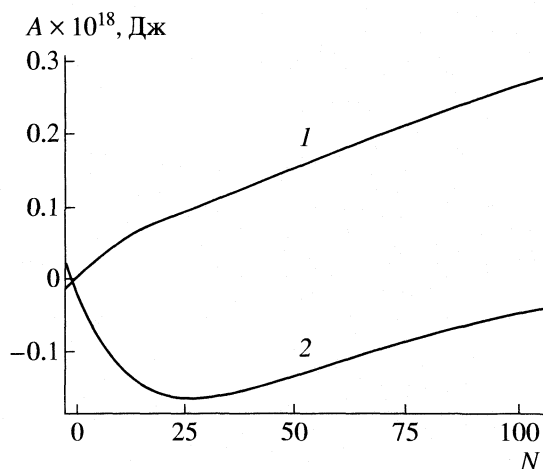


Рис. 1. Равновесная работа образования из пара с давлением 0.0625 кПа при 273 К зародыша мономолекулярного слоя воды на поверхности скола, параллельной базовой грани кристаллической решетки β -AgI: 1 – в отсутствие кристаллических дефектов, 2 – в поле точечного кристаллического дефекта в виде ионной пары Ag^+I^- на поверхности кристалла. Кривые получены сглаживанием по рассчитанным точкам.

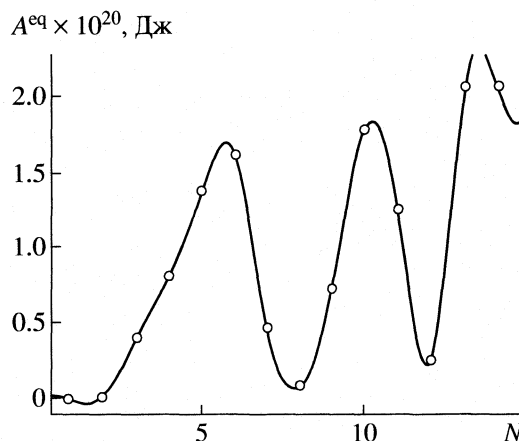


Рис. 2. Равновесная работа образования зародыша мономолекулярного слоя воды при 273 К на поверхности скола, параллельной базовой грани кристаллической решетки β -AgI, из пара, находящегося в равновесии с зародышем. Поверхность без кристаллических дефектов.

тойчивость конденсата на начальной стадии формирования определяется знаком первой производной химического потенциала молекул в зародыше:

$$\frac{\partial \mu(N, T)}{\partial N} = \frac{\partial^2 G(N, T)}{\partial N^2} : \text{если химический потенциал}$$

растет с N , зародыш может быть устойчивым при некотором давлении пара; если химический потенциал уменьшается с размером кластера, зародыш термодинамически неустойчив, и существует критический размер, отвечающий барьеру нуклеации. Высота этого барьера представляет собой работу образования критического зародыша из пара, который находится в равновесии с ним:

$$A^{\text{eq}} = G(N, T) - N\mu(N, T). \quad (11)$$

Положительность A^{eq} означает термодинамическую неустойчивость, а отрицательность – устойчивость зародыша.

Численный расчет показывает, что работа образования зародыша конденсированной фазы из пара на сколе, параллельном базовой грани кристалла β -AgI в отсутствие кристаллических дефектов почти линейно зависит от количества молекул в зародыше, рис. 1. Небольшое отклонение от линейной зависимости (выпуклость), отвечающее неустойчивости зародыша, наблюдается только при экстремально малых размерах ($N < 6$), при этом высота барьера не превышает несколько $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана). Очевидно, такой барьер не в состоянии существенно замедлить нуклеацию – метастабильные состояния отсутствуют. Детальный анализ кривых без сглаживания пока-

зывает, что с наращиванием размера зародыша высота барьера демонстрирует осцилляции (рис. 2), обусловленные структурированием. Минимальным устойчивым элементом структуры является кольцо, составленное из шести молекул воды, сцепленных водородными связями, причем один водород каждой молекулы участвует в водородной связи с соседней молекулой, а другой оказывается свободным. Следующая устойчивая структура состоит из двух смежных шестизвенных колец, имеющих две общие молекулы, и, соответственно, состоит из десяти молекул. Добавление следующего кольца, смежного с первыми двумя, формирует устойчивую структуру из тринадцати молекул и т.д. Числам $N = 6, 10, 13$ отвечают минимумы на зависимости энергии Гиббса присоединения молекулы из пара $\mu(N, T) - \mu_g(p, T)$ и максимумы на зависимости A^{eq} (рис. 2). Физическая причина образования максимумов A^{eq} состоит в том, что более устойчивый зародыш требует для предотвращения его испарения меньшее давление пара над подложкой, однако формирование кластера из пара с меньшим давлением требует совершения большей работы.

При 273 К работа формирования зародыша (10) меняет знак с положительного на отрицательный при давлении пара ~ 0.1 кПа, т.е. в пять раз меньше, чем насыщающее давление пара над плоской границей раздела фаз (0.5 кПа). В парах воды с давлением выше 0.1 кПа на поверхности подложки происходит лавинообразный рост зародыша, однако это не означает конденсации в макроскопическую фазу, так как зародыш растет только вдоль поверхности, формируя мономолекулярный слой, покрывающий всю подложку. Второй и следующие слои не образуются. Молекулы в мономоле-

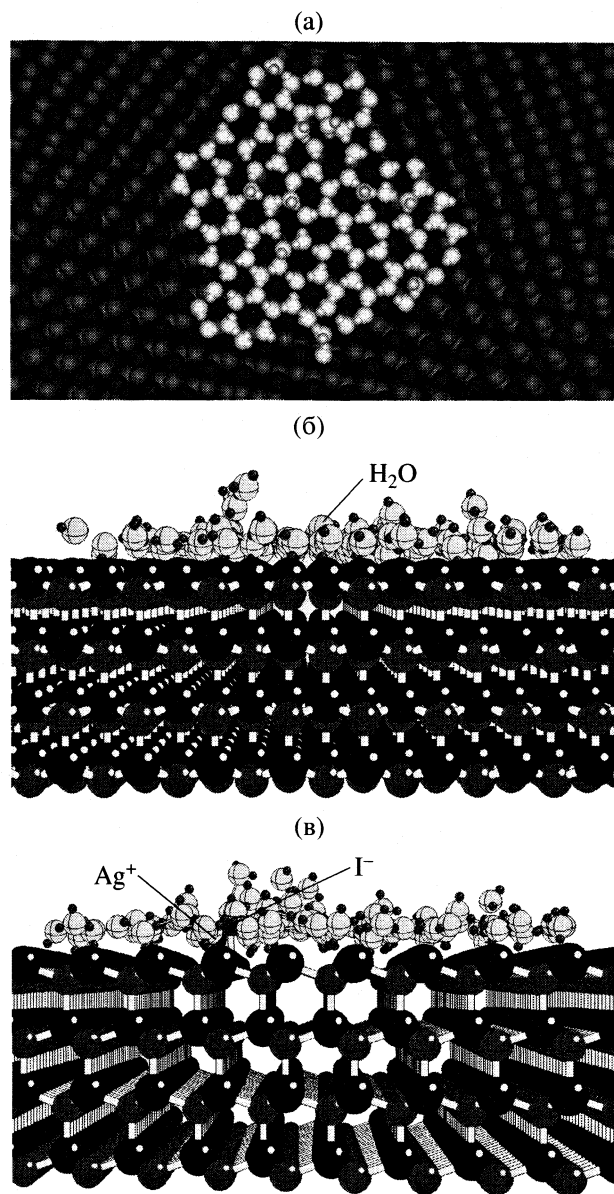


Рис. 3. Растущий зародыш мономолекулярного слоя воды на поверхности скола, параллельной базовой грани кристаллической решетки β -AgI при температуре 273 К (а); вид сбоку (б), в поле кристаллического дефекта в виде ионной пары Ag^+I^- на поверхности кристалла (в). Кристаллические дефекты отсутствуют.

кулярном слое располагаются на поверхности в промежутках между ионами серебра, повторяя гексагональную структуру поверхностного слоя кристалла, причем половина из них оказывается над ионами йода следующего кристаллического слоя, а половина – нет (рис. 3а), однако ориентационный порядок в этом слое молекул оказывается неблагоприятным для удержания следующих молекулярных слоев (рис. 3б).

В поле кристаллического дефекта в виде пары противоположных Ag^+ и I^- зависимость работы образо-

вания зародыша от размера качественно меняется: кривая становится вогнутой (рис. 1), что отвечает термодинамической устойчивости зародыша. Зародыш сохраняет плоскую форму – второй и следующие устойчивые молекулярные слои не образуются, рис. 3в. Минимум работы образования (устойчивый размер) при увеличении давления пара смещается к большим значениям, и при давлении примерно в 0.1 кПа пятно целиком покрывает поверхность подложки. Глубина минимума работы образования почти линейно растет с увеличением устойчивого размера и для кластера из 100 молекул составляет примерно $100k_B T$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32012-а и 04-03-81002-Бел 2004-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ward R.C., Hale B.C., Terrazas S. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 420.
2. Han K., Hale B.N. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 29.
3. Hale B.N., Kiefer J., Ward C.A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 1991.
4. Zapadinsky E.L., Kulmala M. // Ibid. 1995. V. 102. P. 6858.
5. Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И. и др. // Тр. Украинского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института / Под ред. Р.А. Бахановой, И.Н. Осокиной. Вып. 242. С. 102. М.: Гидрометеоиздат, 1991.
6. DeMott P.J., Pinnegan W.G., Grant L.O. // J. Clim. Appl. Met. 1983. V. 22. P. 1190.
7. Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И., Олейник Р.В. // Тр. Украинского регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института / Под ред. В.П. Баханова, Г.С. Воронова. Вып. 230. С. 11. М.: Гидрометеоиздат, 1989.
8. Баханова Р.А., Куку Е.И., Силаев А.В. и др. // Тр. Всесоюз. конф. "Активные воздействия на гидрометеорологические процессы". Нальчик, 22–25 октября 1991 года. СПб.: Гидрометеоиздат, 1995. Т. 2. С. 218.
9. Ким Н.С., Шевчук Е.А., Шилин А.Г., Шкодкин А.Г. // Там же. СПб.: Гидрометеоиздат, 1995. Т. 2. С. 226.
10. Ким Н.С., Шилин А.Г., Шкодкин А.Г. // Тр. Всесоюз. семинара "Активные воздействия на градовые процессы и перспективы усовершенствования льдообразующих реагентов для практики активных воздействий" / Под ред. Л.М. Федченко. Нальчик, 16–21 октября 1989 г. М.: Гидрометеоиздат, 1991. С. 211.
11. Никандров В.Я. Искусственные воздействия на облака и туманы, Ленинград: Гидрометеоиздат, 1959.
12. Шевкунов С.В. // Коллоидный журн. 2001. Т. 63. С. 560.
13. Vegiri A., Shevkunov S.V. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 4175.

14. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // J. Molec. Struct. (THEOCHEM). 2001. V. 574. № 1. P. 27.
15. *Shevkunov S.V., Vegiri A.* // Ibid. 2002. V. 593. № 1–3. P. 19.
16. *Шевкунов С.В.* // Докл. РАН. 2003. Т. 388. С. 751.
17. *Шевкунов С.В.* // Коллоидный журн. 2003. Т. 65. С. 274.
18. *Taylor J.H., Hale B.N.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 9732.
19. *Stillinger F.H., Rahman A.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1545.
20. *Hale B.N., Kiefer J.* // Ibid. 1980. V. 73. P. 923.
21. *Shevkunov S.V., Martsovski A.A., Vorontsov-Velyamov P.N.* // Molecular Simulation. 1990. V. 5. P. 119.
22. *Шевкунов С.В.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 340.
23. *Шевкунов С.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 583.
24. *Шевкунов С.В.* // Журн. общ. химии. 2002. Т. 72. С. 735.
25. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2003. V. 623. № 1–3. P. 221.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫХ ГИСТЕРЕЗИСОВ

© 2005 г. Л. К. Патриляк

Национальная академия наук Украины, Институт биоорганической химии и нефтехимии, Киев

E-mail: patrylak@visti.com

Поступила в редакцию 26.11.2004 г.

Сформулирован принцип термодинамической независимости смачивания и заполнения мезопор, что позволяет снять противоречие между неравновесностью систем “адсорбент-адсорбтив” и применением к ним уравнений классической термодинамики. Предложен метод расчета термодинамических параметров смачивания и заполнения.

Адсорбция на мезопористых адсорбентах сопровождается, как известно, явлением капиллярной конденсации, а изотермы адсорбции–десорбции включают гистерезисные участки. Согласно классификации IUPAC, такие изотермы относятся к типу IV (рис. 1, IVa).

Несмотря на более чем столетнюю историю изучения адсорбции, принципы, управляющие заполнением мезопор, поняты не до конца, а интерпретация гистерезисов в сочетании с явлениями капиллярной конденсации и капиллярного испарения до сих пор вызывает затруднения [1]. Не разработана термодинамика гистерезисов: на основе подходов классической термодинамики невозможно объяснить одновременное существование двух положений равновесия. Поиск причин, порождающих гистерезисы, ведется на путях анализа процессов конденсации–испарения для моделей пор различной формы. Найдено, в частности, что в случае цилиндрических закрытых с одного конца, а также клиновидных и конических пор гистерезисы отсутствуют. Этот экспериментальный факт трактован [1–3] через одинаковую кривизну мениска при испарении и конденсации для пор данных типов. Вместе с тем, для цилиндрических открытых с обоих концов пор имеющиеся теории предсказывают наличие гистерезисов.

В этой связи большой интерес представляют работы по изучению адсорбции на монопористых адсорбентах типа MCM-41 и SBA-15 с цилиндрическими открытыми порами [4–9]: по мере возрастания температуры гистерезисные петли (рис. 1, IVb) суживаются [4, 5, 9], вплоть до вырождения в полностью равновесные участки изотерм (рис. 1, IVc) [6–8].

С позиций данной особенности мезопористые адсорбционные системы можно уподобить системам

$$A(\text{тв.}) + B(\text{г(п)}) = AB(\text{тв.}), \quad (1)$$

которым также свойственны гистерезисы при низких температурах, тогда как выше некоторой температурной точки они исчезают, и системы предстают как равновесные. В уравнении (1) через

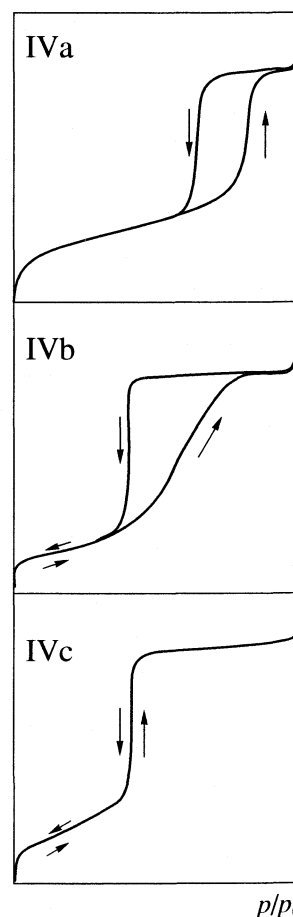


Рис. 1. Изотермы адсорбции для моноразмерных мезопор (IVa) по классификации IUPAC, а также для моноразмерных пор при низких (IVb) и высоких (IVc) температурах.

(тв.), (г) и (п) обозначены твердое, газо- и парообразное состояния соответственно. При этом соединение АВ(тв.) настолько малоустойчиво, что его существование невозможно вне кристаллического состояния, т.е. АВ(тв.) не может участвовать в равновесии в виде отдельных молекул АВ. К соединениям такого типа относятся нестехиометрические соединения включения постоянного состава, карбонаты двухвалентных металлов, кристаллогидраты, аммиакаты и некоторые другие.

В настоящей работе предпринята попытка термодинамической трактовки природы адсорбционно-десорбционных гистерезисов на основе подходов [10–14], реализованных при анализе систем (1).

Согласно этим подходам, образование АВ(тв.) представляет собой совместную кристаллизацию А и В, в результате которой осуществляется фазовый переход компонента А из собственной структуры А(тв.) в структуру АВ(тв.). Переход – неравновесный, поскольку давление А над собственной фазой А(тв.) выше его давления над АВ(тв.) [11–13]. Образование АВ(тв.) обеспечивается давлением p_1 летучего компонента В. При $p < p_1$ образование АВ(тв.) не будет иметь места: равновесная концентрация В на поверхности А слишком мала для обеспечения фазового перехода А(тв.) в АВ(тв.). Следовательно, величину p_1 можно рассматривать как константу равновесия в том отношении, что эта величина характеризует ту минимальную равновесную концентрацию В на поверхности А(тв.), после достижения которой становится возможным упомянутый фазовый переход. Готовое же соединение АВ(тв.) развивает в области гистерезиса давление диссоциации p_2 компонента В, меньшее, чем p_1 . Следовательно, давление p_1 , обеспечив образование АВ(тв.), сразу же становится избыточным по отношению к давлению диссоциации АВ(тв.). При этом неравновесный процесс образования АВ(тв.) и равновесный процесс его существования причинно не связаны друг с другом – давления p_1 и p_2 являются независимыми термодинамическими параметрами системы (1), а зависимости $\lg p_1 - 1/T$ и $\lg p_2 - 1/T$ пересекаются в некоторой температурной точке T_0 . При $T < T_0$ реализуется неравенство $p_1 > p_2$, и в этой области имеют место гистерезисы, при $T > T_0$, наоборот, $p_1 < p_2$, и здесь гистерезисы отсутствуют – система кажется равновесной. Термодинамика таких систем описана [12] константой K в виде произведения

$$K = p_1 p_2. \quad (2)$$

В такой трактовке величины p_1 и p_2 характеризуют разности термодинамических состояний компонентов А и В в собственных фазах и в соединении АВ(тв.) соответственно.

В частности, из наклона зависимостей $\lg(p_1/p_0) - 1/T$ и $\lg(p_2/p_0) - 1/T$, где p_0 – давление насыщения компонента В, были рассчитаны разности энтальпий карбамида и ряда n -парафинов в собственных фазах и в соединениях включения “карбамид-парафин” [14]. При этом получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных величин.

Мы усматриваем большую аналогию между давлениями p_1 и p_2 , с одной стороны, и давлениями адсорбции p_a и десорбции p_d (или p_a/p_0 и p_d/p_0) – с другой. При этом, вслед за Коэном [15] и другими авторами [1–3], будем исходить из правомерности вовлечения в теоретический анализ представления о цилиндрическом мениске в цилиндрических открытых порах до заполнения их конденсатом.

Действительно, гистерезисы в системах “адсорбент-адсорбтив” означают, что, подобно величине p_1 по отношению к величине p_2 в системах (1), относительное давление адсорбтива p_a/p_0 , обеспечив капиллярную конденсацию, сразу же становится избыточным по отношению к давлению десорбции p_d/p_0 . По аналогии с системами (1), можно утверждать, что давления p_a и p_d или относительные давления p_a/p_0 и p_d/p_0 также характеризуют термодинамику некоторых независимых друг от друга процессов.

Согласно установленным представлениям, адсорбционная ветвь отражает капиллярную конденсацию внутри пор. Однако в процессе капиллярной конденсации условно можно выделить два этапа: образование жидкостной пленки, например, упомянутого цилиндрического мениска на стенках открытых цилиндрических пор (смачивание стенок, т.е. фазовый переход пара в жидкость) и собственно заполнение пор со смоченными уже стенками. Оба этапа существенно различаются между собой: при смачивании конденсат зарождается и распространяется в поре при соответствующей величине угла смачивания $\theta = \theta_{см}$, тогда как заполнение уже смоченных пор идет при $\theta = 0$.

На первый взгляд, может показаться, что p_a характеризует оба этапа одновременно. На самом деле это не так, поскольку p_a , обеспечив образование жидкостной пленки на поверхности пор, никоим образом уже не влияет на процесс их заполнения, который протекает спонтанно, ввиду того что заполненные поры характеризуются меньшим давлением p_d , как это следует из сопоставления p_a и p_d на ветвях гистерезисных петель при одинаковых степенях заполнения адсорбента. А значит, p_a не может отражать термодинамику заполнения пор. Величина p_a является по существу давлением смачивания, т.е. тем минимальным давлением, которое необходимо для образования жидкостной пленки на стенках пор. Подобно давлению p_1 для системы (1), величина p_a является константой равновесия в том отношении, что до

момента смачивания характеризует ту минимальную равновесную концентрацию адсорбата на поверхности мезопор, после достижения которой становится возможным образование жидкостной пленки. Следовательно, p_a отражает лишь процесс смачивания стенок пор, и не больше.

Равновесный процесс испарения из заполненных пор не будет, очевидно, иметь ничего общего с процессом смачивания стенок пор, т.е. образованием жидкостной пленки, поскольку оба они идут по различным механизмам и управляются различными законами. Давление p_d и есть константа равновесного процесса испарения. Непосредственно после испарения конденсата стенки пор остаются смоченными, однако впоследствии, с углублением степени десорбции, постепенно и самопроизвольно высушиваются. Равновесное заполнение смоченных пор теоретически возможно только при $p_a \leq p_d$. В случае же $p_a > p_d$ такое заполнение исключается, поэтому реализация неравенства

$$p_a > p_d \quad (3)$$

ведет к спонтанному заполнению смоченных пор.

Таким образом, гистерезисная петля отражает два сложных процесса. Процесс адсорбции, состоящий из равновесной стадии смачивания стенок пор и неравновесной стадии самопроизвольного заполнения смоченных пор, и процесс десорбции, состоящий из равновесной стадии опорожнения пор и неравновесной стадии самопроизвольного их высушивания. Ветви гистерезисной петли описывают только равновесные стадии: смачивания стенок при адсорбции и опорожнения пор при десорбции.

Для некоторой степени заполнения адсорбента α в области гистерезиса, величины p_a/p_0 и p_d/p_0 можно рассматривать как константы двух частных процессов, которые в виде произведения дают общую константу адсорбции

$$K^a = (p_a/p_0)(p_d/p_0). \quad (4)$$

Константа K^a в виде $1/K^a$ является мерой падения энергии Гиббса ΔG_a^0 в процессе адсорбции для некоторой величины α при стандартных условиях проведения процесса. Наклоном зависимости $\lg K^a - 1/T$ для данного значения величины α дается изостерическая энтальпия адсорбции ΔH_a как сумма изостерической энтальпии смачивания $\Delta H_{см}$, найденной из наклона зависимости $\lg(p_a/p_0) - 1/T$, и изостерической энтальпии заполнения пор со смоченными стенками, равной по величине энтальпии десорбции ΔH_d из запол-

ненных пор и найденной из наклона зависимости $\lg(p_d/p_0) - 1/T$:

$$\Delta H_a = \Delta H_{см} + \Delta H_d. \quad (5)$$

Следовательно, подобно системам (1), для неравновесной в целом системы “адсорбент-адсорбат” вполне правомерно применение соотношений равновесной термодинамики.

Заметим, что представленный уравнением (5) баланс энтальпий не учитывает энтальпию образования адсорбционной пленки. Последняя величина может быть найдена в рамках классических равновесных подходов.

Результаты проведенного анализа адсорбции в открытых цилиндрических порах не противоречат специфике адсорбции в закрытых цилиндрических, клиновидных и конических порах [1].

Зарождение жидкой фазы в порах первого типа начнется из самого дна, причем легче, чем в открытых цилиндрических порах благодаря двойной кривизне дна. Еще проще произойдет зарождение конденсата в случае клиновидных и конических пор – на пересечении плоскостей клина и в вершине конуса, соответственно. Во всех трех случаях процесс смачивания идет в части поры меньшего размера, а заполнение, наоборот, – в части поры большего размера. Естественно, что реализация процесса заполнения при таких условиях будет требовать большего давления, чем давление смачивания p_a . Этим большим давлением и будет p_d . Поскольку p_d характеризует равновесный процесс, то в результате создается иллюзия полной, равновесной изотермы. Однако рассчитанные из семейства таких изотерм для различных значений α величины ΔH_a (а фактически – ΔH_d) были бы меньше калориметрических теплот адсорбции, поскольку не учитывали бы составляющих $\Delta H_{см}$. Т.е. эти изотермы включают только десорбционные ветви гистерезисных петель, создавая впечатление реализации равенства

$$p_a = p_d. \quad (6)$$

Вместе с тем, равенство (6) при определенной температуре T_0 является вполне реальным для открытых цилиндрических пор, как это имеет место при $T = T_0$ для системы (1). Более того, для открытых цилиндрических пор при $T > T_0$ может иметь место обратное соотношение давлений p_a и p_d :

$$p_a < p_d. \quad (7)$$

Последнее значило бы теоретическую возможность “обратной” изотермы, когда ветвь адсорбции располагалась бы над ветвью десорбции. Поскольку такая ситуация экспериментально недостижима, то в случае $p_a < p_d$ всегда будет наблюдаться только ветвь десорбции, которая, однако, будет маскировать адсорбционную ветвь и приниматься за часть полной изотермы. Контро-

лирующим параметром адсорбции для случая неравенства (7) будут выступать p_d или p_d/p_0 , но не p_a или p_a/p_0 .

В связи с этим экспериментальный факт сужения петель гистерезиса для случая открытых цилиндрических пор при возрастании температуры адсорбции–десорбции [1] и перехода изотерм с гистерезисными петлями в безгистерезисные [5–7] приобретает особый теоретический вес. Причина феномена состоит в том, что при определенной температуре происходит инверсия неравенства (3) в неравенство (7). Можно было бы думать, что начиная с температуры T_0 смачивание стенок пор может происходить при более низком давлении, чем их заполнение. Однако зарождение жидкой фазы на стенках пор при $p_a < p_d$ не будет иметь места по той причине, что смоченные стенки пор характеризовались бы более высоким давлением p_d , поэтому лишь при давлении p_d произойдет зарождение жидкой фазы на стенках пор и дальнейшее равновесное заполнение пор при $\theta = 0$. Испарение конденсата также будет происходить при давлении p_d , отсюда – равновесность изотерм. Однако такие изотермы, как и рассмотренные уже изотермы для закрытых цилиндрических пор, не являются полными и по ним невозможно рассчитывать величины $\Delta H_{см}$.

Последние для безгистерезисных изотерм могут быть найдены из адсорбционных ветвей гистерезисных петель изотерм этой же системы, однако для таких температур, при которых гистерезисы еще не исчезают. После такой коррекции величины энтальпии ΔH_d , можно ожидать удовлетворительного совпадения расчетных и калориметрических значений теплоты адсорбции.

Подобно системам (1) [13], причина инверсии неравенства (3) в неравенство (7) состоит в различных наклонах температурных зависимостей $\lg(p_a/p_0) - 1/T$ и $\lg(p_d/p_0) - 1/T$. При определенной температуре T_0 зависимости пересекутся. При $T < T_0$ гистерезисные петли будут наблюдаться, при $T > T_0$ их не будет.

Интересно, что в соответствии со сказанным участок изотермы IVc (рис. 1), который заместил собой гистерезисную петлю, является практически вертикальным и аналогичным по виду десорбционной ветви изотермы IVb.

Подытоживая, заметим, что изостерические соотношения для систем “адсорбент–адсорбтив” можно изобразить в координатах $\lg(p/p_0) - 1/T$ (рис. 2), как это сделано для систем типа (1) [10]: при $T < T_0$ имеем $(p_a/p_0) > (p_d/p_0)$, что выливается в гистерезисы, при $T > T_0$, наоборот, $(p_a/p_0) < (p_d/p_0)$, и гистерезисы исчезают.

Определенной ограниченностью наработанного до сих пор весьма обширного экспериментального материала по адсорбции является то,

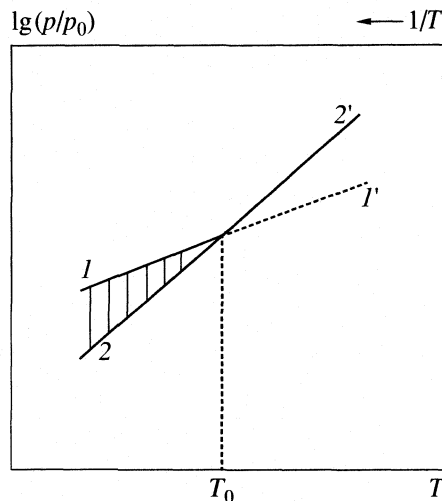


Рис. 2. Предполагаемые низкотемпературные ($T < T_0$) гистерезисы в системах “адсорбент–адсорбтив” на основе изостер адсорбции для одинаковой степени заполнения и различных температур: 1 – $\lg(p_a/p_0) - 1/T$; 2 – $\lg(p_d/p_0) - 1/T$; 1' – экстраполяция зависимости 1 в высокотемпературную ($T > T_0$) область; 2' – равновесная часть зависимости 2.

что лишь ничтожную его часть составляют данные по изучению адсорбции/десорбции при различных температурах. С точки зрения же предложенной модели последнее было бы наиболее интересным.

Вполне естественно, что температура T_0 будет зависеть от природы адсорбента и адсорбтива, поэтому при какой-то конкретной температуре для одних адсорбентов и адсорбтивов гистерезисы могут обнаруживаться, для других – нет. Правильное представление об области их наличия или отсутствия может дать только переход от отдельных температурных точек снятия изотерм к температурному диапазону, включающему ряд точек.

Таким образом, исходя из представления о совмещенности неравновесного и равновесного процессов в системах различного типа, а также об их термодинамической независимости друг от друга, мы пришли к заключению о правомерности использования аппарата классической термодинамики для описания адсорбционно-десорбционных гистерезисов, не прибегая к конкретным моделям пор. Сделанное заключение не только находится в полном согласии с практикой применения уравнения Кельвина для расчета распределения мезопор по размерам, не только однозначно отдает предпочтение десорбционной ветви, но и, самое главное, – позволяет рассматривать термодинамику смачивания и заполнения пор отдельно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.* Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications. San Diego: Academic Press, 1999. 467 p.
2. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 407 с.
3. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
4. *Burgess C.G.V., Everett D.H., Nutall S.* // *Pure Appl. Chem.* 1989. V. 61. P. 1845.
5. *Machin W.D.* // *Langmuir.* 1994. V. 10. № 4. P. 1235.
6. *Ravikovitch P.I., Domhnaill S.C., Neimark A.V. et al.* // *Ibid.* 1995. V. 11. № 12. P. 4765.
7. *Branton P.J., Sing K.S.W., White J.W.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997. V. 93. № 13. P. 2337.
8. *Branton P.J., Reynolds P.A., Studer A. et al.* // *Adsorption.* 1999. V. 5. № 1. P. 91.
9. *Morishige K., Kawano K., Hayashigi T.* // *J. Phys. Chem. B.* 2000. V. 104. № 44. P. 10298.
10. *Патриляк К.И., Моторный В.Г.* // *Журн. физ. химии.* 1975. Т. 49. № 5. С. 1104.
11. *Патриляк К.И.* // Там же. 1980. Т. 54. № 9. С. 2207.
12. *Патриляк К.И.* // Там же. 1981. Т. 55. № 11. С. 2925.
13. *Патриляк К.И.* Соединения включения и некоторые проблемы гетерогенных равновесий. Киев: Наукова думка, 1987. 164 с.
14. *Патриляк К.И.* // *Журн. физ. химии.* 1981. Т. 55. № 11. С. 2817.
15. *Cohan L.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 433.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ОБРАЩЕННО-ФАЗОВАЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ КЕТОНОВ**

© 2005 г. Н. Ю. Шумская*, С. В. Курбатова*, М. Н. Земцова**, И. К. Моисеев**

*Самарский государственный университет

**Самарский государственный технический университет

E-mail: <curbatsv@ssu.samara.ru>

Поступила в редакцию 26.11.04 г.

Изучено хроматографическое поведение некоторых кетонов на основе адамантана в условиях жидкостной хроматографии. Представлены значения факторов удерживания соответствующих соединений. Показано влияние электронных и стерических факторов на хроматографическое удерживание производных адамантана.

Производные адамантана вызывают неослабевающий интерес исследователей, прежде всего, в связи с проявляемой ими биологической активностью, обусловленной ярко выраженной липофильной природой каркасного углеродного фрагмента адамантана, что определяет проницаемость или адсорбцию вещества на клеточных мембранах. Диапазон возможного использования адамантановых производных (помимо их биологического действия) чрезвычайно широк: перфторированные адамантаны используются в качестве компонентов искусственной крови; на их основе получают алмазоподобные пленки по прочности лишь немного уступающие алмазу; опубликованы данные о возможности использования производных адамантана в качестве углеродородного ракетного топлива и в сигнальных противопожарных системах; для получения термостойких синтетических смазочных масел; а также масла для авиационных двигателей и пр. [1, 2]. Помимо чисто практических применений производные адамантана широко используются в качестве моделей для решения теоретических задач органической химии ввиду их особых свойств, связанных со структурой адамантанового каркаса [3]. Не менее интересно использование этих соединений при решении широко обсуждаемой на протяжении последних десятилетий проблемы “Количественные соотношения структура – свойство” (QSPR – Quantitative Structure-Properties Relationships) и, в частности, “Количественные соотношения структура – удерживание” (QSRR – Quantitative Structure-Retention Relationships) [4, 5].

Хроматографическое поведение этих соединений сравнительно подробно исследовано в условиях газовой хроматографии [5, 6]. Однако, не менее интересными представляются закономерности

хроматографического удерживания функциональных производных адамантана в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии, сведений о которых в литературе крайне мало [7–11].

Целью настоящей работы явилось исследование закономерностей хроматографического поведения адмантилсодержащих кетонов в условиях обращеннофазового варианта высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводили на жидкостном хроматографе “Laboratori Pistroje” с УФ-спектрофотометрическим детектором при длине волны 290 нм. Для хроматографического разделения использовали стальные насадочные колонки длиной 150 мм, внутренним диаметром 3.3 мм, размер частиц сорбента 7 мкм. В обращенно-фазовом (ОФ) варианте ВЭЖХ в качестве сорбента использовали Separon SGX-C₁₈, элюент – смесь этанол–вода (7 : 3 по объему). Подвижную фазу перед началом анализа дегазировали и отфильтровывали с помощью фильтров марки Filtrak. Растворы сорбатов готовили растворением сухих индивидуальных веществ в подходящем растворителе.

Удерживание исследованных соединений характеризовали величиной фактора удерживания (k), рассчитанного по формуле

$$k = (t_R - t_M) / t_M,$$

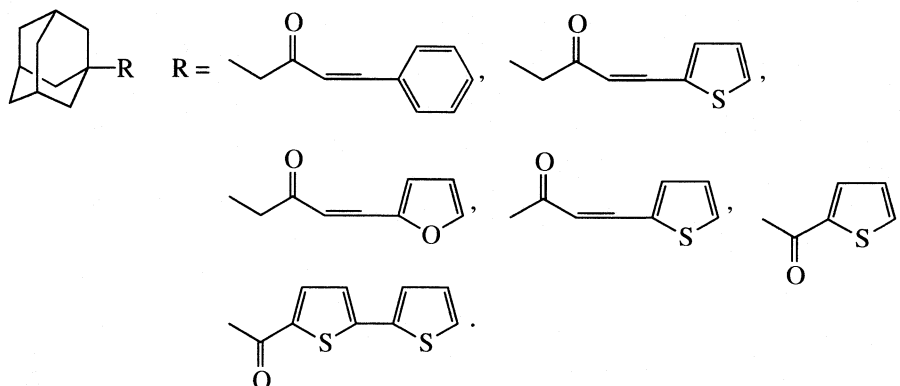
где t_R – время удерживания исследуемого вещества, t_M – время удерживания несорбирующегося вещества (нитрит натрия). Полученные значения приведены в таблице.

Значения молярного объема (V), дипольного момента (μ), поляризуемости (α), энергии гидратации (E) и коэффициента распределения в системе

n-октанол–вода ($\lg P$) были рассчитаны полуэмпирическим методом РМЗ с полной оптимизацией геометрии молекул с использованием программы Hyper Chem (таблица).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Объектами исследования были адамантилсодержащие кетоны с общей формулой



Известно, что в условиях ВЭЖХ удерживание определяется конкурирующим взаимодействием молекул сорбата с сорбентом и элюентом.

Исследованные вещества принадлежат к числу полифункциональных, содержащих липофильный адамантильный радикал и гидрофильную карбоксильную группу и, таким образом, способны как к полярным, так и неполярным взаимодействиям с компонентами хроматографической системы.

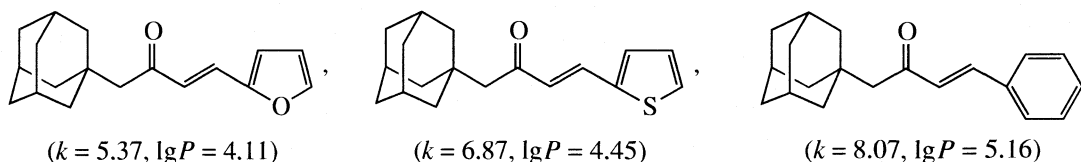
Поскольку в условиях ОФ ВЭЖХ производные адамантана удерживаются за счет дисперсионного взаимодействия объемного адамантанового каркаса с неполярной фазой, различие в величинах характеристик удерживания будет определяться природой заместителя в адамантановом ядре и природой используемого элюента. Поэтому при исследовании закономерностей удерживания функциональных производных адамантана в условиях ОФ ВЭЖХ важным является выявление специфических межмолекулярных взаимодействий молекул сорбата с подвижной фазой, обусловленных наличием соответствующих заместителей.

Для сравнительной оценки влияния природы заместителя на хроматографическое удерживание нами был использован метод структурной аналогии, необходимым условием применения которого является правильное формирование выборки соединений, позволяющее однозначно соотносить изменения в свойствах с изменениями в структуре [12]. Используя последовательную замену заместителей

в адамантановом каркасе, можно провести сравнительную оценку хроматографического удерживания функциональных производных при усложнении структуры молекул сорбатов.

Молекулы первой группы выбранных нами структурных аналогов содержат на одном конце углеродной цепи адамантил, на другой – близкие по структуре, но различающиеся природой гетероатома радикалы фурил, тиенил и фенил. Присутствие разных по природе заместителей в этих адамантилкетонах обуславливает различия в физико-химических характеристиках молекул в целом (таблица), что, в свою очередь, приводит к соответствующим изменениям величин хроматографического удерживания сорбатов. Наиболее существенными факторами, определяющими удерживание в ОФ ВЭЖХ, являются, как известно, гидрофобность (липофильность), поляризуемость и дипольный момент молекул – участников хроматографического процесса [13]. В соответствии с сольвофобной теорией Хорвата [14] рост липофильности молекулы сорбата должен приводить к увеличению хроматографического удерживания в условиях ОФ ВЭЖХ.

Как следует из представленных ниже данных, при последовательном переходе от менее липофильного фурил- к более липофильному тиенил- и затем фенилпроизводному адамантилкетонам наблюдается возрастание фактора удерживания, что хорошо согласуется с литературными данными [11]



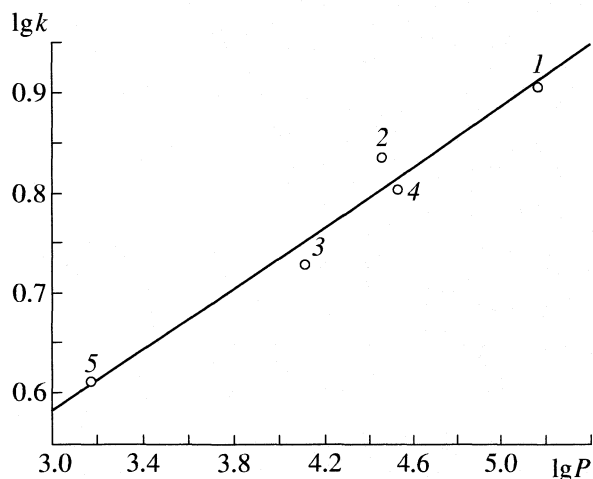


Рис. 1. График зависимости фактора удерживания от липофильности ($\lg P$) исследованных соединений ($\lg k = 0.1275 + 0.1521 \lg P$).

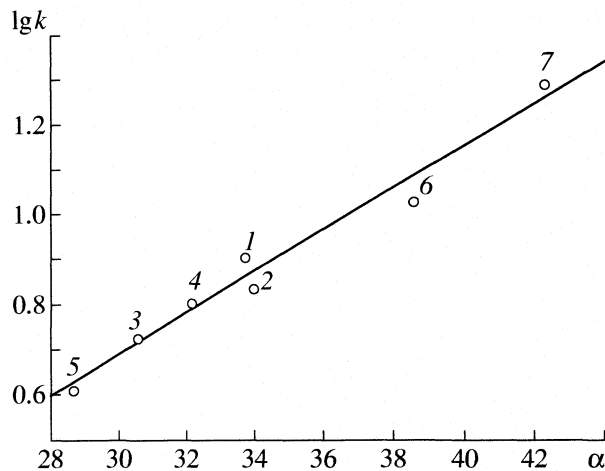
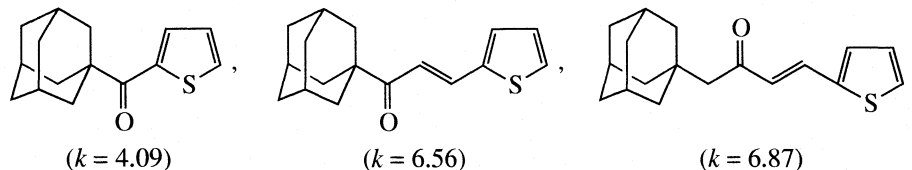


Рис. 2. График зависимости фактора удерживания от поляризуемости (α) исследованных соединений ($\lg k = -0.6969 + 0.463\alpha$).

На рис. 1 приведен график функциональной зависимости между фактором удерживания и коэффициентом распределения в системе *n*-октанол–вода, характеризующим липофильность соединений, из которого следует, что хроматографи-

ческое удерживание этих соединений изменяется симбатно изменению их липофильности.

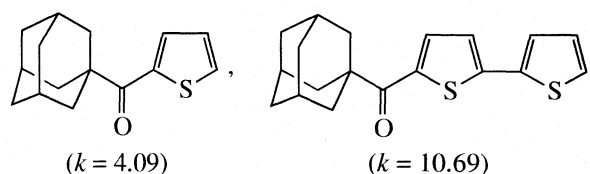
В ряду следующих соединений фактор удерживания закономерно увеличивается с удлинением углеродной цепи, и, соответственно, увеличением объема



Следует отметить, однако, что для данных соединений отсутствует симбатность в изменении фактора удерживания и липофильности. В удерживании этих структурных аналогов, по-видимому, более важную роль играет поляризуемость молекул, величина которой, как известно, входит в уравнение, описывающее энергию дисперсионного взаимодействия [15]. Появление двойной связи при переходе от 1-адамантил-(2'-тиенил)кетона к 1-адамантилвинил-(2'-тиенил)кетону способствует увеличению поляризуемости молекулы и значительному усилению дисперсионного взаимодействия сорбатов с обращенной фазой за счет π -электронов двойной связи, что приводит к существенному возрастанию фактора удерживания. Из рис. 2 следует, что фактор удерживания в этом случае значительно лучше коррелирует с поляризуемостью молекул, чем с липофильностью.

на изменение поляризуемости и, таким образом, фактора удерживания.

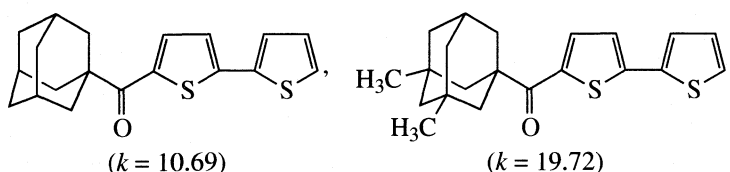
Резкое возрастание фактора удерживания для следующих соединений также связано с увеличением объема молекул и их поляризуемости



Значительный рост фактора удерживания при переходе от 1-адамантил-(2',2''-дителинил) кетона к 3,5-диметил(1-адамантил-2',2''-дителинил)кетону, по-видимому, не может быть результатом только введения двух метильных групп

Значения фактора удерживания и физико-химических характеристик адамантилкетонов

№	Соединение	k	μ, D	$S, \text{Å}^2$	$V, \text{Å}^3$	$-E_{\text{гидр}},$ ккал/моль	$\lg P$	$MR,$ см ³ /моль	$\alpha, \text{Å}^3$
1	Метил-1-адамантилстирилкетон	8.07	2.659	39.90	87.48	0.95	5.16	86.90	33.70
2	Метил-1-адамантилвинил-(2'-тиенил)кетон	6.87	2.398	38.90	85.25	1.48	4.45	85.44	33.95
3	Метил-1-адамантилвинил-(2'-фурил)кетон	5.37	2.574	38.06	83.01	1.40	4.11	79.30	30.49
4	1-Адамантилвинил(2'-тиенил)кетон	6.38	3.147	35.88	79.30	1.75	4.52	81.19	32.11
5	1-Адамантил(2'-тиенил)кетон	4.09	2.658	28.72	71.60	0.45	3.17	71.04	28.63
6	1-Адамантил-(2',2"-дителиенил)кетон	10.69	3.234	37.10	90.60	1.82	3.91	94.89	38.54
7	3,5-диметил(2',2"-дителиенил)кетон	19.72	3.658	44.84	98.40	1.87	4.78	103.84	42.22

Обозначения: S – площадь проекции молекулы на плоскость, MR – молярная рефракция.

Как уже отмечено выше, добавление метилевого звена в метил-1-адамантилвинил-(2'-тиенил)кетоне лишь незначительно увеличивает удерживание. При появлении же метильных групп в узловых положениях 3,5-диметил(1-адамантил-2',2"-дителиенил)кетона фактор удерживания последнего на неполярном сорбенте существенно возрастает (с 10.69 до 19.72 соответственно). В данном случае можно предположить, что введение двух метилов в узловых положения адамантанового ядра приводит к перераспределению электронной плотности внутри адамантанового каркаса и реализации так называемого “эффекта клетки” [1]. Как показано в литературе, наличие этого эффекта приводит к тому, что сам адамантановый фрагмент при этом приобретает некоторые свойства ароматических систем [16]. Возможно, что именно этот эффект обуславливает и максимальные значения физико-химических характеристик, увеличение которых для данного сорбата по сравнению с другими исследованными соединениями не сопоставимо с незначительными структурными изменениями, обусловленными введением двух небольших по размерам метилов в молекулу адамантилкетона.

Таким образом, при анализе хроматографического поведения кислородсодержащих производных адамантана необходимо учитывать как электронные, так и стерические факторы, оказывающие влияние на механизм сорбции. Полученные данные свидетельствуют о том, что изучение

межмолекулярных взаимодействий адамантансодержащих сорбатов методом ВЭЖХ открывает широкие возможности как для разработки аналитических методик определения этого класса труднотлетучих и термолабильных соединений, так и для решения физико-химических проблем, связанных с определением роли объемного адамантанового каркаса в межмолекулярных взаимодействиях.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке федеральной целевой программы “Интеграция” (код темы ИО 588).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багрий Е.И. Адамантаны. Получение, свойства, применение. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. Севостьянова В.В., Краюшкин М.М., Юрченко А.Г. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 10. С. 1721.
3. Моисеев И.К., Коновалова В.П., Новиков С.С. // Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. № 9. С. 1868.
4. Ханч К. // Хим.-фарм. журн. 1980. № 10. С. 15.
5. Голованов И.Б., Цыганкова И.Г. // Журн. общ. химии. Т. 69. № 12. С. 2024.
6. Burchard J., Vais J., Vodicka L., Landa S. // J. Chrom. 1969. V. 42. P. 207.
7. Шатц В.Д. Исследование закономерностей хроматографического удерживания полярных соединений и их автоматизированная идентификация:

- Дис. ... канд. хим. наук. Рига: Ин-т органич. химии, 1977. 178 с.
8. Соловова Н.В., Яшкин С.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1509.
 9. Vodicka L., Kriz J., Prusova P., Burkhard J. // J. Chrom. 1980. V. 198. № 2. P. 457.
 10. Vodicka L., Kriz J., Prusova P., Burkhard J. // Ibid. 1980. V. 200. № 1. P. 238.
 11. Шатц В.Д., Коробкова Т.И. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1985. № 6. С. 683.
 12. Зенкевич И.Г. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 11. С. 1140.
 13. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
 14. Horvath C., Melander W., Molnar I. // J. Chrom. 1976. V. 125. P. 129.
 15. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. школа, 1981. 328 с.
 16. Корольков Д.В., Сизова О.В. // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 11. С. 1881.

**ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 541.14

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 4-АЗИДОПИРИДИНА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ**

© 2005 г. М. Ф. Будыка, Н. В. Биктимирова, Т. Н. Гавришова, О. Д. Лаухина

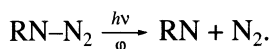
Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области

E-mail: budyka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 24.11.2004 г.

Установлено, что квантовый выход фотодиссоциации 4-азидопиридина уменьшается от 0.8 до 0.2–0.3 (в ацетонитриле) при протонировании или метилировании по эндоциклическому атому азота. Полуэмпирическими (PM3) и неэмпирическими (HF, MP2, B3LYP) методами проведены квантово-химические расчеты строения азидов в основном (S_0) и в низшем синглетно-возбужденном (S_1) состояниях. Для всех исследованных азидов найдено, что в состоянии S_0 на концевой группе N_2 сосредоточен значительный положительный заряд, а в состоянии S_1 заполняется разрыхляющая по связи $N-N_2$ молекулярная орбиталь σ_{NN}^* , что обуславливает дальнейшую диссоциацию этой связи. Отмечено, что соблюдается найденная ранее корреляция между типом заполняемой в возбужденном состоянии орбитали и фотохимической активностью азидов. С помощью расчетов поверхности потенциальной энергии и энергии активации реакции диссоциации в состоянии S_1 показано, что уменьшение квантового выхода реакции при переходе от нейтрального азидового азота к его катиону может быть связано с увеличением активационного барьера реакции.

По своим спектральным и фотохимическим свойствам ароматические азиды делятся на две группы: фотоактивные азиды и фотоинертные азиды [1]. Фотоактивные азиды имеют полосы поглощения только в УФ-области спектра и квантовые выходы фотодиссоциации при облучении УФ-светом $\phi > 0.1$; фотоинертные азиды имеют длинноволновые полосы поглощения в видимой области спектра и квантовые выходы фотодиссоциации при облучении видимым светом $\phi < 0.01$



Сопоставление молекулярных структур этих двух групп азидов выявило следующие особенности: фотоактивные азиды имеют небольшой размер π -системы (одно–два бензольных ядра) и являются нейтральными; фотоинертные азиды имеют протяженную систему π -связей (несколько ароматических ядер и двойных связей) и являются положительно заряженными, причем большинство из них является гетероциклическими катионами.

Квантово-химические расчеты показали, что в основном (S_0) состоянии все азиды – как активные, так и инертные – имеют общее строение азидогруппы, характерной чертой которого является наличие существенного положительного заряда (до 0.5 e) на двух концевых атомах азота [1, 2]. Поскольку в результате реакции диссоциации $N-N_2$ -связи эти атомы отрываются в виде нейтральной молекулы азота, то перенос электрон-

ной плотности от ароматического ядра на азидогруппу является необходимым этапом процесса диссоциации. Логично предположить, что в азиде с положительно заряженным ароматическим ядром возникает кулоновский барьер, препятствующий переносу электрона и затрудняющий реакцию диссоциации, что ведет к потере азидом фотоактивности. Некоторым экспериментальным подтверждением этого предположения служит тот факт, что в 9-(4'-азидофенил)акридине введение положительного заряда (протонирование или алкилирование по эндоциклическому атому азота) приводило к существенному (более чем на два порядка) уменьшению квантового выхода [3, 4].

В самом общем виде квантовый выход фотодиссоциации (в синглетном состоянии) определяется соотношением констант скоростей

$$\phi = k_r / (k_r + k_d), \quad (1)$$

где k_r – константа скорости реакции диссоциации, а k_d – суммарная константа скоростей всех других процессов дезактивации возбужденного состояния. Возникновение кулоновского барьера ведет к уменьшению k_r , что (в случае сохранения k_d) ведет к уменьшению ϕ .

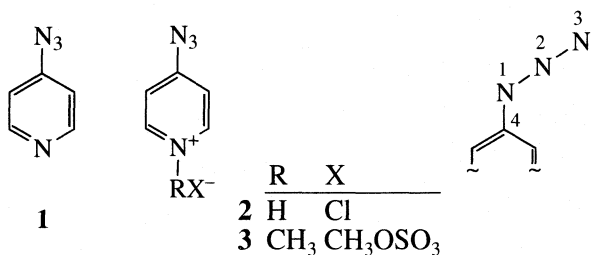
Как уже отмечалось, кроме положительного заряда, молекулы фотоинертных азидов имеют протяженную систему сопряженных π -связей, включающую несколько ароматических ядер. Большой размер ароматической системы необходим для

уменьшения энергетической щели между граничными орбиталями, что приводит к появлению малоэнергетических электронных переходов и, соответственно, полос поглощения в видимой области спектра. Следовательно, некий вклад в потерю фотоактивности может вносить увеличение с размером молекулы вероятности диссипации энергии возбуждения по колебательным модам. Это приводит к увеличению константы скорости внутренней конверсии, которая является (часто преобладающим) компонентом k_d , и, как результат, к уменьшению квантового выхода реакции диссоциации (даже при неизменной абсолютной константе скорости этой реакции).

Таким образом, обе структурные особенности фотоинертных азидов – положительный заряд ароматического ядра и более сложное строение молекулы – могут приводить к уменьшению квантового выхода фотодиссоциации. В этом случае можно говорить о двух эффектах – “зарядовом” и “размерном”.

В известных к настоящему времени азидов при переходе от фотоактивных азидов к фотоинертным изменяются сразу обе характеристики – увеличивается размер молекулы и одновременно появляется положительный заряд ядра, т.е. одновременно могут k_r – уменьшаться, а k_d – увеличиваться. Для разделения зарядового и размерного эффектов в настоящей работе экспериментально и теоретически исследован простейший гетероароматический азид – 4-азидопиридин **1** и его производные: гидрохлорид **2** и 1-метил-4-азидопиридиний метилсульфат **3**. На схеме показаны структуры азидов и нумерация атомов.

Схема



По сравнению с фенилазидом, наличие эндоциклического атома азота в азиде **1** позволяет сравнительно просто перейти от нейтральной к положительно заряженной форме практически без изменения размера молекулы и, таким образом, определить степень влияния заряда ароматического ядра на фотохимические свойства ароматического азидов.

Следует отметить, что фотохимические свойства изомерных азидопиридинов и их производных ранее исследовались [5–7], при этом основное внимание уделялось идентификации продуктов реакции. Показано, что в зависимости от экспериментальных условий, при препаративном

фотолизе образуются изомерные аминопиридины, азо- и азокси-соединения, продукты расширения цикла – диазепины [5–9]. В то же время квантовый выход фотодиссоциации измерен только для азидов **1**, $\phi = 0.75$ [10], а для протонированного и кватернизованного производных он не известен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-Азидопиридин **1** и 1-метил-4-азидопиридиний метилсульфат **3** синтезированы по известной методике [11]. Азидопиридиний гидрохлорид **2** получали *in situ* добавлением концентрированной HCl к раствору **1**; содержание непротонированного азидов в реакционной смеси составляло <0.1% от общей концентрации азидов.

Этанол очищали кипячением над прокаленным оксидом кальция с последующей перегонкой, использовали ацетонитрил марки “для ВЭЖХ”.

В качестве источника света (спектральная линия 254 нм) использовали ртутную лампу низкого давления (облучатель БОП-4). Фотохимические исследования проводили при температуре ~20°C в воздушно-насыщенных растворах. Использовали растворы с концентрацией азидов $(2-3) \times 10^{-5}$ М и кварцевые кюветы с длиной оптического пути $l = 1$ см, интенсивность действующего света $(7-9) \times 10^{-10}$ Эйнштейн см⁻² с⁻¹ (измерена полостным приемником ПП-1). Электронные спектры поглощения записывали на приборе “Specord M-40”.

Квантово-химические расчеты проводили методом PM3 [12], пакет программ MOPAC 2002. Структуры азидов в основном и низшем синглетно-возбужденном состояниях рассчитаны с полной оптимизацией геометрии. Экстремальные точки на потенциальных поверхностях уточнялись с использованием неэмпирического метода Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-31G*, корреляционные поправки учитывались в рамках второго порядка теории Меллера–Плессета (Moller–Plesset), пакет программ GAUSSIAN-94 [13]. Возбужденные состояния исследованы с учетом конфигурационного взаимодействия CI(2 × 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследованных растворителях азид **1** имеет интенсивную слегка структурированную полосу поглощения с максимумом в области 250 нм. Очевидно, что эта полоса представляет собой суперпозицию нескольких полос поглощения: собственных пиридинового ядра – интенсивной $\pi-\pi^*$ - (молярный показатель поглощения $\epsilon \sim 10^4$ М⁻¹ см⁻¹) и на два порядка менее интенсивной $n-\pi^*$ -полосы [14, 15] – и запрещенной малоинтенсивной $n-\pi^*$ -полосы азидогруппы; последняя в азотистоводородной кислоте и алкилазидах имеет длинновол-

Таблица 1. Спектральные свойства и квантовые выходы фотодиссоциации 4-азидопиридина и его производных (облучение светом ртутной лампы с длиной волны 254 нм, ошибка $\pm 20\%$)

Азид	Растворитель	λ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{254}	Φ
1	EtOH	252	13200	13000	0.35
1	MeCN/EtOH 1 : 1	252	11600	11360	0.40
1	MeCN	249	10300	9720	0.83
2	EtOH	275	18600	9110	0.23
2	MeCN	274	20200	8840	0.22
3	MeCN	277	23460	6320	0.27

новое поглощение в области 250–300 нм с максимумом (для HN_3) при 264 нм ($\epsilon \sim 20 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [16, 17].

При протонировании наблюдается bathochromный сдвиг полосы поглощения на 25–30 нм и возрастание ее интенсивности в полтора – два раза (табл. 1). Bathochromный сдвиг характерен для пиридинов с π -донорными заместителями в ядре, например, аминопиридинов [18]. Известно, что азотистоводородная кислота протонируется в суперкислых растворах с образованием аминодиазониевого иона $\text{H}_2\text{N}-\text{N}_2^+$ [19]. Очевидно, что протонирование азидопиридина протекает по эндоциклическому атому азота, поскольку спектры протонированного и N-метилированного производного совпадают.

При облучении в области длинноволновой полосы поглощения все исследованные азиды быстро разлагались. В качестве примера, на рис. 1 показаны спектральные изменения и кинетика изменения оптической плотности при облучении

раствора гидрохлорида 2. Квантовые выходы фотодиссоциации были рассчитаны из кинетических кривых и приведены в табл. 1. Видно, что введение положительного заряда в молекулу азидопиридина приводит к некоторому уменьшению квантового выхода, например, при переходе от азидопиридина 1 к гидрохлориду 2 выход уменьшается от 0.83 до 0.22 (в ацетонитриле). Несколько меньший эффект наблюдается в этаноле. И следует заметить, что, несмотря на уменьшение квантового выхода, заряженные азиды остаются фотоактивными ($\Phi > 0.1$). Таким образом, фотохимические свойства 4-азидопиридина существенно отличаются от свойств 9-(4'-азидофенил)акридина, где введение положительного заряда приводило к уменьшению квантового выхода более чем на два порядка (см. выше).

Для объяснения наблюдаемых эффектов структуры азидов в основном (S_0) и низшем синглетно-возбужденном (S_1) состоянии были рассчитаны различными квантово-химическими методами. Полученные данные приведены в табл. 2. Видно, что в основном состоянии во всех азидсах азидогруппа имеет квазилинейную геометрию (валентный угол $\text{NNN} \sim 170$ град). Как следует из сравнения расчетных данных для азидов 1 и 2, PM3-метод несколько переоценивает длину связи N1N2 (1.27–1.30 Å) по сравнению с *ab initio*- и DFT-расчетами (1.24–1.27 Å). Протонирование вызывает смещение электронной плотности от азидогруппы к пиридиновому ядру, что приводит к разрыхлению связи N1N2 уже в основном состоянии, порядок этой связи уменьшается, при этом связывание между атомами N1 и C4 возрастает (табл. 2). По сравнению с *ab initio* и DFT-методами, PM3 ме-

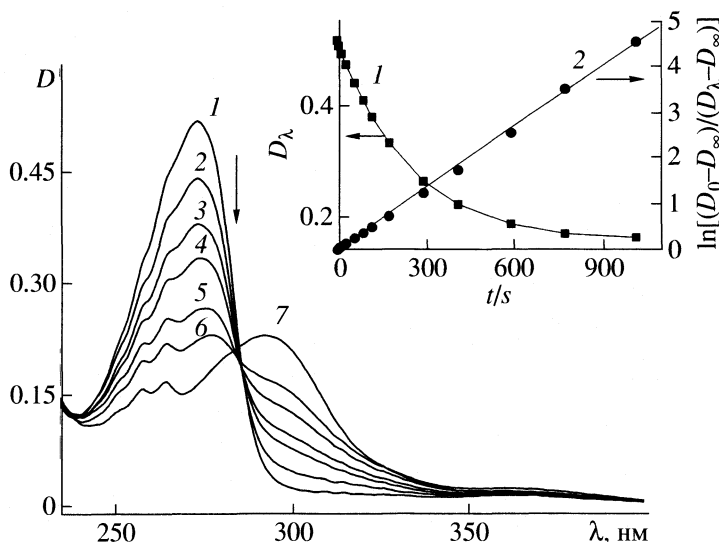


Рис. 1. Спектральные изменения при облучении $2.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ раствора 4-азидопиридиний хлорида 2 в EtOH, время облучения, с: 0 (1), 60 (2), 120 (3), 180 (4), 300 (5), 420 (6), 1020 (7); интенсивность света 8.73×10^{-10} Эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Вставка: 1 – кинетическая кривая изменения оптической плотности на 275 нм и 2 – ее анаморфоза в полулогарифмических координатах.

Таблица 2. Параметры строения 4-азидопиридина и его производных: длина (r) и порядок (p) связей N1N2 и C4N1, валентный угол NNN и эффективный заряд (по Малликену) на концевой группе N₂ (Z_{N_2}) в основном (S_0) и низшем электронно-возбужденном (S_1) состоянии (катионы **2** и **3** рассчитаны без противоионов)

Азид	Состояние	r_{N1N2} , Å	p_{N1N2}	r_{C4N1} , Å	p_{C4N1}	$\angle NNN$, град	Z_{N_2} , e	Метод
1	S_0	1.27	1.35	1.43	1.02	169.5	0.40	PM3
		1.24	1.24	1.41	0.95	174.2	0.27	RHF/6-31G*
		1.25	1.28	1.42	0.88	172.4	0.22	MP2/6-31G*
		1.24	1.36	1.41	0.92	172.3	0.21	B3LYP/6-31G*
2	S_0	1.35	1.02	1.39	1.36	133.4	-0.03	PM3
		1.30	1.18	1.39	1.20	168.8	0.55	PM3
		1.27	1.08	1.36	1.12	172.1	0.39	RHF/6-31G*
		1.26	1.25	1.38	1.05	170.4	0.34	B3LYP/6-31G*
3	S_0	1.41	0.87	1.35	1.53	128.1	0.09	PM3
		1.30	1.19	1.39	1.19	168.4	0.54	PM3
		1.40	0.88	1.35	1.52	129.3	0.08	PM3
		1.40	0.88	1.35	1.52	129.3	0.08	PM3

год также слегка завьшает величину заряда на концевых атомах азота: при переходе от PM3 к RHF заряд уменьшается от 0.40 до 0.27 e, а учет корреляционной поправки уменьшает его далее до 0.22 e (MP2) и 0.21 e (B3LYP). Тем не менее, все методы предсказывают наличие положительного заряда на группе N₂ даже в нейтральном азидопиридине. И все методы предсказывают существенное увеличение заряда при протонировании (табл. 2), например, в катионе **2** по сравнению с азидом **1** заряд возрастает от 0.40 (0.21) до 0.55 (0.34) e, данные расчета методом PM3 (B3LYP).

В низшем синглетно-возбужденном состоянии во всех азидах происходят изменения геометрии и электронного строения азидогруппы, характерные для фотоактивных азидов: валентный угол NNN уменьшается до ~130 град, связь N1N2 удлиняется на ~0.1 Å, при этом порядок этой связи уменьшается на ~0.3. Вследствие переноса электронной плотности от пиридинового ядра на азидогруппу заряд на концевых атомах азота также существенно уменьшается, например, для азидов **1** и **2** на 0.43 и 0.46 e соответственно (табл. 2).

Наблюдаемые изменения определяются природой молекулярной орбитали (МО), заселяемой в возбужденном состоянии [1]. В случае фотоактивных азидов это σ_{NN}^* -МО, которая локализована на азидогруппе и является разрыхляющей по связи N1N2. На рис. 2 в качестве примера, показана структура граничных МО для азидопиридиния **2**: высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) орбиталей для S_0 -состояния, а также низшей (НОЗМО) и высшей (ВОЗМО) однократно заполненных орбиталей для S_1 -состояния. Видно, что в основном состоянии как ВЗМО, так и НВМО являются орбиталями π -типа, локализованными преимущественно на пиридиновом ядре с некоторым участием атомных орбиталей ато-

мов азота азидогруппы. В S_0 -состоянии σ_{NN}^* -МО является второй по счету от НВМО, т.е. НВМО + 2 (не показана на рис. 2), энергетическая щель между НВМО и σ_{NN}^* -МО составляет 1.52 эВ. Однако, при возбуждении в S_1 -состояние, в результате релаксации, вместо НВМО заселяется НВМО + 2.

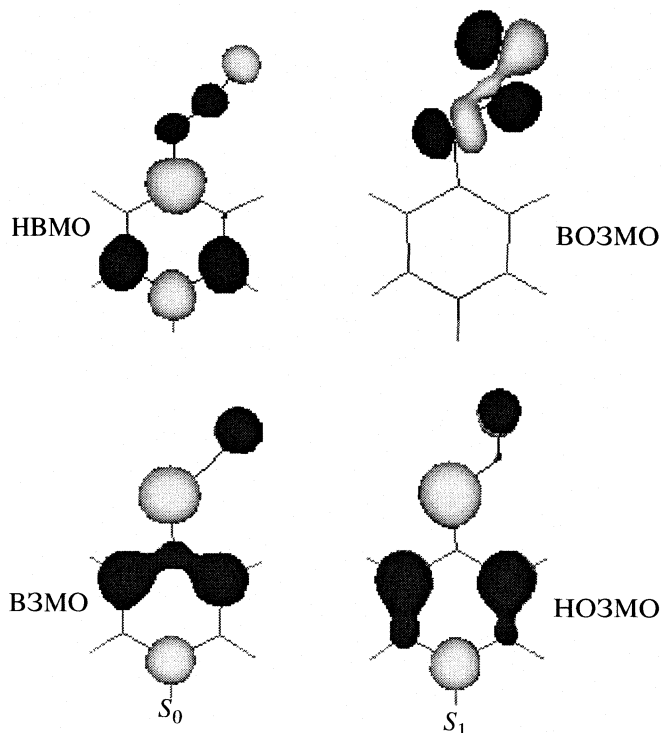


Рис. 2. Структура граничных МО катиона 4-азидопиридиния **2** в состояниях S_0 и S_1 : высшей занятой (ВЗМО), низшей вакантной (НВМО), низшей (НОЗМО) и высшей (ВОЗМО) однократно заполненных орбиталей.

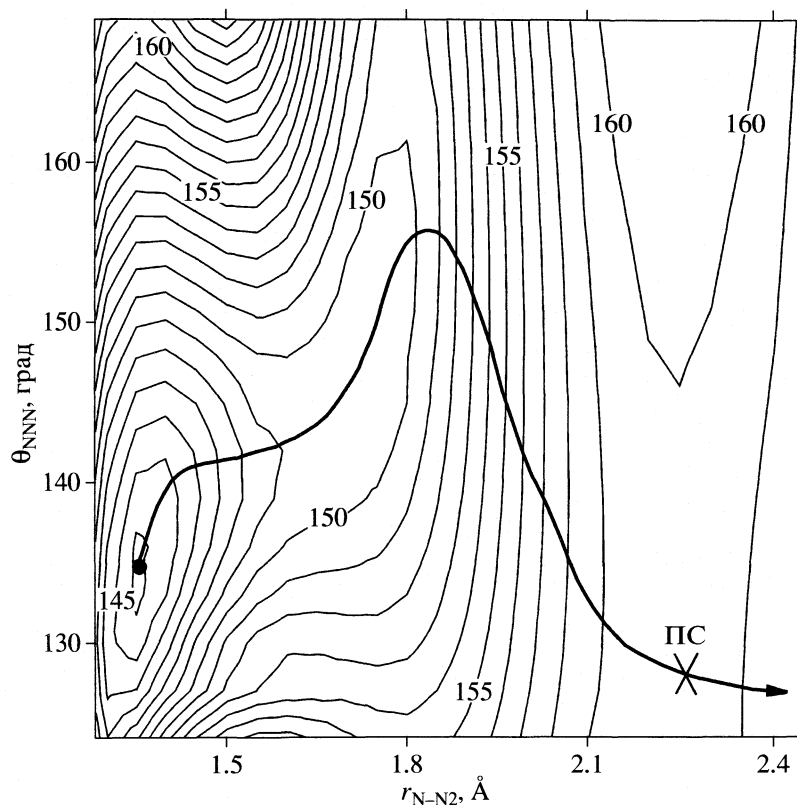


Рис. 3. Поверхность потенциальной энергии для S_1 -состояния 4-азидопиридина **1** (расчет методом PM3). Показан путь реакции диссоциации (минимальный энергетический путь), ПС – переходное состояние (ПС). Значения энергий уровней даны в ккал/моль.

Уменьшение заселенности π -ВЗМО, которая становится НОЗМО в S_1 -состоянии, и заселение σ_{NN}^* -МО, которая становится ВОЗМО, приводит к вышеописанным структурным изменениям: переносу электронной плотности от пиридинового ядра на азидогруппу, изгибанию этой группы и ослаблению связи N1N2, которая подвергается диссоциации. На языке метода валентных связей можно сказать, что при переходе из S_0 - в S_1 -состояние тип гибридизации центрального атома азота азидогруппы (атом N2) меняется с sp на sp^2 .

Таким образом, фотоактивность положительно заряженных производных 4-азидопиридина ($\phi > 0.1$), в противоположность фотоинертности производных 9-(4'-азидофенил)акридина ($\phi < 0.01$), объясняется тем, что в первом случае при возбуждении заполняется разрыхляющая σ_{NN}^* -МО, в то время как во втором случае эта орбиталь остается вакантной [3].

Тем не менее, протонирование (алкилирование) приводит к некоторому уменьшению квантового выхода 4-азидопиридина (табл. 1). Выше было высказано предположение, что положительный заряд пиридинового ядра может затруднить перенос электронной плотности от ядра на азидогруппу, что приведет к увеличению активацион-

ного барьера реакции диссоциации. Для проверки этого предположения была рассчитана поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для азидов **1** и его протонированной формы **2** в состоянии S_1 . На рис. 3 в качестве примера показана контурная диаграмма участка ППЭ для азидов **1** в области значений валентного угла NNN 123–170 град и расстояний между атомами N1N2 1.27–2.45 Å. В минимуме ППЭ длина связи $r_{N1N2} = 1.35$ Å, а валентный угол равен 113.4 град. По мере удлинения связи N1N2 валентный угол сначала увеличивается до 155 град, а затем вновь уменьшается и составляет в переходном состоянии 127.6 град при расстоянии 2.25 Å между атомами N1 и N2. Рассчитанные параметры для переходного состояния (ПС) реакции диссоциации азидогруппы в нижнем синглетно-возбужденном состоянии для азидов **1** и **2** приведены в табл. 3. Видно, что в ПС оба азидов имеют близкие структурные параметры, в то время как энергия активации при протонировании возрастает от 15.9 до 18.5 ккал/моль. Возрастание энергии активации приводит к уменьшению константы скорости реакции k_r , формула (1), и качественно соответствует экспериментально наблюдаемому уменьшению квантового выхода реакции диссоциации азидогруппы.

Таблица 3. Параметры переходного состояния (расчет методом РМЗ) реакции диссоциации азидогруппы в состоянии S_1 : расстояние между атомами N1 и N2 (r_{TS}), валентный угол ($\angle NNN_{TS}$), эффективный заряд (по Малликену) на концевой группе N₂ (Z_{TS}) и энергия активации (E_a)

Азид	r_{TS} , Å	$\angle NNN_{TS}$, град	Z_{TS} , e	E_a , ккал/моль
1	2.25	127.6	0.01	15.9
2	2.30	136.4	0.03	18.5

Как уже отмечалось выше, квантовый выход фотодиссоциации азида **1** уменьшается не только при протонировании (алкилировании), но и при использовании в качестве растворителя этанола вместо ацетонитрила (табл. 1). Очевидно, этот эффект может быть объяснен следующим образом. Пиридиновые соединения представляют собой слабые органические основания, которые способны образовывать с молекулами растворителя комплексы с водородной связью [20]. Водородная связь существенно усиливается в состоянии S_1 , поскольку основность пиридинового ядра увеличивается при возбуждении [21] (увеличение основности может достигать 7–8 порядков); предельным случаем является полный перенос протона. Это приводит к увеличению положительного заряда на пиридиновом ядре и, соответственно, замедлению реакции диссоциации. Поэтому значение ϕ для азида **1** уменьшается при переходе от MeCN к смеси MeCN/EtOH и далее к EtOH, приближаясь к таковому для гидрохлорида **2** (табл. 1).

Таким образом, показано, что в случае 4-азидопиридина введение положительного заряда в ароматическое ядро приводит к некоторому уменьшению квантового выхода фотодиссоциации, при этом азид остается фотоактивным ($\phi > 0.1$). В соответствии с экспериментальными данными, квантово-химические расчеты структуры исследованных азидов показали, что независимо от заряда ядра, в низшем электронно-возбужденном состоянии (S_1) заполняется разрыхляющая по связи N1N2 молекулярная орбиталь σ_{NN}^* , т.е. соблюдается найденная ранее корреляция между типом заполняемой орбитали и фотохимической активностью [1]. Расчеты поверхности потенциальной энергии и энергии активации реакции диссоциации в состоянии S_1 показали, что уменьшение квантового выхода реакции при переходе от нейтрального азиды к его катиону может быть связано с увеличением активационного барьера реакции.

Из сравнения данных, полученных нами в настоящей работе и ранее [3], следует вывод, что зарядовый эффект, если и существует, не может сам по себе объяснить падение фотоактивности

9-(4'-азидофенил)акридина при протонировании. По-видимому, увеличение размера ароматической системы при переходе от 4-азидопиридина к 9-(4'-азидофенил)акридину также вносит свой вклад в различие фотохимических свойств катионов этих азидов, хотя и не сказывается на фотохимических свойствах нейтральных азидов. Необходимы дальнейшие исследования для выявления роли зарядового и размерного эффектов в фотохимии ароматических азидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32116).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будыка М.Ф., Зюбина Т.С., Кантор М.М. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1115.
2. Будыка М.Ф., Зюбина Т.С. // Там же. 1998, Т. 72. № 8. С. 1420.
3. Budyka M.F., Biktimirova N.V., Gavriushova T.N., Laukhina O. D. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. № 3. P. 119.
4. Будыка М.Ф., Кантор М.М., Фаткулбаянов Р.М. // Химия гетероцикл. соединений. 1997. № 11. С. 1504.
5. Sawanishi H., Hirai T., Tsuchiya T. // Heterocycles. 1982. V. 19. № 6. P. 1043.
6. Abramovitch R.A., Bachowska B., Tomasik P. // Pol. J. Chem. 1984. V. 58. P. 805.
7. Sawanishi H., Tajima K., Tsuchiya T. // Chem. Pharm. Bull. 1987. V. 35. № 8. P. 3175.
8. Kamiya S. // Ibid. 1962. V. 10. № 6. P. 471.
9. Sawanishi H., Tajima K., Osada M., Tsuchiya T. // Ibid. 1984. V. 32. № 11. P. 4694.
10. Ельцов А.В., Ханчманн А., Ртищев Н.И. // Журн. орган. химии. 1977. Т. 8. № 2. С. 465.
11. Tanno M., Kamiya S. // Chem. Pharm. Bull. 1979. V. 27. P. 1824.
12. Stewart J.J.P. // J.Comput.Chem. 1989. V. 10. P. 208, 221.
13. Gaussian 94, Revision E.2. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian. Inc. Pittsburgh PA. 1995.
14. Mason S.F. Physical Methods in Heterocyclic Chemistry / Ed. by A.R. Katritzky. N.Y.: Academic Press, 1963. V. II. P. 1.
15. Chachisvilis M., Zewail A.H. // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. № 37. P. 7408.
16. McDonald J.R., Rabalais J.W., McGlynn S.P. // J.Chem.Phys. 1970. V. 52. № 3. P. 1332.
17. Ying L., Xia Y., Shang H. et al. // Ibid. 1996. V. 105. № 14. P. 5798.
18. Steck E.A., Ewing G.W. // J. Am. Chem. Soc. 1948. V. 70. № 10. P. 3397.
19. Cacace F., Attina M., DePetris G. et al. // Gazzetta Chimica Italiana. 1990. V. 120. № 11. P. 691.
20. Carmona C., Galan M., Angulo G. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5076.
21. Mazurcato U., Spalletti A. // Photochem. Photobiol. Sci. 2003. V. 2. № 3. P. 282.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ТВЕРДЫМИ ОБРАЗЦАМИ ГЛЮКОЗЫ

© 2005 г. Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, М. В. Миляева, Е. А. Головина

Воронежский государственный университет

E-mail: kris-SL-TN@mail.ru

Поступила в редакцию 23.06.2004 г.

Установлен характер поглощения воды глюкозой при 295 К. В интервале относительной активности паров воды 0.330–0.540 выявлено образование устойчивого кристаллогидрата состава $C_6H_{12}O_6 \cdot 0.5H_2O$, при этом происходит изменение структуры соединения. Определены изопиестические моляльные концентрации раствора глюкозы. Обнаружено, что в интервале концентрации 0.25–2.00 моль/кг воздействие глюкозы на структуру воды проявляется в снижении активности растворителя. Рассчитана энергия Гиббса взаимодействия воды с глюкозой.

Практически все реакции в биологических и технологических системах, в которых участвуют углеводы, протекают в водных растворах. Поэтому ключевым вопросом химии растворов углеводов является установление природы их гидратации и роли воды в биохимической активности и структуре углеводов. В настоящее время определились два направления в изучении водных растворов углеводов: первое – связано с установлением воздействия водного окружения на стабильность молекул углеводов и избирательность существования их конформеров в растворе, второе – фокусирует внимание на взаимосвязи стереохимии углеводов и состоянии их гидратных оболочек [1].

Несмотря на значительное число работ, посвященных исследованию водных растворов углеводов [2–4], для понимания механизма их гидратации представляет интерес изучить закономерности взаимодействия воды с молекулярными кристаллами углеводов (в частности, моносахаридов) в широком интервале ее активности. В данной работе представлены результаты исследования закономерностей взаимодействия воды в широком интервале ее активности с молекулярными кристаллами глюкозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования был выбран моносахарид – α -глюкоза – представитель гекоз или полигидроксиальдегид, имеющий состав $C_6H_{12}O_6$ [5], температуру плавления 83°C, молекулярную массу 198.2 г/моль (моногидрат), плотность $\rho = 1.54$ г/см³, $pK = 12.43$ и растворимость в воде при 30°C, равную 120.5 г/100 см³.

В работе использовали образцы фирмы “ВИ-ФИТЕХ” (Москва). Изучение взаимодействия воды с твердыми образцами моносахарида проводи-

ли изопиестическим методом при 295 ± 1 К в интервале активности паров воды $a_w = 0.110$ –0.990. Образцы глюкозы (массой 0.1500 \pm 0.0002 г), высушенные над $CaCl_2$, а затем над P_2O_5 до постоянной массы, приводили в изопиестическое равновесие с насыщенными растворами солей, для которых известна активность молекул воды в паре [6]. Время установления изопиестического равновесия зависело от a_w и составляло от 2 до 50 суток. Определение количества поглощенной воды и контроль над установлением равновесия в исследуемой системе осуществляли методом гравиметрии по изменению массы препарата. В качестве критерия достижения равновесия служило установление постоянной массы образца, а в случае образования раствора глюкозы – сходимости концентраций для серии из пяти параллельных измерений в идентичных условиях проведения эксперимента. Представленные в работе экспериментальные результаты обработаны методами математической статистики при доверительной вероятности 0.95 с привлечением критерия Стьюдента. Воспроизводимость результатов (S_r) составляла 6.25×10^{-3} .

В работе также применяли ИК-спектроскопию, термогравиметрический и рентгенофазовый анализ. ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Specord 75 – IR” в интервале частот 400–4000 см⁻¹. Для расшифровки ИК-спектров использовали данные [7, 8]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН 4-04 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0.1 и временем экспозиции в каждой точке 1 с на CoK_{α} -излучении. Межплоскостные расстояния (d) и интенсивность (I) дифракционных линий оценивали по специальным программам [9]. Ошибка метода составила 5%. Термогравиметрический

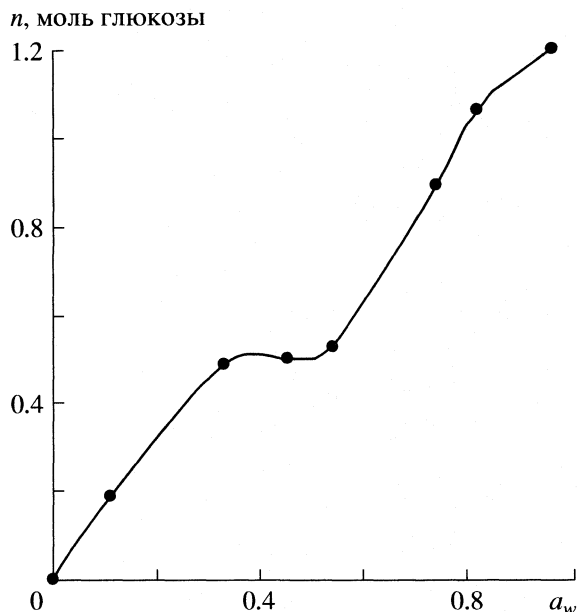
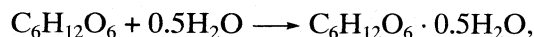


Рис. 1. Изотерма поглощения молекул воды молекулами глюкозы при 295 К $a_w = 0.110-0.954$.

глощенных молекул воды молекулой глюкозы от активности воды, представлена на рис. 1. Установлено, что при высокой активности растворителя взаимодействие глюкозы с водой приводит к ее растворению. В области низкой активности воды (0.110–0.330) количество поглощенного растворителя глюкозой незначительно, т.е. устанавливается равновесие между молекулами в паре и поглощенными образцом моносахарида молекулами воды. Согласно данным ИК-спектроскопии, присутствие незначительного количества растворителя в структуре глюкозы приводит к появлению полосы поглощения при 3637 см^{-1} , характеризующей одиночные молекулы воды. Согласно литературным данным, поглощенные молекулы воды связаны на поверхности глюкозы ОН-группами, не вовлеченными или слабо вовлеченными в водородные связи между молекулами глюкозы [2, 11].

В области $a_w = 0.330-0.540$ на изотерме поглощения воды глюкозой наблюдается плато. Результаты, полученные изопиестическим методом, и данные ИК-спектроскопии позволяют сделать вывод об образовании кристаллогидрата “глюкоза · 0.5H₂O”.

На основании полученных результатов предложена следующая схема гидратации глюкозы в диапазоне активностей воды ($a_w = 0.330-0.954$) (рис. 2):



Увеличение активности воды ($a_w > 0.954$) приводит к росту гидратационной способности глюкозы, что может быть связано с взаимодействием

анализ проводили на дериватографе системы “Паулик–Паулик–Эрдей” (Венгрия) по методике [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для твердых образцов глюкозы изопиестическим методом получены экспериментальные количественные данные по поглощению молекул воды в широком интервале активности растворителя. Изотерма поглощения растворителя, представляющая собой зависимость количества по-

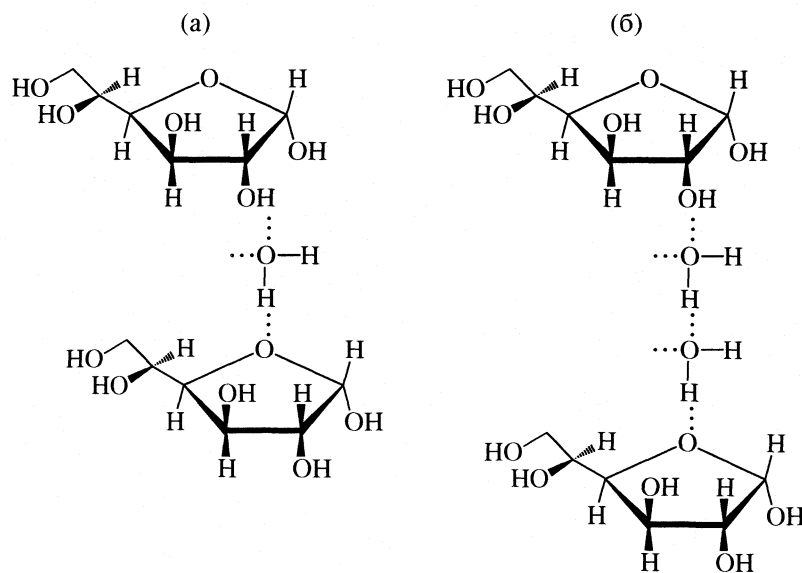


Рис. 2. Схема гидратации глюкозы при $a_w = 0.330-0.540$ (а) и $0.540-0.954$ (б).

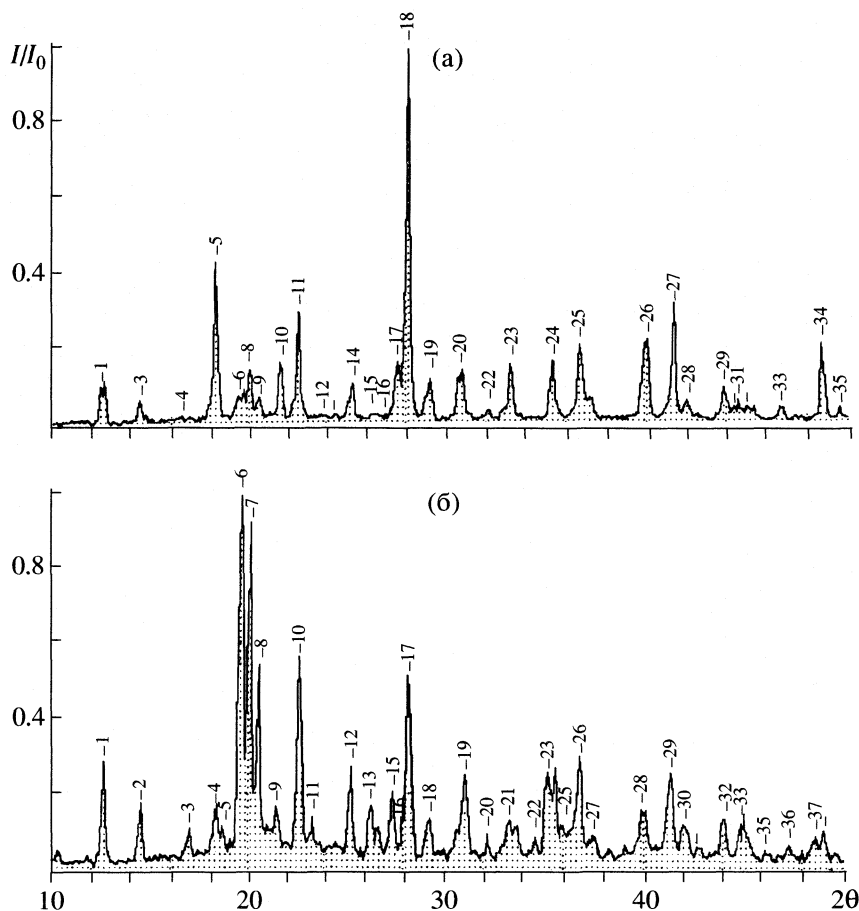


Рис. 3. Дифрактограммы глюкозы: а – $C_6H_{12}O_6$, б – $C_6H_{12}O_6 \cdot 0.5H_2O$; 2θ – угол дифракции, I/I_0 – относительная интенсивность.

молекул воды со всеми активными гидроксильными группами глюкозы. Рассматривая взаимодействия молекул воды с молекулярными кристаллами глюкозы, необходимо учитывать геометрию расположения углеводных ОН-групп, так как строение моносахаридов влияет на способность их молекул встраиваться в трехмерную структуру воды [4]. Следует учесть и то, что многофункциональные молекулы глюкозы могут взаимодействовать с водой не только путем образования связей молекул растворителя с ОН-группами, но и с образованием ассоциатов воды вблизи активных групп глюкозы, а также с последующим растворением соединения. Гидроксильные группы обеспечивают конформационную устойчивость и гибкость молекул глюкозы, а также возможность формирования надмолекулярных образований [12, 13].

Методом рентгенофазового анализа установлено, что исходный образец является α -глюкозой и не содержит молекул воды. Установлено, что на дифрактограмме образца глюкозы в гидратированном состоянии (0.5 молекул воды на молекулу глюкозы) присутствуют дополнительные пики, а

также изменяются межплоскостные расстояния, что соответствует изменению структуры глюкозы (рис. 3). Данный факт может быть обусловлен участием молекул воды в образовании структурной матрицы глюкозы. В зависимости от термодинамической активности, молекулы воды, внедряясь в структуру глюкозы, могут быть ассоциированы за счет водородных связей или находиться в виде одиночных молекул [14]. Исследование образцов глюкозы методом рентгеноструктурного анализа указывает, что аморфизм глюкозы с увеличением воды будет увеличиваться.

Полученные экспериментальные данные позволили выявить особенности поглощения молекул воды молекулами глюкозы. Известно, что от числа лиофильных центров зависит склонность молекул воды ассоциировать друг с другом [15]. Видимо, энергия взаимодействия молекул воды с такими центрами достаточна, чтобы обеспечить локализацию первых молекул воды, а с их помощью и образование ассоциатов растворителя, как на поверхности глюкозы, так и в ее структурной матрице. Молекулы воды, участвующие в образовании водородных связей с молекулами глюко-

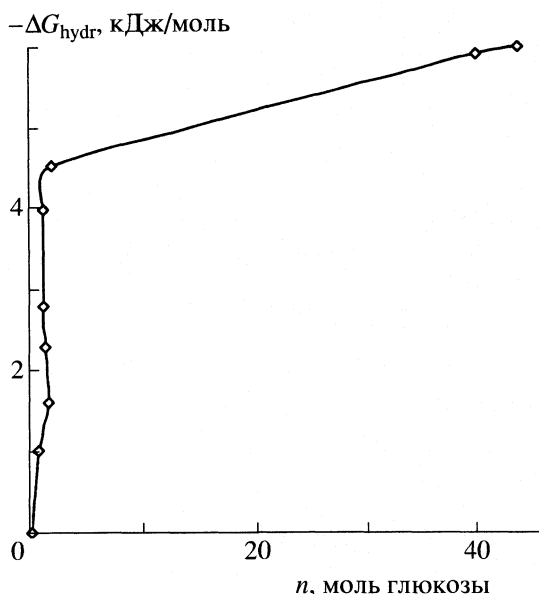


Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии Гиббса набухания от количества поглощенных молекул воды молекулами глюкозы при $T = 295$ К.

зы, находятся в ассоциированном состоянии, на что указывают результаты ИК-спектроскопии. О наличии подобных образований в молекуле глюкозы свидетельствует появление полосы поглощения при 3549 см^{-1} , характеризующей полиассоциаты вода–вода вблизи ОН-групп глюкозы [16].

При взаимодействии глюкозы с молекулами воды при активности растворителя 0.980 образуется раствор моносахарида с концентрацией 1.270 моль/кг. При $a_w = 0.980$ молекулы воды могут находиться как в виде ассоциатов, локализованных у функциональных групп глюкозы (полосы поглощения $3285, 3549\text{ см}^{-1}$), так и в виде свободных молекул, не испытывающих влияние этих групп (полоса поглощения 3637 см^{-1}). В таблице представлены значения изопиестической моляльной концентрации образующегося раствора глюкозы. Определена активность воды в насыщенном растворе глюкозы, которая составляет 0.961, что согласуется с данными [11].

По изотермам поглощения воды глюкозой при постоянстве температуры и давления было рас-

Оценка активности воды в растворах глюкозы (c – концентрация глюкозы, моль/кг)

a_w	c	a_w [11]	c [11]
0.975	1.39	0.971	1.4
0.980	1.27	0.976	1.2
0.990	0.47	0.992	0.6

считано изменение энергии Гиббса набухания (ΔG_{hydr}) [17]:

$$\Delta G_{\text{hydr}} = -RT \int_0^{n_w} \ln a_w dn_w,$$

где n_w – количество молей воды на моль глюкозы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Выражение под интегралом находили графическим интегрированием зависимости $n_w RT/a_w - a_w$.

Изменение ΔG_{hydr} в процессе взаимодействия молекул растворителя с образцами глюкозы определяет химическое сродство между молекулами воды и различными центрами в биомолекулах. Полученное значение энергии Гиббса набухания свидетельствует об энергетической выгодности процесса (рис. 4). Установлено, что наиболее сильное изменение в величине свободной энергии Гиббса набухания наблюдается при поглощении глюкозой одной молекулы воды. Вероятно, такое изменение ΔG_{hydr} обусловлено взаимодействием молекул растворителя с наиболее активными гидроксильными группами глюкозы, находящихся в позициях С2 и С4 пиранозного кольца [4]. При дальнейшем увеличении количества поглощенных молекул растворителя энергия Гиббса изменяется в меньшей степени. Авторами [1, 3] отмечается, что изменение ΔG_{hydr} и количество поглощенных молекул воды зависят от силы связи между молекулами биологически активных веществ в кристаллической решетке.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о количестве молекул воды, поглощенных глюкозой в кристаллическом состоянии, об энергии взаимодействия в системе вода – глюкоза, которые определяются природой и числом активных групп моносахарида, их взаимным расположением в молекуле и участием во внутри- и межмолекулярных Н-связях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов В.К., Агафонов В.Ф., Чумаков Р.В. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 403 с.
2. Михайлик В.А., Давыдова Е.О., Манк В.В. // Органические соединения. 1989. № 1. С. 86–90.
3. Бортничук А.Л., Пивоваров А.В., Пивоваров В.В. Изучение влияния различных физико-химических факторов на структуру и свойства водных растворов глюкозы. Саратов: СПИ, 1985. 20 с.
4. Cralema S., Hoiland H. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 13. P. 5321.
5. Дженкинс Г., Хартунг У. Химия органических лекарственных препаратов. М.: Наука, 1949. 930 с.
6. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976. С. 20–54.

7. *Наканиси К.* Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир, 1987. 188 с.
8. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.
9. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961. 863 с.
10. *Котова Д.Л., Селеменев В.Ф.* Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 156 с.
11. *Ахумов Е.И.* // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 42. № 2. С. 458.
12. *Гулый И.С., Климович В.М.* // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 5. С. 69.
13. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические аспекты / В.К. Абросимов, А.Г. Крестов, Г.А. Альпер и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
14. *Рудаков А.М., Жаворонков Е.Ю., Сергиевский В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 9. С. 1628.
15. *Букин В.А., Сарвазян А.П., Харакоз Д.П.* // Вода в дисперсных системах. М., 1999. С. 45–63.
16. *Davis O.B., Christofides Y.C.* // Carbohydr. Res. 1987. V. 163. № 2. P. 269.
17. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.72

К РАСЧЕТУ ДИФФУЗИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ
В ГОМОГЕННОЙ ЖИДКОСТИ

© 2005 г. М. Г. Мерзляк

Аахен, Германия

E-mail: mutmrk@t-online.de

Поступила в редакцию 25.08.2004 г.

Рассмотрены проблемы расчета коэффициентов диффузии, характеризующих движение молекул в однородной жидкости. Обсуждены известные, принятые в литературе, определения коэффициентов диффузии как вероятностных объектов. Определен интервал измерений, позволяющий аппроксимировать движение молекул винеровским процессом. Исследованы статистические характеристики оценок коэффициентов диффузии, когда траектория движения молекулы описывается дифференциальным уравнением и сила, действующая на молекулу, представляет собой белый шум или иного вида случайный процесс. Показано, что скорость движения молекулы не может быть процессом броуновского движения, в связи с чем вводится член, учитывающий сдвиг скорости молекулы, по своему смыслу подобный в определенной степени силам трения.

Основные понятия относительно броуновского движения молекул жидкости широко представлены в физико-математической литературе. Среди них понятие коэффициента диффузии – одно из наиболее общих и важных представлений, которое характеризует само броуновское движение молекул, определяя его динамику. Необходимость еще раз вернуться к фундаментальным концепциям, непосредственно связанным с физическим содержанием диффузии молекул и с определением коэффициента диффузии, вызвана определенными, возникающими на практике, проблемами расчета коэффициентов диффузии. В данной работе мы условимся отличать винеровский процесс как гауссовский процесс с независимыми приращениями от броуновского случайного процесса движения молекул, который свойством независимости приращений не обладает. Отметим, что в теоретической литературе понятия винеровского и броуновского процессов обычно совпадают.

Траектории движения молекул, вычисленные методами компьютерного моделирования, такими например, как методы молекулярной динамики, описываются дифференциальными уравнениями движения и представляют собой обычные математические объекты, допускающие операции дифференцирования и интегрирования. Как вероятностные объекты эти траектории рассматриваются обычно как гауссовские случайные процессы, но при этом броуновский процесс движения молекул, в отличие от винеровского, для весьма малых интервалов времени не является процессом с независимыми приращениями. Напротив, для достаточно больших интервалов времени приращения броуновского случайного процесса,

рассматриваемые как соответствующие приращения траектории движения молекулы, близки к независимым, и в этом смысле броуновский процесс может рассматриваться как винеровский.

Для винеровского процесса методы расчета диффузионных коэффициентов известны. Чтобы распространить эти методы на броуновское движение молекул, требуется представить каждую из траекторий как последовательность фрагментов достаточно большой длительности, статистически независимых между собой. Необходимо, таким образом, определить интервал времени, при котором фрагменты траектории движения представляют собой независимые случайные величины. После того как длительность фрагмента определена, протяженность самой траектории, т.е. число фрагментов вдоль траектории, принимается, исходя из требуемой точности расчета коэффициента диффузии с учетом общего числа совокупности молекул, которые используются при конкретном компьютерном моделировании.

В данной работе рассматриваются два подхода к проблеме расчета коэффициента диффузии. Первый из них ориентирован непосредственно на использование компьютерного моделирования движения молекул. Определяются коэффициент корреляции приращений процесса для примыкающих фрагментов, закон распределения коэффициента корреляции и продолжительность фрагментов, при которой коэффициент корреляции достаточно мал и приращения процесса приблизительно независимы. После этого для известного числа молекул рассматриваемой совокупности определяется протяженность моделируемых траекто-

рий, которая позволяет с требуемой точностью вычислить коэффициент диффузии.

Второй подход к рассматриваемой проблеме состоит в решении дифференциальных уравнений движения молекул под действием внешней силы, вероятностное распределение которой предполагается известным. Для определения этого распределения может быть использовано, в частности, компьютерное моделирование траекторий молекул. Такой подход на самом деле возможен, поскольку действующая на молекулу сила представляет собой векторную сумму сил межмолекулярного взаимодействия с данной молекулой каждой из молекул совокупности, которые перемещаются в пространстве и воздействие которых на данную молекулу изменяется во времени. В таком случае действующая на молекулу сила представляет собой процесс, осциллирующий значительно быстрее, чем случайный процесс, характеризующий движение молекулы. Следовательно, вероятностные характеристики действующей на молекулу силы могут быть определены значительно быстрее, чем время, необходимое для моделирования траекторий молекул требуемой протяженности. Это, в свою очередь, позволяет сократить время моделирования путем расчета статистических характеристик движения и коэффициента диффузии молекул. Более подробно исследуется случай, когда быстро осциллирующая по сравнению с траекторией движения молекулы действующая сила может рассматриваться как белый шум. Это позволяет, применив хорошо известную теорию винеровских процессов, сразу определить коэффициент диффузии. Если интенсивность белого шума известна заранее, коэффициент диффузии может быть найден без применения компьютерного моделирования.

Коэффициенты диффузии для многокомпонентной смеси могут рассматриваться как совокупность таких коэффициентов для каждого компонента. С этой точки зрения, в данной статье рассматривается один коэффициент диффузии, что тем более справедливо, если корреляция оценок коэффициентов диффузии различных компонентов жидкости мала и потерей информации, когда корреляция оценок не учитывается, можно пренебречь.

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Известно [1] следующее выражение для коэффициента диффузии в трехмерном пространстве:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r_i(t_0 + t) - r_i(t_0)|^2 \rangle, \quad (1)$$

здесь r_i – радиус-вектор (местоположение) i -й молекулы, t – время, t_0 – начальный момент времени,

символ $\langle \dots \rangle$ означает среднее (математическое ожидание) по всей совокупности (ансамблю) молекул. Аналогичное выражение приводится в [2].

В работе [3], как и в [4], выражение для коэффициента диффузии вводится следующим образом:

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |r_i(t_0 + t) - r_i(t)|^2 \rangle, \quad (2)$$

где в отличие от (1) коэффициент диффузии определяется для любого момента времени наблюдений. Выражение для коэффициента диффузии [5] имеет вид: $\langle r^2 \rangle = 6Dt$, здесь $r(0) = 0$; в [6] для одномерного пространства $\langle x^2(t) \rangle = 2Dt$.

Рассмотрим представления коэффициента диффузии в виде (1) и (2). Если число молекул ансамбля бесконечно, то для больших значений времени t среднее в выражении (1)

$$\langle |r_i(t_0 + t) - r_i(t_0)|^2 \rangle = M|r_i(t_0 + t) - r_i(t_0)|^2 = 6tD,$$

аналогично в случае (2) имеем

$$D = \frac{1}{6t} \langle |r_i(t_0 + t) - r_i(t_0)|^2 \rangle.$$

Таким образом, если число молекул бесконечно, то для любого $t > 0$ величина D представляет собой точное значение коэффициента диффузии.

Далее, согласно [4], “На практике, для N моделируемых частиц результаты по всем частицам суммируются, и сумма делится на N , что дает возможность улучшить точность статистической оценки”. Таким образом, если ансамбль состоит из конечного числа молекул, возникает вопрос, какова точность определения коэффициента диффузии (2) и действительно ли предельный переход (1) позволяет увеличить точность оценки D .

Коэффициент диффузии в броуновском движении молекул определяет распределение вероятностей положения молекулы в пространстве. Для одномерного пространства распределение вероятностей в момент времени τ является гауссовским [7] с плотностью распределения:

$$p(x, \tau) = \frac{1}{(4\pi D\tau)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D\tau}\right), \quad (3)$$

где $x = 0$ при $\tau = 0$.

Мы будем далее, аналогично [8], записывать плотность распределения броуновского движения следующим образом:

$$p(x, t-s) = \frac{1}{[2\pi\sigma^2(t-s)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{(x-Mx)^2}{2\sigma^2(t-s)}\right], \quad (4)$$

где Mx – математическое ожидание положения молекулы в момент времени s и σ^2 – коэффициент диффузии. Из сравнения (3) и (4) следует, что $\sigma^2 = 2D$.

Обозначим траекторию случайного процесса $\xi(t)$. В дальнейшем нам потребуется одно положение из теории случайных процессов, которое, следуя [8], может быть сформулировано в следующем виде.

Для винеровского процесса для любого интервала времени (s, t) , $t > s$, с вероятностью 1

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=1}^n |\xi(t_k) - \xi(t_{k-1})|^2 = \sigma^2(t-s),$$

где предел берется по последовательности моментов времени $s = t_0 < t_1 < \dots < t_n = t$, и для любого k интервал $h = t_k - t_{k-1} = (t-s)/n$.

Обозначим разности

$$\Delta_k = [\xi(t_k) - \xi(t_{k-1})]^2 - \sigma^2(t_k - t_{k-1}), \quad (5)$$

$$k = 1, \dots, n,$$

и сумму всех Δ_k

$$\Delta = \sum_{k=1}^{n_m} \Delta_k. \quad (6)$$

Для каждого k математическое ожидание случайной величины (5) для траекторий винеровского процесса $M\Delta_k = 0$, следовательно, $M\Delta = 0$. Дисперсия суммы (6), согласно [8], равна

$$M(\Delta)^2 = 2\sigma^4 h(t-s),$$

и $M(\Delta)^2 \rightarrow 0$, когда $h \rightarrow 0$. Последнее равенство может быть записано следующим образом:

$$M(\Delta)^2 = 2\sigma^4 h(t-s) = 2\sigma^4 (t-s)^2/n.$$

Обозначим оценку коэффициента диффузии

$$\tilde{Z} = \frac{1}{(t-s)} \sum_{k=1}^n (\xi_{k+1} - \xi_k)^2,$$

и $Z = M\tilde{Z} = \sigma^2$. Дисперсия оценки \tilde{Z} равна:

$$\sigma_{\tilde{Z}}^2 = M(\tilde{Z} - M\tilde{Z})^2 = \frac{1}{(t-s)^2} M(\Delta)^2 = \frac{2\sigma^4}{n}. \quad (7)$$

Положим теперь $h = t-s$, тогда в (7) $n = 1$, откуда следует, что, независимо от продолжительности t процесса $\xi(t)$, в частности, при $t \rightarrow \infty$, дисперсия оценки коэффициента диффузии равна

$$\sigma_{\tilde{Z}}^2 = 2\sigma^4. \quad (8)$$

Таким образом, если число молекул в совокупности молекул конечно, т.е. для реальной ситуации, когда выполняется расчет коэффициента диффузии, выражения (1), (2) некорректны, а именно, для любой произвольно большой продолжительности траектории t дисперсия оценки коэффициента

диффузии остается неизменной, отличной от нуля и равной значению (8).

Для ансамбля из N молекул рассмотрим траектории этих молекул и суммы $\Delta^{(i)}$ вида (6) для каждой траектории, $i = 1, \dots, N$. Используя (7), получим, что дисперсия $\sigma_{\tilde{Z}}^{*2}$ оценки \tilde{Z} коэффициента диффузии σ^2 , определенная по всей совокупности из N молекул, равна:

$$\sigma_{\tilde{Z}}^{*2} = \sigma_{\tilde{Z}}^2/Nn = 2\sigma^4/N_0, \quad (9)$$

где $N_0 = Nn$. Отсюда следует, аналогично (8), что для $n = 1$

$$\sigma_{\tilde{Z}}^{*2} = 2\sigma^4/N,$$

и, если число молекул N конечно, то дисперсия $\sigma_{\tilde{Z}}^{*2}$ остается постоянной и отличной от нуля для всех произвольно больших значений $(t-s)$. Иными словами, нет смысла произвольно увеличивать продолжительность траекторий движения молекул, поскольку дисперсия оценки коэффициента диффузии при $n = 1$ и вообще при любом фиксированном значении N_0 не может быть уменьшена.

Для процесса с независимыми приращениями выражения (1), (2) могут быть теперь представлены в более естественном виде: оценка \tilde{D} коэффициента диффузии равна

$$\tilde{D} = \frac{1}{6N(t-s)} \sum_{k=1}^n (\xi_{k+1} - \xi_k)^2,$$

где $t-s = hn$ и среднее берется по конечному ансамблю из N молекул; сходимость $\tilde{D} \rightarrow D$ имеет место, когда $N_0 = Nn \rightarrow \infty$. Шаг h для винеровского процесса может быть принят произвольно малым, поскольку приращения независимы, и точное значение D может быть получено для любой конечной продолжительности интервала $(t-s)$.

Обозначим через T_Z уровень доверия, соответствующий доверительной вероятности P , для которой оценка коэффициента диффузии лежит внутри интервала $(Z - T_Z, Z + T_Z)$. Положим $T_Z = \alpha Z$, $\alpha > 0$. Если значение N_0 достаточно велико, распределение оценки \tilde{Z} является гауссовским, и с вероятностью $P \approx 1$ величина $T_Z = 3\sigma_{\tilde{Z}}^{*2}$. Тогда $\alpha = 3\sqrt{2}/N_0^{1/2}$ и

$$N_0 = 18/\alpha^2. \quad (10)$$

Принимая, например, $\alpha = 0.1$, получим $N_0 = 1800$. Исследователь может теперь различным образом варьировать значения N и n при той же точности оценки коэффициента диффузии. Если положить число молекул ансамбля равным $N = 250$, то

необходимое количество измерений n вдоль каждой траектории составит $n \cong 7$.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА КОРРЕЛЯЦИИ ПРИРАЩЕНИЙ ПРОЦЕССА

Полученные выше результаты, в частности, выражения (9), (10) для дисперсии оценки коэффициента диффузии и числа измерений, остаются справедливыми и для броуновского движения, если только шаг h измерений соответствует независимым приращениям процесса. В таком случае требуется определить значение h_0 , для которого при любом $h \geq h_0$ приращения броуновского процесса практически независимы. Величина h_0 может быть определена статистически, путем расчета коэффициента корреляции приращений процесса с использованием траекторий молекул, полученных, например, методами МД-моделирования. Используя теперь h_0 и исходя из требуемой точности оценки коэффициента диффузии, в соответствии с (9), (10), определяют значение N_0 и затем для совокупности N молекул величину n , т.е. протяженность моделируемых траекторий движения молекул. Таким образом, расчет сводится к оценке коэффициента корреляции приращений процесса и к определению вероятностного распределения этой оценки. Ниже рассматривается корреляция только для соседних интервалов траекторий в предположении, что, если примыкающие интервалы независимы, то дальние интервалы также независимы между собой.

Обозначим через $r(t)$ траекторию движения молекулы в одномерном пространстве, и через $v(t)$ – скорость ее движения. Уравнение движения Ньютона рассматриваемой молекулы может быть представлено в виде:

$$\frac{d^2 r(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} F(t) = \varphi(t) \tag{11}$$

с начальными условиями

$$r(s) = r_0, \quad dr(s)/dt = v_0, \tag{12}$$

где $F(t)$ – действующая на молекулу случайная сила, m – масса молекулы. Для гомогенной жидкости математическое ожидание $M\varphi(t) = 0$ для всех $t \geq 0$.

Интегрируя уравнение (11) с учетом начальных условий (12), получим

$$r(t) = r_0 + v_0(t-s) + \int_s^t (t-\tau)\varphi(\tau)d\tau, \tag{13}$$

тогда скорость

$$\frac{dr(t)}{dt} = v(t) = v_0 + \int_s^t \varphi(\tau)d\tau. \tag{14}$$

Если процесс $\varphi(t)$ не является белым шумом $\eta(t)$, он может быть проинтегрирован в обычном смысле.

Пусть, как и выше, временной интервал разделен на n частей $\Delta_k, k = 1, \dots, n$, с шагом h . Для малых h приращения процесса $r(t)$ можно записать, используя (13), в виде

$$\Delta_k = r(t_{k+1}) - r(t_k) = v(t_k)h + \int_s^t (t-\tau)\varphi(\tau)d\tau, \tag{15}$$

$$k = 1, \dots, n.$$

Подобно изложенному выше, рассмотрим сумму $\sum_{k=1}^n (\Delta_k)^2$. Математическое ожидание $M(\Delta_k)^2$ равно

$$M(\Delta_k)^2 = h^2 M(v_k)^2 + h \int_s^t (t-\tau) M(v_k \varphi(\tau)) d\tau + \iint_{s \ s}^t (t-\tau)(t-\tau_1) M(\varphi(\tau)\varphi(\tau_1)) d\tau d\tau_1. \tag{16}$$

Математическое ожидание $M(v_k)^2$ эквивалентно среднему квадрату скорости распределения Максвелла для одномерного движения с энергией $E = kT/2$, здесь k – постоянная Больцмана; обозначим $\beta = M(v_k)^2, k = 1, \dots, n$. Будем считать, что дисперсия процесса $\varphi(t)$ (т.е. дисперсия внешней силы, действующей на молекулу) ограничена, в противном случае дисперсия приращения Δ_k бесконечна, следовательно, развиваемая внешней силой мощность не ограничена. Тогда

$$\left| \int_s^t (t-\tau) M(v_k \varphi(\tau)) d\tau \right| \leq ah^2,$$

$$\left| \iint_{s \ s}^t (t-\tau)(t-\tau_1) M(\varphi(\tau)\varphi(\tau_1)) d\tau d\tau_1 \right| \leq bh^4,$$

где $a, b > 0$ – числа. Таким образом, используя (16), получим

$$M(\Delta_k)^2 = \beta h^2 + ch^3,$$

и математическое ожидание оценки коэффициента диффузии

$$S = \frac{1}{(t-s)} M \sum_{k=1}^n (\Delta_k)^2 = \beta h + dh^2 \approx \beta h$$

при малых h , здесь c и d – числа.

Если $\varphi(t) = \eta(t)$ – белый шум, корреляционная функция которого есть δ – функция:

$$M(\eta(t_1)\eta(t_2)) = (N/2)\delta(t_2 - t_1)$$

(N – интенсивность одностороннего энергетического спектра), то выражение (15) для приращения процесса $r(t)$ может быть представлено в виде:

$$\Delta_k = r(t_{k+1}) - r(t_k) = v(t_k)h + \int_s^t (t - \tau)w(d\tau),$$

где $w(t)$ – винеровский процесс, приращения которого $\delta w = w(t + \Delta t) - w(t)$, $M\delta w = 0$, $M(\delta w)^2 = (N/2)\Delta t$, и для непересекающихся интервалов времени $M(\delta_k w \delta_l w) = 0$, $k \neq l$. Используя (9), получим математическое ожидание

$$M(\Delta_k)^2 = \beta h^2 + e h^3,$$

и математическое ожидание суммы

$$M \sum_{k=1}^n (\Delta_k)^2 = (\beta h^2 n + g h^3) n,$$

где e и g – числа. Таким образом, для малых h

$$S = \frac{1}{(t-s)} M \sum_{k=1}^n (\Delta_k)^2 \approx \beta h.$$

Следовательно, для малых интервалов времени функция $S = S(h)$ линейно зависит от h и представляет собой прямую, выходящую из начала координат с углом наклона $dS/dh = \beta$.

С другой стороны, если $h \geq h_0$ и величина интервала h_0 достаточно велика, то броуновское движение молекулы представляет собой процесс с независимыми приращениями; сумма квадратов приращений

$$\frac{1}{t-s} \sum_{k=1}^n (\Delta_k)^2 \approx \sigma_r^2,$$

где σ_r^2 – коэффициент диффузии процесса $r(t)$.

Таким образом, для достаточно больших значений h функция S не зависит от h , и $S = \sigma_r^2$. Следовательно, функция $S = S(h)$ при малых h представляет собой прямую, выходящую из начала координат с углом наклона $\beta = Mv^2$, которая затем, с увеличением h , плавно переходит в горизонтальную прямую $S = \sigma_r^2$. Требуется определить интервал времени h_0 , для которого последнее равенство будет выполнено при всех $h \geq h_0$.

Для каждой траектории рассмотрим произведение $\Delta_1 \Delta_2$. Обозначим через $\Delta_{1,j}$, $\Delta_{2,j}$ приращения вдоль траектории j -й молекулы, $\Delta_{l,j} = r_j(t_{l+1}) - r_j(t_l)$, $j = 1, \dots, N$, $l = 1, 2$. Обозначим через r_c оценку коэффициента корреляции приращений для этих интервалов. Проверяем гипотезу независимости приращений примыкающих интервалов, при этом корреляция ρ приращений процесса равна нулю

(в более общей форме эта проблема рассмотрена в [9]), $\rho = Mr_c = 0$. Оценка r_c коэффициента корреляции:

$$r_c = m_{11}/(m_{20}m_{02})^{1/2},$$

где

$$m_{11} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [(\Delta_{1,j} - M\bar{\Delta}_1)(\Delta_{2,j} - M\bar{\Delta}_2)] = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\Delta_{1,j}\Delta_{2,j}),$$

поскольку для броуновского движения математическое ожидание $M\Delta_{l,j} = 0$, $j = 1, \dots, N$, $l = 1, 2$, и

$$M\bar{\Delta}_l = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N M\Delta_{l,j} = 0, \quad l = 1, 2;$$

аналогично оценки дисперсий

$$m_{20} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\Delta_{1,j})^2, \quad m_{02} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\Delta_{2,j})^2,$$

здесь обозначения моментов m_{02} , m_{11} , m_{20} соответствуют [9]. Значения m_{20} и m_{02} сходятся при $N \rightarrow \infty$ к дисперсии σ_Δ^2 приращений, так что для больших N

$$r_c \approx m_{11}/\sigma_\Delta^2.$$

Рассмотрим случайную величину $q_j = \Delta_{1,j}\Delta_{2,j}/\sigma_\Delta^2$. В соответствии с гипотезой, математическое ожидание q_j равно нулю, $Mq_j = 0$, $j = 1, \dots, N$. Так как дисперсия произведения $\Delta_{1,j}\Delta_{2,j}$

$$M(\Delta_{1,j}\Delta_{2,j})^2 = M(\Delta_{1,j})^2 M(\Delta_{2,j})^2 = \sigma_\Delta^4,$$

то дисперсия q_j равна $Mq_j^2 = 1$, $j = 1, \dots, N$. Оценка r_c может быть записана в виде:

$$r_c = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N q_j.$$

Для больших N оценка r_c имеет гауссовское распределение со средним и дисперсией

$$Mr_c = 0, \quad Mr_c^2 = 1/N. \quad (17)$$

Пусть Δ_l , $l = 1, \dots, n$ – приращения вдоль траектории молекулы. Возьмем непересекающиеся пары интервалов, так что $l = 1, 2$, $l = 3, 4, \dots$, (можно также брать все последовательные пары интервалов) и обозначим через $r_{c,k}$ ($k = 1, \dots, L$) соответствующие коэффициенты корреляции, здесь L – число таких пар. Их среднее

$$\bar{r}_c = \frac{1}{L} \sum_{k=1}^L r_{c,l}$$

представляет собой обобщенную оценку коэффициента корреляции. В соответствии с (17), коэффициент \bar{r}_c имеет гауссовское распределение с параметрами распределения:

$$M(\bar{r}_c) = 0, \quad M(\bar{r}_c)^2 = 1/NL. \quad (18)$$

В общем случае, когда коэффициент корреляции ρ может быть отличным от нуля, используя [9], получим параметры гауссовского распределения оценки r_c в виде:

$$M(r_c) = \rho, \quad M(r_c - \rho)^2 = \sigma_{r_c}^2 = (1 - \rho)^2/NL.$$

Таким образом, если имеется некоторая совокупность траекторий движения молекул, полученных методами молекулярно-динамического моделирования, то, независимо от природы и свойств этих траекторий, используя гауссовское распределение оценки \bar{r}_c с параметрами распределения (18), можно определить продолжительность h_0 временных интервалов, обеспечивающих независимость приращений вдоль траектории молекулы. Число таких интервалов, т.е. длина траекторий, полученных МД-моделированием, может быть определено с использованием (10).

Пусть h_0 – шаг измерений, когда приращения становятся независимыми. Нам требуется убедиться, что при шаге $h < h_0$ оценка r_c имеет иное распределение с параметрами, отличными от (18). Мы ограничимся качественной характеристикой, рассмотрев оценку коэффициента корреляции при малых значениях h . Так же как и выше, мы получим, что

$$\Delta_{1,j}\Delta_{2,j} = v_{1,j}v_{2,j}h^2 + \zeta,$$

где случайная величина ζ имеет нулевое математическое ожидание с дисперсией порядка h^3 . При малых h скорости $v_{1,j} \approx v_{2,j}$, следовательно, при $h \rightarrow 0$ произведение $\Delta_{1,j}\Delta_{2,j}$ сходится по вероятности $\Delta_{1,j}\Delta_{2,j} \rightarrow v_{1,j}v_{2,j} \approx v_{1,j}^2 h^2$, и оценка смешанного момента сходится

$$\begin{aligned} m_{11} &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\Delta_{1,j} - M\bar{\Delta}_1)(\Delta_{2,j} - M\bar{\Delta}_2) \approx \\ &\approx h^2 \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N v_{1,j}^2 \rightarrow \beta h^2 \end{aligned}$$

по вероятности. Аналогично

$$m_{02} \rightarrow \beta h^2, \quad m_{20} \rightarrow \beta h^2$$

по вероятности. Тогда также

$$r_c \rightarrow 1, \quad \text{и} \quad \bar{r}_c \rightarrow 1$$

по вероятности. Таким образом, оценка \bar{r}_c оказывается за пределами интервала $3\sigma_{\bar{r}_c}$ для рассматриваемого случая, когда значение h мало. При увеличении h параметры распределения \bar{r}_c будут сходиться к своим значениям (18).

Отметим, что из сходимости $r_c \rightarrow 1$ при малых h следует невозможность аппроксимации броуновского движения молекулы винеровским процессом.

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ НА ОСНОВЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим более подробно случай, когда процесс $\phi(t)$ может быть аппроксимирован белым шумом. Исходные соображения для возможной аппроксимации $\phi(t)$ состоят в следующем. Рассмотрим траекторию молекулы, и пусть, как и выше, h_0 – соответствующая продолжительность временного интервала, обеспечивающая статистическую независимость этих фрагментов; протяженность траектории значительно больше h_0 , поскольку $n > 1$. Пусть $r(t)$ – корреляционная функция действующей на молекулу силы, и для некоторого значения времени h_ϕ корреляция $r(h_\phi) = 0$. Действующая сила представляет собой векторную сумму сил межмолекулярного взаимодействия данной молекулы со всей остальной совокупностью молекул, каждая из которых имеет ту же или меньшую (с меньшей массой молекулы) для других компонентов смеси корреляционную функцию $r(t)$. Как можно было бы предположить, результирующая сила имеет ту же самую корреляционную функцию, и $h_\phi = h_0$.

С другой стороны, примем во внимание пространственное движение молекул. Чтобы выяснить суть проблемы будем считать, что основное воздействие на молекулу оказывают ближайшие q молекул и предположим, что за время $h^* \ll h_\phi$ полностью заменяется все окружение, т.е. все q ближайших молекул. Тогда время корреляции результирующей силы уменьшается до значения h^* , $r(h^*) = 0$, и именно такая корреляционная функция внешней силы обеспечивает на самом деле интервал времени h_0 , необходимый для независимости фрагментов траектории. Это, в свою очередь, означает, что результирующее воздействие может рассматриваться как слабо коррелированный процесс, аппроксимация которого белым шумом не внесет существенных искажений в расчетную траекторию молекулы. С другой стороны, используя белый шум, мы можем применить весь математический аппарат винеровских процессов, что позволит сократить время компью-

терного моделирования и получить непосредственно оценку коэффициента диффузии молекул.

Вернемся к выражениям (13), (14) для траектории и скорости движения молекулы, и пусть функция $\varphi(t)$ есть белый шум, $\varphi(t) = \eta(t)$. Тогда скорость $v(t)$ соответствует винеровскому процессу с коэффициентом диффузии $\sigma^2 = N/2$. Но траектории винеровского процесса с вероятностью 1 расходятся при больших t к бесконечности, что физически невозможно, поскольку скорости молекул имеют распределение Максвелла, характеризующееся энергией E молекул. Следовательно, выражение (14) нуждается в корректировке. С этой целью перепишем уравнения движения (11), (14), полагая $\varphi(t) = \eta(t)$, следующим образом:

$$dr(t) = v(t)dt, \quad (19)$$

$$dv(t) = a(v, t)dt + \eta(t)dt \quad (20)$$

с начальными условиями (12), здесь $a(v, t)$ – функция случайного параметра $v = v(t)$. Для стационарного процесса, каким является движение молекул в гомогенной жидкости, функция $a(v, t)$, зависит только от скорости молекулы, так что $a(v, t) = a(v)$.

Решение уравнения (20) с начальным условием $v(s) = v_0$ имеет вид:

$$v(t) = v(s) + \int_s^t a(v(\tau))d\tau + \int_s^t w(d\tau), \quad (21)$$

где $w(\tau)$ – винеровский процесс. Переходная плотность распределения процесса $v(t)$ удовлетворяет следующему условию: для любого t плотность распределения скорости $v(t)$

$$p(v) = p(v, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \pi(v, t/v_0, s)p(v_0, s)dv_0, \quad (22)$$

где $p(v)$ – плотность распределения Максвелла с энергией E :

$$p(v) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma_T} \exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma_T^2}\right), \quad (23)$$

$p(v_0, s) = p(v)$, σ_T^2 – дисперсия распределения Максвелла при температуре T и $\pi(v, t/v_0, s)$ – переходная плотность, т.е. условная плотность распределения вероятностей, имеющая в данном случае нормальное распределение.

Уравнение Фоккера–Планка для переходной плотности распределения $v(t)$ запишется следующим образом:

$$\frac{\partial \pi(v, t/v_0, s)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v} [\tilde{a}(v, t)\pi] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} [\tilde{b}(v, t)\pi]. \quad (24)$$

Интегрируя обе части уравнения (24) по исходной плотности распределения $p(v_0, s)$, получим уравнение Фоккера–Планка для плотности распределения:

$$\frac{\partial p(v, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v} [\tilde{a}(v, t)p(v, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial v^2} [\tilde{b}(v, t)p(v, t)]. \quad (25)$$

Используя уравнения (21), получим выражение для коэффициента сдвига

$$\tilde{a}(v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [v(t + \Delta t) - v(t)]/v(t) \rangle = a(v) \quad (26)$$

и коэффициента диффузии

$$\tilde{b}(v, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle [v(t + \Delta t) - v(t)]^2/v(t) \rangle = \frac{N}{2}. \quad (27)$$

Мы будем искать решение $p(v, t)$ уравнения Фоккера–Планка в виде стационарной нормальной плотности распределения $p(v, t) = p(v)$ с нулевым математическим ожиданием и дисперсией σ^2 . Производная по t плотности стационарного распределения $\partial p(v, t)/\partial t \equiv 0$, и, интегрируя (25) по v , получим

$$\tilde{a}(v, t)p(v) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v} [\tilde{b}(v, t)p(v)] + C. \quad (28)$$

Поскольку $p(\infty) = 0$ и $p(v)$ – экспоненциально убывающая функция при $|v| \rightarrow \infty$, положим, что предел произведения

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \tilde{a}(v, t)p(v, t) = 0.$$

Тогда с учетом (27) в выражении (28) постоянная $C = 0$.

Разделив обе части уравнения (28) на $p(v)$ и используя распределение Максвелла (23), будем иметь

$$\tilde{a}(v, t) = a(t) = \frac{N}{4} \frac{\partial}{\partial v} (\ln p) = -\frac{N}{4\sigma^2} v + C_1.$$

Функция $a(v)$ симметрична относительно начала координат $v = 0$, и, по своему физическому смыслу, $a(0) = 0$. Тогда $C_1 = 0$, и мы имеем окончательно для коэффициента сдвига следующее выражение:

$$a(v) = -Nv/4\sigma^2.$$

Обозначим

$$a = N/4\sigma^2, \quad (29)$$

тогда

$$a(v) = -av.$$

Интересно отметить, что функция $a(v)$ по своему смыслу подобна некоторой функции, характеризующей трение в жидкости (см. также [4]), но имеет здесь более широкое содержание как необходимый фактор существования самого случайного процесса $v(t)$ скорости движения молекулы.

Уравнение (20) может быть представлено следующим образом:

$$dv(t)/dt + av = \eta(t), \quad v(s) = v_0. \quad (30)$$

Решение уравнения (30) имеет вид:

$$v(t) = v_0 e^{-a(t-s)} + e^{-a(t-s)} \int_s^t e^{a(\tau-s)} w(d\tau). \quad (31)$$

Процесс $v(t)$ (31) – нормальный марковский процесс [10, 11], коэффициенты сдвига и диффузии которого в уравнениях (24), (25) равны

$$\tilde{a}(v, t) = -av, \quad \tilde{b}(v, t) = N/2.$$

Переходная плотность вероятности [10, 12] для скорости $v(t)$:

$$\pi(v, t/v_0, s) = [2\pi\sigma^2(1 - e^{-2a(t-s)})]^{-1/2} \times \exp\left\{-\frac{(v - v_0 e^{-a(t-s)})^2}{2\sigma^2(1 - e^{-2a(t-s)})}\right\}, \quad (32)$$

условное математическое ожидание и дисперсия этого распределения равны $v_0 \exp(-a(t-s))$ и $\sigma^2[1 - \exp(-2a(t-s))]$, где

$$\sigma^2 = N/4a.$$

Обозначим для процесса $v(t)$ дисперсию $\sigma_v^2 = \sigma^2$. Для распределения Максвелла

$$\sigma_v^2 = N/4a = \sigma_T^2, \quad (33)$$

и полагая в выражении (32) $(t-s) \rightarrow \infty$, найдем плотность стационарного распределения:

$$p_{st}(v) = \frac{1}{\sigma_T(2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{v^2}{2\sigma_T^2}\right),$$

что совпадает с распределением Максвелла (23).

Корреляционная функция процесса $v(t)$ [10] с использованием (32) может быть записана в виде

$$K(t_1, t_2) = \sigma_T^2 e^{-a\tau} (1 - e^{-2a(t-s)}),$$

$$\tau = t_2 - t_1 \geq 0, \quad t = \min(t_1, t_2) = t_1 \geq 0.$$

Корреляционная функция для стационарного состояния при $(t-s) \rightarrow \infty$:

$$K(\tau) = \sigma_T^2 e^{-a\tau}. \quad (34)$$

Введем обозначения приращений Δv процесса $v(t)$ на примыкающих по времени интервалах протяженности $\tau_1, \tau_2 \geq 0$:

$$\Delta v_1 = v(t + \tau_1) - v(t),$$

$$\Delta v_2 = v(t + \tau_1 + \tau_2) - v(t + \tau_1),$$

и соответственно дисперсии этих приращений: σ_1^2 и σ_2^2 . Коэффициент корреляции (нормированная корреляционная функция) равен

$$\rho(\tau_1, \tau_2) = \frac{\langle \Delta v_1 \Delta v_2 \rangle}{\sigma_1(\Delta v_1) \sigma_2(\Delta v_2)} = -\frac{1}{2} [(1 - e^{-a\tau_1})(1 - e^{-a\tau_2})]^{1/2}. \quad (35)$$

Пусть Δ – продолжительность сегмента траектории. Как следует из выражения (35), для малых временных интервалов ($\tau_1, \tau_2 = \Delta \ll 1/a$) функция $\rho(\tau_1, \tau_2)$ мала ($\rho(\Delta, \Delta) \approx -a\Delta/2$), и приращения $\Delta v_1, \Delta v_2$ можно считать независимыми. Напротив, для больших временных интервалов ($\tau_1, \tau_2 = \Delta \gg 1/a$) коэффициент корреляции $\rho(\tau_1, \tau_2)$ сходится к постоянной величине $\rho(\Delta, \Delta) \approx -1/2$. Следовательно, и это важно отметить, условие независимости приращений, которое выполняется при больших t для процесса $r(t)$ броуновского движения молекул, не выполняется для скоростей $v(t)$ молекул.

Вернемся теперь к уравнению (19). Мы используем для последующих выводов дифференциальное уравнение [10, 12]:

$$d\lambda/dt + \gamma\lambda = \xi(t), \quad \lambda(s) = \lambda_0, \quad (36)$$

где случайный процесс $\xi(t)$ со средним значением $M\xi(t) = 0$, не является, вообще говоря, белым шумом.

В нашем случае следует рассматривать уравнение (19) вместо (36), процесс $r(t)$ вместо $\lambda(t)$ и положить $\gamma = 0$. Корреляционная функция процесса $\xi(t)$ определяется выражением (34). Тогда дисперсии для первого и второго приращений процесса

$$\sigma_{\lambda, i}^2 \approx 2\sigma_v^2 \Delta/a, \quad i = 1, 2,$$

коэффициент корреляции

$$R(\Delta) \approx 1/2a\Delta, \quad (37)$$

и, таким образом, значение $R(\Delta)$ мало, когда $a\Delta \gg 1$. Пусть продолжительность Δ определена, в соответствии с (37), так чтобы коэффициент корреляции $R(\Delta) \approx 0$. Тогда

$$\tilde{a}(v, t) = 0, \quad (38)$$

$$b(v, t) = 2\sigma_v^2 \tau_k, \quad (39)$$

здесь $\tau_k = 1/a$.

Уравнение Фоккера–Планка для плотности распределения запишется с учетом (37), (38) следующим образом:

$$\frac{\partial \pi(r, t)}{\partial t} = \sigma_v^2 \tau_k \frac{\partial^2 \pi(r, t)}{\partial r^2}. \quad (40)$$

Плотность условного распределения вероятностей броуновского процесса, соответствующая уравнению (40) Фоккера–Планка, равна

$$\pi(r, t/r_0, s) = [2\pi\sigma_r^2(t-s)]^{-1/2} \exp\left\{-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma_r^2(t-s)}\right\}.$$

где коэффициент диффузии с учетом (33) определяется в виде:

$$\sigma_r^2 = \sigma_v^2 \tau_k = 2\sigma_v^2/a = 2\sigma_T^2/a. \quad (41)$$

Производная по времени траектории движения при винеровском процессе, аппроксимирующем процесс броуновского движения $r(t)$, есть белый шум:

$$dr(t)/dt = \tilde{\eta}(t),$$

интенсивность которого \tilde{N} должна быть принята равной $\tilde{N} = 2\sigma_r^2 = 4\sigma_T^2/a$.

Таким образом, если интенсивность N белого шума $\eta(t)$ в выражении (20) известна или определена заранее, например, экспериментально или путем компьютерного МД-моделирования, тогда, в соответствии с (29), при $\sigma^2 = \sigma_T^2$ может быть определен коэффициент a . Как только найден коэффициент a , коэффициент диффузии (41) и, если это необходимо, продолжительность интервала Δ для фрагментов траектории молекулы могут быть определены немедленно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Центр тяжести всей работы по расчету коэффициентов диффузии переносится с моделирования траекторий молекул на моделирование и определение статистических характеристик сил,

действующих на молекулу. Вследствие инерционности молекулы осциляция силы, приложенной к ней, происходит значительно быстрее, чем осциляция движения молекулы. Поэтому в определенных случаях можно рассматривать силу или процесс $\varphi(t)$ как белый шум.

Если распределение процесса $\varphi(t)$ известно, и $\varphi(t)$ не является белым шумом, то уравнения (11) с начальными условиями (12) для каждой молекулы ансамбля могут быть проинтегрированы, после чего определяется необходимая продолжительность интервалов с независимыми приращениями и находится коэффициент диффузии.

В тех случаях, когда распределение процесса $\varphi(t)$ неизвестно, оценка коэффициента диффузии может быть получена обычным образом, т.е. непосредственно на основе результатов МД-моделирования траекторий движения молекул с использованием выражений (10) и (18) для расчета продолжительности Δ временного интервала и необходимого числа измерений вдоль траектории молекулы при заданном числе молекул ансамбля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heyes D.M. The Liquid State. Applications of Molecular Simulations. West Sussex, England, 1998.
2. Kaerger J., Heitjans P., Haberlandt R. Diffusion in Condensed Matter. Vieweg, 1998.
3. Allen M.P., Tildestley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford, 1987.
4. Haberland R., Fritzche S., Peinel G., Heinzinger K. Moleculardynamik. Grundlagen und Anwendungen (with a chapter MC-Methods by H.L. Voertler). Vieweg, 1995.
5. Tyrrell H.J.V., Harris K.R. Diffusion in Liquids. L., 1984.
6. Kaerger J. Diffusion under Confinement. Leipzig, 2003.
7. Кафаров В.В. Основы массопередачи. М.: Химия, 1972.
8. Розанов Ю.А. Теория вероятностей, случайные процессы и математическая статистика. М., 1989.
9. Крамер Х. Математические методы статистики. М.: Мир, 1975.
10. Тихонов В.И., Миронов М.А. Марковские процессы. М., 1977.
11. Doob J.L. Stochastic Processes. N.Y., 1953.
12. Тихонов В.И., Кульман Н.К. Нелинейная фильтрация и квазикогерентный прием сигналов. М., 1975.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183.12:543.422.27

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В МЕМБРАНАХ
НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

© 2005 г. В. В. Котов*, С. А. Соколова*, Г. А. Нетесова*, С. И. Карпов**, И. В. Кузнецова***

*Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки

**Воронежский государственный университет

***Воронежская государственная технологическая академия

E-mail: chem@agrochem.vsu.ru

Поступила в редакцию 14.12.2004 г.

Проведена оценка состояния воды в мембранах на основе ароматических полиамидов. По данным ИК-спектроскопии выявлены закономерности гидратации исследуемых мембран. С использованием данных термогравиметрического анализа проведен расчет кинетических параметров дегидратации. Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля определены значения коэффициентов самодиффузии, характеризующих трансляционную подвижность молекул воды. Сделан вывод о влиянии полимерной матрицы и типа противоиона на состояние воды в исследуемых мембранах.

Состояние воды в ионообменных мембранах – один из основных факторов, определяющих их физико-химические свойства [1–3]. Методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и ЯМР выявлено существование воды в мембранах в нескольких состояниях, различающихся термодинамическими и кинетическими параметрами [2–4]. Один из видов жесткоцепных полимерных ионообменных материалов – сульфосодержащие мембраны, полученные на основе ароматических полиамидов (ПА). Эти мембраны содержат несколько типов центров взаимодействия с молекулами воды: амидные связи, фиксированные сульфонат-ионы, противоионы. В результате гидратации указанных активных центров формируется структура сорбированной воды в мембранах. ПА-мембраны обладают высокой сорбционной способностью по отношению к воде, что делает перспективным их использование в процессах водоселективной переработки и газоразделения.

Известно, что транспортный акт в ионообменных мембранах связан с разрывом одних и образованием новых водородных связей [5]. Поэтому информация об энергетических характеристиках этих связей важна для интерпретации процессов мембранного массопереноса. Вследствие наличия различных центров гидратации в ПА-мембранах можно ожидать значительные отличия параметров водородных связей, а, следовательно, кинетики массопереноса воды.

Цель данной работы – определение состояния воды в мембранах на основе ароматических полиамидов и его связи с трансляционной подвижностью молекул воды и кинетикой процесса дегидратации мембран. Объектами исследования были ПА-мембраны, полученные поликонденсацией на-

триевой соли 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и μ -фенилендиамина в различном их соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты [6], а также поли- μ -фениленизофталамид (фенилон).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве методов исследования использовали ИК-спектроскопию, ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) и термогравиметрический анализ. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием “Инфралюм ФТ-02” в диапазоне волновых чисел 400–4000 см^{-1} , разрешение 4 см^{-1} . Исследуемые образцы мембран выдерживали в течение 48 ч в бюксах с дистиллированной водой, а затем высушивали при 80°C в сушильном шкафу до постоянной массы.

Измерения коэффициентов самодиффузии молекул воды проводили методом ЯМР с ИГМП¹ [7–9]. Набухшие мембраны с заданным влагосодержанием помещали в стандартные ампулы, которые сразу же запаивали. Использовали импульсную последовательность “стимулированного эха”-90(g δ) τ ; - 90- τ_1 -90 - (g δ) τ -эхо, где g – амплитуда, δ – длительность импульсов градиента магнитного поля.

Процесс дегидратации мембран был исследован на дериватографе системы Паулик–Паулик–Эрдей. Чувствительность записи дифференциальной термической кривой (ДТА) – 1/2, дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) –

¹ Выражаем благодарность В.И. Волкову за помощь в проведении измерений.

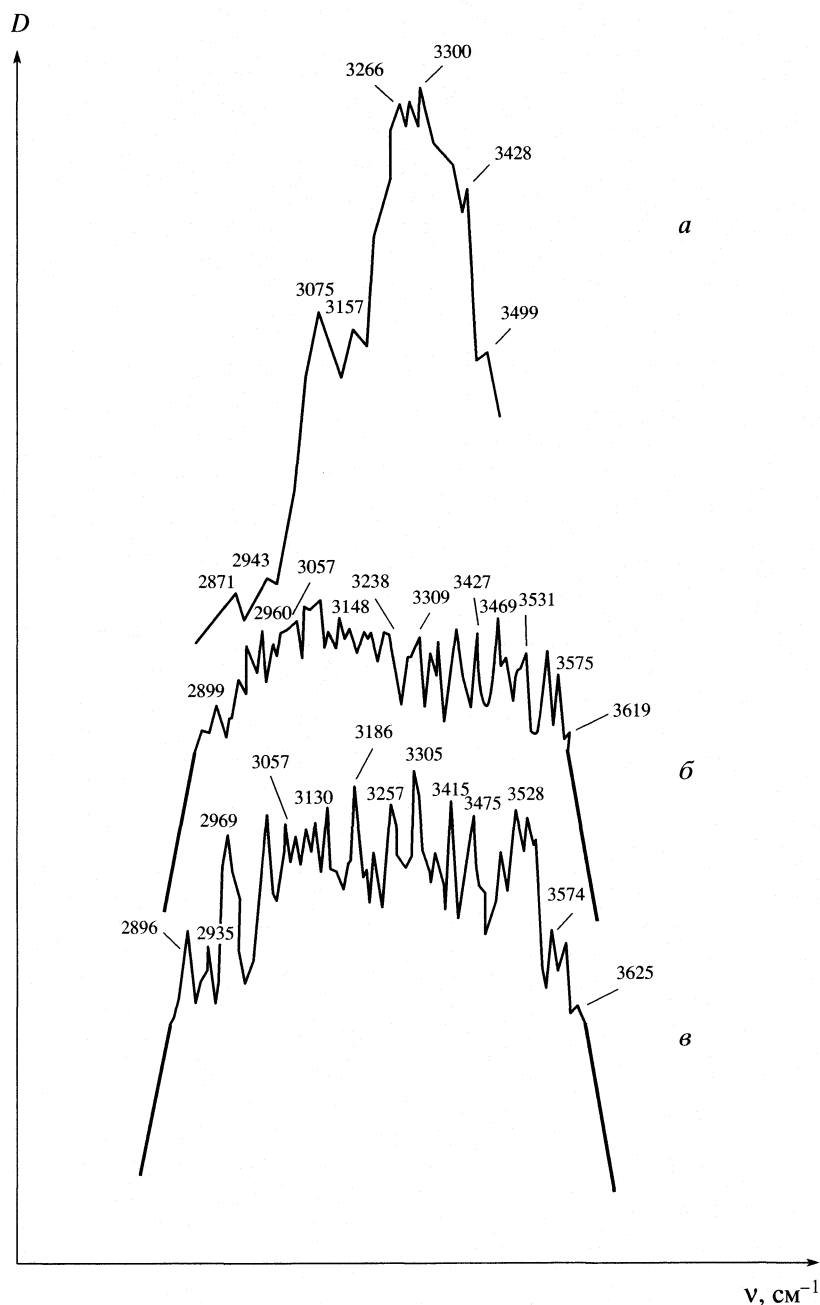


Рис. 1. ИК-спектры фенола (а), ПА-мембран в водородной (б) и натриевой (в) формах.

1/5. Образцы нагревали от 293 до 573 К со скоростью 3 К/мин, эталоном служил Al_2O_3 , прокаленный при 1473 К. Масса навески 110 мг. Кинетические параметры процесса дегидратации определяли методом неизотермического анализа [10, 11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состояние воды в ионообменниках характеризует область ИК-спектров $3700\text{--}2400\text{ см}^{-1}$. На рис. 1 приведены ИК-спектры образцов ПА-мембран и фенола. Видно, что в спектре ПА-мембран со-

держится гораздо большее количество максимумов, чем в спектре фенола. Это указывает на повышение неоднородности в энергетическом состоянии воды вследствие увеличения числа типов центров гидратации по сравнению с фенолом и подтверждает известные литературные данные [1].

Все спектры содержат максимумы в области $3469\text{--}3625\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания О–Н-связей в ассоциатах вода–вода с разупорядоченной структурой [12]. Максимумы $3415\text{--}3428\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания связей кислород – водород в димерах воды с

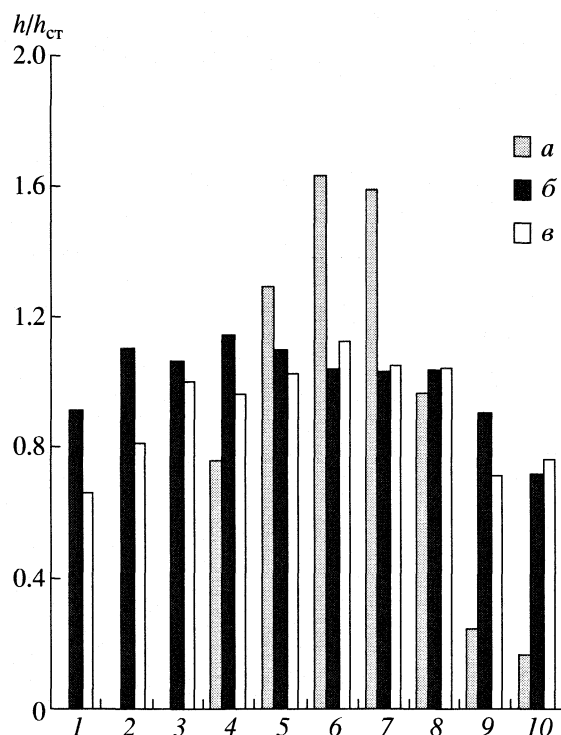


Рис. 2. Относительные высоты близких по частоте пиков для исследуемых мембран (а–в – см. рис. 1): 3619–3625 (1), 3574–3575 (2), 3528–3531 (3), 3469–3499 (4), 3415–3428 (5), 3300–3309 (6), 3238–3266 (7), 3130–3157 (8), 2935–2960 (9) и 2871–2896 см^{-1} (10).

нормальной сеткой водородных связей [12], также содержатся в спектрах всех исследуемых образцов. Полосы, характерные для полиассоциатов воды, проявляются в области 3228–3397 см^{-1} , а для ассоциатов воды с атомами, входящими в амидную связь ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{OH}_2$ и $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}$), в области 3106–3199 см^{-1} [13]. Наконец, в спектрах образцов ПА-мембран (рис. 1) имеются достаточно сильные, гораздо более выраженные, чем у фенилона, максимумы в области 2896–3014 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ -связей в молекулах воды, входящих в гидратные оболочки сульфогрупп или фиксированных сульфонионов и, возможно, частично ассоциированные с амидными группировками [12, 14].

Количественная оценка состояния воды по данным ИК-спектроскопии проводилась с использованием метода базовой линии [12] сопоставлением относительных высот максимумов. В качестве стандартных были выбраны высоты пиков в области 3057–3075 см^{-1} , характеризующие валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ -связей в ароматических карбоциклических соединениях [14]. На диаграмме (рис. 2) приведены относительные высоты близких по частоте пиков, соответствующих валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ -связей в воде с разупорядоченной структурой 3619–3625, 3574–3575, 3528–

3531 и 3469–3499 см^{-1} ; с нормальной сетью водородных связей 3415–3428 см^{-1} , в полиассоциатах 3300–3309 и 3238–3266 см^{-1} , ассоциированной с амидной связью 3130–3157 см^{-1} , а также входящие в гидратные оболочки сульфогрупп и сульфонионов 2935–2960 и 2871–2896 см^{-1} . Данные показывают, что в фенилоне основная часть воды содержится в полиассоциатах и димерах, несколько меньшая – в ассоциатах с амидной связью. Вода с разупорядоченной структурой находится в минимальном количестве. Введение в матрицу сульфогруппы ведет к резкому перераспределению воды: как в водородной, так и в натриевой форме ПА-мембран снижается количество димеров и полиассоциатов воды, но при этом резко возрастает количество воды с разупорядоченной структурой, а также воды гидратных оболочек сульфогрупп. Количество воды, гидратирующей амидную связь, практически не изменяется по сравнению с полученным для фенилона.

Однако данные рис. 2 отражают распределение воды в ПА-мембранах неполностью, так как здесь представлены не все наблюдаемые в ИК-спектрах полосы. Особенно это касается воды с разупорядоченной структурой, относительное количество которой повышается с увеличением числа типов центров гидратации. Сложение относительных высот пиков в области 3469–3625 см^{-1} показывает для фенилона – 0.77, ПА-мембран в водородной форме – 4.23 в натриевой форме – 6.25.

Данные ИК-спектроскопии выявили закономерности гидратации исследуемых образцов, заключающиеся в следующем: во-первых, в ряду фенилон – H -форма ПА – Na -форма ПА растет степень гидратации этих полимерных материалов, связанная с введением в состав полимера сульфогруппы и более гидратируемого противоиона, что соответствует данным [3, 15]; во-вторых, в данном ряду увеличивается количество энергетически различных вариантов состояния воды со значительной долей “слабосвязанной” воды. Это подтверждается расчетом параметров водородной связи, вычисленных в соответствии с [16–18] (табл. 1). Полученные результаты позволяют предположить значительное различие в процессах дегидратации образцов и трансляционной подвижности в них воды.

Как показало исследование мембран методом термогравиметрии, для всех образцов с различным влагосодержанием в интервале температур 20–125°C на кривых ДТА наблюдается эндоэффект, сопровождающийся изменением массы на кривых ТГ, что соответствует удалению воды из фазы мембраны. Причем максимум эндоэффекта для фенилона и ПА в H -форме наблюдается при 74°C, а для ПА в Na -форме – при 83°C. По термогравиметрическим кривым была рассчитана степень превращения α , представляющая собой от-

Таблица 1. Параметры водородной связи в фенилоне и ПА-мембранах

Фенилон				Н-форма ПА				Na-форма ПА			
ν , cm^{-1}	E_a	$R_{O...O}$	$-\Delta H$	ν , cm^{-1}	E_a	$R_{O...O}$	$-\Delta H$	ν , cm^{-1}	E_a	$R_{O...O}$	$-\Delta H$
3499	15.2	2.79	19.9	3619	6.8	2.82	13.3	3625	6.3	2.82	12.9
3428	20.2	2.77	23.0	3575	9.9	2.81	16.1	3574	9.9	2.81	16.1
3300	29.2	2.75	27.6	3531	13.0	2.80	18.4	3528	13.2	2.80	18.6
3266	31.6	2.74	28.8	3469	17.3	2.78	21.3	3475	16.9	2.78	21.0
3157	39.3	2.71	32.1	3427	20.3	2.77	23.0	3415	21.1	2.77	23.5
2943	54.4	2.66	37.7	3309	28.6	2.75	27.3	3305	28.9	2.75	27.5
2871	59.4	2.65	39.4	3238	33.6	2.73	29.6	3257	32.3	2.74	29.0
				3148	39.9	2.71	32.3	3130	41.2	2.71	32.8
				2960	53.2	2.67	37.3	2935	54.9	2.66	37.9
				2899	57.5	2.65	38.8	2896	57.7	2.65	38.8

Обозначения: E_a – энергия водородной связи, кДж/моль; ΔH – энтальпия образования водородной связи, кДж/моль; $R_{O...O}$ – длина водородного мостика, Å.

ношение массы удаленной воды в определенном температурном интервале к общему количеству удаленной воды в конце процесса дегидратации. На рис. 3 показаны зависимости α – T , имеющие S-образный вид, что подтверждает сложный характер взаимодействия воды с исследуемыми мембранами и предполагает различную скорость выделения воды на разных стадиях дегидратации [10].

Зависимости $-\lg \alpha$ от $1/T$ (рис. 4) имеют вид ломаных линий, что позволяет установить температурные интервалы и количество растворителя,

удаляемого приблизительно с одинаковой скоростью. Для фенилона и ПА в водородной форме четко проявляются две ступени дегидратации, а для ПА в натриевой форме – три. Первая ступень соответствует воде с разупорядоченной структурой или нормальной сеткой водородных связей, вторая – “промежуточной” воде, образующей более прочные ассоциаты (к ней, по-видимому, относится вода полиассоциатов, а также связанная водородными связями с амидными группировками). Наконец, третья ступень соответствует удалению воды, входящей в гидратные оболочки

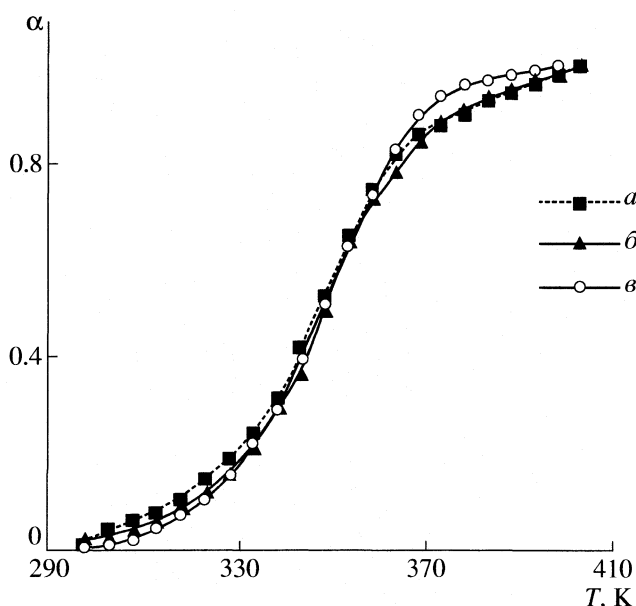


Рис. 3. Зависимость степени превращения (α) от температуры; a – c – см. рис. 1.

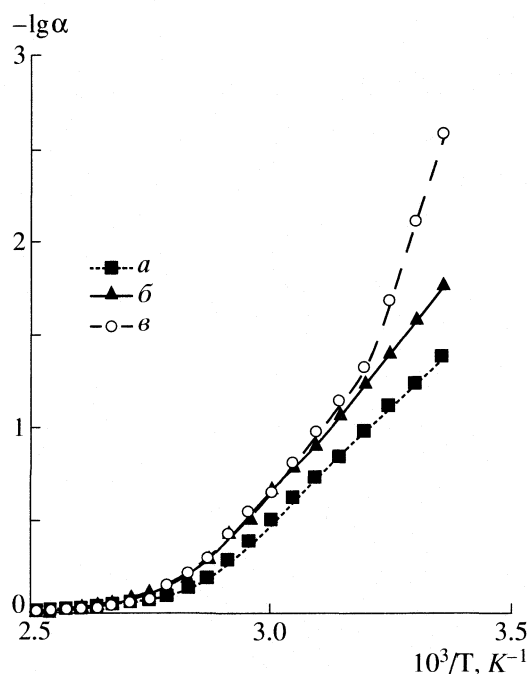


Рис. 4. Зависимости $-\lg \alpha$ от $1/T$; a – c – см. рис. 1.

Таблица 2. Кинетические параметры процесса дегидратации для фенилона и ПА-мембран

<i>N</i>	ΔT , К	$\Delta\alpha$	n_w	Механизм	Уравнение	E_a , кДж/моль
Фенилон, $W = 24.4\%$						
1	298–363	0.01–0.85	2.8	I	$-\lg(1 - \alpha)$	49.3
2	368–393	0.87–0.97	0.3	III	$[(1/1 - \alpha)^{1/3} - 1]^2$	69.8
Н-форма ПА, $W = 29.4\%$						
1	298–358	0.017–0.72	3.8	I	$-\lg(1 - \alpha)$	56.6
2	363–393	0.72–0.98	1.0	III	$[(1/1 - \alpha)^{1/3} - 1]^2$	77.4
Na-форма ПА, $W = 36.5\%$						
1	293–308	0.003–0.021	0.2	I	$-\lg(1 - \alpha)^{1/3}$	47.3
2	313–363	0.047–0.83	5.7	II	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	57.5
3	368–393	0.89–0.99	0.7	III	$[(1/1 - \alpha)^{1/3} - 1]^2$	91.8

Обозначения: *N* – степени дегидратации, ΔT – интервал температур, К; $\Delta\alpha$ – интервал степени превращения; n_w – количество удаляемой воды, мол./структурное звено; *W* – влагосодержание набухших мембран. Механизмы дегидратации: I – зародышеобразование, II – реакция на межфазной границе, III – диффузия.

фиксированных ионообменных групп и противоионов [4, 19]. Различие в количестве ступеней для ПА в водородной и натриевой форме, вероятно, связано со степенью ионизации функциональной группы. Гидратация сульфогруппы проходит в основном по типу диполь-дипольного, а фиксированного сульфонат-иона и противоиона натрия по типу ион-дипольного взаимодействия.

Анализ топахимического механизма и расчет кинетических параметров процесса дегидратации для каждой ступени проводили, используя представления о кинетике в твердофазных системах [20] по методике, описанной в [10]. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

На первой ступени скорость реакции описывается уравнением, характеризующим процесс зародышеобразования, на второй ступени для ПА в Na-форме механизм реакции описывается урав-

нением химической реакции на межфазной границе по модели сжимающейся сферы, а на последней ступени для всех образцов скорость процесса дегидратации лимитируется диффузией, описываемой уравнением Журавлева–Темпельмана [10]. Процесс дегидратации для всех образцов заканчивается при 393 К. Общее количество воды увеличивается в ряду фенилон – ПА в H-форме – ПА в Na-форме и составляет соответственно 3.1, 4.8 и 6.6 молекул/структурное звено, что коррелирует с содержанием воды в полностью набухших образцах. Большая часть воды удаляется на первой ступени из образцов фенилона и ПА в водородной форме и на второй – из ПА в натриевой форме. Это – вода с разупорядоченной структурой, нормальной сеткой водородных связей и основная часть воды, связанная с амидными группировками. Вода, удаляемая на второй ступени из фенилона и ПА в H-форме, участвует в диполь-дипольном взаимодействии с амидной связью или сульфогруппой. Отщепление “сильно связанной” воды на последней ступени дегидратации из ПА в натриевой форме происходит с разрушением ее водородных связей с противоионами и фиксированными ионами. Дегидратация с последующим отщеплением все более связанной воды подтверждается увеличивающимися значениями энергии активации дегидратации на более высоких ступенях.

Коэффициенты самодиффузии воды в ПА-мембранах с различным содержанием сульфогрупп и в фенилоне, полученные по данным ЯМР с ИГМП, приведены на рис. 5. Введение сульфогрупп способствует существенному, практически на порядок, увеличению коэффициентов самодиффузии молекул воды по сравнению с фенилоном. При этом более резкая зависимость величины D_s от количества сульфосодержащего фрагмента в

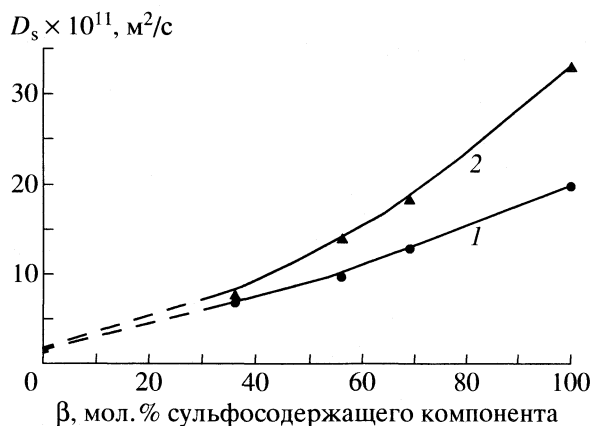


Рис. 5. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды от состава для ПА-мембран в H- (1) и Na-форме (2) при 293 К, значение D_s для фенилона указано на оси ординат при $\beta = 0$.

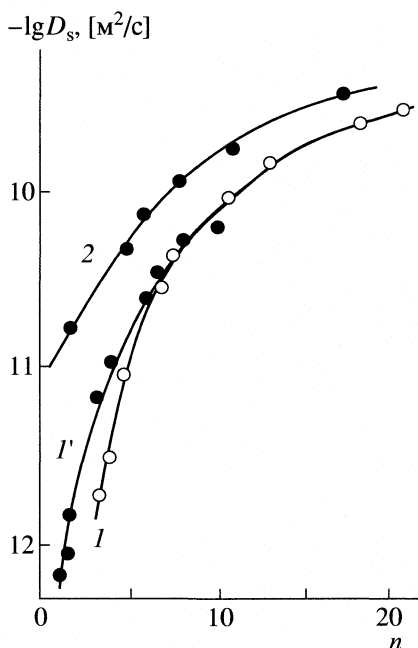


Рис. 6. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды от коэффициента влагоемкости; 1 и 1' – МФ-4СК в Li^+ - и Na^+ -формах соответственно, 2 – ПА-мембрана в Na -форме, $T = 293 \text{ K}$.

составе пленки наблюдается для натриевой формы по сравнению с водородной. Это, с одной стороны, связано с различием гидратирующей способности ионов натрия и водорода. Так, числа гидратации ионов Na^+ и H^+ в сульфосодержащих полимерных мембранах по сорбционным данным и исследованиям методом ЯМР высокого разрешения составляют 2,0, 2,0 и 4,3, 4,8 соответственно [3]. Меньшая гидратирующая способность обуславливает более низкое влагосодержание мембран в водородной форме по сравнению с солевой. С другой стороны, полученные нами данные ИК-спектроскопии позволяют считать, что высокая подвижность воды в ПА-мембранах в натриевой форме определяется большим количеством “слабосвязанной” воды.

Определение коэффициентов самодиффузии воды в области малых концентраций ($n = 1-5$ молекул воды на структурное звено полимера) показало повышенную трансляционную подвижность молекул по сравнению с мембранами другой химической природы (рис. 6). Так, величина D_s в данной области изменения n варьирует от 1×10^{-11} до $5 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, в то время как аналогичные величины, например, в мембране МФ-4СК принимают значения от 8×10^{-13} до $8 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ [6]. Такие высокие значения D_s в области малых влагосодержаний связаны с наличием в исследуемых мембранах дополнительных центров гидратации – амидных групп, которые служат “мостиками” при переносе молекул воды между сульфогруппами

[8], а также с большим количеством “слабосвязанной” воды. Это делает мембраны на основе ароматических полиамидов перспективными для использования в процессах дегидратации при газоразделении, осушке и переработки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.
2. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984.
3. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Тимашев С.Ф., Лакеев С.Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1014.
4. Брык М.Т., Атаманенко И.Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 395.
5. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: МФТИ, 2001. 200 с.
6. Kirsh Yu.E., Fedotov Yu.A., Vdovin P.A. et al. // J. Membr. Sci. 1995. V.103 (1–2). P. 95.
7. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткулин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанск. гос. ун-та, 1987. 224 с.
8. Волков В.И., Корочкова С.А., Нестеров И.А. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1310.
9. Волков В.И., Тимашев С.Ф. // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 209.
10. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М.: Наука, 2002. 157 с.
11. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. Новосибирск: Наука, 1982. 135 с.
12. Углянская В.А., Чикин Т.А., Селеменев В.Ф., Завьялова Г.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
13. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 996.
14. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Мир, 1965. 108 с.
15. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 406 с.
16. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Химия, 1973. 174 с.
17. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь / Под ред. В.М. Чулановского. М.: Изд-во иностр. лит., 1964. 462 с.
18. Иогансен А.В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи // Водородная связь. М.: Наука, 1981. С. 112.
19. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 8. С. 2062.
20. Котова Д.Л., Селеменев В.Ф. // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 1130.

УДК 541.11

КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В СПЛАВАХ ГАФНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2005 г. Р. Ф. Балабаева*, И. А. Васильева**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

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

E-mail: exphys@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 30.06.2004 г.

Из полученных ранее экспериментальных значений парциальных термодинамических функций кислорода в металлах рассчитаны параметры взаимодействия кислорода с решеткой гафния ϵ_O^M , легированного малыми добавками переходных металлов (M), коэффициенты активности кислорода $\gamma_O(M)$, $\Delta\bar{H}_O$, $\Delta\bar{S}_O$, энтальпийный η_O^M и энтропийный σ_O^M параметры взаимодействия сплавов типа $Hf_{1-y}M_yO_x$ ($y = 0.01$ и 0.02 , $x = 0.01, 0.02$) в интервале температур 1100–1300 К.

Исследование взаимного влияния компонентов в сплавах на их парциальные термодинамические функции дает возможность прогнозировать свойства сплавов при их многокомпонентном легировании. Вагнером предложен аппарат описания влияния различных компонентов друг на друга в многокомпонентных растворах [1], развитый впоследствии Люписом и Эллиотом [2]. В этих работах зависимости парциальных термодинамических функций компонента 1 (растворителя) от мольной доли компонента 2 (растворенного вещества) аппроксимируются степенными рядами, коэффициенты которых называются параметрами взаимодействия. Так, например, логарифм коэффициента активности может быть представлен в виде

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty + \epsilon_2^{(2)} x_2 + \rho_2^{(2)} x_2^2 + \dots, \quad (1)$$

где γ_2 – коэффициент активности растворенного вещества, $\epsilon_2^{(2)}$ и $\rho_2^{(2)}$ – параметры взаимодействия первого и второго порядка соответственно.

Парциальные избыточные энтальпия и энтропия растворенного вещества могут быть представлены следующим образом:

$$\Delta\bar{H}_2^{\text{изб}} = \Delta H_2^{\text{изб}\infty} + \eta_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

$$\Delta\bar{S}_2^{\text{изб}} = \Delta S_2^{\text{изб}\infty} + \sigma_2^{(2)} x_2 + \dots,$$

где $\eta_2^{(2)}$ и $\sigma_2^{(2)}$ называются энтальпийными и энтропийными параметрами взаимодействия соответственно. Для сплава типа $Hf_{1-y}M_yO_x$ эти пара-

метры обозначаются η_O^M и σ_O^M . Взаимосвязь между ними задается уравнением:

$$\epsilon_O^M = \eta_O^M / RT - \sigma_O^M / R, \quad (2)$$

где $\epsilon_O^M = \epsilon_2^{(2)}$ (параметр взаимодействия первого порядка).

Ранее методом ЭДС при высоких температурах были определены активности кислорода в сплавах ванадия, легированных железом [3]. Было получено, что для сплавов, содержащих 1–5% кислорода и 1–2% легирующего металла, характер зависимости активности кислорода от состава хорошо описывается статистико-термодинамической моделью, предложенной Вагнером [1]. Поскольку экспериментальное определение активности кислорода в сплавах является очень трудоемкой задачей, была использована указанная модель для сплавов V, Nb, Ti, и Zr, легированных переходными металлами [4–6].

В настоящей работе этот подход использован для расчета параметров взаимодействия ϵ_O^M для сплавов гафний – переходный металл, коэффициентов активности кислорода $\gamma_O(M)$, $\Delta\bar{H}_O$, $\Delta\bar{S}_O$, η_O^M и σ_O^M для сплавов типа $Hf_{1-y}M_yO_x$ в интервале 1100–1300 К.

Параметры взаимодействия ϵ_O^M в разбавленных растворах $Hf_{1-y}M_yO_x$ определяли из соотношения

$$\epsilon_O^M = \ln \gamma_O(M) - \ln \gamma_O(Hf). \quad (3)$$

Значения $\gamma_O(M)$ и $\gamma_O(Hf)$ были рассчитаны с использованием экспериментальных значений по

$\Delta H_O^{\text{изб}}$ и $\Delta S_O^{\text{изб}}$ для твердых растворов кислорода в металлах [7]. Таким образом, были определены значения ϵ_O^M для металлов Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Fe, приведенные в табл. 1. Погрешности в полученных значениях параметров взаимодействия имеют порядок единицы. Для других металлов (Mn, Y, Mo, W) отсутствующие в литературе значения $\gamma_O(M)$ были определены с помощью корреляции. Была выявлена корреляционная зависимость $\epsilon_O^M = f(r_M N_d)$, основанная на том, что легирующий эффект переходного металла в сплаве зависит от атомного радиуса металла r_M и количества d -электронов на внешней электронной оболочке (N_d) для элементов одного периода [4]. В предположении линейной зависимости МНК были оценены значения ϵ_O^M для этих металлов. Затем по уравнению (3) были рассчитаны значения $\gamma_O(M)$.

Для расчета парциальных значений $\Delta \bar{G}_O$ сначала были определены величины $\Delta G_O^{\text{изб}}$ реакций растворения кислорода в сплавах $\text{Hf}_{1-y}\text{M}_y$ ($y = 0.01$ и 0.02) с использованием уравнения

$$\Delta G_O^{\text{изб}}/RT = \ln \gamma_O = (1-y) \ln \gamma_O(\text{Hf}) + y \ln \gamma_O(M),$$

справедливого в области малых значений y и соответствующего однородному распределению кислорода по кристаллической решетке сплава. Полученные значения $\ln \gamma_O$ для 1200 К также приведены в табл. 1.

Значения $\Delta \bar{G}_O = \Delta G_O^{\text{изб}} + RT \ln x$ для сплавов $\text{Hf}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_x$ были рассчитаны для $x = 0.01$ и 0.02 в интервале температур 1100–1300 К. На основании зависимости $\Delta \bar{G}_O = \Delta \bar{H}_O - T \Delta \bar{S}_O$ в том же интервале температур МНК были определены значения $\Delta \bar{H}_O$ и $\Delta \bar{S}_O$. С использованием соотношения (2) для пяти температур интервала 1100–1300 К МНК были определены величины η_O^M и σ_O^M . Полученные результаты приведены в табл. 2.

Параметры взаимодействия кислорода в сплавах гафния с титаном и цирконием по сравнению с соответствующими параметрами для сплавов гафния с V, Nb, Ta, Cr и Fe значительно различаются по абсолютной величине (табл. 1). (Параметры взаимодействия для Mn, Mo, Y и W получены с помощью корреляции и могут содержать значительную погрешность.) Это означает, что влияние V, Nb, Ta, Cr и Fe на химический потенциал кислорода в гафнии гораздо больше, чем влияние титана и циркония. Обсудим этот факт с точки зрения вносимых легирующим элементом возмущений в металлический гафний. Радиусы элементов Ti, Nb и Ta фактически одинаковы, а радиус циркония немного больше, поэтому легирование

Таблица 1. Значения ϵ_O^M и $\ln \gamma_O$ для $\text{Hf}_{0.99}\text{M}_{0.01}$ при 1200 К

M	ϵ_O^M	$-\ln \gamma_O$	M	ϵ_O^M	$-\ln \gamma_O$
Ti	0.8	45.8	Cr	31.5	45.5
Zr	-6.1	45.9	Fe	38.7	45.4
V	15.6	45.6	Mn	32	45
Nb	18.7	45.6	Y	-19	46
Ta	19.0	45.6	Mo	30	46
			W	38	45

Таблица 2. Значения $\Delta \bar{H}_O$, $\Delta \bar{S}_O$, η_O^M и σ_O^M твердых растворов $\text{Hf}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_{0.01}$ в интервале 1100–1300 К

M	$-\Delta \bar{H}_O$, кДж/г-ат	$-\Delta \bar{S}_O$, Дж/(г-ат К)	η_O^M , кДж/г-ат	σ_O^M , Дж/(г-ат К)
Ti	552.3	41.2	-1.6	8.3
Zr	553.6	41.6	9.8	-36.4
V	551.0	41.4	-2.7	-128.7
Nb	551.1	41.7	-2.1	-164.7
Ta	550.4	41.2	-2.0	-168.2
Cr	548.7	40.8	1.5	-327.5
Fe	549.2	41.8	0.9	-393.6
Mn	549.3	41.3	0.6	-322.2
Y	567.9	54.0	-6.6	391.2
Mo	556.7	47.0	-16.4	514.1
W	548.2	40.9	-4.0	-340.4

цирконием должно увеличить размер октаэдрической пустоты структуры металлического гафния и облегчить внедрение в него кислорода. Поскольку наблюдается иная ситуация ($\epsilon_O^{\text{Zr}} < 0$), следует предположить, что решающим является не геометрический фактор, а возмущающее действие внедряемых атомов в электронную структуру металлического гафния. Это обстоятельство и определяет значительное различие в параметрах взаимодействия кислорода с решеткой гафния, легированного переходными металлами. Погрешность значений энтальпийных и энтропийных параметров взаимодействия оказалась слишком большой (в некоторых случаях она достигает 100%), чтобы прокомментировать полученные результаты.

Для параметров взаимодействия кислорода с кристаллической решеткой металла выполняется соотношение $\epsilon_O^M = \epsilon_M^O$ [8]. Величина ϵ_M^O характеризует процесс растворения М в разбавленном растворе О в Нf, а $\epsilon_M^O - O$ в разбавленном растворе М в Нf и позволяет количественно учесть изменения, вносимые растворенным кислородом в величину химического потенциала металлических компонентов. Для $\epsilon_O^M > 0$ (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Fe, Mn, Mo, W) добавление небольших количеств кислорода ($\approx 1\%$) существенно увеличивает $\Delta\bar{G}_M$, а для $\epsilon_O^M < 0$ (Zr, Y) – уменьшает [3], поэтому экспериментальное исследование термодинамических свойств сплавов должно сопровождаться их тщательной очисткой от растворенного кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wagner C.* Thermodynamics of alloys. Mass Addison: Wesley, 1962.
2. *Lupis C., Elliot J.* // Acta Metal. 1966. V. 14. № 4. P. 529.
3. *Оценко А.П.* Термодинамические свойства кислорода в сплавах ванадия: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
4. *Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Оценко А.П.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 248.
5. *Балабаева Р.Ф., Васильева И.А., Сухушина И.С.* // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 803.
6. *Балабаева Р.Ф., Васильева И.А.* // Там же. 2002. Т. 76. № 12. С. 2070.
7. *Fromm E., Horz G.* // Intern. Metals Rev. 1980. № 5. P. 276.
8. *Lupis C.* Chemical thermodynamics of materials. Amsterdam: North-Holland, 1982. P. 241.

УДК 539.266+669.018

АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ Ge–Bi

© 2005 г. Н. М. Клым, С. И. Мудрый, Т. И. Луцишин

Львовский национальный университет имени Ивана Франко

E-mail: shtihor@rambler.ru

Поступила в редакцию 26.07.2004 г.

Рентгенографическим методом исследованы расплавы Ge–Bi с концентрациями 0–12.5 ат. % Bi. Проанализированы параметры экспериментальных структурных факторов $a(s)$ и парных функций распределения $g(r)$ с использованием структурных моделей. Обратным методом Монте-Карло рассчитаны парциальные функции $a_{ij}(s)$ и $g_{ij}(r)$. Определены структурные составляющие атомного распределения расплавов-растворов Ge–Bi.

Двухкомпонентная система Ge–Bi описывается диаграммой фазового равновесия с нулевой эвтектической точкой, практически совпадающей по составу с чистым висмутом. Линия ликвидуса диаграммы имеет монотонный характер, а линия солидуса изображается горизонтальной прямой, которой соответствует температура плавления нулевой эвтектики (271°C). Компоненты системы Ge и Bi практически не растворяются в твердом состоянии и в жидкой фазе характеризуются сложным микронеоднородным строением с различным типом упорядочения в ближней координации.

Анализ деталей структурного фактора и функции распределения жидкого германия свидетельствует о существовании вблизи температуры плавления группировок атомов двух типов. Структура ближнего порядка группировок первого типа соответствует “размытой” п.к. решетки, а структура группировок второго типа несколько более “рыхлая” вследствие частичного сохранения ковалентных связей в жидком состоянии [1]. Двухструктурность ближнего порядка характерна и для жидкого висмута. Предполагают, что в расплаве висмута выражены группировки, структура ближнего порядка которых близка к структуре кристаллического Bi, и группировки с упаковкой атомов, соответствующей гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке с наименьшим межатомным расстоянием $r_1 = 3.64 \text{ \AA}$ [2]. Представляет интерес влияние растворенного висмута на “фрагменты” структуры жидкого германия.

С этой целью рентгенографическим методом исследованы расплавы системы Ge–Bi, содержащие 2.5–12.5 ат. % Bi. Использовали высокотемпературный дифрактометр, CuK_α -излучение при температурах, превышающих линию ликвидуса на 5 К.

На рис. 1 приведены графики структурного фактора $a(s)$ исследуемых расплавов Ge–Bi и жидкого германия при 950°C. Кривая $a(s)$ жидкого Ge

характеризуется двумя максимумами при значениях дифракционного вектора $s_1 = 2.52 \text{ \AA}^{-1}$ и $s_2 = 5.2 \text{ \AA}^{-1}$. Отношение $s_2/s_1 = 2.06$. На правой ветви главного максимума кривой $a(s)$ отчетливо выделяется побочный максимум, которому соответствует значение $s_{\text{поб}} = 3.26 \text{ \AA}^{-1}$. Как видно из рис. 1, структурные факторы расплавов-растворов Ge–Bi (2.5–12.5 ат. % Bi) обладают характерными признаками кривой $a(s)$ жидкого германия. Главный интерференционный максимум структурного фак-

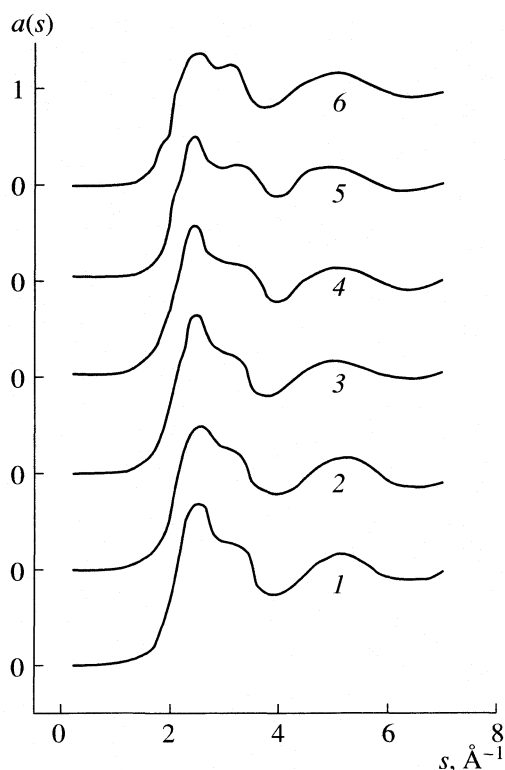


Рис. 1. Структурные факторы расплавов Ge–Bi при различном содержании Bi: 1 – 0, 2 – 2.5, 3 – 5.0, 4 – 7.5, 5 – 10, 6 – 12.5 ат. %.

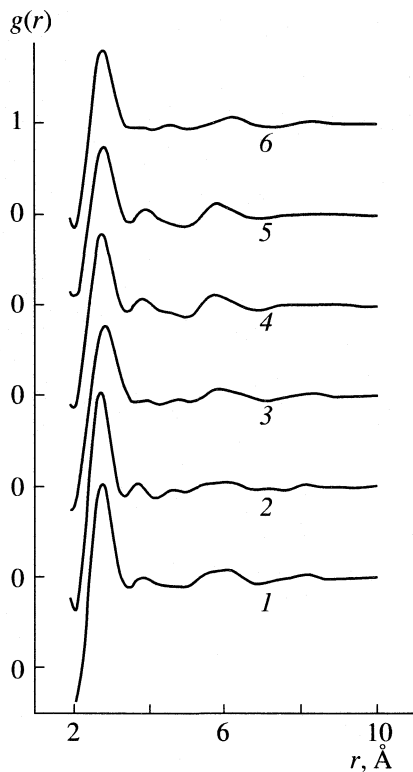


Рис. 2. Парные функции распределения расплавов Ge–Bi; 1–6 – см. рис. 1.

тора расплава, содержащего 2.5 ат. % Bi, фиксируется при $s_1 = 2.57 \text{ \AA}^{-1}$ и с увеличением содержания висмута незначительно смещается в малоугловую область, а его высота несколько уменьшается. Второй максимум кривой $a(s)$ находится в области значений $s = 5.0\text{--}5.2 \text{ \AA}^{-1}$, т.е. его положение почти совпадает с положением такого максимума функции $a(s)$ жидкого Ge. Ниспадающая ветвь главного максимума $a(s)$ расплава Ge–Bi (2.5 ат. % Bi) имеет побочный максимум при $s_{\text{поб}} = 3.22 \text{ \AA}^{-1}$, который с увеличением концентрации Bi до 10.0 ат. % размывается, вследствие чего первый максимум кривой $a(s)$ значительно уширяется.

Побочному максимуму функции $a(s)$ расплавов Ge–Bi соответствует побочный максимум кривой $a(s)$ жидкого германия и побочный максимум структурного фактора жидкого висмута ($s_{\text{поб}}(\text{Bi}) = 2.6\text{--}3.4 \text{ \AA}^{-1}$). В расплаве Ge–Bi (10 ат. % Bi) побочный максимум функции $a(s)$ трансформируется в отдельный пик, и на левой ниспадающей ветви главного максимума появляется наплыв, соответствующий первому максимуму жидкого висмута ($s_1 = 2.11 \text{ \AA}^{-1}$).

Фурье-преобразованием структурных факторов расплавов Ge–Bi построены кривые парной функции распределения $g(r)$, которые оказались сходными с кривой $g(r)$ для жидкого германия (рис. 2). Положение основного максимума кривой

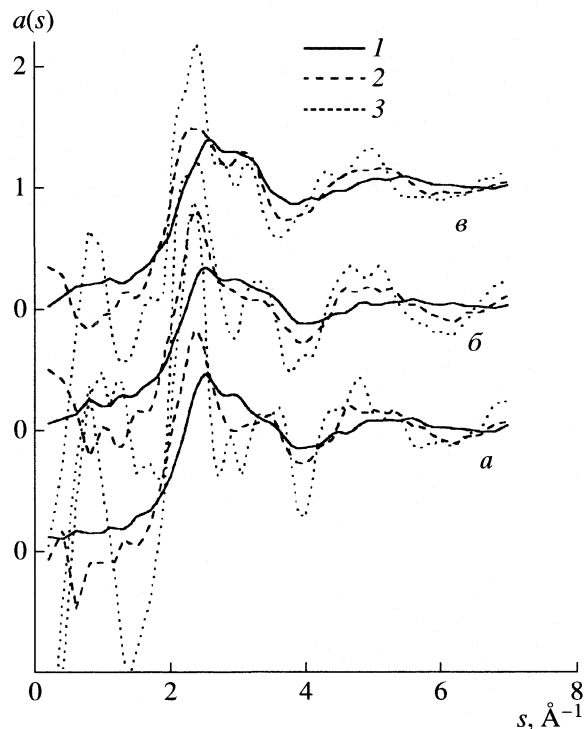


Рис. 3. Парциальные структурные факторы расплавов Ge–Bi: 1 – Ge–Ge, 2 – Ge–Bi; 3 – Bi–Bi; а – 7.5, б – 10.0, в – 12.5 ат. % Bi.

$g(r)$ в чистом Ge фиксируется при $r_1 = 2.72 \text{ \AA}$, и добавление висмута существенно не изменяет этого межатомного расстояния. Значения r_1 проинтерпретированы с помощью модели самоассоциированного раствора и модели статистического распределения атомов. Оказалось, что экспериментальное значение r_1 расплава Ge–Bi с концентрацией 2.5 ат. % Bi несущественно превышает ближайшее межатомное расстояние в растворе со статистическим распределением атомов Ge и Bi. В других исследуемых расплавах Ge–Bi отклонения от статистического распределения атомов более значительны и экспериментальные значения r_1 близки к межатомным расстояниям модели самоассоциированного расплава. Отклонения значений r_1 от модели со структурными фрагментами атомов одного сорта свидетельствуют о растворимости некоторой части атомов висмута в германии.

Более детальный анализ результатов рентгенографических исследований расплавов Ge–Bi произведен с использованием обратного метода Монте-Карло (RMC) [3]. В методе RMC моделируются конфигурации атомного распределения системы, исходя из экспериментальной плотности и расстояний минимального сближения атомов. Критерием истинности установленной трехмерной структуры расплава служит совпадение

рассчитанных и экспериментальных структурных факторов. Полученные конфигурации атомного распределения позволили рассчитать парциальные структурные факторы $a_{ij}(s)$ и парциальные парные функции $g_{ij}(r)$ исследуемых расплавов Ge–Bi.

Параметры функций $a_{Ge-Ge}(s)$ и $g_{Ge-Ge}(r)$ расплавов Ge–Bi, содержащие 2.5 и 5.0 ат. % Bi, оказались близки к полученным для германия. Кривые $a_{Ge-Bi}(s)$ и $g_{Ge-Bi}(r)$ имеют вид, соответствующий парциальным функциям расплавленного германия. Характер кривых $a_{Bi-Bi}(s)$ и $g_{Bi-Bi}(r)$ не типичен для жидких металлов, что подтверждает вывод о формировании в расплавах Ge–Bi (2.5; 5.0 ат. % Bi) структуры со статистическим распределением атомов, т.е. атомарного раствора на основе германия.

Парциальным кривым $a_{Bi-Bi}(s)$ расплавов Ge–Bi, содержащих 7.5, 10 и 12.5 ат. % Bi (рис. 3), свойственны осцилляции структурного фактора в виде первого и второго максимумов, которые не про-

являются на соответствующих кривых исследуемых расплавов с меньшей концентрацией висмута. Добавление Bi к основной матрице германия уменьшает его упорядочение, что подтверждается уширением первого максимума кривой $a_{Ge-Ge}(s)$ и характером его правой ниспадающей ветви. Предполагается, что среди групп атомов германия с собственной структурой ближнего порядка существуют и обогащенные атомами висмута, которые появляются вследствие образования раствора на уровне кластеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Полтавцев Ю.Г.* Структура полупроводниковых расплавов. М.: Металлургия, 1984. 176 с.
2. *Бухаленко В.В., Ильинский А.Г., Романова А.В.* // Укр. физ. журн. 1977. Т. 22. С. 1850.
3. *McGreevy R.L., Pusztai L.* // Mol. Simulation. 1988. № 1. P. 359.

УДК 544.723 + 544.4

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОР СИЛИКАГЕЛЯ ОКСИДОМ ЦИНКА С ПОМОЩЬЮ ХИМИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА

© 2005 г. Г. Л. Григорян, Т. О. Камалян, О. А. Камалян, П. С. Гукасян

Ереванский государственный университет

E-mail: garnikg@yahoo.com, kamalyan@ysu.am

Поступила в редакцию 24.11.2004 г.

Установлена возможность модифицирования поверхности пор силикагеля оксидом цинка с помощью новой химической транспортной реакции, протекающей при взаимодействии паров H_2O_2 с ZnO . Показано, что разложение промежуточного соединения на поверхности SiO_2 с образованием ZnO протекает преимущественно в порах с размерами 80–100 Å.

Гетерогенная реакция паров H_2O_2 с оксидами, солями и халькогенидами – сложный и малоизученный процесс. В зависимости от природы гетерогенного контакта и температуры реакции могут протекать два процесса. В одном случае на твердом контакте происходит разложение H_2O_2 на воду и кислород [1–3], а в другом – пероксид водорода вступает в реакцию с веществом поверхности, приводя к образованию новых соединений [4–6]. С некоторыми твердыми веществами пероксид на поверхности образует соединения, в условиях реакции частично переходящие в газовую фазу. В объеме газа они проявляют достаточную устойчивость, однако, легко разлагаются при соприкосновении с твердыми веществами, выделяя исходное твердое соединение. В потоке газа промежуточное соединение перемещается на большие расстояния.

По всем параметрам обнаруженный процесс является химической транспортной реакцией (ХТР) [7]. Ее отличительная особенность – в том, что она протекает при низких температурах (в некоторых случаях, начиная с комнатной), имеет малое число этапов, проста и легко регулируема. Немаловажно и то, что для всех соединений транспортирующее вещество – пероксид водорода. Кроме теоретического значения указанная реакция отличается большими прикладными возможностями. С ее помощью можно получить различные покрытия и пленки, модифицировать поверхность твердых веществ, получить многокомпонентные системы и т.д. В работе [8] с помощью этой реакции модифицирована поверхность таблетки аэросила и показано, что таким способом можно получить различные каталитические системы с заданными свойствами. Причем одну и ту же поверхность можно модифицировать раз-

личными активными соединениями одновременно или в отдельности, с необходимыми количеством и последовательностью, что очень важно для получения катализаторов.

Одна из важных характеристик катализаторов – их большая удельная поверхность. Такими свойствами обладают пористые соединения. Однако не всегда удается модифицировать поверхность пористых веществ нужными соединениями. С помощью открытой нами новой ХТР предпринята попытка показать возможность эффективного модифицирования поверхности силикагеля при невысоких температурах, что предохраняет их от сильных структурных изменений, часто наблюдаемых при модифицировании сорбентов при жестких условиях.

В настоящей работе в качестве модифицирующего соединения использовали оксид ZnO , который отличается каталитической активностью и подвергается химическому переносу под влиянием паров пероксида водорода при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на вакуумно-точной установке, позволяющей провести гравиметрические измерения в ходе процесса. Упрощенная схема установки представлена на рис. 1. Смесь паров пероксида и воды ($H_2O_2 : H_2O = 1 : 1$) из ампулы 1 под давлением ~80 Па пропускали через реактор 2, где помещали таблетированный образец высокодисперсного порошка оксида цинка чистотой 99.999 % фирмы "Aldrich". Соотношение внешней геометрической поверхности таблеток к свободному объему реактора составляло ~2 см⁻¹. Газовый поток после реактора направлялся в гравиметрический узел (весы Мак-Бена), где находился таблетированный силикагель 4, подвешенный к тонкой кварцевой спирали 5

(чувствительность – 1.12×10^{-2} г/см). Таблетку силикагеля массой ~ 0.1 г и размерами $1 \times 1 \times 0.1$ см³ изготавливали прессованием особоочиного SiO₂ под давлением 1500 кг/см². Удельная поверхность силикагеля составляла 200 м²/г, удельный объем пор – 0.690 см³/г.

Вакуумная установка снабжена соответствующими узлами регулирования давления и скорости потока, температуры реактора и таблетки SiO₂. Концентрацию ZnO в потоке определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрометра ААС30 следующим образом. За 1 ч конденсации газового потока при 77 К накапливается достаточное для анализа количество комплекса ZnO с H₂O₂ ($\sim 10^{-9}$ моль). После прекращения опыта температуру конденсата повышали до комнатной. В этих условиях конденсат превращался в жидкость, и комплексное соединение легко разлагалось с выделением исходного ZnO. Так как оксид цинка плохо растворяется в воде, то с помощью химической реакции его превращали в растворимую соль, после чего осуществляли анализ. С этой целью в находившийся в накопителе раствор добавляли слабый водный раствор соляной кислоты определенной концентрации столько, чтобы объем всего раствора составлял 3 мл. В результате реакции накопившегося ZnO с HCl образовывался ZnCl₂, который хорошо растворяется в воде. Затем с помощью спектрометра ААС30 определяли концентрацию цинка в полученном растворе, следовательно, и количество перенесенного в ходе эксперимента вещества. После этого, зная скорость и давление газового потока, рассчитывали концентрацию комплекса в потоке газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция химического переноса ZnO осуществлена в условиях (время контакта $\sim 10^{-2}$ с, давление паров эквимолярной смеси пероксида и воды – 80 Па, температура реактора – 373 К, $s/V = 2$ см⁻¹), которые позволяют осуществить модифицирование поверхности силикагеля оксидом цинка. В стационарном режиме химического переноса концентрация промежуточного соединения (переносчика вещества) в объеме газа в наших условиях составляет $\sim 3 \times 10^{10}$ молек/см³, а скорость переноса – 4×10^{12} молек/(см³ с). При этом за 1 ч потоком газов переносится $\sim 10^{-9}$ моль вещества.

В этих условиях поток газа, содержащего промежуточное соединение, направлялся на таблетку силикагеля, что приводило к модифицированию его поверхности. За изменением адсорбционных свойств модифицированной оксидом цинка поверхности силикагеля следили методом изучения изотермы адсорбции бензола. Пары бензола с заданным давлением подавали на модифицированную поверхность SiO₂ из ампулы 6. Количество адсорбированного на таблетке SiO₂ бензола в

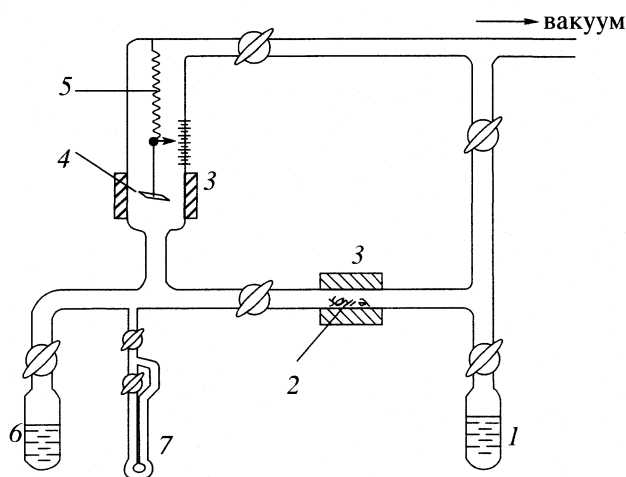


Рис. 1. Схема вакуумно-проточной установки: 1 – узел подачи паров H₂O₂, 2 – реактор с таблетированным ZnO, 3 – нагреватель, 4 – таблетированный силикагель, 5 – кварцевая спираль, 6 – ампула с адсорбтивом, 7 – масляный манометр.

ходе процесса определяли с помощью весов Мак-Бена.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции бензола на исходном и модифицированном ZnO при помощи ХТР силикагеле. Анализ полученных изотерм показывает, что модифицирование поверхности силикагеля даже незначительным количеством модификатора (~ 1 мг/г) приводит к значительному изменению текстурных параметров адсорбента. При этом, если удельная поверхность снижается на 15 м²/г, то удельный объем пор, наоборот, увеличивается до 0.732 см³/г. Изменение текстуры сорбента, вызванное его модифицированием, выражается также в изменении кривых распределения пор по размерам, вычисленных из изотерм адсорбции бензола при 293 К (рис. 3).

Наблюдаемый сдвиг максимума распределения пор по размерам в сторону больших пор (от 60 Å для исходного, до 150 Å для модифицированного SiO₂) дает основание полагать, что разложение промежуточного соединения с выделением ZnO протекает преимущественно в порах с размерами 80–100 Å.

Сравнительно малое изменение удельной поверхности исходного SiO₂ можно объяснить тем, что оксид цинка, накапливающийся в порах, где не происходит капиллярной конденсации бензола вследствие их больших размеров, образует вторичную текстуру. Это, в свою очередь, приводит к сужению широких пор до размеров, достаточных для капиллярной конденсации бензола, и, как следствие, к увеличению наблюдаемого удельного объема пор.

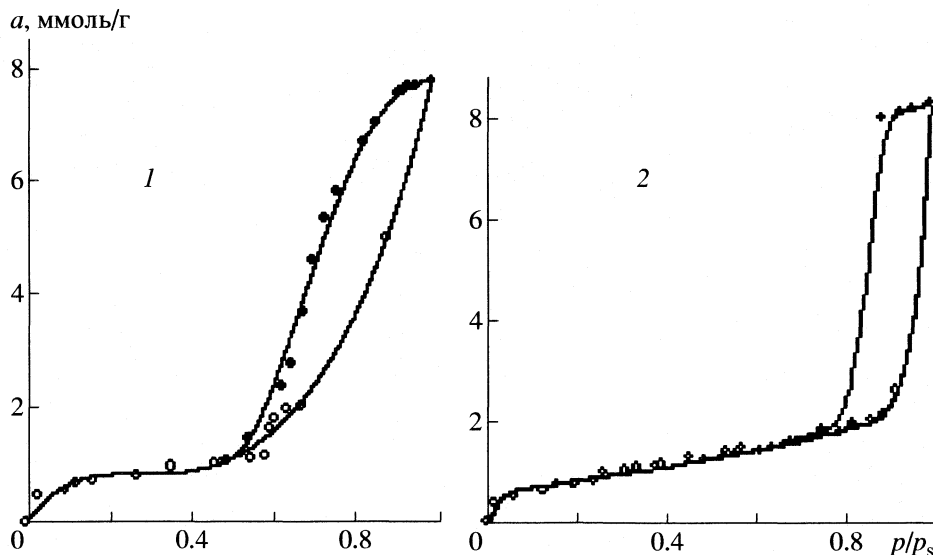


Рис. 2. Изотермы адсорбции бензола на поверхности исходного (1) и модифицированного газообразными продуктами ХТР SiO_2 (2).

Приведенные данные показывают, что поверхность силикагеля действительно модифицирована оксидом цинка. Преимуществом данного способа модифицирования является то, что оно осуществляется при весьма низких температурах, исключая возможные изменения текстуры твердого контакта. Аналогичное изменение текстурных характеристик сорбента нами наблюдалось также при химическом модифицировании поверхности особо чистых силикагелей стиролом [9, 10].

Таким образом, новую реакцию в тех случаях, когда имеет место химический перенос соединений, можно использовать для модифицирования

поверхности твердых контактов в мягких условиях, что предотвращает сильное изменение текстурных характеристик подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект А-629).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. № 2. С. 381.
2. Григорян Г.Л. // Хим. журн. Армении. 1996. Т. 49. № 4. С. 118.
3. Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 4. С. 860.
4. Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. С. 896.
5. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2548.
6. Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. // Хим. журн. Армении. 1998. Т. 51. № 3-4. С. 240.
7. Шеффер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964. 190 с.
8. Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 5-6. С. 1205.
9. Камалян О.А., Мушегян А.В. // Тез. докл. VIII конф. по адсорбции и хроматографии. Тбилиси, 1986.
10. Камалян О.А., Мушегян А.В. // Арм. хим. журн. 1986. Т. 42. № 4. С. 215.

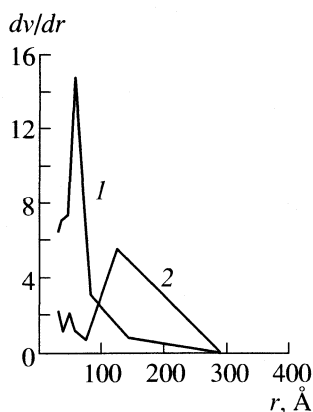


Рис. 3. Кривые распределения пор по размерам до (1) и после (2) модифицирования силикагеля оксидом цинка.

УДК 544.161

СЕЛЕКТИВНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ И ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МАТРИЦЕ

© 2005 г. Л. Н. Сидоров, И. В. Гольшевский, А. Я. Борщевский, Д. В. Рау,
А. В. Кепман, Н. С. Чилингаров

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

E-mail: sidorov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 10.12.2004 г.

Масс-спектральным методом определены парциальные давления летучих продуктов фторирования молекулярным фтором чистого фуллерита C_{60} и размещенного в матрице-разбавителе NaF при температурах 600 и 700 К. Найден условия селективного образования фторфуллерена $C_{60}F_{36}$. На основании сопоставления этих данных сделан вывод, что селективное образование промежуточных продуктов в гетерогенной системе возможно только в присутствии матрицы, которая обеспечивает единую концентрацию фтора во всех реакционных центрах. Таким образом, выполнены условия, необходимые для накопления промежуточного продукта на медленной стадии в цепи реакций последовательного фторирования.

Методы получения и индивидуальные свойства фторфуллеренов рассмотрены в [1]. В [2] показано, что химическая адсорбция фтора приводит к понижению энтальпий реакций и росту активационных барьеров в цепи реакций последовательного фторирования [60]фуллерена. Заметного различия в активационных барьерах реакций фторирования соединений $C_{60}F_n$ при $n = 2-16$ не отмечено, эти реакции составляют первую серию быстрых стадий, так как для них активационные барьеры на 37 кДж/моль ниже, чем у C_{60} . Медленная стадия появляется при фторировании $C_{60}F_{18}$ и характеризуется повышением активационного барьера на 28 кДж/моль, что хорошо коррелирует с образованием стабильной структуры $C_{60}F_{18}$ [3] с сохранением полусферы C_{60} и 18 атомами фтора на второй полусфере. Однако это повышение активационного барьера оставляет его заметно ниже, чем у C_{60} . Данный результат непосредственно указывает на то, что константа скорости фторирования $C_{60}F_{18}$ заметно выше, чем для C_{60} , и селективное получение $C_{60}F_{18}$ возможно лишь при его выводе из зоны реакции, т.е. скорость сублимации $C_{60}F_{18}$ должна быть существенно выше скорости дальнейшего фторирования.

Реакции фторирования соединений $C_{60}F_n$ с $n = 20-34$ образуют вторую серию быстрых реакций. Медленная стадия отвечает реакции фторирования $C_{60}F_{36}$, для которой величина активационного барьера примерно та же, что и у C_{60} . Отмечено также, что при применении фторирующих агентов (например, MnF_3) и при фторировании фтором в химически активной матрице (MnF_2) подача фтора к реакционному центру (межфазовая граница фуллерит– MnF_2) осуществ-

ляется диффузионным путем по поверхности MnF_2 . Все эти выводы сделаны на основе экспериментальных данных по фторированию фуллерита твердыми фторирующими агентами, либо молекулярным фтором в химически активной матрице.

В настоящей работе представлены данные по фторированию фуллерита в химически инертной матрице (матрица-разбавитель). Принципиально новым является вывод о том, что с помощью матрицы-разбавителя в гетерогенной системе достигается равномерное распределение фтора по реакционным центрам, и их синхронная работа. При этом становится возможным селективное образование индивидуального продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные данные получены на приборе МИ-1201, с реактором в форме эффузионной камеры Кнудсена и системой напуска фтора [4]. В реактор помещался образец [60]фуллерена или его смесь с фторидом натрия, тщательно перетертые в ступке. В каждом из опытов навеска фуллерита была ~30 мг и мольная доля в смеси с фторидом натрия не превышала 3%. После дегазации образца температура реактора повышалась до заданного значения, и затем открывался напуск фтора.

Эксперименты проводились при температурах реактора T_r 600 и 700 К, при постоянном уровне напуска фтора, который обеспечивал давление фтора в реакторе $\sim 7.5 \times 10^{-4}$ атм в отсутствие реакции фторирования. Расчет парциальных давлений летучих продуктов фторирования проводил-

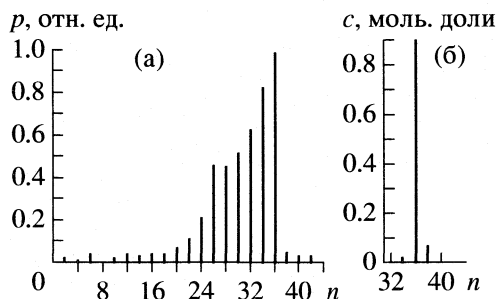


Рис. 1. Состав газовой фазы реактора через 1 ч фторирования при $T_r = 600$ К: а – чистого [60]фуллерена, и б – смеси $C_{60(тв.)}-NaF(тв.)$ (97 мол. %); n – количество атомов фтора во фториде.

ся с учетом атомных сечений ионизации [5] и правила аддитивности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 в относительных единицах представлены парциальные давления летучих продуктов фторирования молекулярным фтором [60]фуллерита (а) и механической смеси из фуллерита и фтористого натрия (б) при соотношении мольных долей 3 к 97 и температуре 600 К через час после начала фторирования. В отсутствие матрицы среди летучих продуктов в соизмеримых с $C_{60}F_{36}$ количествах присутствуют $C_{60}F_{26}$, $C_{60}F_{28}$, $C_{60}F_{30}$, $C_{60}F_{32}$, $C_{60}F_{34}$. При этом содержание $C_{60}F_{36}$ не превышает 25%. Мольные доли остальных перечисленных соединений колеблются в пределах 10–20%. При наличии матрицы картина существенно отлична. Содержание $C_{60}F_{36}$ составляет 90%. Перечисленные выше продукты с числом атомов фтора в молекулах фторфуллеренов менее 36 практически отсутствуют и лишь $C_{60}F_{34}$ наблюдается на уровне 1%. Остальные 9% приходится на соединения с $n > 36$, а именно $C_{60}F_{38}$, $C_{60}F_{40}$, $C_{60}F_{42}$, $C_{60}F_{44}$ и $C_{60}F_{46}$. При этом доля $C_{60}F_{38}$ ~5% и как минимум в 5 раз превышает мольную долю любого из следующих за ним соединений. Через 5 ч фторирования доля $C_{60}F_{38}$ возрастает до 10%, а $C_{60}F_{36}$ снижается до 87%. При дальнейшем фторировании постепенно растет относительное содержание высокофторированных соединений.

Представленные результаты определенно указывают на то, что матрица обеспечивает высокую скорость фторирования промежуточных, летучих при данной температуре соединений с $n = 26-34$ и, как следствие, снижает их стационарную концентрацию в твердых и летучих продуктах фторирования, т.е. обеспечивает селективность (преимущественное испарение $C_{60}F_{36}$).

Отношения парциальных давлений летучих продуктов фторирования фуллерита в матрице фторида натрия при 700 К представлены на рис. 2

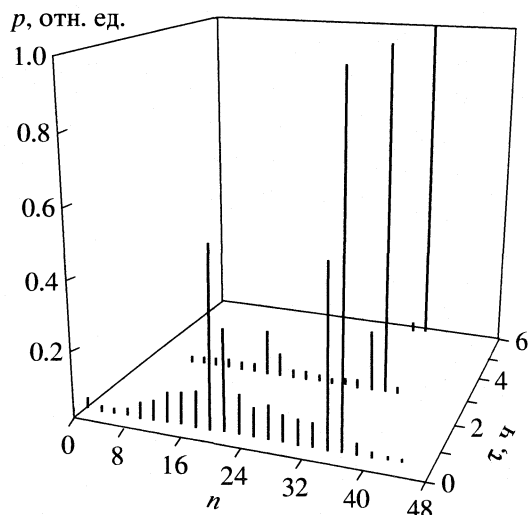


Рис. 2. Состав газовой фазы реактора при фторировании смеси $C_{60(тв.)}-NaF(тв.)$ (97 мол. %) при $T_r = 700$ К через 0.5, 3 и 6 ч напуска фтора; n – количество атомов фтора во фториде.

через 0.5, 3.0 и 6.0 ч фторирования. При этой температуре заметной летучестью обладает сам фуллерит и низшие фторфуллерены с содержанием атомов фтора в молекуле от 2 до 20. Кроме того, летучесть $C_{60}F_{36}$ достаточно высокая, и данное соединение практически полностью удаляется из зоны реакции, и дальнейшего фторирования не происходит. При этой температуре в летучих продуктах фторирования присутствуют в значительных количествах и соединения C_{60} , $C_{60}F_{16}$, $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$. Как и в предыдущем случае, матрица обеспечивает селективность, и содержание $C_{60}F_{36}$ в летучих продуктах достигает 95%. Однако это происходит лишь через 6 ч фторирования.

Сравнение результатов экспериментов при 600 и 700 К показывает, что селективность по $C_{60}F_{36}$ достижима как в том, так и в другом случае. При низкой температуре она реализуется в начале эксперимента, а дальнейшее снижение селективности со временем фторирования происходит в связи с ростом содержания высокофторированных соединений ($n > 36$). При более высокой температуре картина противоположная: селективность по $C_{60}F_{36}$ повышается со временем фторирования, что достигается за счет снижения содержания фторфуллеренов с $n < 36$.

Неожиданным следует признать то, что матрица-разбавитель также позволяет добиться селективности на определенной стадии процесса фторирования. Конечно, условие “на определенной стадии” накладывает существенные ограничения на практический синтез индивидуальных фторфуллеренов с матрицей-разбавителем, но в то же время результаты этих опытов проясняют картину происходящего при селективном синтезе фтор-

фуллеренов. Матрица блокирует прямое поступление фтора из газовой фазы на фуллерит. Фтор адсорбируется на матрице, и диффузионные потоки фтора формируются в соответствии с градиентами концентрации, возникающими на поверхности матрицы при работе реакционных центров поглощающих фтор. Возникает функциональная связь между скоростью фторирования и скоростью подачи фтора к реакционным центрам.

Возникающие градиенты выравниваются, и работа различных реакционных центров в гетерогенной системе происходит при постоянной стационарной концентрации фтора, т.е. система работает в условиях единого градиента концентрации по фтору между двумя межфазовыми границами: матрица–газообразный фтор и матрица–фуллерит. Фторирование протекает при постоянстве концентрации фтора в реакционных центрах, то есть выполняется необходимое условие, при котором в цепи реакций последовательного фторирования продукт накапливается на медленной стадии. В отсутствие матрицы, т.е. при прямом фторировании C_{60} , молекулярный фтор поступает из газовой фазы и адсорбируется на фуллерите. Миграция фтора по поверхности отсутствует. Гетерогенность системы приводит к разным концентрациям фтора в реакционных центрах, что в свою очередь исключает возможность селективного образования индивидуального продукта.

Отсюда следует, что селективное образование промежуточных продуктов возможно лишь в ма-

трице. Эффективность накопления продукта значительно выше в химически активной матрице, чем в матрице-разбавителе. При использовании твердых фторирующих агентов роль матрицы выполняют продукты разложения, т.е. фториды в низших степенях окисления. Эти же фториды используются и в химически активных матрицах. В таких условиях снижаются энтальпии, скорости и повышаются активационные барьеры в цепи реакций последовательного присоединения фтора к молекуле фуллерена. Наибольшее повышение активационного барьера отвечает медленной стадии, на которой идет эффективное накопление промежуточного продукта.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32756).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Болталина О.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 7. С. 611.
2. Борщевский А.Я., Сидоров Л.Н., Чилингаров Н.С., Алешина В.Э. // Изв. РАН. 2005. Т. 69. № 1.
3. Neretin I.S., Lissenko K.A., Antipov M.Yu. et al. // *Angew. Int. Ed.* 2000. V. 39. № 18. S. 3273.
4. Chilingarov N.S., Nikitin A.V., Rau J.V. et al. // *J. Fluor. Chem.* 2002. V. 113. P. 219.
5. Mann J.B. // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 5. P. 1646.

УДК 541.65+539.192

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛ-2-НИТРОТОЛИЛСУЛЬФИДА ПО ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИМ ДАННЫМ И РЕЗУЛЬТАТАМ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

© 2005 г. О. В. Дорофеева*, И. Ф. Шишков*, И. Харгиттай**, Л. В. Вилков*

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

**Будапештский университет технологии и экономики, Институт общей и аналитической химии

E-mail: IFShishkov@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2005 г.

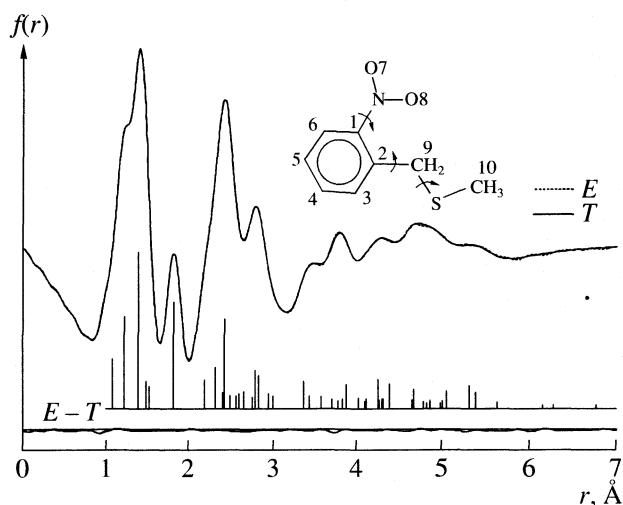
Электронографические данные для молекулы метил-2-нитротоллилсульфида интерпретированы на основании результатов расчетов по теории функционала плотности B3LYP/сс-pVTZ. Наилучшее согласие достигнуто для смеси шести конформеров, образующихся в результате вращения вокруг связей С–С и С–S. Полученные параметры сравнены с параметрами молекулы 2-нитротолуола.

Электронографическое исследование строения молекулы метил-2-нитротоллилсульфида проводилось в 1992 г., были опубликованы лишь предварительные результаты [1]. Структурный анализ был выполнен в рамках статической модели без привлечения результатов квантово-механических расчетов. Хотя было достигнуто хорошее согласие экспериментальных данных с теоретической моделью, обращало на себя внимание необычно большое значение угла N–C–C равное 127.8°. Поскольку в молекуле метил-2-нитротоллилсульфида имеет место внутренне вращение вокруг связей С–N, С–С и С–S, для нее возможно существование нескольких стабильных конформеров, которые необходимо учитывать в структурном анализе. В настоящее время появилась возможность провести квантово-механический расчет этой молекулы на достаточно высоком теоретическом уровне. В данной работе был проведен новый структурный анализ с использованием полученных ранее кривых интенсивностей.

Расчеты методом функционала плотности B3LYP/сс-pVTZ [2] показали, что метил-2-нитротоллилсульфид имеет шесть стабильных конформеров с небольшими относительными энергиями. Основные параметры этих конформеров приведены в табл. 1. Из шести моделей, рассмотренных в качестве начального приближения, наилучшее согласие с экспериментом показали конформеры II, II' и II''. Как видно из табл. 1, эти конформеры имеют не только близкие энергии, но и по сравнению с другими конформерами наиболее близкие значения двугранных углов, что должно приводить к довольно сходной картине вкладов в интенсивность рассеяния. Кроме того, указанные конформеры разделены небольшими барьерами в 0.15–0.5 ккал/моль, и между ними может проис-

ходить быстрая интерконверсия. Этим, по-видимому, и объясняется наилучшее согласие с экспериментом для конформеров II, II' и II'', суммарная мольная доля которых составляет 0.68.

На первом этапе структурный анализ [3] проводился в предположении присутствия в газе только конформера II. Длины связей и валентные углы этого конформера были близки к полученным при квантово-механическом расчете (табл. 1), а торсионные углы имели значения, промежуточные для конформеров II, II' и II''. Хотя для этой модели был получен достаточно низкий фактор сходимости $R = 6.8\%$, на кривой радиального распределения имело место некоторое рассогласование в области расстояний, зависящих от углов поворота вокруг связей С–С и С–S.



Экспериментальная (E) и теоретическая (T) кривые радиального распределения.

Таблица 1. Сравнение теоретических и экспериментальных параметров молекулы метил-2-нитротоллилсульфида

Параметр	Конформеры согласно расчету V3LYP/cc-pVTZ							ГЭ
	I	II	II'	II''	III	IV	ПС	
ΔE	0.00	0.29	0.34	0.45	0.48	1.26	1.50	–
Состав	0.31	0.19	0.18	0.15	0.14	0.04	–	
$\angle C1-C2-C9-S$	–68.3	–117.8	–99.1	–157.1	–75.1	–159.1	180.0	
$\angle C2-C9-S-C10$	–69.2	66.3	71.4	72.0	161.5	–178.2	180.0	
$\angle C6-C1-N-O7$	–31.5	34.1	–36.4	–30.6	–32.7	–27.4	0.0	
$r(C=C)_{cp}$	1.392	1.392	1.392	1.392	1.392	1.392	1.393	1.399 (2)
$r(C-C)$	1.505	1.509	1.507	1.519	1.503	1.510	1.510	1.515 (10)
$r(C-S)_{cp}$	1.829	1.830	1.831	1.824	1.833	1.828	1.827	1.816 (2)
$r(C-N)$	1.480	1.479	1.479	1.476	1.481	1.476	1.481	1.487 (7)
$r(N=O)_{cp}$	1.221	1.223	1.223	1.223	1.221	1.223	1.223	1.226 (2)
$\angle C6-C1-C2$	122.4	122.5	122.5	122.8	122.4	122.7	122.2	122.6 (0.6)
$\angle C1-C2-C3$	116.1	116.0	116.0	115.9	116.3	115.9	115.8	115.8 (0.5)
$\angle C3-C2-C9$	118.6	118.2	118.2	120.8	118.6	120.9	120.4	118.6 (0.9)
$\angle C-C-S$	114.3	114.4	113.5	117.0	109.9	113.4	114.2	112.3 (1.5)
$\angle C-S-C$	100.8	102.2	101.2	100.5	99.6	98.0	97.6	99.5 (1.9)
$\angle N-C1-C2$	121.9	122.2	122.2	121.6	122.1	121.6	122.4	122.7 (0.4)
$\angle O-N-O$	124.6	124.4	124.4	124.5	124.5	124.3	123.7	126.4 (0.9)

Примечание. Значения энергии – в ккал/моль, длин связей – в Å и углов – в град.; нумерацию атомов см. на рисунке, ПС – переходное состояние, отвечающее плоской структуре симметрии C_s . Газовая электронография (ГЭ): приведены усредненные параметры для смеси шести конформеров, фактор сходимости $R = 4.8\%$ (для длинного расстояния сопло–пластинка $R = 3.8\%$, для короткого – $R = 7.3\%$), в скобках даны утроенные стандартные отклонения МНК. Конформационный состав и значения торсионных углов приняты согласно теоретическому расчету.

Поэтому на следующем этапе структурный анализ проводился в предположении присутствия в газе смеси шести конформеров. Начальное приближение для всех структурных параметров и амплитуд колебаний [4] было принято по результатам V3LYP/cc-pVTZ-расчетов (табл. 1). Уточнение структурных параметров смеси конформеров проводили, фиксируя различие между одним и тем же параметром разных конформеров, равным полученному из V3LYP/cc-pVTZ-расчетов. Результаты этого уточнения приведены в табл. 1. Конформационный состав, значения торсионных углов, а также структурных параметров, определяющих положение атомов водорода, взяты из расчетов и их уточнение не проводилось. На рисунке приведена кривая радиального распределения, отвечающая смеси шести конформеров.

Результаты настоящей работы показали, что структурный анализ таких сложных молекул как метил-2-нитротоллилсульфид, характеризующихся внутренним вращением относительно нескольких связей, необходимо проводить с привлечением результатов квантово-механических расчетов. Это позволяет избежать получения ошибочных величин (как это было с углом $N-C-C = 127.8^\circ$ в

[1]) при попытке достичь согласия лишь с одной из теоретических моделей. Сравнение уточненных параметров метил-2-нитротоллилсульфида с подобными параметрами родственной молекулы 2-нитротолуола [5] (табл. 2), показало, что в пределах ошибок эксперимента наблюдается их хорошее совпадение. Можно сделать вывод, что за-

Таблица 2. Сравнение структурных параметров (длины связей r_a – в Å, углы – в град.) молекул метил-2-нитротоллилсульфида (А) и 2-нитротолуола (Б)

Параметр	А	Б [5]
$C=C_{cp}$	1.399 (2)	1.399 (9)
$C-C$	1.515 (10)	1.508 (8)
$C-N$	1.487 (7)	1.490 (9)
$N=O$	1.226 (2)	1.231 (3)
$C1-C2-C3$	115.8 (0.5)	114.8 (0.6)
$C2-C1-C6$	122.6 (0.6)	124.2 (0.9)
$C1-C2-C9$	125.6 (0.9)	127.3 (0.7)
$N-C1-C2$	122.7 (0.4)	122.0 (0.8)
$O-N-O$	126.4 (0.9)	124.9 (0.3)

мена метильной группы в 2-нитротолуоле на объемную $-\text{CH}_2\text{SCH}_3$ мало влияет на деформацию бензольного кольца и нитрогруппы.

Работа выполнена при финансировании Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32445) и при Государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант НШ № 1275.2003.3), а также Венгерским национальным фондом научных исследований (код проекта ОТКА № ТО46183).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shishkov I.F., Hargittai I.* Fourteenth Austin Symposium on Molecular Structure. The University of Texas at Austin, Austin, Texas U.S.A., March 2–4, 1992. P. 120.
2. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A.* Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 2003.
3. <http://molstruct.chemport.ru/mykced.html>.
4. *Супачев В.А.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1985. V. 22. P. 143.
5. *Shishkov I.F., Vilkov L.V., Covacs A., Hargittai I.* // J. Mol. Struct. 1998. V. 445. P. 259.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ^{17}O ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2005 г. Д. Ф. Кушнарев*, Е. В. Алексеева*, А. В. Рохин*, Л. Э. Рзаева*, Г. А. Калабин**

*Иркутский государственный университет

**Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 15.04.2004 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{17}O изучены характеристики водных кластеров Na^+ , K^+ , NH_4^+ с противоионами Cl^- и Γ^- . Обнаружено, что зависимость времени спин-спиновой релаксации ядер кислорода воды в диапазоне концентраций 10^{-3} –5 моль/л для каждого из катионов существенно отличается. Проанализированы тенденции изменений значений химических сдвигов и времен релаксации ядер ^{17}O в зависимости от концентрации электролитов. Предложено объяснение полученных результатов.

Вопрос влияния солей щелочных металлов и аммония на структурную упорядоченность воды в растворах широко изучался методами масс-спектрометрии [1, 2], ЯМР-спектроскопии [3–5], диэлектрической проницаемости в СВЧ-диапазоне [6], молекулярной динамики [7, 8]. Это связано с важной биологической ролью этих ионов в протекании ключевых реакций жизнедеятельности – генерации возбуждения, водно-солевого обмена, регуляции клеточного метаболизма [9]. Большинство ионов электролитов способно изменять структурные характеристики воды, формируя локальные области, отличающиеся упорядоченностью ее молекулярной структуры за счет водородных связей и электростатического взаимодействия [10]. Можно предполагать реализацию двух альтернативных моделей структуры растворов электролитов: первая – гидратных сфер, согласно которой, ион окружен несколькими сферами определенным образом располагающихся молекул воды; вторая – модель Самойлова, основанная на расчетах процессов гидратации ионов в растворах с использованием молекулярно-кинетического подхода [11].

Спектроскопия ЯМР водных растворов электролитов – исключительно чувствительный метод изучения структуры воды и водных растворов. Наряду с измерением химических сдвигов (ХС) ^{17}O , меняющихся под воздействием вводимых солей электролитов, всегда целесообразно рассматривать изменения скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации как спектральных характеристик, наиболее тонко отражающих изменения структурной организации молекул воды.

С целью выяснения особенностей структуры водных растворов солей с катионами Na^+ , K^+ , NH_4^+ и противоионами Γ^- , Cl^- , в настоящей работе

представлены результаты изучения параметров их спектров ЯМР ^{17}O – химических сдвигов и релаксационных характеристик для систем вода – соли при изменении концентрации электролитов в диапазоне 10^{-3} –5 моль/л.

Несмотря на низкое природное содержание изотопа кислорода ^{17}O (0.037%), ограниченную чувствительность метода ЯМР на этом ядре (в ≈ 34 раза ниже, чем для ядер ^1H), дополнительно ослабленную значительно большей (на 2–3 порядка), чем у ядер ^1H шириной спектральных линий, предпочтительность изучения спектральных характеристик ядер ^{17}O обусловлена тем, что атом кислорода – основной структурообразующий элемент в формировании системы связей молекул воды и наиболее тонко отражает структурные и энергетические изменения водной матрицы под влиянием любых факторов, в том числе характерных при образовании растворов электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Параметры спектров определяли при 20°C на спектрометре ЯМР “Varian VXR 500 S” с рабочей частотой для ядер кислорода 67.7 МГц. Химические сдвиги измеряли относительно сигнала внешнего стандарта – бидистиллированной воды (точность измерения ± 0.1 м.д.). Значения времени спин-спиновой релаксации (T_2) ядер кислорода, релаксирующих по квадрупольному механизму, в изученных системах определяли как из ширины линии на полувысоте по соотношению $T_2 = 1/\pi \Delta\nu_{1/2}(^{17}\text{O})$, так и стандартной процедурой на основе импульсной последовательности Карра–Перселла–Мейбума–Гилла [12]. Точность определения времени спин-спиновой релаксации T_2 в режиме использованной импульсной последовательности не ниже $\pm 10\%$. Полуширину линий измеряли в при-

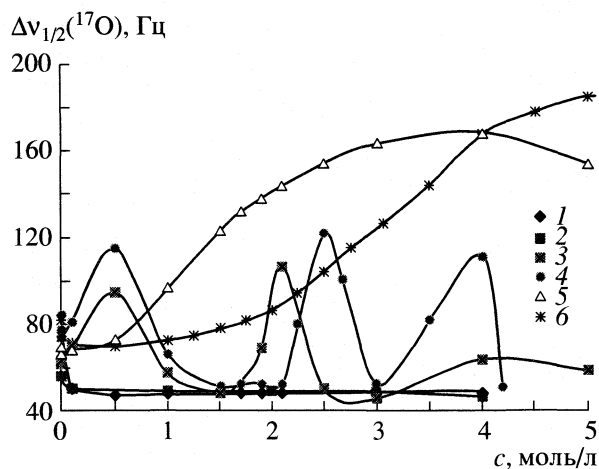


Рис. 1. Зависимости $\Delta v_{1/2}(^{17}\text{O})$ от концентрации электролитов: 1 – NH_4Cl , 2 – NH_4I , 3 – KI , 4 – KCl , 5 – NaI , 6 – NaCl .

ближении лоренцевой формы, точность измерения $\Delta v_{1/2}(^{17}\text{O})$ составляла ± 0.1 Гц. Растворы готовили из реактивов марки “ч.д.а.” и бидистиллированной воды.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обнаружены существенные различия влияния катионов Na^+ , K^+ и NH_4^+ на упорядоченность водной матрицы электролитов. Для систем $\text{KI}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ в диапазоне концентраций 10^{-3} – 5 моль/л наблюдаются три ярко выраженных локальных максимума (рис. 1). Возрастание скорости спин-спиновой релаксации, соответствующее максимумам зависимости $\Delta v_{1/2}(^{17}\text{O})$ от концентрации, может отражать изменения структуры воды за счет возрастания роли надмолекулярных образований – гидратных оболочек, формируемых ионами K^+ при строго определенных условиях (концентрациях).

В соответствии с представлениями о структурировании и деструктурировании водной матрицы под воздействием температуры [13], мы полагаем, что для кластеров K^+ в диапазонах концентраций, соответствующих максимумам, проявляются структурообразующие свойства катиона. Гидратные сферы представляют собой кластеры с более прочными водородными связями по сравнению с исходной водой. На это указывают как высокие скорости релаксации, так и уменьшение ширины линии (≈ 40 Гц) в спектрах ЯМР ^{17}O при дополнительном облучении протонов $^{17}\text{O}-\{^1\text{H}\}$. Значения $\Delta v_{1/2}(^{17}\text{O})$, соответствующие переходной зоне между максимумами, меньше, чем $\Delta v_{1/2}(^{17}\text{O})$ исходной воды за счет ослабления водородных связей.

Относительно монотонное возрастание скорости релаксации, т.е. и полуширины линии кисло-

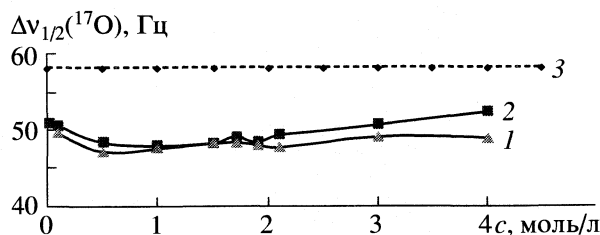


Рис. 2. Зависимости $\Delta v_{1/2}(^{17}\text{O})$ водных растворов NH_4Cl (1) и NH_4I (2) от концентрации; 3 – H_2O .

рода-17 на ≈ 100 Гц для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+$ в рассмотренном диапазоне концентраций (см. рис. 1) позволяет предполагать в этом случае формирование гидратной оболочки, существенно более структурированной по сравнению с гидратными сферами K^+ . В водном кластере Na^+ , возможно, проявляется лишь одночастотный обмен между молекулами воды, поскольку этот катион ориентирует молекулы воды даже на значительном расстоянии. Следовательно, структура гидратной сферы Na^+ образована трехмерной сеткой водородных связей, более прочных, чем в исходной воде. С увеличением расстояния от иона структурные изменения постепенно ослабевают, и на поверхности кластера водородные связи формируют размытую границу таких коллективных взаимодействий. Такая интерпретация результатов согласуется с результатами методов компьютерного моделирования кластеров Na^+ и K^+ [7, 8], а также исследования водных кластеров $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n > 50$) методом масс-спектрометрии [2].

Замена молекул воды на аммонийный катион приводит, по-видимому, к весьма небольшому изменению скорости протонного обмена. Поскольку молекулы воды и ионы аммония имеют близкие размеры и сходное тетраэдрическое строение, увеличение концентрации NH_4^+ не разрушает ажурную квазикристаллическую структуру воды, а уменьшение плотности раствора в этом случае обусловлено увеличением длины водородных связей $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ и соответствующим уменьшением их энергий [6]. Это проявляется в некотором разрушении первоначальной структуры воды даже при концентрации этих солей 10^{-3} моль/л, т.е. в увеличении времени релаксации за счет роста вращательной подвижности молекул и в уменьшении значений $\Delta v_{1/2}(^{17}\text{O})$ по сравнению со значением для исходной воды (рис. 2).

Хотя квазиизоморфное замещение молекул H_2O на ионы NH_4^+ приводит к незначительному изменению времени релаксации ядер ^{17}O (1 мс, т.е. 20%), изменения значений ХС ядер ^{17}O в этом случае оказались наибольшими для каждого из противоионов.

Как видно из рис. 3 в рассмотренном диапазоне концентраций сигналы ^{17}O всегда смещаются в слабое поле с ростом содержания солей в последовательности $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ для каждого из противоионов Cl^- , Γ^- . Изменения химического сдвига отражают геометрию водных кластеров и распределение в них зарядовой плотности, поэтому объяснять поведение ХС ^{17}O в водных растворах аммония только уменьшением электронной плотности на этом ядре не корректно.

Если молекулу воды представить тетраэдром с двумя положительными и двумя отрицательными вершинами поскольку атом кислорода имеет две неподеленные электронные пары (НЭП), то ион аммония имеет сходное тетраэдрическое строение с четырьмя положительно заряженными вершинами. Исходя из расчета тетраэдрических моделей воды методом *ab initio* [14], в котором в качестве исходных моделей структуры рассматриваются тетрамеры, можно допустить, что введение катионов аммония вызывает большее искажение ее структуры, чем в случае образования гидратных оболочек ионов Na^+ и K^+

Поскольку дезэкранирование ядер кислорода в рассматриваемых системах происходит за счет изменения симметрии его валентных орбиталей, определяющих изменение парамагнитного вклада в константу экранирования [15],

$$\sigma_p = (\Delta E)^{-1} \langle r^{-3} \rangle_{np} \sum_{A \neq B} Q_{AB},$$

то более низкая симметрия орбиталей p -электронов характерна для кислорода в кластерных системах с Γ^- , чем в системах с Cl^- . Это и обуславливает значительный сдвиг резонансной частоты ядер ^{17}O в область низких значений (до 500 Гц при $B_0 \approx 11 \text{ T}$) в системах вода-соли щелочных металлов. По-видимому, формирование гидратных оболочек вряд ли следует понимать только как упрочнение водородных связей. Немаловажной причиной высокой скорости релаксации в гидратных сферах Na^+ , K^+ может быть локальная упорядоченность молекул воды вокруг катиона.

Изучение параметров спектров ЯМР ^{17}O водных растворов электролитов с катионами Na^+ , K^+ , NH_4^+ и противоионами Cl^- , Γ^- позволяет охарактеризовать катион Na^+ как структурообразующий или положительно гидратированный катион, а K^+ — как катион, обладающий бинарными свойствами в зависимости от концентрации: структурообразующими и структуроразрушающими, тогда как

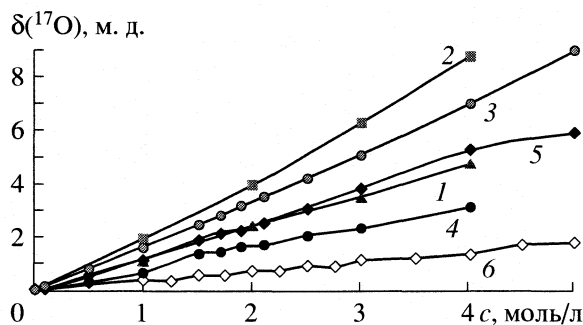


Рис. 3. Зависимости $\delta(^{17}\text{O})$ от концентрации электролитов; 1–6 см. рис. 1.

для ионов NH_4^+ установлена способность квазиизоморфного замещения молекул воды независимо от противоиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hulthe G., Stenhagen G., Wennerstrom O., Ottosson C.H. // J. Chromatography. 1997. V. 777. P. 155.
- Gregoire G., Mons M., Dedonder-Lardeux C., Jouvet C. // Eur. Phys. J. 1998. V. D 1. P. 5.
- Maemets V., Koppel I. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. № 94. P. 3261.
- Hertz H.G., Thul B., Zeidler M.D. // Berichte der Bunsengesellschaft. 1967. № 9. P. 1008.
- Luz Z., Yagil G. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 2. P. 554.
- Потапов А.А., Пархоменко И.Ю. // Журн. Физ. химии. 1996. Т. 70. № 11. С. 1977.
- Borodin O., Bell R.L., Li Y. et al. // Chem. Phys. Letters. 2001. V. 336. P. 292.
- Засыпкин С.А., Родникова М.Н., Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 2. С. 96.
- Антонов В.Ф. Мембранный транспорт // Соросовский журн. (биология). 1997. № 6. С. 14.
- Галашев А.Е., Сервида А., Сигон Ф. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 1. С. 66.
- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 180 с.
- Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. С. 162.
- Окраян Г.Р., Кушнарев Д.Ф., Калабин Г.А., Пройдаков А.Г. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 10. С. 1881–1883.
- Masella M., Gresh N., Flament J-P. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. № 94. P. 2745.
- Kalinowski H.O. Carbon – 13 NMR Spectroscopy / Ed. by H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun. N.Y. etc.: John Wiley & Sons Ltd, 1988. P.163.

МИХАИЛ СЕМЕНОВИЧ САФОНОВ (1938–2005)

25 февраля 2005 года скоропостижно скончался профессор Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, доктор химических наук, Михаил Семенович Сафонов. Умер по пути на свою последнюю в жизни лекцию. Ушел из жизни ведущий ученый России в области физической химии и химической технологии. Вся жизнь М.С. Сафонова была неразрывно связана с Московским университетом, химический факультет которого он закончил в 1961 году и где последние 10 лет заведовал кафедрой химической технологии. Его принципиальность, нравственная позиция помогали ему в кропотливой повседневной работе по реформированию кафедры. Самым важным результатом этой работы стал новый курс химической технологии для университетов, отвечающий духу и требованиям времени, курс, проникнутый идеей реализации процессов, для которых характерна минимальная диссипация энергии при совместном преобразовании материальных и энергетических потоков. Понимая ответственность химической технологии за многие негативные явления в окружающей среде, М.С. Сафонов отстаивал внутреннее единство двух основных учебных курсов кафедры – химической технологии и техногенных систем и экологического риска, способствовал их взаимному сближению.

М.С. Сафонов умел проникнуть в самую суть изучаемого явления, глубоко чувствуя внутреннюю взаимосвязь составляющих его элементарных процессов. Основой его творческой деятельности была термодинамика, принципы которой он активно применял к анализу химико-технологических систем. Его последние опубликованные работы побуждают исследователей к поиску решений важнейших практических задач, таких как термодинамически оптимальная схема совместного производства электроэнергии и водорода из природного газа. Другой важной сферой исследований М.С. Сафонова была разработка принципа многоуровневой пространственной организации контактных аппаратов для гетерогенных каталитических, адсорбционных и терморегенеративных процессов: именно в таких аппаратах возможно достижение высоких значений критериев термодинамического совершенства и компактности.

М.С. Сафонов воспитал много учеников и последователей. Можно смело утверждать, что им создана научная школа. Он ушел слишком рано, неожиданно. Остались незавершенные работы, недописанный учебник. С этим трудно смириться.

Коллеги и друзья