ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 5

Май 2007

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

http://www.naukaran.ru
http://www.maik.ru

“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 5 2007 Май

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

Журнал издается под руководством Отделения химии и наук о материалах РАН

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов, Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский, Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*), С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство "Наука"»

© Российская академия наук, 2007 г.
© Редколлегия "Журнала физической химии" (составитель), 2007 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 81, номер 5, 2007

Межфазные эффекты и макрокинетика хемосорбционных процессов при поглощении CO_2 водными растворами щелочей и аминов
С. П. Карлов, Д. А. Казенин, Д. А. Баранов, А. В. Волков, Д. А. Полянин, А. В. Вязьмин 775

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Фазовые переходы в поверхностных слоях поликристаллических твердых тел
Ю. А. Минаев 792

Термодинамические свойства уранобората магния
Н. Г. Чернорукова, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова 796

Взаимосвязь чисел термодинамического подобия и топологической характеристики структуры органических молекул
В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров 801

Тепловые эффекты диссоциации малеиновой и фумаровой кислот
Т. Д. Орлова, С. А. Бычкова 806

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние плазмохимических обработок никелевого и никель-рениевых катализаторов, нанесенных на сибунит, на их дегидрирующую активность
А. А. Трофимова, М. А. Ряшенцева, Н. Ю. Исаева, Т. В. Ягодовская, В. Д. Ягодовский 810

Каталитическое озонирование модельных соединений лигнина в присутствии ионов Fe(III)
Е. М. Бенько, А. В. Муковня, В. В. Лунин 815

Озонирование лигносульфоната натрия в присутствии пероксида водорода
М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, Н. А. Мамлеева, В. В. Лунин 820

Термическая изомеризация терпеновых соединений в сверхкритических спиртах
В. И. Аникеев, А. Ермакова, А. М. Чибиряев, И. В. Кожевников, П. Е. Микенин 825

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диссоциация этилендитиодиуксусной кислоты в водном растворе
Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова 832

Влияние давлений в интервале 0.1–1000 МПа на структуру водных растворов NaCl по данным метода интегральных уравнений
М. В. Федотова 836

Термохимия растворения DL-α-аланилглицина и DL-α-аланил-DL-α-аланина в смесях вода–спирты при 298.15 K
В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделин 843

Энтальпии взаимодействия гидроксида поливинилбензилтриметиламмония с аминокислотами в водных растворах
В. Д. Копылова, Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов 848

Стандартные термодинамические характеристики пересольватации ионов K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} и Br^- в водно-ацетоновых смесях
Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк 852

Трехфазная жидкостная система на основе солей ортокарбоновых кислот
Ю. М. Шапиро, В. И. Ничепуренко, А. В. Кулигина 856

An Ultrasonic Study of Some Drugs in Solutions
Sh. Baluja, A. Solanki, N. Kachhadia 859

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химический прогноз образования водородных связей между молекулами N-фенил, N'-изопропил-*п*-фенилендиамина и N,N'-дифенил-*п*-фенилендиамина
Э. А. Мухутдинов, А. А. Мухутдинов, В. И. Коваленко, О. А. Сольяшинова 864

Активация С–Н-связей алканов C_1–C_3 гидридами циркония и титана ((IV) и (III)), иммобилизованными на поверхности SiO_2. Исследование методом функционала плотности
Л. Ю. Устынюк, И. А. Алёшкин, Ю. В. Сулейманов, Д. В. Беседин, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин 869

Ионизация натрия в кластерах воды
А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская 877

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Исследование нанокристаллических пленок сульфида кадмия методом скользящего рентгеновского пучка
Н. С. Кожевникова, А. А. Ремпель, Ф. Хегерт, А. Магерль 887

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция метана и этана в высокомолекулярных смолах при сверхкритических температурах в области закона Генри
А. Н. Дмитриевский, Н. А. Скибицкая, А. Н. Вульфсон, Л. А. Зекель, А. А. Прибылов 893

Микрокалориметрическое исследование сорбции ртути(II) на сульфокатионите КУ-2-8
Е. А. Зауэр 900

Адсорбционные свойства слоистого кремнезема
Б. В. Кузнецов, С. Н. Ланин, Т. А. Рахманова, В. В. Смирнов, М. В. Цодиков, Д. В. Тарасова 902

Особенности десорбции кислорода с поверхности серебра, промотированного фосфатами
Н. В. Дорофеева, А. С. Князев, Н. И. Радишевская, А. Н. Саланов, Л. П. Шиляева, Н. Н. Судакова, О. В. Водянкина 909

Особенности радиационно-стимулированной адсорбции *н*-гексана на поверхности алюминия
Н. Н. Гаджиева, А. Н. Римиханова, А. А. Гарибов 915

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Расчет молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов и *н*-спиртов
О. В. Шуваева 919

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Комплексообразование антимикробного препарата норфлоксацина с антиопухолевыми антибиотиками антрациклиновой серии
М. П. Евстигнеев, К. А. Рыбакова, Д. Б. Дэвис 923

Сравнительные исследования структуры и свойств β-галактозидаз
О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко, Л. Ф. Атякшева, А. Е. Берегалов 930

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет коэффициента диффузии в жидкости на основе ковариационной функции силы
М. Г. Мерзляк, Т. Т. Мерзляк 936

Равновесные и релаксационные диэлектрические свойства 1,2-этандиола
Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев 943

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изменения спектров ЯКР ^{79}Br примесных молекул EBr_4 (E = C, Si, Ge, Sn) в кристаллической решетке $TiBr_4$ при фазовом переходе матричного кристалла
А. М. Раевский, В. М. Бурбело, Г. К. Семин 952

ДИСКУССИИ

Об ошибочном “опыте” изотопного фракционирования в ферментативной реакции
Э. М. Галимов 954

Об изотопном фракционировании в ферментативной реакции
А. Л. Бучаченко 960

Contents

Vol. 81, No. 5, 2007

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Ltd.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry A* ISSN 0036-0244.

Interphase Effects and Macrokinetics of Chemisorption in the Absorption of CO_2 by Aqueous Solutions
S. P. Karlov, D. A. Kazenin, D. A. Baranov, A. V. Volkov, D. A. Polyanin, and A. V. Vyaz'min 775

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Phase Transitions in Surface Layers of Polycrystalline Solids
Yu. A. Minaev 792

The Thermodynamic Properties of Magnesium Uranoborate
N. G. Chernorukov, N. N. Smirnova, A. V. Knyazev, M. N. Marochkina, and A. V. Ershova 796

Interrelation between Thermodynamic Similarity Numbers and Topological Characteristics of the Structure of Organic Molecules
V. G. Uryadov, N. V. Aristova, and E. N. Ofitserov 801

The Heat Effects of Dissociation of Maleic and Fumaric Acids
T. D. Orlova and S. A. Bychkova 806

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

The Influence of Plasma Chemical Treatment of Nickel and Nickel–Rhenium Catalysts Deposited on Sibunite on Their Activity in Dehydrogenation
A. A. Trofimova, M. A. Ryashentseva, N. Yu. Isaeva, T. V. Yagodovskaya, and V. D. Yagodovskii 810

The Catalytic Ozonization of Model Lignin Compounds in the Presence of Fe(III) Ions
E. M. Ben'ko, A. V. Mukovnya, and V. V. Lunin 815

The Ozonization of Sodium Lignosulfonate in the Presence of Hydrogen Peroxide
M. M. Ksenofontova, A. N. Mitrofanova, N. A. Mamleeva, and V. V. Lunin 820

The Thermal Isomerization of Terpene Compounds in Supercritical Alcohols
V. I. Anikeev, A. Ermakova, A. M. Chibiryaev, I. V. Kozhevnikov, and P. E. Mikenin 825

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Dissociation of Ethylenedithiodiacetic Acid in Aqueous Solution
L. A. Kochergina, V. P. Vasil'ev, D. V. Krutov, and O. N. Krutova 832

The Influence of Pressure on the Structure of Aqueous Solutions of NaCl over the Pressure Range 0.1–1000 MPa according to the Integral Equation Method
M. V. Fedotova 836

The Thermochemical Characteristics of Solution of DL-α-Alanylglycine and DL-α-Alanylalanine in Water–Alcohol Mixtures at 298.15 K
V. I. Smirnov, I. N. Mezhevoi, and V. G. Badelin 843

The Enthalpies of Interaction of Polyvinylbenzyltrimethylammonium Hydroxide with Amino Acids in Aqueous Solutions
V. D. Kopylova, Yu. S. Peregudov, and A. V. Astapov 848

The Standard Thermodynamic Characteristics of Resolvation of the K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+}, and Br^- Ions
T. I. Chankina and V. I. Parfenyuk 852

A Three-Phase Liquid System Based on Orthocarboxylic Acid Salts
Yu. M. Shapiro, V. I. Nichepurenko, and A. V. Kuligina 856

An Ultrasonic Study of Some Drugs in Solutions
Sh. Baluja, A. Solanki, and N. Kachhadia 859

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Quantum-Chemical Predictions of the Formation of H-Bonds between the N-Phenyl,N'-isopropyl-*p*-phenylenediamine and N,N'-Diphenyl-*p*-phenylenediamine Molecules
E. A. Mukhutdinov, A. A. Mukhutdinov, V. I. Kovalenko, and O. A. Sol'yashinova 864

The Activation of C–H Bonds in C_1–C_3 Alkanes by Zirconium(III, IV) and Titanium(III, IV) Hydrides Immobilized on the Surface of SiO_2: a Density Functional Theory Study
L. Yu. Ustynyuk, I. A. Aleshkin, Yu. V. Suleimanov, D. V. Besedin, Yu. A. Ustynyuk, and V. V. Lunin 869

Ionization of Sodium in Water Clusters
A. V. Vorontsov and Yu. V. Novakovskaya 877

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

A Study of Cadmium Sulfide Nanocrystalline Films by Grazing Incidence X-Ray Diffraction
N. S. Kozhevnikova, A. A. Rempel, F. Hergert, and A. Magerl 887

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Sorption of Methane and Ethane High-Molecular Tars at Supercritical Temperatures in the Henry Region
A. N. Dmitrievski, N. A. Skibitskaya, A. N. Vul'fson, L. A. Zekel', and A. A. Pribylov 893

A Microcalorimetric Study of Mercury(II) Sorption on KU-2-8 Sulfocationite
E. A. Zauer 900

Adsorption Properties of Lamellar Silica
B. V. Kuznetsov, S. N. Lanin, T. A. Rakhmanova, V. V. Smirnov, M. V. Tsodikov, and D. V. Tarasova 902

Specifics of the Desorption of Oxygen from a Silver Surface Promoted by Phosphates
N. V. Dorofeeva, A. S. Knyazev, N. I. Radishevskaya, A. N. Salanov, L. P. Shilyaeva, N. N. Sudakova, and O. V. Vodyankina 909

Regularities of Radiation-Stimulated Adsorption of *n*-Hexane on an Aluminum Surface
N. N. Gadzhieva, A. N. Rakhmanova, and A. A. Garibov 915

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Calculation of the Anisotropy of Molecular Polarizability of Liquid *n*-Alkanes and *n*-Alcohols
O. V. Shuvaeva 919

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Formation of Complexes of Antimicrobial Agent Norfloxacin with Antitumor Antibiotics of Anthracycline Series
M. P. Evstigneev, K. A. Rybakova, and D. B. Davies 923

A Comparative Study of the Structure and Properties of β-Galactosidases
O. M. Poltorak, E. S. Chukhrai, O. S. Pilipenko, L. F. Atyaksheva, and A. E. Beregalov 930

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Calculation of the Diffusion Coefficient in a Liquid in Terms of the Force Covariance Function
M. G. Merzlyak and T. T. Merzlyak 936

Equilibrium and Relaxation Dielectric Properties of 1,2-Ethanediol
N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, and V. I. Zhuravlev 943

SHORT COMMUNICATIONS

Changes in ^{79}Br NQR Spectra of EBr_4 (E = C, Si, Ge, Sn) Impurity Molecules in the $TiBr_4$ Crystal Lattice upon a Phase Transition of the Matrix Crystal
A. M. Raevskii, V. M. Burbelo, and G. K. Semin 952

DISCUSSIONS

On an Erroneous "Experience" of Isotope Fractionation in Enzymatic Reactions
E. M. Galimov 954

On Isotope Fractionation in Enzymatic Reactions
A. L. Buchachenko 960

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 775–791

УДК 66.071.7:532.5.001.5

МЕЖФАЗНЫЕ ЭФФЕКТЫ И МАКРОКИНЕТИКА ХЕМОСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ CO_2 ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ И АМИНОВ

© 2007 г. С. П. Карлов, Д. А. Казенин, Д. А. Баранов, А. В. Волков, Д. А. Полянин, А. В. Вязьмин

Московский государственный университет инженерной экологии

E-mail: vav@krasn.mosreg.ru; av1958@list.ru

Поступила в редакцию 31.05.2006 г.

Методом интерференционной лазерной микроскопии экспериментально исследована макрокинетика поглощения диоксида углерода водными растворами хемосорбентов. Показан сложный и многостадийный характер временной эволюции процесса хемосорбции, включающий в себя протекание химической реакции вблизи поверхности раздела фаз по диффузионному механизму, возникновение межфазной неустойчивости и развитие самопроизвольной мелко- и крупномасштабной конвекции в жидкой фазе. Определены характерные размеры мелкомасштабных конвективных структур и их зависимость от концентрации и химической природы поглотителя. Показана принципиальная роль краевого мениска смачивания на возникновение крупномасштабных конвективных течений. Рассмотрены основные физико-химические закономерности потери устойчивости межфазной границы по хемокапиллярному механизму в процессе хемосорбции. Предложено описание крупномасштабной самопроизвольной конвекции в жидкой фазе, возникающей за счет краевого мениска смачивания, приводящей к самоэмульгированию слоя продукта реакции.

Выполнены оценки изменения поверхностного натяжения на границе продукт реакции – хемосорбент, приводящего к появлению упругой составляющей деформации слоя продукта. В этой связи показано, что касательные напряжения в стекающем по краевому мениску слое продукта могут привести вследствие эффекта Вейссенберга к появлению растягивающего напряжения, нуклеации и образованию десорбционных микропузырьков, зарегистрированных в ряде проведенных ранее опытов с помощью метода лазерной спектроскопии.

Знания об основных макрокинетических закономерностях хемосорбции представляют существенный интерес для химии, химической технологии, биологии и медицины. Фактически, все процессы, связанные с химическими газо-жидкостными реакциями, протекающими без образования летучих продуктов, можно отнести к хемосорбции. В химической технологии хемосорбция нашла широкое применение для избирательной очистки газовых смесей от токсичных, экологически вредных или загрязняющих компонентов, для получения газов требуемого химического состава. В биологии и медицине это, прежде всего, связывание кислорода, необходимого для жизнедеятельности организмов, красными кровяными телами и создание кровезаменителей, в качестве такового, например, используют перфтордекалин – компонент искусственной крови.

В связи с их практической важностью процессы хемосорбции (абсорбции, сопровождающейся химической реакцией) изучались весьма подробно. Однако, поскольку это делалось в основном для решения прикладных задач, то в основе такого изучения лежали классические представления о диффузионно-кинетическом механизме протекании химических реакций при наличии массопереноса к границе раздела фаз [1, 2]. Такая концепция предполагает, что при контакте двух химически взаимодействующих фаз, разделенных межфазной поверхностью, существуют либо диффузионные, либо химико-кинетические ограничения скорости всего процесса в целом.

Реально макрокинетика протекания процессов хемосорбции оказывается значительно сложнее. Это связано, в первую очередь, с наличием и взаимным влиянием многочисленных физико-химических факторов, определяющих последовательность протекания процесса. К ним относятся химические, диффузионные, тепловые и гидродинамические взаимодействия, отражающие основные фундаментальные законы сохранения, действующие в природе. Из этого следует, что в независимости от химической природы поглощаемых и поглощающих веществ, всем процессам хемосорбции должны быть присущи некоторые общие фундаментальные закономерности.

Поскольку основная направленность экспериментальных исследований при изучении хемосорбции была на решение прикладных задач, в их основе лежал метод непосредственного измерения скорости поглощения газов химическими поглотителями. В результате удалось установить, что со временем происходит изменение механизма переноса вещества вблизи поверхности раздела фаз. Так, точные лабораторные эксперименты демонстрируют [3], что скорость растворения диоксида углерода в воде, сопровождающегося химической реакцией образования H_2CO_3, отличается от скорости этого процесса для растворения нереагирующих с водой газов, например, аргона. Она также существенно отличается от скорости десорбции. В [4] показано, что при одинаковой движущей силе процесса скорость поглощения диоксида углерода неподвижным слоем воды в 6.65 раза превышает скорость его выделения.

Широкое распространение для исследования скорости массопередачи в системах с химической реакцией получил "трассерный" метод. Суть его заключается в том, что одновременно с проведением хемосорбционного процесса десорбируют (абсорбируют) химически инертный газ (трассер). Метод позволяет косвенно по изменению коэффициента массоотдачи определить, произошло ли изменение режима переноса массы. С помощью трассерного метода впервые получены данные, свидетельствующие о существовании поверхностной конвекции при хемосорбции (исследовалась система диоксид углерода – водный раствор амина в вертикальной пленочной колонне). Результаты [5] свидетельствуют о стабильности стекающей пленки при десорбции трассера N_2O из раствора амина при отсутствии химической реакции, если же в газовую фазу вводится CO_2, и как следствие, в жидкой фазе начинает протекать его реакция с амином, то наблюдается сильное увеличение (примерно на порядок) коэффициента массопередачи для трассера. Эти экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что увеличение скорости массопередачи обусловлено изменением механизма переноса веществ в жидкой фазе с диффузионного на конвективный.

Для исследования поверхностных явлений при хемосорбции нашли широкое применение оптические методы, позволяющие визуализировать развивающиеся около межфазной границы процессы. Так, с помощью шлирен-метода получены фотографии конвективных течений в плоской кювете при хемосорбции диоксида углерода водным раствором аммиака или моноэтаноламина (МЭА) [6]. Показано, что формируется "пальцевая" структура распространения продукта реакции в жидком хемосорбенте. Кроме того, отмечено, что имеет место время задержки возникновения такой структуры течения после приведения в соприкосновение реагирующего газа с хемосорбентом.

В настоящее время существует большое разнообразие оптических методов, которые могут применяться для исследования межфазных явлений, в том числе и при хемосорбции. Однако для их успешного использования требуется экспериментальное оборудование, обладающее высокой временной и пространственной разрешающей способностью, а также большой степенью увеличения. Так, в [7] продемонстрировано применение нескольких различных оптических методов для визуализации поглощения диоксида углерода различными хемосорбентами. В ней, в частности, показано, что так называемые "пальцы", обнаруженные в [6], представляют собой диффузионные следы за каплями тяжелого продукта реакции, оседающими в более легком хемосорбенте.

Важные результаты применительно к изучаемому процессу получены в [8] с помощью лазерного зонирования межфазной поверхности. Лазерный луч света направлялся на межфазную границу сверху под углом, меньшим угла полного отражения. Полученное с помощью отраженного луча изображение фиксировалось на видеокамеру. Отмечено наличие мелкозернистой структуры в поперечном сечении отраженного луча на изображениях, соответствующих времени 6–12 с от начала реакции. На экране это изображение напоминает источник света, наблюдаемый через замороженное или запотевшее стекло. Это указывает на образование в жидкости некой спекл-структуры [9], возникающей из-за рассеяния когерентного света на неоднородностях размером порядка длины световой волны. Было предположено, что так проявляются микроскопические неоднородности на границе раздела фаз, связанные с началом развития межфазной неустойчивости.

Другой важный результат, связанный с использованием оптических методов при изучении процесса хемосорбции, получен в [10] методом поляризационно-интерференционной микроскопии. Там впервые было зафиксировано специфическое поведение продукта реакции на краевом мениске смачивания, и высказано предположение, что именно благодаря мениску формируется крупномасштабное конвективное движение жидкости при хемосорбции. Подробный обзор экспериментальных методов, использованных для исследования влияния конвективных течений на скорость абсорбции и хемосорбции, приведен в [11].

Первые модели хемосорбции (см., например, [12, 13]) учитывали только диффузионные и химико-кинетические явления. Развитие этих моделей, главным образом, связано с усложнением кинетической схемы реакций, что приводило к росту числа уравнений и сложности расчетов. Однако, как указано в [11], это не помогло, хотя

бы даже качественно, объяснить расхождение между экспериментальными данными и теоретическими результатами по расчету скорости переноса массы при хемосорбции.

Проблема возникновения и эволюции конвективных структур, порождаемых и поддерживаемых химическими реакциями, явилась предметом многочисленных исследований [14, 15]. Существуют два основных физико-химических механизма, обусловливающих возникновение самопроизвольного конвективного движения в таких системах. Они связаны зависимостью плотности и поверхностного натяжения от концентрации и(или) температуры веществ, принимающих участие в процессе. Поскольку химические реакции изменяют состав жидкой фазы, следует ожидать, что при хемосорбции возможно образование двух типов конвективных движений. Первый из них является результатом развития хемо-гравитационной, а второй – хемо-капиллярной неустойчивости. Заметим, что массоперенос, сопровождающийся самопроизвольным возникновением конвективных течений, происходит существенно интенсивнее по сравнению с обычной молекулярной диффузией [16, 17].

Явление хемо-гравитационной неустойчивости заключается в возникновении вблизи границы раздела газовой и жидкой фаз самопроизвольных конвективных течений за счет работы гравитационных сил, когда в результате хемосорбции образуется более тяжелый, чем окружающая реагирующая жидкость, продукт реакции. Под действием гравитационных сил этот продукт оседает в более легкой окружающей жидкости. Теоретическое описание явления хемо-гравитационной неустойчивости представляет собой сложную проблему, связанную с необходимостью решения нелинейных уравнений гидродинамики и тепломассопереноса с учетом химических превращений. Основные успехи в изучении хемо-гравитационной неустойчивости связаны с ее линейным анализом и выводом критических условий возникновения [17, 18] для ряда модельных ситуаций.

Хемо-капиллярная неустойчивость связана с возникновением локальных градиентов поверхностного натяжения на межфазной границе за счет неравномерности состава жидкой фазы, возникающей в результате химической реакции. Для некоторых модельных случаев методом линейного анализа определены критические условия возникновения такой неустойчивости [19, 20]. Более того, в [21] показано, что хемо-капиллярная межфазная неустойчивость может возникать даже при наличии турбулентности в объеме жидкой фазы.

Результаты линейного анализа условий возникновения хемо-капиллярной неустойчивости позволили предложить гипотезу о причинах наблюдаемой экспериментально задержки появления конвективного движения после приведения в соприкосновение диоксида углерода и водного раствора щелочи. Согласно расчетам [3], это – время, которое требуется для достижения критических условий потери устойчивости за счет нарастания толщины диффузионного пограничного слоя. Альтернативное предположение сделано в [22]. Согласно ему, это – время, необходимое для роста флуктуаций скорости конвективного движения от бесконечно малых до экспериментально регистрируемых величин. Вероятно, реальное время задержки складывается из упомянутых выше двух характерных времен.

Попытки описания конвекции на нелинейной стадии развития возмущений и на их основе вывода корреляций для скорости процесса массопереноса в условиях хемо-капиллярной неустойчивости весьма немногочисленны [23, 24]. Полученные соотношения перегружены предположениями о физических условиях протекания процесса и в них присутствует большое число параметров, которые необходимо измерять экспериментально. Указанные ограничения не позволяют использовать их для подробного описания кинетики процесса хемосорбции. Таким образом, наиболее перспективными подходами к изучению фундаментальных закономерностей хемосорбции являются экспериментальные исследования, в основу которых могут быть положены методы оптической визуализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение процесса хемосорбции – поглощения газа жидкостью, сопровождающегося химической реакцией с его участием, выполнено на простейших химических системах. В качестве поглощаемого газа выбран диоксид углерода, а в качестве хемосорбентов – 0.5 и 1.0 н. водные растворы гидрооксида натрия, гидрооксида калия и МЭА. Такие физико-химические системы просты в работе, не токсичны, но в то же время широко распространены в химической технологии.

Целью экспериментального исследования хемосорбции CO_2 водными растворами щелочей и моноэтаноламина являлось изучение динамики временной и пространственной эволюции самопроизвольных конвективных течений в жидкой фазе вблизи межфазной границы раздела. С точки зрения оптики, водные растворы KOH, NaOH, МЭА и продуктов их реакции с диоксидом углерода представляют прозрачные среды. Изменения концентраций всех перечисленных выше веществ во время процесса не меняет их прозрачности, а меняет только плотность жидкости, т.е. показатель преломления света. Для визуализации и регистрации изменения поля плотности (поля показателя преломления) наиболее разработанным и информативным является метод оптической ин-

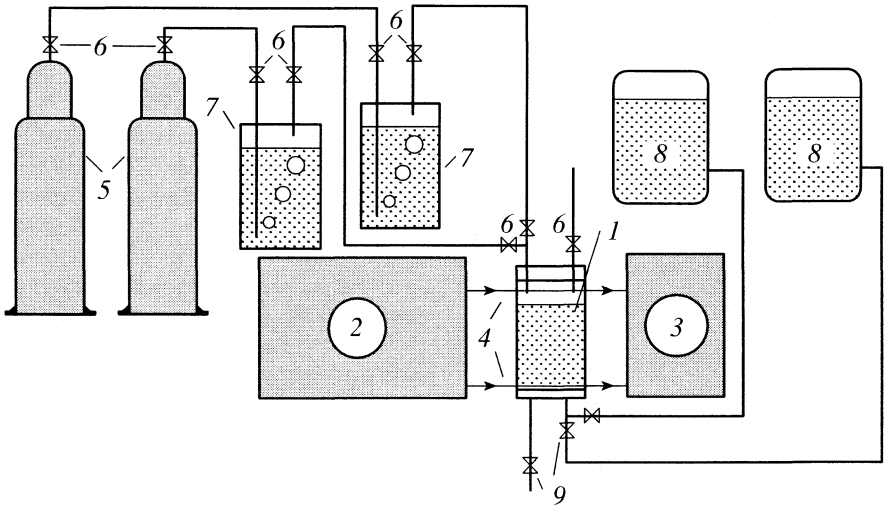


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для визуализации межфазных явлений при хемосорбции: *1* – экспериментальная стеклянная кювета с прозрачными стенками для проведения процесса хемосорбции, *2* – осветительная часть поляризационного интерферометра, *3* – регистрирующая часть поляризационного интерферометра, *4* – пучок света, *5* – газовые баллоны с диоксидом углерода и инертным газом (воздухом), *6* – вентили и арматура для подачи и отвода газа из кюветы, *7* – емкость с дистиллированной водой для обеспечения необходимой влажности, подаваемого в кювету газа, *8* – емкость для раствора хемосорбента, *9* – вентили и арматура для подачи в кювету и отвода раствора хемосорбента.

терферометрии [25, 26]. В данном исследовании использована его модификация – метод оптической поляризационно-интерференционной микроскопии.

Принципиальная схема экспериментальной установки для исследования процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами щелочей и моноэтаноламина показана на рис. 1. Кювета для проведения процесса хемосорбции имеет форму прямоугольного параллелепипеда высотой 40 мм, шириной 18 мм и толщиной по ходу светового луча 20 мм. Она устроена таким образом, чтобы замена в ней хемосорбента с предшествующей промывкой осуществлялись без разборки экспериментальной установки.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем. В начале кювета *1* продувается инертным газом из баллона *5* через магистраль и емкость *7*, затем заполняется из емкости *8* инертной жидкостью (дистиллированной водой), на которой проверяется настройка поляризационно-интерференционного микроскопа, а также определяется масштаб увеличения оптической системы с помощью тестовых объектов. Затем инертная жидкость сливается, и кювету, содержащую инертный газ, заполняют исследуемым раствором хемосорбента до требуемого объема. В кювету подается диоксид углерода или импульсно, фиксированный объем, или непрерывным потоком над слоем жидкости. Подающие магистрали *6* и *9* выполнены таким образом, чтобы при замене инертного газа на диоксид углерода и инертной жидкости на хемосорбент, "мертвый" объем был бы минимален.

Схема поляризационно-интерференционного микроскопа показана на рис. 2. Поляризационно-интерференционный микроскоп состоит из двух основных частей: осветительной и регистрирующей. Осветительная часть включает корпус источника света *1*, в котором размещается лампа накаливания *2*. Тепловой светофильтр *3* служит для поглощения инфракрасного излучения от лампы накаливания с целью защиты других элементов оптической схемы от нагревания. Линза-коллиматор *4* формирует параллельный пучок света, который, проходя через поляризатор *5*, освещает исследуемый объем жидкости в кювете *6*, оснащенной магистралями подачи газа и жидкости (*7* и *8*). После прохождения поляризатора пучок света является линейно поляризованным. Фазовые изменения, происходящие в экспериментальной кювете, при протекании процесса хемосорбции, регистрируются с помощью ССД-камеры *12*. Объектив *9* строит изображение исследуемого объема экспериментальной кюветы на чувствительной поверхности камеры. Поляризационная призма *10* и анализатор *11*, как и поляризатор *5*, представляют собой элементы поляризационного интерферометра, формирующие интерференционную картину изменения поля показателя преломления в исследуемом объеме жидкости.

Оптическая система поляризационно-интерференционного микроскопа позволяла увеличивать исследуемые неоднородности вблизи межфазной поверхности от 10 до 40 раз. Разрешение

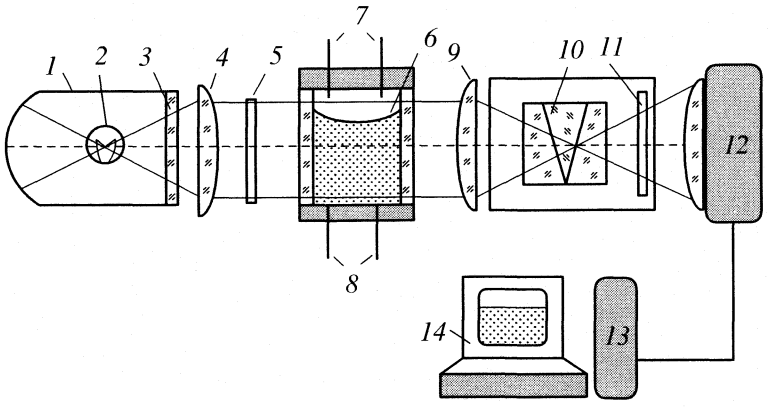


Рис. 2. Схема поляризационно-интерференционного микроскопа: *1* – корпус источника света, *2* – лампа накаливания, *3* – тепловой светофильтр, *4* – линза-коллиматор, *5* – поляризатор, *6* – экспериментальная кювета с прозрачными стенками, *7* – магистрали для подачи и отвода газа, *8* – магистрали для подачи и отвода жидкости, *9* – объектив, *10* – поляризационная призма, *11* – анализатор, *12* – ССД-камера, *13* – операционный блок компьютера, *14* – монитор.

системы, исходя из числа линий на экране монитора, не менее 50 мкм. Изображение с ССД-камеры в цифровом виде в режиме реального времени параллельно записывалось в виде фрагментов в памяти компьютера *13* и в виде телевизионного сигнала на видеомагнитофон. Это позволяло, с одной стороны, проводить компьютерную обработку наиболее интересных и важных фрагментов изображения, а с другой стороны, иметь возможность просмотреть повторно видеозапись всего процесса в целом в режиме реального времени на мониторе *14*.

При покадровом просмотре изображения процесса хемосорбции, на них отображается изменение интерференционной картины вблизи межфазной границы во времени. В результате, возможна фиксация моментов возникновения неоднородностей различного типа после импульсной подачи диоксида углерода в кювету. Это позволяет измерять любые характерные времена, присущие процессу хемосорбции, что технически осуществляется использованием счетчика кадров на компьютерном видеопроигрывателе с предварительным определением частоты их смены при видеозаписи процесса в режиме реального времени.

Другой важной задачей, решаемой с помощью компьютерной обработки интерферограмм процесса, являлось определение характерных размеров геометрических элементов конвективных структур при движении продуктов реакции вглубь объема жидкой фазы. Это осуществлялось путем измерения их геометрического размера на экране с дальнейшим пересчетом по степени увеличения поляризационно-интерференционного микроскопа, которая для каждой серии экспериментов вычислялась на основе данных предварительного опыта с отображением на экране объекта известной величины.

Геометрическими величинами, также измеряемыми при компьютерной обработке изображений процесса, являются расстояния, на которые смещаются конвективные неоднородности за выбранный интервал времени. Для их определения использовался метод наложения двух видеокадров, отображающих состояние системы в соответствующие моменты времени. Поскольку положение кюветы по отношению к оптической системе поляризационно-интерференционного микроскопа не менялось, как и не менялась степень увеличения изображения, то смещение объекта измерялось на экране как расстояние между двумя его подобными точками с последующим пересчетом на реальные размеры.

Проиллюстрируем использованный подход на конкретном примере. На рис. 3а приведено изображение фрагмента интерференционной картины, на котором показан некоторый момент процесса движения продуктов реакции в виде фронта протяженной волновой неоднородности (I) и каплеобразной неоднородности (II). На следующем кадре (рис. 3б), сделанном через определенный промежуток времени, наблюдается перемещение и деформация этих неоднородностей. На рис. 4 показан результат наложения этих двух кадров. На нем четко видно направление и расстояние смещения всех неоднородностей во времени. Эти расстояния могут быть легко измерены обычным геометрическим способом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Визуализация временной эволюции процесса хемосорбции

Наблюдения за изменением интерференционной картины вблизи межфазной границы диоксида углерода и водного раствора щелочи или моноэтаноламина в режиме реального времени под увеличением дают возможность проследить временную динамику формирования и развития диф-

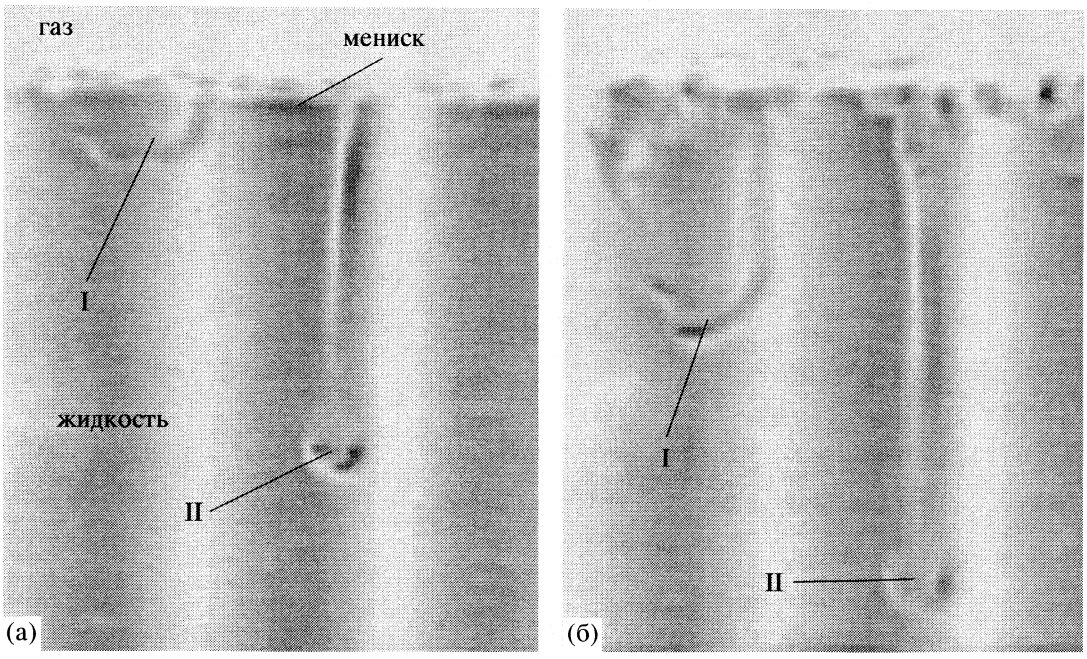


Рис. 3. Последовательные видеокадры интерференционной картины развития процесса хемосорбции. Обозначения см. текст.

фузионного и гидродинамического пограничных слоев при хемосорбции, а также появление конвекции жидкости на масштабе всей экспериментальной кюветы. Приведенные далее изображения свидетельствуют о сложном пространственно-временном характере развития межфазного процесса, недоступном для обычного визуального наблюдения в силу малости пространственного размера.

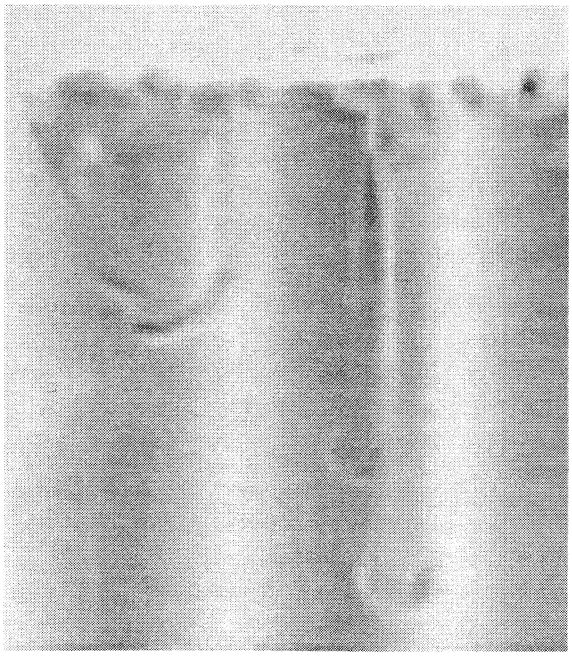


Рис. 4. Видеокадр, полученный путем наложения кадров а и б рис. 3.

Когда отсутствует процесс хемосорбции и никаких химических и диффузионных процессов в жидкой фазе не происходит, интерференционные полосы не имеют искажений, а межфазная граница (линия раздела между зачерненной частью вверху фотографий, соответствующей газовой фазе, и частью, занятой интерференционными полосами в нижней, отвечающей жидкой фазе) четкая. Интервал времени, с которого начинается хемосорбционное взаимодействие между газовой и жидкой фазами, отсчитывался от момента начала подачи диоксида углерода в кювету и считался нулевым $t = 0$.

Через некоторый интервал времени от начала процесса хемосорбции, составляющий примерно несколько секунд и зависящий как от химической природы щелочи, так и ее концентрации, становится заметно изменение интерференционной картины в непосредственной близости межфазной границы, что показывают интерферограммы на рис. 5 и 6. Граница становится более размытой. Например, для хемосорбента KOH характерно изменение кривизны линии границы и появление вдоль нее белых полос (см. рис. 5), а для водного раствора моноэтаноламина – темных полос (см. рис. 6). Более подробно изучить структуру жидкой области, примыкающей к межфазной границе, указанным методом не удалось в силу недостаточного увеличения и разрешения оптического интерферометра. Возможно, при большем увели-

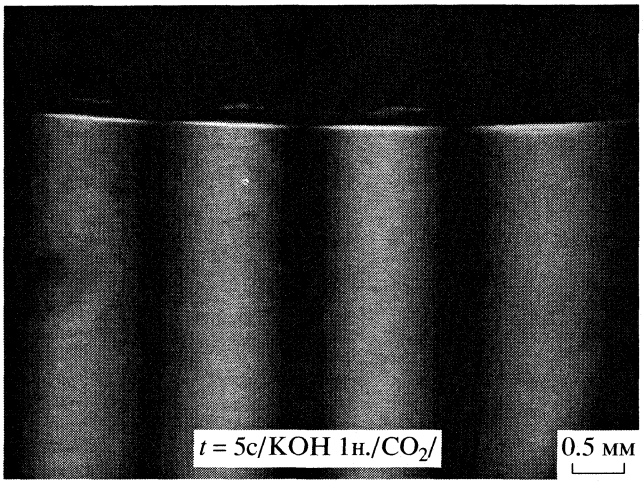


Рис. 5. Видеокадр фрагмента интерференционной картины, соответствующей возникновению межфазной неустойчивости границы раздела CO_2 – 1 н. водный раствор KOH в момент времени $t = 5$ с от подачи в кювету диоксида углерода.

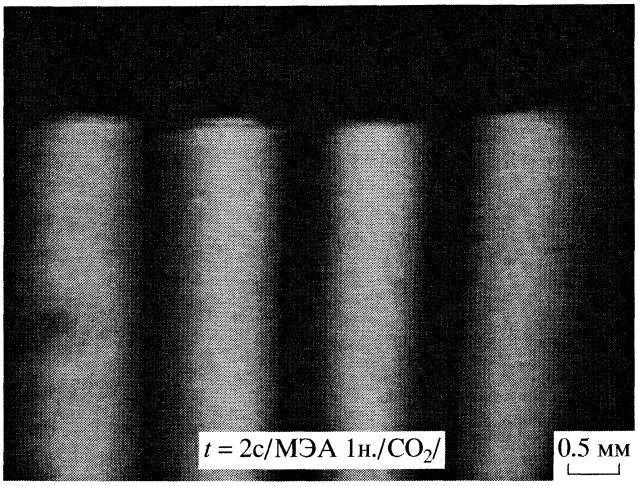


Рис. 6. Видеокадр фрагмента интерференционной картины, соответствующей возникновению межфазной неустойчивости границы раздела CO_2 – 1 н. водный раствор МЭА в момент времени $t = 2$ с от подачи в кювету диоксида углерода.

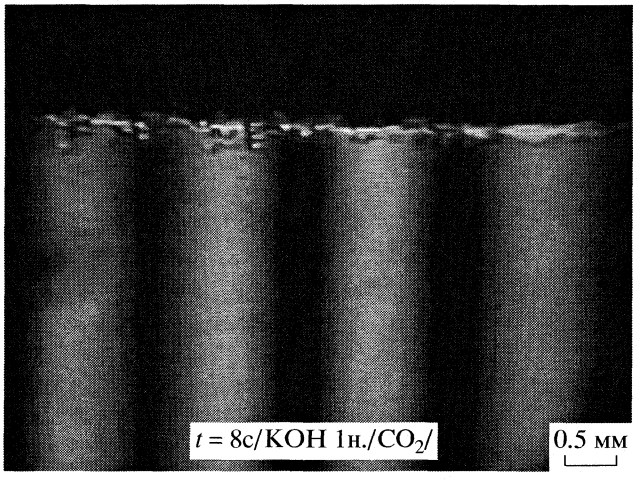


Рис. 7. Видеокадр фрагмента интерференционной картины, соответствующей возникновению конвекции вблизи границы раздела CO_2 – 1 н. водный раствор KOH, в момент времени $t = 8$ с от подачи в кювету диоксида углерода.

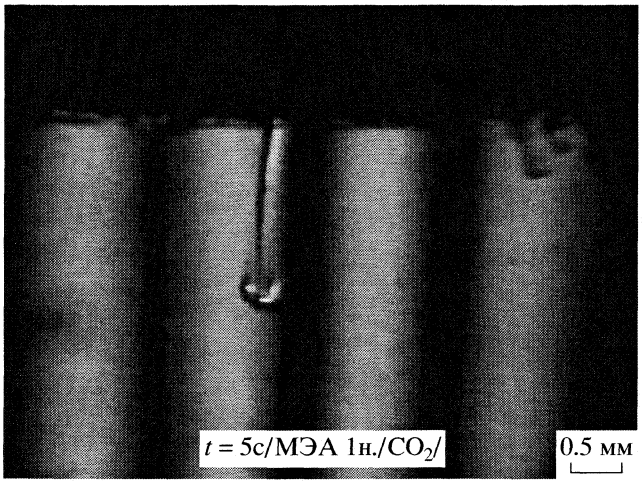


Рис. 8. Видеокадр фрагмента интерференционной картины, соответствующей возникновению конвекции вблизи границы раздела CO_2 – 1 н. водный раствор МЭА, в момент времени $t = 5$ с от подачи в кювету диоксида углерода.

чении там удалось бы также наблюдать процессы, подробно описанные ранее [7, 8]

Еще через несколько секунд очень четко становится заметна неоднородность жидкой фазы вблизи границы. Для хемосорбентов KOH и NaOH она представляет собой фронт мелких капель, образующихся на поверхности раздела фаз и начинающих оседать вниз ко дну кюветы (см. рис. 7). Для систем с моноэтаноламином видно, что развивающиеся во времени поверхностные возмущения приобретают форму отдельных локальных капель, гораздо больших по размеру, чем в предшествующем случае (см. рис. 8). При этом некоторые наиболее крупные капли отрываются от межфазной поверхности и оседают на дно кюветы, не смешиваясь с окружающей жидкостью, как будто продукт реакции представляет собой отдельную фазу, обладающую поверхностным натяжением. Экспериментально обнаружено, что интервал времени, через который начинается описанная стадия процесса хемосорбции, прежде всего, зависит от концентрации щелочи в водном растворе, а уже только потом от ее химической природы.

Дальнейшее развитие процесса хемосорбции диоксида углерода водными растворами KOH и

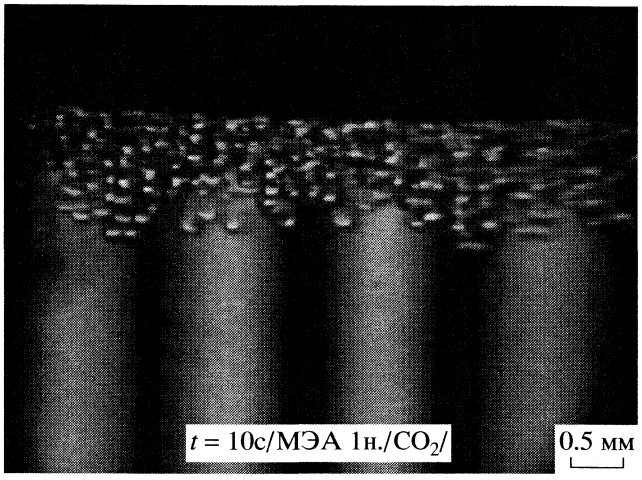


Рис. 9. Видеокадр фрагмента интерференционной картины, соответствующей движению фронта конвекции от границы раздела CO_2 – 1 н. водный раствор KOH, в момент времени t = 10 с от подачи в кювету диоксида углерода.

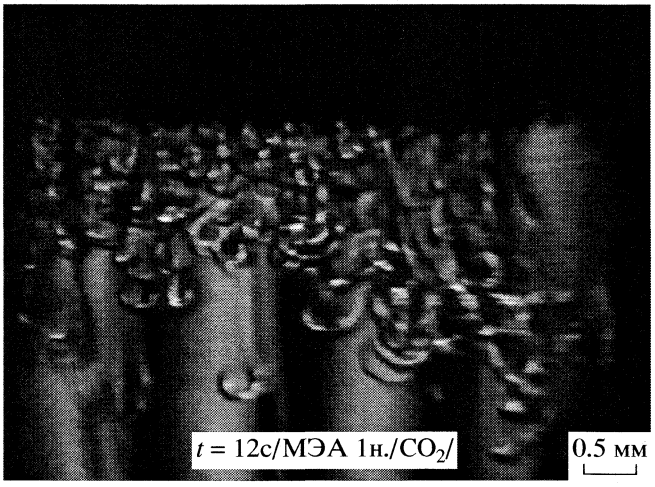


Рис. 10. Видеокадр фрагмента интерференционной картины, соответствующей движению фронта конвекции от границы раздела CO_2 – 1 н. водный раствор МЭА, в момент времени t = 12 с от подачи в кювету диоксида углерода.

МЭА показано на рис. 9 и 10. И в том и в другом случаях на них наблюдается обрушение фронта капель и формирование многоструйного хаотического течения продукта реакции по направлению ко дну кюветы. При этом размер капель остается постоянным, но их количество на движущемся фронте продукта реакции по мере его движения вниз может меняться. Сама линия движущегося фронта становится все более изрезанной, имеет выбросы и приобретает фрактальную структуру. Описанное поведение наиболее ярко выражено для водных растворов моноэтаноламина.

На рис. 11 при более крупном увеличении показаны интерференционные картины, иллюстрирующие особенности формирования конвективных течений на краевом мениске смачивания при хемосорбционном поглощении диоксида углерода водным раствором KOH. Видно, что капли продукта реакции не образуются на краевом мениске (области в левых верхних частях рисунков). Тяжелый продукт реакции как бы скатывается по мениску под действием силы тяжести в виде утолщающейся пленки, а формирование и отрыв капель начинается в той области межфазной границы, где она уже близка к горизонтальной (см. верхний рис. 11). При этом движение капель в этой области напоминает спутный турбулентный след за движущейся в жидкости твердой сферой. Таким образом, вблизи стенок кюветы возникает поперечная составляющая вектора скорости капель продукта и захватываемой ими окружающей жидкости. Это способствует формированию на масштабе кюветы вихревой структуры, показанной на нижнем рис. 11.

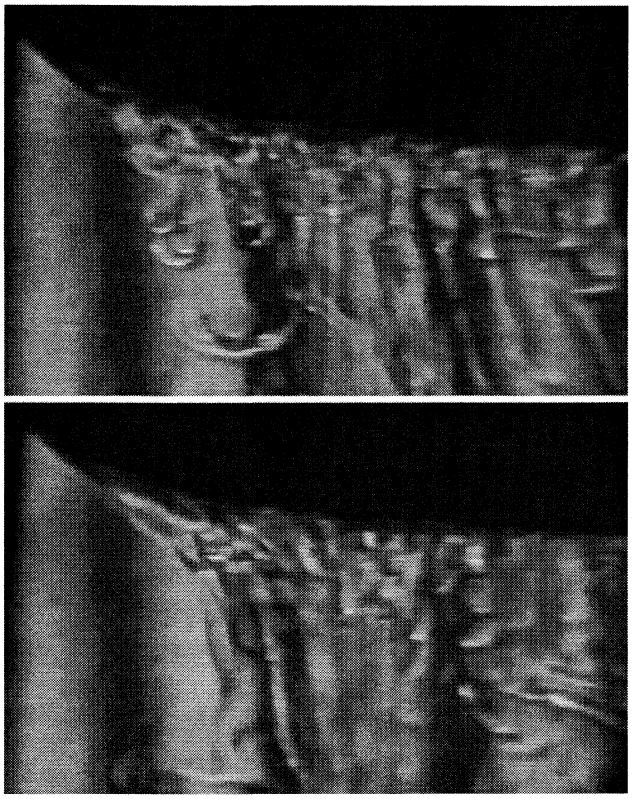


Рис. 11. Развитие конвективных течений на краевом мениске смачивания при хемосорбции диоксида углерода водным раствором гидроокиси калия и формирование вихревой структуры течения на масштабе кюветы.

Видеосъемка процесса хемосорбции на краевом мениске смачивания показывает, что возникающая крупномасштабная конвективная структура симметрична относительно центра кюветы и представляет собой вихрь, в котором продукт

реакции совместно с водным раствором щелочи движется вдоль межфазной границы от стенок кюветы к ее центру. Далее он направляется ко дну кюветы. Там продукт реакции формирует практически неподвижный жидкий слой по всей площади дна, вдоль которого водный раствор щелочи возвращается обратно к стенке и вдоль нее устремляется вверх к межфазной границе.

Интерферограммы, показанные на рисунках, свидетельствуют о том, что при использовании хемосорбентов различной химической природы, несмотря на существенные отличия, связанные с их химическим строением и различием в концентрациях, временная и пространственная эволюция процесса имеет ряд общих черт. Это позволяет предложить временной "сценарий" развития процесса хемосорбции, выделить его основные этапы и на основе экспериментальных данных, полученных для каждого из них, дать физико-химическое объяснение основных явлений, протекающих при абсорбции газов, сопровождающейся химическими реакциями.

Временной "сценарий" развития хемосорбции

Рассмотрим последовательно основные этапы развития хемосорбции, основываясь на экспериментальных данных, представленных в предшествующем разделе.

1. После приведения в соприкосновение диоксида углерода с водным раствором хемосорбента, на межфазной границе начинает формироваться диффузионный пограничный слой, связанный с накоплением на ней более тяжелого по сравнению с окружающей жидкостью продукта реакции. Проникновения диоксида углерода в раствор щелочи почти не наблюдается, поскольку химическая реакция является быстрой по сравнению со скоростью диффузии газа в жидкости. Скорость процесса лимитируется скоростью диффузионного переноса веществ в жидкой фазе вблизи межфазной поверхности. По этой причине вся реакционно-диффузионная зона локализована в очень тонком приповерхностном слое.

2. По мере накопления более тяжелого продукта реакции вблизи межфазной поверхности увеличивается толщина диффузионного пограничного слоя. Через некоторый интервал времени он достигает своей критической толщины и может потерять устойчивость по одному из двух механизмов. Первый связан с возникновением на границе раздела газ–жидкость локальных градиентов поверхностного натяжения из-за неоднородности состава жидкой фазы (хемо-капиллярная неустойчивость). Такая неустойчивость приводит к появлению мелкомасштабного конвективного движения вблизи межфазной границы, которое снижает диффузионное сопротивление массопереносу хемосорбента из глубины жидкой фазы к границе. Эта конвекция интенсифицирует процесс хемосорбции и способствует дальнейшему более быстрому росту толщины диффузионного пограничного слоя. Вероятно, такой механизм потери устойчивости проявляется, когда хемосорбентом является МЭА. Сам моноэтаноламин, а также продукты его реакции с диоксидом углерода (в том числе и промежуточные), проявляют свойства поверхностной активности. Принципиальная возможность возникновения такой неустойчивости теоретически предсказана в [27, 28].

Второй механизм потери устойчивости диффузионного пограничного слоя происходит по релей-тейлоровскому механизму (хемо-гравитационная неустойчивость), который предполагает, что плотностная стратификация жидкости является неустойчивой, когда сверху находится более тяжелая, а снизу более легкая жидкость. Развивающиеся во времени поверхностные возмущения приобретают форму отдельных капель, постепенно увеличивающихся в размерах. В результате вблизи межфазной границы устанавливается режим конвективного переноса хемосорбента к поверхности, значительно интенсифицирующий весь процесс хемосорбции в целом. Такой механизм первоначальной потери устойчивости характерен для неорганических щелочей KOH и NaOH. Он также приходит на смену описанному выше хемо-капиллярному механизму, когда толщина диффузионного пограничного слоя продукта реакции достигает необходимой толщины.

Наблюдавшаяся экспериментально задержка возникновения хемо-гравитационной конвекции после приведения в контакт диоксида углерода и хемосорбента объясняется тем, что сначала происходит накопление вблизи межфазной границы тяжелого продукта реакции. Однако даже когда его количество становится достаточным, и реализуются критические условия возникновения неустойчивости по первому или второму механизму, еще необходимо некоторое время, чтобы эта неустойчивость привела к появлению макроскопических изменений в жидкой фазе.

3. Далее происходит капельное разрушение пограничного слоя, образованного тяжелым продуктом реакции вблизи межфазной границы, что приводит к формированию с течением времени "пальцевой" структуры конвективных течений, ранее наблюдавшихся в [6]. По сути, "пальцы" представляют собой диффузионный след за каплями продукта реакции, которые, практически не смешиваясь, оседают в окружающей жидкости под действием гравитационных сил ко дну кюветы. В отличие от метода фотосъемки с большой экспозицией по времени [6], использование интерференционного микроскопа с высоким простран-

ственным и временным разрешением позволило визуализировать структуру таких течений.

При гравитационном осаждении капель возникает интенсивное конвективное перемешивание жидкости, в результате которого снимается диффузионное торможение массопереносу и процесс хемосорбции уже полностью лимитируется скоростью конвективного массопереноса. Это и есть рабочий режим хемосорбции, который должен быть реализован в промышленных условиях.

4. Интенсивное осаждение продукта реакции в виде капель от межфазной поверхности ко дну со временем приводит к возникновению крупномасштабного конвективного течения. Формируется вихревое движение жидкости на масштабе всей кюветы. Оно является следствием выполнения условия нулевого объемного расхода жидкости через любую поверхность, являющуюся ее поперечным сечением. Суть условия заключается в том, что количество жидкости (водный раствор хемосорбента вместе с продуктом реакции), проходящее через эту поверхность вниз ко дну, должно быть равно количеству жидкости, проходящей вверх к межфазной границе. Указанное условие является следствием несжимаемости жидкости.

Когда жидкость смачивает стенки кюветы, по причинам, связанным с особенностью процесса хемосорбции на краевом мениске смачивания, вихрь закручен вблизи межфазной поверхности от стенки кюветы к ее центру. Таким образом, продукт реакции в виде капель оседает в центральной части кюветы, а хемосорбент поднимается со дна вдоль ее стенок.

Неустойчивость процесса хемосорбции и времена задержки ее развития

Исходя из предложенного выше сценария развития процесса хемосорбции, первоначально вблизи межфазной поверхности происходит формирование диффузионного пограничного слоя продукта реакции. С течением времени его толщина увеличивается, и создаются условия для потери его устойчивости по хемо-капиллярному или хемо-гравитационному механизму. Это происходит, когда соответственно один из безразмерных параметров – число Марангони (для хемо-капиллярной неустойчивости) или число Рэлея (для хемо-гравитационной) достигнет своего критического значения.

Естественным характерным масштабом длины, входящим в выражения для чисел Марангони и Рэлея, является толщина диффузионного пограничного слоя продукта реакции $\delta = \delta(t)$, которая зависит от времени и определяется скоростями диффузионных и кинетических процессов. Важно, что число Марангони пропорционально δ, а число Рэлея δ^3. Поскольку первоначально величина δ мала, то $\delta \gg \delta^3$. Поэтому если хотя бы одно из веществ, участвующих в реакции или образующихся в результате нее, обладает поверхностно-активными свойствами, то сначала неустойчивость наступает по хемо-капиллярному механизму, а уже только затем по хемо-гравитационному.

Физическая причина возникновения хемо-капиллярной неустойчивости при хемосорбции заключается в том, что химические реакции приводят к исчезновению участвующих в них веществ и к возникновению новых соединений, что влияет на эффективное значение поверхностного натяжения. Это может существенно изменять условия наступления неустойчивости и характеристики устанавливающегося конвективного течения. Исследуем механизм подобной гидрохимической межфазной неустойчивости, порождаемой бимолекулярной химической реакцией, когда один из реагентов и продукт реакции обладают поверхностной активностью.

Рассмотрим межфазную неустойчивость, возникающую вблизи поверхности раздела фаз, когда протекает химическая реакция вида $A + B \longrightarrow C$ с кинетической функцией произвольного вида. Такая ситуация моделирует начальный период процесса хемосорбции, когда диффузионный пограничный слой продукта реакции чрезвычайно тонок и можно считать, что реакционно-диффузионная зона полностью локализована вблизи межфазной поверхности. В этом случае, приближенно, будем рассматривать химическую реакцию как гетерогенную, т.е. протекающую на самой поверхности раздела.

Пусть плоская поверхность разделяет два полупространства $z > 0$ и $z < 0$, заполненных первоначально покоящимися газом и жидкостью. Здесь z – координата, нормальная к поверхности раздела фаз. В каждой из них растворен один из реагентов A и B, диффундирующих к границе раздела, где они вступают в химическую реакцию, причем продукт реакции C растворим только в жидкости. В невозмущенном состоянии поля концентраций определяются соотношениями

$$c_A^0 = c_{sA}^0 + \beta_A z; \quad c_B^0 = c_{sB}^0 - \beta_B z; \quad c_C^0 = c_{sC}^0 + \beta_C z; \tag{1}$$

где c_A, c_B – объемные концентрации реагентов; c_C – объемная концентрация продукта реакции. Верхний индекс "0" соответствует невозмущенному состоянию системы. Нижний индекс "s" показывает, что значения концентраций принимаются при $z \longrightarrow 0$; β_A, β_B и β_C – положительные градиенты концентраций реагентов и продукта реакции в соответствующих областях. На границе раздела фаз выполняется следующее диффузионно-кинетическое граничное условие

$$n_A D_A \beta_A = n_B D_B \beta_B = n_C D_C \beta_C = \\ = K_p F(c_{sA}, c_{sB}), \quad (2)$$

где D_A, D_B, D_C и n_A, n_B, n_C – соответственно коэффициенты диффузии и безразмерные стехиометрические коэффициенты реакции; K_p – ее константа скорости, F – кинетическая функция.

Полагаем, что коэффициент поверхностного натяжения σ линейно зависит от концентраций реагента B, растворенного в жидкости, и продукта реакции C на межфазной поверхности

$$\sigma = \sigma^0 - \alpha_B c_{sB} - \alpha_C c_{sC}, \quad (3)$$

где σ^0 – коэффициент поверхностного натяжения чистого растворителя в жидкой фазе (в нашем случае – воды). Заметим, что $\alpha > 0$ для поверхностно-активных веществ и $\alpha < 0$ – для инактивных. В последующих расчетах предполагаем, что межфазная граница является недеформируемой, как это имело место в описанных выше экспериментах.

Для рассматриваемой плоской задачи, где x – копланарная, а z – нормальная к поверхности раздела координаты, в каждом из полупространств удобно ввести функцию тока [16]. В этом случае линеаризованную задачу, описывающую временную эволюцию гидродинамических ψ и концентрационных c возмущений, можно записать в виде

$$(\nu_1\Delta - \partial/\partial t)\Delta\psi_1 = 0; \quad (\nu_2\Delta - \partial/\partial t)\Delta\psi_2 = 0;$$
$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + \beta_A(-\partial\psi_1/\partial x) = D_A\Delta c_A;$$
$$\frac{\partial c_B}{\partial t} - \beta_B(-\partial\psi_2/\partial x) = D_B\Delta c_B; \quad (4)$$
$$\frac{\partial c_C}{\partial t} + \beta_C(-\partial\psi_2/\partial x) = D_C\Delta c_C;$$
$$\text{где} \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

На бесконечности для возмущений имеют место следующие граничные условия:

$$z \longrightarrow +\infty: \quad \psi_1 \longrightarrow 0, \quad c_A \longrightarrow 0;$$
$$z \longrightarrow -\infty: \quad \psi_2 \longrightarrow 0, \quad c_B \longrightarrow 0, \quad c_C \longrightarrow 0. \quad (5)$$

Граничные условия на межфазной поверхности, необходимые для решения (4), записываются в виде

$$z = 0:$$
$$\partial\psi_1/\partial x = \partial\psi_2/\partial x = 0, \quad \partial\psi_1/\partial z = \partial\psi_2/\partial z,$$
$$(\partial^2/\partial z^2 - \partial^2/\partial x^2)(\mu_2\psi_2 - \mu_1\psi_1) = \partial\sigma/\partial x, \quad (6)$$
$$n_A D_A \partial c_A/\partial z = -n_B D_B \partial c_B/\partial z = n_C D_C \partial c_C/\partial z = R,$$

где ν_1, ν_2 и μ_1, μ_2 – соответственно коэффициенты кинематических и динамических вязкостей контактирующих сред, а величина R определяется соотношением

$$R = K_p\left[\left.\frac{\partial F(c_A, c_B)}{\partial c_A}\right|_{\substack{c_A = c_{sA}^0 \\ c_B = c_{sB}^0}} c_A + \left.\frac{\partial F(c_A, c_B)}{\partial c_B}\right|_{\substack{c_A = c_{sA}^0 \\ c_B = c_{sB}^0}} c_B\right].$$

Согласно общей теории линейной устойчивости решение задачи (4)–(6) следует искать в виде произведения $\exp[i(\omega t - kx)]$ на соответствующие амплитуды, зависящие от z [29]. Здесь волновое число k является действительным, а инкремент нарастания возмущений ω – комплексным параметром. Устойчивость определяется знаком мнимой части ω. Если она больше нуля, то решение устойчиво к возмущениям с волновым числом k, в противном случае – неустойчиво. Критическому состоянию соответствует значение мнимой части ω равное нулю, при этом происходит переход из устойчивого состояния в неустойчивое. Волновые числа k, при которых осуществляется такой переход, находятся из решения так называемого характеристического уравнения.

Вводя безразмерное волновое число и критерии Марангони и Тиле

$$\kappa = kl, \quad \mathrm{Ma}_B = \frac{\alpha_B\beta_B l^2}{(\mu_1 + \mu_2)D_B},$$
$$\mathrm{Ma}_C = \frac{\alpha_C\beta_C l^2}{(\mu_1 + \mu_2)D_C},$$
$$\mathrm{Th}_A = \frac{K_p l}{D_A}\left.\frac{\partial F(c_A, c_B)}{\partial c_A}\right|_{\substack{c_A = c_{sA}^0 \\ c_B = c_{sB}^0}}, \quad (7)$$
$$\mathrm{Th}_B = \frac{K_p l}{D_B}\left.\frac{\partial F(c_A, c_B)}{\partial c_B}\right|_{\substack{c_A = c_{sA}^0 \\ c_B = c_{sB}^0}},$$

где l – произвольный линейный масштаб длины, и полагая $n_A = n_B = n_C = 1$, можно получить следующее характеристическое уравнение, описываю-

Таблица 1. Времена задержки возникновения неустойчивости и продолжительности ее развития, отсчитываемые от момента подачи в кювету диоксида углерода

c, н.	τ_1	τ_2
	NaOH	
0.5	6	11
1.0	4	8
	KOH	
0.5	5	8
1.0	4	7
	МЭА	
0.5	8	11
1.0	2	4

Обозначения: c – концентрация хемосорбентов (NaOH, KOH, МЭА), τ_1 – время появления неустойчивости в пограничном слое, с, τ_2 – время развития неустойчивости до появления конвективных течений, с.

щее зависимость волнового числа нейтральных возмущений κ_* от критериев Тиле и Марангони

$$\kappa_*^3 + (\mathrm{Th_A} + \mathrm{Th_B})\kappa_*^2 - \frac{1}{8}(\mathrm{Ma_B} - \mathrm{Ma_C})\kappa_* - \\ - \frac{1}{8}\left\{\mathrm{Ma_B Th_B}\left(1 - \frac{D_\mathrm{A}}{D_\mathrm{B}}\right) + \right. \\ \left. + \mathrm{Ma_C}\left[\mathrm{Th_A}\left(1 - \frac{D_\mathrm{C}}{D_\mathrm{A}}\right) + \mathrm{Th_B}\left(1 - \frac{D_\mathrm{C}}{D_\mathrm{B}}\right)\right]\right\} = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) является кубическим уравнением. Оно имеет либо один, либо три действительных корня. Согласно общей теории устойчивости [29], неустойчивыми будут возмущения с волновыми числами, меньшими минимального из действительных корней этого уравнения. Общий анализ уравнения (8) весьма сложен из-за обилия параметров и возможен лишь численно. Анализ показал, что существует параметрическая зона значений параметров Марангони и Тиле, когда минимальный действительный корень этого уравнения является положительным. Это доказывает возможность возникновения хемо-капиллярной неустойчивости при хемосорбции.

Таким образом, приведенные выше расчеты подтверждают сделанное ранее предположение, что для некоторых физико-химических систем первоначально устойчивость границы раздела фаз может теряться по хемо-капиллярному механизму. При этом необходимо заметить, что возможность возникновения хемо-капиллярной неустойчивости в процессе хемосорбции зависит от химической природы реагентов и продуктов. В силу слабых поверхностно-активных свойств возникновения хемо-капиллярной неустойчивости при поглощении диоксида углерода водными растворами NaOH и KOH не происходит. Когда же хемосорбентом является МЭА, обладающий высокой поверхностной активностью, возникновение такой неустойчивости весьма вероятно, причем она наступает тем раньше, чем выше концентрация хемосорбента.

Во втором столбце табл. 1 приведены экспериментально измеренные времена задержки возникновения неустойчивости диффузионного пограничного слоя продукта реакции при различных начальных концентрациях хемосорбентов. Время отсчитывалось от момента подачи диоксида углерода в экспериментальную кювету до момента потери четкости линии границы раздела фаз на интерферограммах и возникновения на них белых или черных горизонтальных полос. Двух использованных значений концентраций, конечно, недостаточно для того, чтобы полностью проследить вид зависимости этих времен от первоначальной концентрации хемосорбента в растворе. Однако можно однозначно заметить, что время задержки возникновения неустойчивости с ростом начальной концентрации хемосорбентов уменьшается.

Времена задержки возникновения неустойчивости пограничного слоя при хемосорбции диоксида углерода NaOH и KOH близки друг к другу и меняются незначительно с ростом концентрации. Это подтверждает предположение, что неустойчивость возникает по хемо-гравитационному механизму. Исходя из сопоставления времен, можно также предположить, что 0.5 н. водный раствор МЭА теряет свою устойчивость по тому же механизму. Время возникновения неустойчивости при использовании 1.0 н. раствора МЭА оказывается существенно меньше, что позволяет предположить, что в этом случае сначала возникает хемокапиллярная неустойчивость, а она уже инициирует более быстрое развития хемо-гравитационной неустойчивости.

В третьем столбце табл. 1 приведены экспериментально измеренные времена возникновения капельной структуры пограничного диффузионного слоя продукта реакции при различных начальных концентрациях исследованных хемосорбентов. Время отсчитывалось от момента подачи диоксида углерода в экспериментальную кювету до момента, когда капли становятся четко заметны на интерферограммах межфазной границы. Качественно, поведение этих времен соответствует закономерностям, установленным для времен задержки возникновения неустойчивости. Причина этого становится понятной, если на основе данных табл. 1 рассчитать интервалы времени, прошедшие от момента потери системой устойчивости, до момента образования капель-

ной структуры пограничного слоя. С ростом концентрации такие времена меняются очень слабо (для KOH, например, вообще не меняются). Это доказывает, что нелинейное развитие неустойчивости, приводящее к возникновению капельной структуры пограничного слоя, проходит по одному и тому же (хемо-гравитационному) механизму. Из табл. 1 также следует, что времена развития капельной структуры уменьшаются с ростом молекулярной массы хемосорбента.

Другой важной величиной, характеризующей возникающую неоднородную структуру конвективных течений при хемосорбции, является средний размер капель продукта реакции, образующихся вблизи межфазной границы. Он определялся экспериментально по интерферограммам в момент отрыва капельного фронта от межфазной границы (когда заканчивается стадия роста капель, и размер становился максимальным). Полученные результаты представлены в табл. 2. Заметим, что капли, образующиеся в неорганических хемосорбентах, близки по размерам. При использовании МЭА, их индивидуальные размеры существенно отличаются от среднего.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что размер образующихся капель фактически не зависит от концентрации того или иного хемосорбента. Вероятно, этот размер напрямую связан с величиной поверхностного натяжения на границе раздела хемосорбент – продукт реакции.

Таблица 2. Зависимость среднего размера капель продукта реакции от концентрации хемосорбента и его химической природы

c, н.	d
NaOH	
0.5	0.58
1.0	0.6
KOH	
0.5	0.43
1.0	0.46
МЭА	
0.5	0.85
1.0	0.86

Обозначения: d – размер образующихся капель на межфазной поверхности со стороны жидкости, мм; остальные обозначения см. табл. 1.

Динамика движения капель продукта реакции при хемосорбции

Описать стохастическое осаждение индивидуальных капель в обрушившемся пограничном слое продукта реакции и распространение вместе с ним конвективного движения в жидкий слой до этого неподвижного хемосорбента чрезвычайно сложно. Здесь должны быть использованы подходы, дающие представление как о движении всего фронта в целом, так и учитывающие изменение его структуры в процессе движения.

Первоначально была исследована временная зависимость количества капель тяжелого продукта на фронте осаждения по мере его движения ко дну кюветы. Поскольку размер капель во время движения практически не меняется, их количество на фронте обрушившегося пограничного слоя характеризует развитость его пространственной структуры. Соответствующие экспериментальные зависимости приведены на рис. 12. На всех из них имеются ярко выраженные максимумы на временах, близкие к моменту отрыва фронта от межфазной поверхности. Максимальное количество капель на фронте слабо зависит от концентрации хемосорбента и определяется его химической природой. Практически на всех зависимостях (кроме рис. 12а), начальное количество образовавшихся капель одинаково, что свидетельствует об идентичности физико-химических механизмов, приводящих к их возникновению.

Другой важной характеристикой движущегося фронта капель является усредненная по поперечному сечению скорость продукта реакции ко дну кюветы. Она характеризует среднюю скорость распространения гидродинамического пограничного слоя в глубь неподвижной жидкости и является определяющей величиной для оценки интенсивности отвода продуктов реакции от границы. Вероятно, именно от этой величины зависит в конвективном режиме скорость всего процесса хемосорбции в целом. Экспериментальные зависимости пути, пройденного продуктом реакции при его осаждении от межфазной поверхности, для различных хемосорбентов приведены на рис. 13. За начало отсчета времени принимался момент приведения в соприкосновение диоксида углерода с хемосорбентом.

Из экспериментальных данных следует, что капли сначала разгоняются, а затем их движение становится равномерным, с постоянной скоростью. Оценки, проведенные с помощью графиков, изображенных на рис. 13, показывают, что скорость осаждения капель составляет порядка 0.8–2.0 мм/с и зависит от химической природы и первоначальной концентрации хемосорбента в водном растворе. Видно, что после отрыва капель, движение фронта быстрее, если первоначальная концентрация хемосорбента выше. Такое различие особенно заметно для МЭА и гораздо меньше для неорганических щелочей.

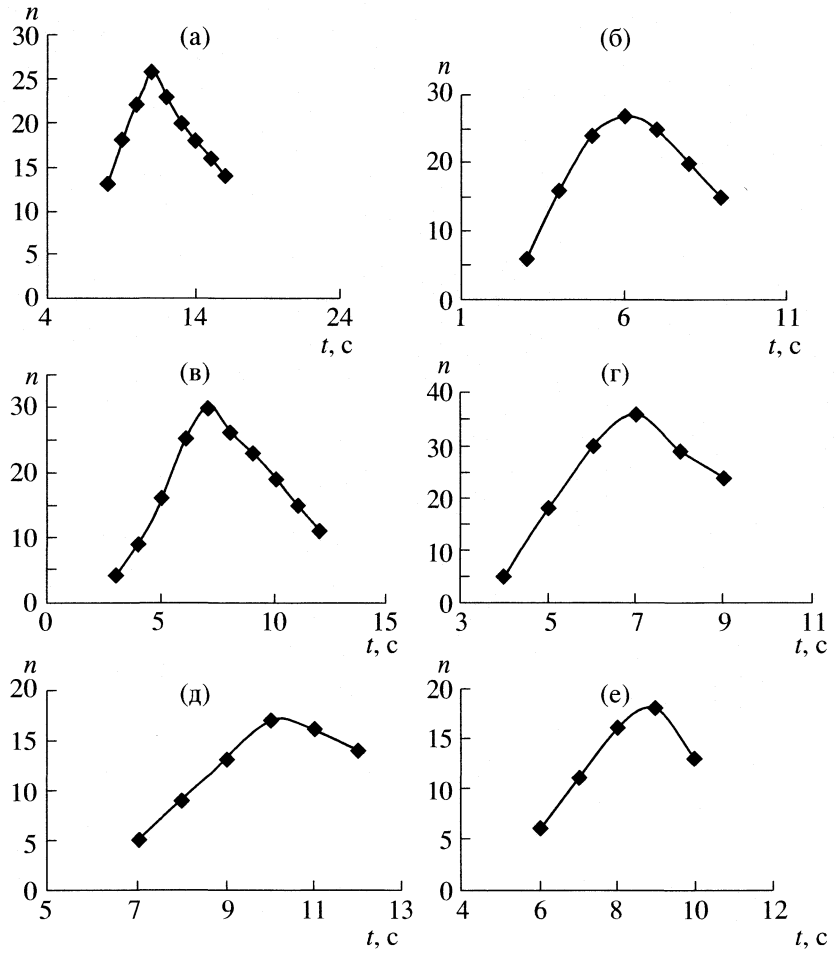


Рис. 12. Зависимости количества капель на фронте обрушившегося пограничного слоя продукта реакции от времени. Использованные хемосорбенты: а – 0.5 н. NaOH, б – 1.0 н. NaOH, в – 0.5 н. KOH, г – 1.0 н. KOH, д – 0.5 н. МЭА, е – 1.0 н. МЭА; *n* – число капель на фронте.

Временная эволюция тонкой структуры диффузионно-реакционной зоны

В заключение для полноты описания временной динамики процесса хемосорбции рассмотрим более подробно полученные ранее в [7, 8] экспериментальные результаты с помощью лазерного зондирования межфазной поверхности. Временная эволюция изображения границы раздела фаз при хемосорбции диоксида углерода водным раствором KOH, полученного с помощью отраженного от межфазной поверхности лазерного луча, с временным шагом 3 с показана на рис. 14. В интервале времени 6–12 с от начала процесса явственно видно образование некой спекл-структуры [9], возникающей вследствие возникновения микроскопических неоднородностей в реакционно-диффузионной зоне, связанных с началом развития межфазной неустойчивости.

Одним из возможных объяснений этого эффекта является подход, основанный на рассмотрении явления кавитационной нуклеации и десорбционного роста пузырьков в перенасыщенном растворенным диоксидом углерода продукте хемосорбции в области, непосредственно примыкающей к фронту реакции. Такое пересыщение создается за счет роста температуры в зоне вблизи фронта экзотермической реакции взаимодействия щелочи с диоксидом углерода, приводящего к уменьшению растворимости газа в жидкости.

Однако лавинообразная флуктуационная десорбционная дегазация возможна лишь при превышении барьера активации, которым является работа образования способного к дальнейшему росту газового пузырька. Простого температурного понижения растворимости для этого недостаточно. Необходимо еще и одновременное воздействие давления растяжения, возникающего за счет проявления эффекта Вейссенберга [30], который имеет место при касательном силовом воздействии на слой жидкости, обладающий свойством упругости. Таким упругим жидким слоем является микрослой продукта реакции в верхней части краевого мениска смачивания.

Упругость такого слоя сродни упругости Марангони жидкой пенной пленки [31]. Она возникает вследствие релаксации поверхностного натяжения хемосорбента к значению поверхностного натяжения продукта реакции. Их разность $\Delta\sigma$ – поверхностное натяжение на границе раздела чистый хемосорбент – продукт реакции реализуется на участке границы раздела длиной Δl, примыкающей к угловой точке мениска. Эту длину можно оценить, исходя из характерной скорости циркуляционного вихря, наблюдавшегося во время экспериментов, и составляющей величину $V = 2 \times 10^{-3}$ м/с и характерного кинетического времени реакции $t = 1/K$, где K – константа ее скорости. По данным [32] химическая реакция между диоксидом углерода и щелочью является быстрой, поэтому для дальнейших оценок принимаем K равным 2500 $с^{-1}$. Откуда следует, что $\Delta l = V/K \sim 0.8 \times 10^{-6}$ м.

Предположим, что участок жидкого пограничного слоя продукта реакции длиной Δl и толщиной $\delta = 2(Dt)^{1/2} = 2(D/K)^{1/2} = 1.6 \times 10^{-6}$ м, примыкающий к линии смачивания, находится в равновесии под действием упругой $\Delta\sigma/\Delta l$ и гравитационной $g\delta\Delta\rho\cos\theta_0$ сил, где $\Delta\rho$ – разность плотностей контактирующих фаз, θ_0 – краевой угол смачивания. Из баланса этих сил получаем, что

$$\Delta\sigma \sim g\delta\Delta l\Delta\rho\cos\theta_0. \qquad (9)$$

Исходя из того, что при химической реакции водного раствора KOH с диоксидом углерода разность плотностей хемосорбента и продукта реакции (при использованных в эксперименте концентрациях) может достигать величин порядка 10^2 кг/$м^3$, получим следующую численную оценку $\Delta\sigma \sim 1.28 \times \times 10^{-9}$ Н/м.

При воздействии касательного напряжения τ на упругий слой протяженностью λ возникает упругое смещение этого слоя u, величина которого может быть оценена из соотношения

$$\tau \sim G(u/\lambda), \qquad (10)$$

где модуль сдвига упругого слоя G в силу его малой толщины может быть принят равным модулю упругости Марангони для жидкой пленки $G \sim \sim \Delta\sigma/\delta$ [31]. Таким образом, величина деформации упругого слоя, определяемая как $\gamma = u/\delta$, имеет порядок

$$\gamma \sim \tau\lambda/\Delta\sigma. \qquad (11)$$

Давление растяжения, возникающее в случае такой деформации и определяемое, как разность давлений в направлении действия касательного напряжения и перпендикулярном к нему, определяется с помощью соотношения

$$\Delta p = \frac{1}{3}\tau\gamma = \frac{\tau^2\lambda}{3\Delta\sigma}. \qquad (12)$$

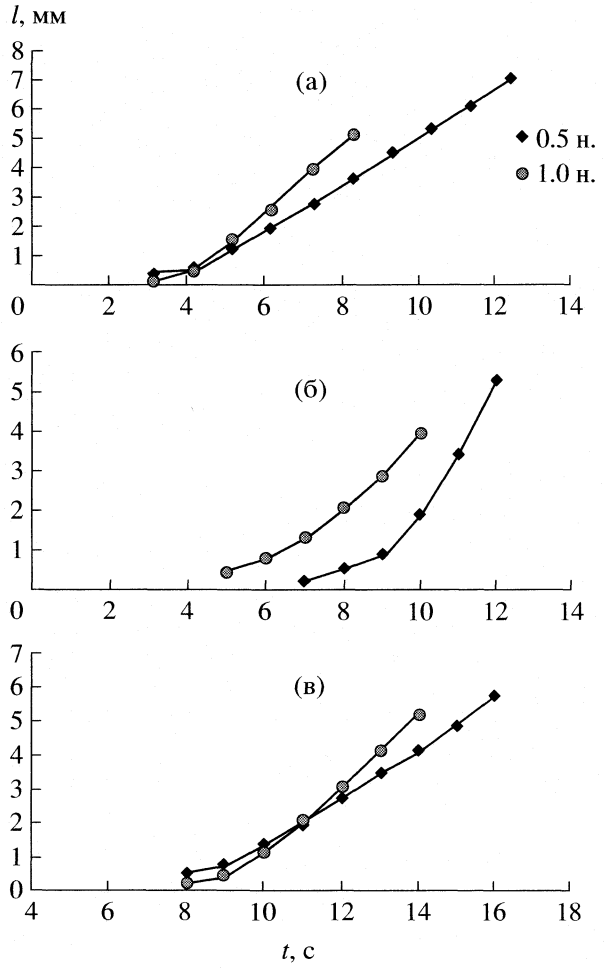


Рис. 13. Зависимости пути, пройденного фронтом капель продукта реакции (l), от времени. Использованные хемосорбенты – водные растворы: а – KOH, б – МЭА, в – NaOH.

Как уже сказано выше, временная и пространственная эволюция диффузионного пограничного слоя продукта реакции связана с развитием хемо-капиллярной неустойчивости межфазной поверхности и возникающим в результате нее колебательным движением. Длину волны растущих во времени возмущений (по сути, равную λ) и приводящих к распаду слоя продукта реакции, можно оценить исходя из нейтрального уравнения, полученного с помощью линейной теории устойчивости (8). Однако надежнее это сделать, используя приведенные выше экспериментальные данные о размере капель, образующихся в результате распада приповерхностного слоя продукта реакции.

Например, из рис. 9 размер капель продукта реакции при хемосорбции диоксида углерода 1 н. раствором KOH может быть оценен как $d \sim 1.25 \times \times 10^{-4}$ м. Примем, что длина волны возмущения λ, приводящего к образованию таких капель, имеет по порядку ту же величину, что и d.

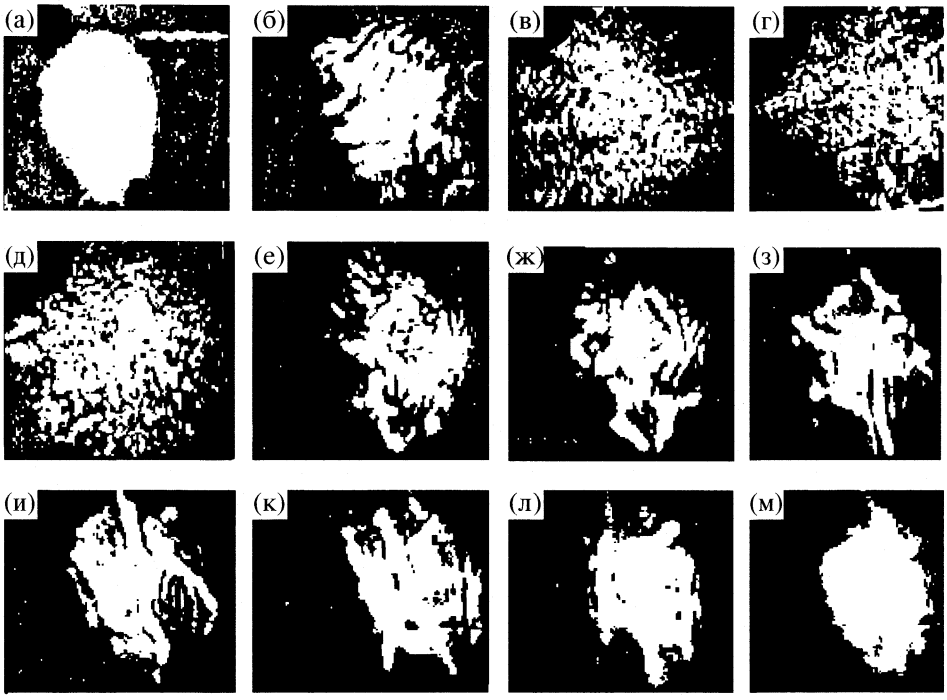


Рис. 14. Временная эволюция изображения межфазной поверхности при хемосорбции, полученного с помощью отраженного от нее лазерного луча.

Величину касательного напряжения τ на границе реакционно-диффузионной зоны можно оценить, воспользовавшись результатами решения первой задачи Стокса [31], в которой рассчитан гидродинамический профиль скорости внутри полубесконечного слоя вязкой жидкости, создаваемый колеблющейся в продольном направлении твердой стенкой с амплитудой A и частотой f. На малой глубине δ касательное напряжение τ близко к соответствующей величине на межфазной границе и оценивается соотношением

$$\tau \approx A(\mu f \rho/\pi)^{1/2}, \qquad (13)$$

где ρ и μ – соответственно плотность и динамическая вязкость, строго говоря, продукта реакции. Учитывая малость концентрации щелочи в ее водном растворе (хемосорбенте), что имело место в рассматриваемых экспериментах, основным веществом, входящим в состав продукта реакции также является вода. По этой причине в дальнейших расчетах значения физико-химических параметров в (13) принимались равными соответствующим величинам для воды.

Используя известное соотношение для капиллярных волн [33], можно оценить их фазовую $W = (2\pi\sigma/\rho\lambda)^{1/2}$ и групповую $A = (3/2)W$ скорости, а также частоту $f = W/\lambda$. Здесь, исходя из предположений, высказанных ранее, принимаем в качестве σ величину, равную значению поверхностного натяжения на границе раздела воздух – вода. Групповая скорость, как известно, является материальной скоростью и ее уместно связать со скоростью колебательного движения поверхности слоя продукта. Это позволяет получить следующую оценку для величины давления растяжения

$$\Delta p \sim \frac{1}{3\pi}\frac{A^2 W \mu \rho}{\Delta\sigma}. \qquad (14)$$

Численная оценка приводит к значению $\Delta p \sim 10^8$ Па.

Уравнение нуклеационной кинетики [34], позволяющее рассчитать количество образующихся зародышей, имеет вид

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{16\pi\Delta\sigma^3}{3\Delta p^2 kT}\right),$$

где k – постоянная Больцмана, а T – абсолютная температура жидкого слоя продукта реакции. При значении давления растяжения, соответствующем сделанным оценкам, можно прогнозировать значительное увеличение количества зародышей, которые могут развиться в пузырьки газовой фазы.

Следует заметить, что средний размер зародышей порядка 10^{-8} м, но наличие локального пересыщения, вероятно, позволяет некоторым из них достичь размера 10^{-6} м и более. Именно эти пузырьки и обнаруживаются методом лазерной спектроскопии [7, 8]. Наблюдаемое во время опытов конечное время существования этих пузырьков связано, по-видимому, с их повторным растворением по мере удаления фронта химиче-

ской реакции от межфазной границы за счет роста толщины диффузионного пограничного слоя продукта реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-02-17281).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
2. *Д.А. Баранов, А.В. Вязьмин, А.А. Гухман и др.* Процессы и аппараты химической технологии. Явления переноса, макрокинетика, подобие, моделирование, проектирование. Т. 1. Основы теории процессов химической технологии / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Логос, 2000. 480 с.
3. *Дильман В.В., Кулов Н.Н., Лотхов В.А. и др.* // Теорет. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 377.
4. *Дильман В.В., Найденов В.И., Олевский В.В.* // Хим. пром-ть. 1992. № 8. С. 25.
5. *Аксельрод Ю.В.* // Матер. междунар. школы-семинара "Современные проблемы тепло- и массообмена в химической технологии". Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова, 1987. Ч. 3. С. 148.
6. *Imaishi N., Fujinawa K.* // Intern. Chem. Eng. 1980. V. 20. № 2. P. 226.
7. *Кутепов А.М., Покусаев Б.Г., Казенин Д.А. и др.* // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 227.
8. *Кутепов А.М., Казенин Д.А., Карлов С.П., Вязьмин А.В.* // Тр. МГАХМ "Процессы и аппараты химической технологии". М.: МГАХМ, 1997. Вып. 2. С. 3.
9. Layer speckle and related phenomena / Ed. by J.C. Dainty. Heidelberg: Springer-Velrag, 1975. 387 p.
10. *Karlov S.P., Kazenin D.A., Vyazmin A.V.* // Physica A. 2002. V. 315. P. 236.
11. *Головин А.А., Рабинович Л.М.* // Теорет. основы хим. технологии. 1990. Т. 24. № 5. С. 592.
12. *Данквертс П.В.* Газо-жидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.
13. *Danckwerts P.V.* // Chem. Engng. Sci. 1967. V. 22. № 3. P. 472.
14. *Аксельрод Ю.В.* Газожидкостные хемосорбционные процессы. Кинетика и моделирование. М.: Химия, 1989. 240 с.
15. Mathematical modelling of chemical processes / Ed. by L.M. Rabinovich. Boca Raton: CRC Press, 1992. 492 c.
16. *Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д. и др.* Химическая гидродинамика. М.: Квантум, 1996. 336 с.
17. *Рабинович Л.М., Струченко А.Л.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 571.
18. *Рабинович Л.М., Струченко А.Л.* // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 1262.
19. *Дильман В.В., Найденов В.И.* // Теорет. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. № 3. С. 316.
20. *Рабинович Л.М., Беликова И.А.* // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 58. № 6. С. 972.
21. *Kaminsky V.A., Vyazmin A.V., Kulov N.N., Dil'man V.V.* // Chem. Eng. Sci. 1998. V. 53. № 19. P. 3347.
22. *Warmuzinsky K., Tanczyk M.* // Chem. Eng. Process. 1991. V. 30. P. 113.
23. *Буевич Ю.А., Вязьмин А.В., Рабинович Л.М.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 307. № 5. С. 1135.
24. *Buyevich Yu.A., Rabinovich L.M., Vyazmin A.V.* // J. Coll. Int. Sci. 1995. V. 173. P. 1.
25. *Jenkins F.A., White H.E.* Fundamentals of optics. N.Y.: McGraw-Hill, 1957. 428 p.
26. *Shih L.B.* // Rev. Sci. Instrum. 1984. V. 55. № 5. P. 716.
27. *Вязьмин А.В., Казенин Д.А., Карлов С.П.* // Экология и промышленность России. 2003. Январь. С. 33.
28. *Кутепов А.М., Волков А.В., Вязьмин А.В., Казенин Д.А.* // Сб. тр. XVII Междунар. науч. конф. "Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-17". Кострома: Изд-во КГТУ, 2004. Т. 1. С. 178.
29. *Цзя Цзяо Л.* Теория гидродинамической устойчивости. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 195 с.
30. *Уилкинсон У.Л.* Неньютоновские жидкости. М.: Мир, 1964. 216 с.
31. *Polyanin A.D., Kutepov A.M., Vyazmin A.V., Kazenin D.A.* Hydrodynamics, mass and heat transfer in chemical engineering. L.; N.Y.: Taylor & Francis, 2002. 387 p.
32. *Астарита Дж.* Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия, 1974. 224 с.
33. *Рабинович М.И., Трубецков Д.И.* Введение в теорию колебаний и волн. М.; Ижевск: РХД, 2000. 560 с.
34. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: ГРФМЛ, 1972. 312 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 792–795

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.61:541.11

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2007 г. Ю. А. Минаев

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)

E-mail: minaev@misis.ru

Поступила в редакцию 10.01.2006 г.

Фундаментальные уравнения термодинамики пленок использованы для описания свойства твердых поликристаллических тел, а именно фазовых переходов первого рода границ зерен с формированием двумерной жидкости. Полученное обобщенное уравнение использовано для вычисления температуры этого фазового перехода (premelting temperature) для металлов, которая лежит в диапазоне 0.55–0.86 точки плавления. Установлено, что экспериментальный коэффициент диффузии азота в стали в этой области температур такой же, как в жидкой стали.

Анализ состояния поверхностных слоев выполнен в [1, 2] в концепции растворов атом-вакансия в приближении модели решетки. Оказалось, что в рамках этих грубых подходов такие характеристики как концентрация вакансий и температура фазовых переходов твердое – жидкое на внутренних и внешних границах раздела кристаллических тел существенно отличны от таковых в объеме. Согласно используемой концепции образование вакансий на поверхностях раздела (включая границы зерен кристаллических тел) может быть осуществлено переводом их из середины раствора не только при постоянной массе системы, но также и при постоянной поверхности. Это приводило к уравнению для концентрации вакансий X_v в поверхности, которая отличалась от известного фактором 2:

$$X_v = N_v \exp(2\sigma A_м/RT), \qquad (1)$$

где N_v – концентрация вакансий в объеме, $A_м$ – поверхность, занимаемая молем вещества в монослое, σ – избыточная межфазная энергия Гиббса. Оценка для металлов (Cu, W, Ag, Mo, Mg, Na, Al, Ti, Cr, Co, Ni, Fe, Au) дала $X_v/N_v = 1000$. Это означает, что вблизи температуры плавления металлов концентрация вакансий на границах раздела поликристаллических твердых тел (металлов) – такая же как в жидком состоянии [1]. Грубая оценка изменения температуры фазового перехода поверхностей раздела в поликристаллах (вследствие действия растягивающих усилий из-за наличия избыточной межфазной энергии Гиббса) сделана на основе уравнений Гугенгейма и Клаузиуса–Клайперона. Для температуры фазового перехода твердое – жидкое ($T_{s\sigma}$) было получено:

$$T_{s\sigma} = T_{s0} \exp(-\sigma \Delta A_м/Q_s), \qquad (2)$$

$\Delta A_м$ – изменение площади поверхности монослоя при фазовом переходе (оценено по изменению плотности), Q_s – теплота плавления. Оценка для ряда металлов дала снижение температуры плавления на поверхностях раздела **на сотни градусов**.

Это позволяет проводить рассмотрение в модели, где поверхностный слой является отдельной фазой (концепция слоя конечной толщины Ван-дер-Ваальса). В приближении модели решетки (в предположении, что энергия взаимодействия с атомами второй координационной сферы равна нулю) с использованием уравнения Френкеля для концентрации вакансий получили уравнение политермы межфазного натяжения для идеального раствора атом – вакансия [1]:

$$\sigma = (RT/2A_м)\ln(X_v/N_v). \qquad (3)$$

Оценка характеристик поверхностных слоев в модели регулярных растворов сделана методом статистической термодинамики и получено уравнение политермы поверхностного натяжения (принимая внутренние поверхности раздела поликристалла как отдельную фазу)[1]:

$$\sigma = RT(1 - X_v)[(1 + X_v)\ln(X_v/N_v) + (1 - X_v)\ln(1 - X_v)]/A_м(1 + 3X_v - 4X_v^2). \qquad (4)$$

Уравнение (4) разрешает оценивать температуру фазового перехода поверхностного слоя или границы зерна чистого твердого металла на основе данных о концентрации вакансий в твердом $N_v = N_{vs}$ и жидком состоянии $X_v = N_{vl}$, а также данных о поверхностном натяжении. Здесь в некотором интервале температур поверхностные слои или границы кристаллов твердого металла могут рассматриваться как жидкость или квази-жидкость

(поскольку существенно двухмерны), т.е. как независимая фаза. Результаты:

Метал	Al	Cu	Ag	Ni	Au	Pb	Be	Na	Fe	Co	Ba
$T_{s\sigma}/T_{s0}$	0.76	0.67	0.62	0.81	0.82	0.97	0.93	0.76	0.85	0.90	0.70

Описанное фундаментальное явление изменения температуры плавления поверхностей раздела (границ зерен) поликристаллических твердых тел [1–3] приводит к радикальному изменению существующих технологий обработки металлов. Поэтому развитие методов более точной оценки описанных фазовых переходов, кроме теоретического, имеет и прикладное значение.

Применение термодинамики пленок

Поведение компонентов реального поликристаллического твердого тела может быть описано (с определенной степенью точности) с помощью обобщенных фундаментальных уравнений Гиббса для поверхностных слоев или пленок, которые были предложены и использованы Русановым [4, 5]. Система этих уравнений, записанных в несколько иной форме, описывает равновесие гомогенных кристаллических фаз (α) и (β) с плоской пленкой (f) между ними (границей кристаллов):

$$\left.\begin{aligned}
&\left[A + \sum_{i=1}^{n-1}(X_i^{\alpha} - X_i^{\mathrm{f}})(\partial A/\partial X_i)^{\mathrm{f}}\right]d\gamma = \\
&= S_{\mathrm{f}\alpha}dT - V_{\mathrm{f}\alpha}dP + \sum_{i,k=1}^{n-1}(X_i^{\alpha} - X_i^{\mathrm{f}})g_{ik}^{\mathrm{f}}dX_k^{\mathrm{f}} \\
&\left[A + \sum_{i=1}^{n-1}(X_i^{\beta} - X_i^{\mathrm{f}})(\partial A/\partial X_i)^{\mathrm{f}}\right]d\gamma = \\
&= S_{\mathrm{f}\beta}dT - V_{\mathrm{f}\beta}dP + \sum_{i,k=1}^{n-1}(X_i^{\beta} - X_i^{\mathrm{f}})g_{ik}^{\mathrm{f}}dX_k^{\mathrm{f}}
\end{aligned}\right\}, \qquad (5)$$

где A – поверхность одного моля пленки; двойными индексами fα, fβ обозначены процессы перехода компонентов из пленки в фазы; S – энтропийные, V – объемные дифференциальные мольные эффекты этих переходов. Если кристаллы состоят из одной и той же фазы (α) с обеих сторон пленки с натяжением γ, то уравнения системы становятся тождественными. Используем одно уравнение, описывающее зависимость между изменением T, p, γ и составом пленки $X_{i,k}$ по всем компонентам от i до k. Другими словами – уравнение, описывающее равновесие двух соприкасающихся кристаллов с границей между ними толщиной, как известно, три-четыре атомных слоя, принятой здесь в качестве наноразмерной пленки:

$$\left[A + \sum_{i=1}^{n-1}(X_i^{\alpha} - X_i^{\mathrm{f}})(\partial A/\partial X_i)^{\mathrm{f}}\right]d\gamma = S_{\mathrm{f}\alpha}dT - V_{\mathrm{f}\alpha}dP + \sum_{i,k=1}^{n-1}(X_i^{\alpha} - X_i^{\mathrm{f}})g_{ik}^{\mathrm{f}}dX_k^{\mathrm{f}}. \qquad (6)$$

Из (6) получено [5] уравнение, которое описывает связь между равновесными значениями температуры и натяжения пленки при постоянном составе и давлении:

$$(d\gamma/dT)_{p, X_1, \ldots, X_{n-1}} = S_{\mathrm{f}\alpha}\Big/\left[A + \sum_{i=1}^{n-1}(X_i^{\alpha} - X_i^{\mathrm{f}})(\partial A/\partial X_i)^{\mathrm{f}}\right]. \qquad (7)$$

Перепишем (7) с учетом следующих упрощений. Принимаем, что чистое твердое вещество (α) представляет собой раствор атом – вакансия. Концентрация вакансий много меньше концентрации атомов. Следовательно, $X_i^{\alpha} \longrightarrow 1$ и $X_i^{\mathrm{f}} \longrightarrow 1$, поэтому $(X_i^{\alpha} \longrightarrow X_i^{\mathrm{f}}) \longrightarrow 0$, $A = \mathrm{const}$ и уравнение (7) упрощается

$$A(d\gamma/dT)_p = S_{\mathrm{f}\alpha}. \qquad (8)$$

Полученное уравнение применим для описания процесса перехода вещества в фазу α из пленки, находящейся в твердом f_s или жидком состоянии f_l. Проведем почленное вычитание уравнений типа (8), записанных для этих процессов. Учитывая, что дифференциальные мольные эффекты перехода определяются выражениями: $S_{\mathrm{fs}\alpha} = S_{\alpha} - S_{\mathrm{fs}}$ – из твердой пленки; $S_{\mathrm{fl}\alpha} = S_{\alpha} - S_{\mathrm{fl}}$ – из жидкой пленки, запишем:

$$A_{\mathrm{fl}}(d\gamma/dT)_p - A_{\mathrm{fs}}(d\gamma/dT)_p = -(S_{\mathrm{fl}} - S_{\mathrm{fs}}). \qquad (9)$$

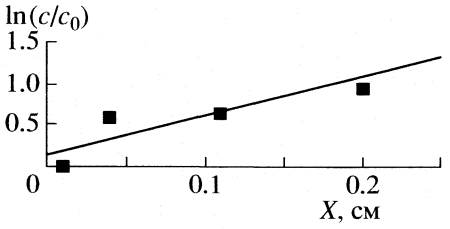
Выразим изменение энтропии фазового перехода твердое – жидкое (s ⟷ l) в пленке через теплоту Q_{sl} и температуру T_{sf} этого фазового перехода: $(S_{\mathrm{fl}} - S_{\mathrm{fs}}) = Q_{\mathrm{sl}}/T_{\mathrm{sf}}$. Перепишем (9) в виде:

$$(dT/T_{\mathrm{sl}})_p = -(\Delta A_{\mathrm{sl}}/Q_{\mathrm{sl}})d\gamma. \qquad (10)$$

Процесс фазового перехода в пленке является равновесным. Для него выполняются общие условия равновесия Гиббса: $(dG)_{pT} \geq 0$. Учитывая, что натяжение пленки γ является удельной избыточной энергией Гиббса $\gamma \cong G$, в точке фазового перехода различием $(d\gamma/dT)_p$ в твердом и жидком состоянии пренебрегаем. Обозначив изменение мольной поверхности при фазовом переходе как: $A_{\mathrm{fl}} - A_{\mathrm{fs}} = \Delta A_{\mathrm{sl}}^{\mathrm{f}}$, окончательно записываем:

$$dT/T_{\mathrm{sf}} = -(\Delta A_{\mathrm{sl}}^{\mathrm{f}}/Q_{\mathrm{sl}})d\gamma. \qquad (11)$$

В рамках принятых приближений T_{sf} рассматривается в качестве переменной, зависящей от ве-



Использование экспериментальных данных для определения коэффициентов диффузии азота в сплаве 40Х.

личины γ, которая определяется природой вещества или соприкасающихся фаз. Принимаем, в первом приближении, что Q_{sl} в объеме и пленке отличаются мало, и ΔA^{f}_{sl} – конечное и постоянное, определяемое различием плотностей в твердом и жидком состоянии. Проведем интегрирование (11) от объема (0) до поверхности (f) для фазового перехода (s ⟷ l) в толстой пленке ($\gamma \cong 2\sigma_l$ – поверхностное натяжение жидкости). Получаем основное уравнение для оценки изменения температуры фазового превращения на межфазных границах по сравнению с точкой плавления твердого тела T_{s0}:

$$T_{sf} = T_{s0}\exp(-2\sigma_l \Delta A^{f}_{sl}/Q_{sl}). \qquad (12)$$

Расчетные оценки T_{sf} для ряда металлов (α – фаза) дают:

Метал	Fe	Ni	Au	Ag	Cu	Mg	Pb	Co	Al	Be
T_{sf}/T_{s0}	0.56	0.55	0.67	0.77	0.79	0.69	0.72	0.77	0.79	0.86

Полученные значения близки к экспериментальным данным, полученным в [6], согласно которым T_{sf} для металлов Cu, Ag, Ni чистотой не хуже 99.99 мас. % составила $0.6T_{s0}$. В этих работах приведены результаты изучения непосредственного перехода межфазной границы кристаллов в жидкое состояние с образованием пленок с использованием электронной микроскопии. О равновесном характере образующихся граничных пленок свидетельствует тот факт, что нагрев в пределах $0.56–0.86T_{s0}$ не приводил к изменению толщины пленки (за счет оплавления прилегающих кристаллов), как в опытах на бикристаллах, так и на поликристаллических образцах.

В предыдущих работах автора [1, 2] экспериментальные доказательства основывались на изучении диффузии, определении температурных коэффициентов поверхностного натяжения и поверхностной энергии твердых тел по экспериментальным данным о температурной зависимости концентрации вакансий.

Оценки параметров фазовых переходов и массопереноса в поверхностях раздела в поликристаллических материалах позволяют развивать нанотехнологии модифицирования свойств металлов в поверхностных слоях (покрытиях) и объеме. А также позволяют дать однозначное физическое объяснение ряду явлений в процессах химико-термической и механической обработки сплавов, например, явлению сверхпластичности при высокотемпературной деформации[7].

Экспериментальное изучение диффузии вблизи T_{sf}

Исследования провели на образцах инструмента из сталей 40Х (C – 0.46; Cr – 0.9 мас. %) и 18Х2Н4МА после химико-термической обработки газообразным азотом. Толщина азотированного слоя составила 3 мм. Распределение азота в поверхностном слое изделий изучено на эмиссионном спектрометре LECO SA-2000 по пяти различным направлениям от поверхности. Спектрограммы стали 40Х позволили определить содержание азота (c) в функции расстояния от поверхности (X):

$X \pm 0.05$, мм	0.1	0.4	1.1	2.0
c, ат. %	4.2	2.3	2.2	1.6

Полученная кривая распределения азота может быть представлена экспоненциальной функцией, типичной для диффузионных процессов. Использованные образцы имели аустенитную структуру с очень мелким зерном. Поэтому приняли, что азотирование проходило по диффузионно-кинетическому механизму типа А, по которому диффузионная подвижность по объему зерна не намного ниже, чем по границам зерен. Полученное для этого случая решение диффузионного уравнения имеет вид:

$$c/c_0 = \mathrm{erfc}(X/2(Dt)^{1/2}), \qquad (13)$$

где c – концентрация азота, X – расстояние от поверхности, t – время.

Использовано преобразование уравнения (13) в виде:

$$\ln c/c_0 = \ln(X/2(Dt)^{1/2}) - X/2(Dt)^{1/2}. \qquad (14)$$

Это позволяет провести графически оценки коэффициента диффузии азота в стали (рисунок). Из представленных экспериментальных данных получено значение $D_N = 1.1 \times 10^{-5}$ см^2/с, характерное для молекулярной диффузии в жидких металлах вблизи температуры плавления. Для твердых сплавов системы Fe–C при температуре 550°C из литературы известно значение $D_N = 3 \times 10^{-9}$ см^2/с. В нашей работе для случая, когда в процессе диф-

фузии участвуют квазижидкие границы зерен, полученное значение выше в 3×10^3 раза.

Описанное явление фазовых переходов поверхностей раздела поликристаллических твердых тел с образованием двухмерной жидкой фазы при температурах $0.6–0.9T_{s0}$ является фундаментальным свойством, которое позволяет пересмотреть научные представления о состоянии твердых тел. Существование явления приводит к радикальному изменению используемых в настоящее время технологий обработки металлов. Оценки температуры плавления границ зерен важны для этих целей. Использование математического аппарата термодинамики пленок позволило получить обобщенные уравнения типа Клаузиуса – Клапейрона для оценки температуры двухмерных фазовых переходов первого рода границ зерен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минаев Ю.А.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 5. С. 1090.
2. *Минаев Ю.А.* Поверхностные явления в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 152 с.
3. Научные открытия (сборник кратких описаний научных открытий, научных гипотез – 2004 г.) / Под ред. О.Л. Кузнецова. М.: РАЕН, 2005. Вып. 2. С. 20.
4. *Krotov V.V., Rusanov A.I.* Physiochemical Hydrodynamics of Capillary Systems. London: Imperial College Press, 1999.
5. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
6. *Inoko F., Yoshikawa T.* // Mat. Sci. Forum. 1996. № 204–206. С. 379.
7. *Higashi K., Mabuchi M.* // Ibid. 1997. № 243–245. С. 267.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 796–800

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11:548.76

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНОБОРАТА МАГНИЯ

© 2007 г. Н. Г. Чернорукова, Н. Н. Смирнова, А. В. Князев, М. Н. Марочкина, А. В. Ершова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

E-mail: knav@uic.nnov.ru

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Методом реакционной калориметрии определена стандартная энтальпия образования кристаллического $Mg(BUO_5)_2$ при 298.15 K (–4347.5 ± 8.0 кДж/моль). Методом адиабатической вакуумной калориметрии в интервале 8–330 K изучена теплоемкость и рассчитаны термодинамические функции этого соединения. Вычислены его стандартные энтропия [–903.0 ± 2.1 Дж/(моль K)] и функция Гиббса образования (–4078.5 ± 9.0 кДж/моль) при 298.15 K.

Ураноборат магния относится к классу уранобораторов щелочно-земельных металлов общей формулой $M^{II}(BUO_5)_2$, являющихся объектами изучения в химии урана. Интерес к ним обусловлен возможностью их использования при переработке радиоактивных отходов. В связи с этим изучение термодинамических свойств данного соединения необходимо для расчетов термодинамических характеристик различных реакций с его участием.

В данном сообщении приведены результаты определения стандартной энтальпии образования $\Delta_f H°$ уранобората магния методом реакционной калориметрии и значения теплоемкости в области 8–330 K, измеренные методом адиабатической вакуумной калориметрии, рассчитаны и проанализированы термодинамические функции C_p°, $H°(T) - H°(0)$, $S°(T)$, $G°(T) - H°(0)$ для области 0–330 K, стандартные энтропия $\Delta_f S°$ и функция Гиббса $\Delta_f G°$ образования уранобората магния из простых веществ при 298.15 K.

Ураноборат магния получен путем дегидратации гептагидрата уранобората магния при 873 K. Синтез последнего осуществляли путем взаимодействия кристаллического соединения $KBUO_5$ [1] с 0.3 M водным раствором $Mg(NO_3)_2$ в гидротермальных условиях при температуре 473 K в течение 5 ч.

Элементный анализ полученного образца проводили с помощью электронного микроскопа Philips SEM-515 с энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 с погрешностью 2–5 ат. %. По данным элементного анализа состав полученного соединения отвечал формульной единице $Mg(BUO_5)_2$ (табл. 1), при этом содержание основной примеси – уранобората калия составляла не более 1 мас. %. Рентгенофазовые исследования уранобората магния проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3.0 (FeK_α-излучение).

Рентгенометрические данные и оценка содержания примесей в исходных реагентах дают основание считать, что исследованный образец уранобората магния является индивидуальным кристаллическим соединением, содержание примесей в котором не превышает 1–2 мас. %.

Термохимия уранобората магния. Экспериментальные термохимические данные получены с использованием модернизированного калориметра конструкции С.М. Скуратова [2]. Все эксперименты проводили в тонкостенной тефлоновой ампуле, состоящей из двух сосудов: внутреннего (V = 5 см^3), куда помещали навески исследуемых веществ, и внешнего (V = 40 см^3) с раствором хлороводородной кислоты. Смешивание реагентов проводили путем выбивания дна внутреннего сосуда. Изменение температуры в опытах регистрировали платиновым термометром сопротивления с точностью 0.001 K. Адиабатические условия поддерживались автоматически с помощью высокоточного регулятора температур (ВРТ-2). Для оценки систематической погрешности измерений была проведена серия опытов по определению энтальпии растворения хлорида калия квалификации "ос.ч." в бидистиллированной воде. 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 иллю-

Таблица 1. Полученные экспериментально (I) и вычисленные (II) результаты химического анализа $Mg(BUO_5)_2$ в пересчете на оксиды (%)

Оксид	I	II
MgO	6.0 ± 0.2	5.9
UO_3	84.0 ± 1.0	83.9
B_2O_3	10.0 ± 0.3	10.2

Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения $Mg(BUO_5)_2$ в 11.6 М растворе хлороводородной кислоты, $T = 298.15$ K

m, г	$\Delta T_{оп}$, K	$\Delta T_н$, K	q, Дж	W, Дж/K	$-\Delta_r h°(298)$, Дж	$-\Delta_r H°(298)$, кДж/моль
0.10290	0.215	0.169	32.30	191.1	41.09	272.3
0.10315	0.214	0.168	32.30	192.3	41.15	272.0
0.10320	0.216	0.169	32.33	191.3	41.32	273.0

Обозначения: m – масса вещества, $\Delta T_{оп}$ – подъем температуры в результате химической реакции, $\Delta T_н$ – подъем температуры в результате пропускания электрического тока через нагреватель, q – количество электрической энергии, прошедшей через нагреватель, W – энергетический эквивалент калориметрической системы, $\Delta_r h°(298)$ – стандартная энтальпия химической реакции в расчете на указанную навеску вещества. Среднее значение $\Delta_r H°(298) = -272.4 \pm 1.3$ кДж/моль.

страции в табл. 2 приведен протокол опыта и расчет стандартных энтальпий растворения уранобората магния при 298.15 K в 11.6 М растворе хлороводородной кислоты.

Для расчета стандартной энтальпии образования уранобората магния выбрана представленная ниже термохимическая схема.

$$UO_3(к, \gamma) + (1/2)HCl(р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор 1}, \quad (1)$$

$$CaB_2O_4(к) + \text{раствор 1} \longrightarrow \text{раствор 2}, \quad (2)$$

$$MgCO_3(к) + \text{раствор 2} \longrightarrow \text{раствор 3}, \quad (3)$$

$$Mg(BUO_5)_2(к) + HCl(р\text{-}р) \longrightarrow \text{раствор 4}, \quad (4)$$

$$CaCO_3(к) + \text{раствор 4} \longrightarrow \text{раствор 5}. \quad (5)$$

Далее при 298.15 K определяли энтальпии реакций взаимодействия безводного уранобората магния, оксида урана(VI), метабората кальция и карбонатов магния и кальция (табл. 3) с 11.6 М хлороводородной кислотой.

Соотношения реагентов в реакциях (1)–(3) и (4), (5) подбирались таким образом, чтобы составы растворов 3 и 5 были идентичными. С учетом этого алгебраическая сумма уравнений 2(1) + (2) + + (3) – (4) – (5) приводит к уравнению реакции

$$2UO_3 + CaB_2O_4 + MgCO_3 \longrightarrow Mg(BUO_5)_2 + CaCO_3, \quad (6)$$

энтальпия которой в соответствии с законом Гесса равна:

$$\Delta_r H_6^\circ = 2\Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ - \Delta_r H_4^\circ - \Delta_r H_5^\circ =$$

$$= 20.2 \pm 0.9 \text{ кДж/моль}.$$

По величине $\Delta_r H_6^\circ(298)$ и известным энтальпиям образования кристаллических UO_3 –1223.8 ± 1.2 [3], CaB_2O_4 –2031.1 ± 1.5 [4], $MgCO_3$ –1095.9 ± 1.3 [4], $CaCO_3$ –1206.8 ± 0.8 кДж/моль [4] вычисляли стандартную энтальпию образования уранобората магния при 298.15 K:

$$\Delta_f H°(298, Mg(BUO_5)_2, к) = \Delta_r H_6^\circ(298) +$$

$$+ 2\Delta_f H°(298, UO_3, к, \gamma) + \Delta_f H°(298, CaB_2O_4, к) +$$

$$+ \Delta_f H°(298, MgCO_3, к) - \Delta_f H°(298, CaCO_3, к),$$

$$\Delta_f H°(298, Mg(BUO_5)_2, к) = -4347.5 \pm 8.0 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоемкость и термодинамические функции уранобората магния. Измерение теплоемкости проводили с помощью автоматизированного адиабатического вакуумного калориметра БКТ-3 [5]. Вещество массой 0.8760 г ($M = 681.19$ г) помещали в калориметрическую ампулу из титана с внутренним объемом ($V = 1.5$ см^3). Температуру ампулы с веществом измеряли железо-родиевым термометром сопротивления. Калибровку калориметра осуществляли путем измерения теплоемкости пустой ампулы, заполненной газообразным гелием до давления 3.0 кПа. Надежность работы калориметра определяли путем измерения теплоемкости меди марки особой чистоты, стандартов синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2, приготовленных в метрологических учреждениях Госстандарта России. В результате калибровки и поверки выявлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах составляет ~2%, при повышении температуры до 40 K она уменьшается до 0.5% и при более высоких температурах становится равной ~0.2%.

Теплоемкость C_p° уранобората магния измерена в восьми сериях, в которых получено 137 экспериментальных точек (табл. 4). Она монотонно возрастет в области температур от 8–334 K, не проявляя каких-либо аномалий. Сглаживание экспериментальных точек C_p° проводили с помощью степен-

Таблица 3. Стандартные энтальпии растворения соединений в водном растворе 11.6 М хлороводородной кислоты при 298.15 K

Реакция	$-\Delta_r H°(298)$, кДж/моль	$-\Delta_r H_{ср}^\circ$, кДж/моль
(1)	70.4, 70.1, 70.2	70.2 ± 0.4
(2)	92.9, 92.3, 92.8	92.7 ± 0.8
(3)	59.0, 59.7, 59.5	59.4 ± 0.9
(4)	272.3, 272.0, 273.0	272.4 ± 1.3
(5)	40.6, 40.0, 40.3	40.3 ± 0.7

Обозначения: $\Delta_r H_{ср}^\circ$ – среднее значение.

Таблица 4. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости кристаллического $Mg(BUO_5)_2$ (Дж/(моль K))

T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°	T, K	C_p°
Серия 1		37.96	27.65	93.69	101.9	163.10	170.4	212.45	204.9	276.10	233.5
8.01	0.5389	40.81	31.15	96.38	105.5	166.10	173.0	214.73	205.7	278.95	234.1
8.85	0.8457	43.06	34.22	98.76	108.3	169.10	174.9	217.72	207.7	281.78	235.5
9.67	0.8539	45.25	36.82	101.13	111.2	170.79	176.9	220.71	209.6	284.59	237.0
10.54	1.333	47.68	40.06	104.08	114.6	171.29	177.4	223.70	211.7	287.39	237.8
11.36	1.353	49.72	42.72	107.62	118.3	172.08	177.7	226.69	212.9	290.18	238.6
12.12	1.912	Серия 3		111.16	122.5	174.65	179.9	Серия 7		293.71	240.8
12.95	2.468	51.79	45.35	114.71	126.3	177.14	181.6	227.50	214.1	298.63	242.8
13.88	2.875	54.41	48.32	118.25	130.5	177.64	181.7	229.67	214.5	301.69	243.9
14.76	3.421	57.17	51.90	121.80	133.6	180.13	183.4	231.20	216.2	304.41	244.9
15.61	3.948	59.62	55.54	Серия 5		180.63	184.3	232.64	216.8	307.12	245.9
16.43	4.513	62.07	58.72	125.45	137.8	Серия 6		235.62	217.6	309.82	246.0
17.23	4.954	64.52	61.99	128.80	141.0	184.22	186.5	238.59	219.1	Серия 8	
18.01	5.633	66.98	65.45	131.77	144.3	186.55	187.9	241.55	220.1	312.52	247.1
18.78	6.136	69.43	68.61	134.74	147.7	189.91	190.1	244.51	221.6	315.20	248.2
19.53	6.760	71.89	72.18	137.72	150.1	192.91	192.3	247.46	222.6	317.87	250.2
20.27	7.236	74.32	75.83	140.70	152.6	195.91	194.1	251.31	224.4	320.51	251.4
21.95	8.803	76.81	79.25	143.68	155.2	198.92	196.3	254.89	225.3	323.26	252.8
24.30	11.33	79.61	82.94	146.50	158.2	199.36	196.5	258.45	226.1	325.89	253.4
26.66	14.22	Серия 4		149.64	160.6	201.93	197.6	261.70	227.6	328.85	255.5
Серия 2		82.15	86.94	152.63	162.6	206.09	200.7	264.60	228.8	331.48	257.5
27.45	15.20	84.42	89.69	155.61	165.2	208.37	202.1	267.49	230.7	334.11	258.8
30.05	18.24	86.77	93.46	158.60	167.4	209.45	202.1	270.37	231.3		
32.90	21.48	89.13	96.52	159.75	167.9	210.71	203.2	273.25	232.4		
35.54	24.61	91.35	99.17	161.59	169.3						

ных и полулогарифмических полиномов. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений C_p° от соответствующей сглаженной кривой не превышало погрешности измерений.

Расчет энтальпии нагревания и абсолютной энтропии исследуемого соединения проводили путем численного интегрирования сглаженных кривых $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно. Функцию Гиббса $[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$ вычисляли по уравнению Гиббса – Гельмгольца при соответствующей температуре. Необходимые для этих расчетов данные по теплоемкости уранобората магния ниже области измерений получали экстраполяцией к 0 K экспериментальных значений теплоемкости в области от 8 до 12 K по функции теплоемкости Дебая $C_p^\circ = nD(\Theta_D/T)$. Коэффициент $n = 3$ и характеристическую температуру Дебая $\Theta_D = 118.5$ K подбирали таким образом, чтобы экспериментальные значения теплоемкости уранобората магния в области от 8 до 12 K описывались этим уравнением с указанными n и Θ с погрешностью, не превышающей 2.0%. Приняли, что и при более низких температурах полученное уравнение описывает теплоемкость исследуемого соединения с той же погрешностью. Результаты расчетов вместе с усредненными значениями теплоемкости вещества для ряда температур приведены в табл. 5.

По величинам абсолютных энтропий уранобората магния и соответствующих простых веществ (32.68 ± 0.08 Mg(к) [4]; 5.86 ± 0.29 B(к) [4]; 50.21 ± ± 0.17 U(к) [3]; 205.037 ± 0.033 O_2(г) [3] Дж/(моль K)) вычисляли стандартную энтропию образования изученного соединения при 298.15 K, равную $\Delta_f S$ (298, $Mg(BUO_5)_2$, к) = –903.0 ± 2.1 Дж/(моль K).

По этой величине и стандартной энтальпии образования рассчитали стандартную функцию Гиббса образования уранобората магния при 298.15 K, значение которой равно $\Delta_f G^\circ$(298, $Mg(BUO_5)_2$, к) = = –4078.5 ± 9.0 кДж/моль.

Таблица 5. Термодинамические функции кристаллического $Mg(BUO_5)_2$ (p = 101.325 кПа)

T, K	C_p°, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
0	0	0	0	0
5	0.1459	0.0002	0.0486	0.000061
10	1.152	0.003	0.3912	0.000925
15	3.641	0.0142	1.272	0.00485
20	7.149	0.0406	2.765	0.01465
25	12.16	0.0882	4.862	0.03334
30	18.19	0.1640	7.615	0.06442
35	23.97	0.2694	10.85	0.1103
40	30.16	0.4045	14.45	0.1734
45	36.65	0.5715	18.37	0.2554
50	42.98	0.7706	22.57	0.3577
60	55.85	1.264	31.52	0.6275
70	69.58	1.891	41.16	0.9904
80	83.78	2.658	51.38	1.453
90	97.41	3.564	62.04	2.019
100	109.8	4.601	72.96	2.694
110	121.2	5.757	83.96	3.479
120	132.0	7.023	94.97	4.374
130	142.5	8.396	106.0	5.378
140	152.2	9.870	116.9	6.493
150	160.7	11.44	127.7	7.715
160	168.3	13.08	138.3	9.045
170	175.9	14.80	148.7	10.48
180	183.6	16.60	159.0	12.02
190	190.2	18.47	169.1	13.66
200	196.6	20.40	179.0	15.40
210	203.1	22.40	188.8	17.24
220	209.3	24.47	198.4	19.18
230	214.9	26.59	207.8	21.21
240	219.6	28.76	217.1	23.33
250	223.7	30.98	226.1	25.55
260	227.4	33.23	234.9	27.85
270	231.0	35.53	243.6	30.25
273.15	232.2	36.26	246.3	31.02
280	234.8	37.86	252.1	32.72
290	238.9	40.22	260.4	35.29
298.15	242.2	42.18	267.0	37.44
300	242.9	42.63	268.5	37.93
310	246.9	45.08	276.6	40.66
320	250.8	47.57	284.5	43.46
330	256.1	50.10	292.3	46.35
334	259.2	51.13	295.4	47.52

Таблица 6. Термодинамические функции и константы равновесия реакции дегидратации тетрагидрата уранобората магния

T, K	$\Delta_r H°(T)$, кДж/моль	$\Delta_r S°(T)$, Дж/(моль K)	$\Delta_r G°(T)$, кДж/моль	$K_a(T)$
298.15	248.2	611.6	65.9	3.0×10^{-12}
350	247.5	609.5	34.2	8.0×10^{-6}
400	246.9	607.9	3.8	3.0×10^{-1}
450	246.3	606.3	−26.6	1.0×10^{3}
500	245.6	605.0	−56.9	8.5×10^{5}

Нами проведен анализ реакции дегидратации уранобората магния [6]: $Mg(BUO_5)_2 \cdot 4H_2O$(к) ⟶ ⟶ $Mg(BUO_5)_2$(к) + $4H_2O$(г), термодинамические функции которой приведены в табл. 6.

В расчетах использовали второе приближение, принимая алгебраическую сумму теплоемкостей реагентов $\Delta(\nu C_p) = -12.79$ Дж/(моль K) реакций при 298.15 K постоянной. Тогда

$$\Delta_r H°(T) = \Delta_r H°(298) + \Delta(\nu C_p)\,(T - 298.15),$$

$$\Delta_r S°(T) = \Delta_r S°(298) + \Delta(\nu C_p)\ln(T/298.15).$$

Большие положительные изменения энтропии последней реакции приводят к тому, что, несмотря на ее высокую эндотермичность, стандартные функции Гиббса этой реакции быстро убывают с ростом температуры. По аналитической зависимости: $\Delta_r G°(T) = (240.64–0.5959T)$ кДж/моль, вычисляли предельную температуру (температуру равновероятности) указанной реакций: $T_{пр} = 404 \pm 2$ K. Отметим, что первой стадии дегидратации тетрагидрата уранобората магния, согласно [7], соответствует температурный интервал 393–413 K. Аналогичные тенденции совпадения предельной температуры с температурным интервалом именно первой стадии дегидратации кристаллогидрата наблюдались нами при термодинамическом описании данного процесса на моногидрате уранобората натрия [8] и пентагидрате уранилсульфата меди [9].

Таким образом, в результате выполненного исследования впервые изучена теплоемкость и рассчитаны стандартные термодинамические функции кристаллического $Mg(BUO_5)_2$ в области от T ⟶ 0 до 330 K, а также определены стандартные термодинамические характеристики образования уранобората магния из простых веществ при 298.15 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проект № 05-03-32363) и гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук и их научных руководителей (грант № МК-1612.2005.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Карякин Н.В., Чернуков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 211.
2. *Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф.* Термохимия. М.: Изд-во МГУ, 1966. Ч. 1. С. 184.
3. *Codata Key Values* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. № 1. P. 1.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1968–1981. Вып. I–X.
5. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибанин В.Ф.* // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
6. *Чернуков Н.Г., Смирнова Н.Н., Князев А.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 8. С. 1376.
7. *Чернуков Н.Г., Князев А.В., Кортикова О.В.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 1. С. 20.
8. *Карякин Н.В., Чернуков Н.Г., Князев А.В. и др.* // Там же. 2005. Т. 47. № 2. С. 123.
9. *Карякин Н.В., Князев А.В., Гаврилова С.А.* // Там же. 2005. Т. 47. № 2. С. 110.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 801–805

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547:541+439.193+513.83

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЧИСЕЛ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ И ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

© 2007 г. В. Г. Урядов, Н. В. Аристова, Е. Н. Офицеров

Казанский государственный технологический университет

E-mail: ofitser@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2006 г.

На основании представления о пребывании молекул аполярных и малополярных апротонных органических неэлектролитов в жидкой фазе, преимущественно, в состоянии вращательного движения, для ряда алканов нормального строения показано наличие взаимосвязи между числами термодинамического подобия и произведением молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени 2/3.

Большинство теплофизических свойств жидкостей и газов могут быть рассмотрены в рамках теории термодинамического подобия [1, 2]. Теория подобия позволяет рассчитать численные значения той или иной теплофизической величины, характеризующей какое-либо состояние одного вещества, на основании значений величин, характеризующей другое состояние этого вещества или соответствующее данному состоянию другого вещества.

Общая идея теории подобия заключена в описании явлений на основе масштабов, свойственных этому явлению, с помощью единиц измерения, определяемых физической природой системы. Изменение масштабов в простейшей форме является линейным преобразованием. Поэтому коэффициенты, характеризующие преобразование, являются безразмерными величинами [1, 2]. В качестве форм таких безразмерных комплексов (приведенных чисел термодинамического подобия), используются [2]:

отношение (τ) текущей температуры (T) к критической температуре ($T_{кр}$):

$$\tau = T/T_{кр}, \qquad (1а)$$

отношение (π) текущего давления (p) к критическому давлению ($p_{кр}$) при постоянной температуре:

$$\pi = p_{насыщ}/p_{кр}, \qquad (1б)$$

отношение (φ) мольного объема ($V_{моль}$) к критическому объему ($V_{кр}$) при постоянной температуре:

$$\varphi = V_{моль}/V_{кр}. \qquad (1в)$$

Критические температура, давление и объем вместе с универсальной газовой постоянной (R) образуют безразмерный комплекс ($z_{кр}$), задаваемый формулой [2]:

$$z_{кр} = (p_{кр}V_{кр})/RT_{кр}. \qquad (2)$$

Величина $z_{кр}$ рассматривается как определяющее число термодинамического подобия [2]. Также в работе [2] в качестве другого определяющего числа термодинамического подобия (A) рассмотрено следующее выражение:

$$A = 100\pi. \qquad (3)$$

Существует линейная взаимосвязь между параметром A и параметром $z_{кр}$, задаваемая формулой [2]:

$$z_{кр} = 0.256 + 0.0535 \lg A. \qquad (4)$$

Формулы (3) и (4) демонстрируют взаимную зависимость чисел термодинамического подобия. Это позволяет предположить, что рассмотренные параметры являются следствием одной причины.

Физика жидкости хорошо описывает вещества, молекулы которых построены из малого количества атомов: инертные газы, жидкие металлы, хлористый водород, оксид, диоксид углерода и т.д. [3]. Для многоатомных жидкостей построение общей теории затруднено [2], при этом в качестве причины рассматривается влияние межмолекулярных взаимодействий [4]. Следует отметить, что существенное отличие многоатомных жидкостей от одноатомных заключается в наличии выраженной структуры у молекул, составляющих многоатомную жидкость. Причем согласно теории химического строения А.М. Бутлерова, структура молекулы обусловливает комплекс физических и химических свойств вещества [5].

Структура молекул может быть охарактеризована топологическим индексом [6]. Их насчитывается около двух десятков [7]. Топологическими индексами описаны практически все физико-химические свойства жидкостей [8], в том числе и межмолекулярные взаимодействия [9]. Как правило, зависимости молекулярных свойств от численной характеристики структуры носят линейный характер [7] и получаются путем построения регрессий. Однако при построении зависимостей следует принимать во внимание особенности молекулярной топологии и донорно-акцепторных свойств исследуемых молекул. В работах А.И. Коновалова с сотрудниками [10] показано, что зависимость энтальпии испарения алканов от их молекулярной рефракции задается отдельными массивами данных для нормального, изомерного и циклического строения. Также разделяются массивы данных, но по принципу донорно-акцепторных свойств, для зависимости энтальпии сольватации от молекулярной рефракции [11]. Поэтому при построении линейных корреляций между физико-химическими свойствами и топологическими индексами массивы данных целесообразно формировать из соединений, обладающих одинаковой молекулярной топологией (одинаковые наборы структурных элементов, из которых построены рассматриваемые молекулы), а также обладающих заместителями или группами с одинаковыми электронными эффектами.

Целью данной работы является установление взаимосвязи между числами термодинамического подобия и топологическим индексом на примере теплофизических свойств алканов нормального строения.

Методика настоящего исследования основана на использовании топологического индекса Винера [12], который рассчитывается как полусумма наикратчайших расстояний между вершинами молекулярного графа. В цикле работ [13–15] показано, что такие фундаментальные свойства жидких апротонных, аполярных и малополярных неэлектролитов как теплоемкость [13], поверхностное натяжение [14] и динамическая вязкость [15] находятся в корреляционной взаимосвязи с произведением молекулярной массы (M) на значение топологического индекса Винера (W) в степени 2/3 (J_W). Величина J_W задается формулой [16]:

$$J_W = MW^{2/3}. \quad (5)$$

Величина J_W рассматривается нами как характеристика момента инерции ($J = \sum mr^2$) вращательного движения молекулы произвольного строения. Идея о пребывании молекул в жидкости в состоянии вращательного движения обоснована в фундаментальном труде Я.И. Френкеля [17]. В обзорной работе А.Л. Бучаченко [18] высказано предположение о взаимосвязи некоторых физико-химических свойств жидкости с вращательным движением молекул. Данные, экспериментально подтверждающие идею пребывания молекул жидкости в состоянии вращательного движения, содержатся в работах [19, 20], а также в работах по исследованию структуры жидкости методами микроволновой спектроскопии, в частности [21].

Нами рассмотрена корреляционная взаимосвязь параметров τ, π и φ для ряда алканов нормального строения с произведением молекулярной массы на значение топологического индекса Винера в степени 2/3. Исходные материалы для построения корреляций приведены в табл. 1 и 2. В табл. 1 даны: значения молекулярной массы, взятые из справочной литературы [22], значения топологического индекса Винера, значения J_W, значения степеней J_W, значения критической температуры и давления, взятые из справочной литературы [22, 23], значения τ для температуры 293.2 K и значения $\pi \times 10^3$ для давления насыщенного пара алканов при температуре 293.2 K.

Поскольку определяющие числа термодинамического подобия находятся в линейной взаимосвязи друг с другом, то мы подбирали такую зависимость, чтобы обеспечить линейность взаимосвязи рассматриваемых факторов. Условие линейности выполняется в случае использования в качестве независимого фактора J_W в нецелочисленной степени. При показателе степени J_W равном –0.215 получена линейная корреляция для параметра τ, характеризуемая высоким значением коэффициента корреляции (рис. 1а).

Высокое значение коэффициента корреляции свидетельствует в пользу не случайного характера взаимосвязи τ и величины J_W в нецелочисленной степени. Аналогичные зависимости получены для двух других приведенных чисел подобия. На основании данных табл. 1 построен график зависимости $\pi \times 10^3$ для ряда алканов нормального строения от характеристики момента инерции вращательного движения J_W в степени –1.755. График приведен на рис. 1б. Зависимость характеризуется коэффициентом корреляции с достаточно высоким значением.

Исходные данные для исследования зависимости приведенного числа термодинамического подобия φ и величины J_W в нецелочисленной степени приведены в табл. 2. В табл. 2 даны: значения плотности (ρ) при 293.2 K, взятые из справочной литературы [22], значения мольного объема ($V_{моль}$), значения критического объема ($V_{кр}$), взятые из справочной литературы [23], значения φ, а также значения степени J_W. При построении графика массивы данных разделились. Для приведенного числа термодинамического подобия φ получено две зависимости (рис. 2).

Таблица 1. Данные, используемые для построения зависимости приведенных чисел термодинамического подобия τ и π для температуры 293.2 K от степени величины J_W для алканов нормального строения

Соединение	M, г/моль [22]	W	J_W	$T_{кр}$, K [23]	τ	$J_W^{-0.215}$	$p_{насыщ}$, кПа (293.2 K) [22]	$p_{кр}$, кПа [23]	$\pi \times 10^3$	$J_W^{-1.755} \times \times 10^5$
н-Бутан	58.12	10	269.77	425.2	0.6895	0.3001	207.3611	3797.0	54.6118	5.4151
н-Пентан	72.12	20	531.60	469.9	0.6241	0.2594	56.5520	3369.0	16.7860	1.6466
н-Гексан	86.17	35	921.49	507.4	0.5773	0.2305	16.1640	2970.0	5.4424	0.6271
н-Гептан	100.20	56	1449.09	540.2	0.5428	0.2091	4.7240	2735.0	1.7272	0.2833
н-Октан	114.22	84	2190.84	569.8	0.5149	0.1913	1.3947	2487.0	0.5608	0.1372
н-Нонан	128.25	120	3120.38	595.4	0.4926	0.1773	0.4107	2316.0	0.1773	0.0737
н-Декан	142.28	165	4280.51	619.5	0.4735	0.1657	0.1200	2110.0	0.0569	0.0423
н-Ундекан	156.30	220	5996.42	640.2	0.4580	0.1541	0.0143	1958.0	0.0073	0.0234
н-Додекан	170.33	286	7389.04	659.2	0.4448	0.1473	0.0097	1810.0	0.0054	0.0162
н-Тридекан	184.35	364	9398.69	677.2	0.4330	0.1399	–	–	–	–
н-Тетрадекан	198.38	455	11735.61	695.2	0.4217	0.1334	–	–	–	–
н-Пентадекан	212.41	560	14431.13	710.6	0.4128	0.1276	–	–	–	–
н-Гексадекан	226.43	680	17509.48	725.2	0.4043	0.1224	–	–	–	–

Таблица 2. Данные, используемые для построения зависимости приведенного чисела термодинамического подобия φ для температуры 293.2 K и определяющих чисел термодинамического подобия $z_{кр}$ и A от степени величины J_W для алканов нормального строения

Соединение	$\rho \times 10^6$, г/м^3 (293.2 K) [22]	$V_{моль} \times 10^6$, м^3/моль	$V_{кр} \times 10^6$, м^3/моль [23]	φ	$J_W^{-0.999} \times \times 10^3$	$z_{кр}$	$J_W^{0.25}$	A [24]	$J_W^{-0.183}$
н-Бутан	–	–	–	–	–	0.000274	4.0527	2.03	0.3580
н-Пентан	0.6262	115.17	304	0.3786	1.8930	0.000262	4.8017	1.69	0.3161
н-Гексан	0.6595	130.66	370	0.3531	1.0926	0.000260	5.5096	1.42	0.2858
н-Гептан	0.6836	146.58	432	0.3393	0.6951	0.000263	6.1698	1.20	0.2630
н-Октан	0.7022	162.66	492	0.3306	0.4600	0.000258	6.8415	1.03	0.2438
н-Нонан	0.7176	178.72	534	0.3346	0.2356	0.000250	7.4740	0.87	0.2285
н-Декан	0.7299	194.93	602	0.3238	0.1682	0.000247	8.0886	0.75	0.2156
н-Ундекан	0.7402	211.16	659	0.3204	0.0700	0.000242	8.7998	0.65	0.2027
н-Додекан	0.7488	227.47	718	0.3168	0.0577	0.000237	9.2714	0.56	0.1950
н-Тридекан	0.7562	243.78	767	0.3178	0.3231	0.000242	9.8462	0.48	0.1866
н-Тетрадекан	0.7627	260.10	826	0.3149	0.1365	0.000240	10.4082	0.43	0.1792
н-Пентадекан	0.7683	276.47	888	0.3113	0.1074	0.000240	10.9604	0.38	0.1725
н-Гексадекан	0.7734	292.77	924	0.3169	0.0860	0.000218	11.5032	0.34	0.1665
н-Гептадекан	–	–	–	–	–	–	–	0.30	0.1610
Эйкозан	–	–	–	–	–	–	–	0.20	0.1531

Примечание. Для *н*-гептадекана: M = 240.46 [22], W = 816, $MW^{2/3}$ = 20997.60; для эйкозана: M = 282.54 [22], W = 969, $MW^{2/3}$ = = 27667.02.

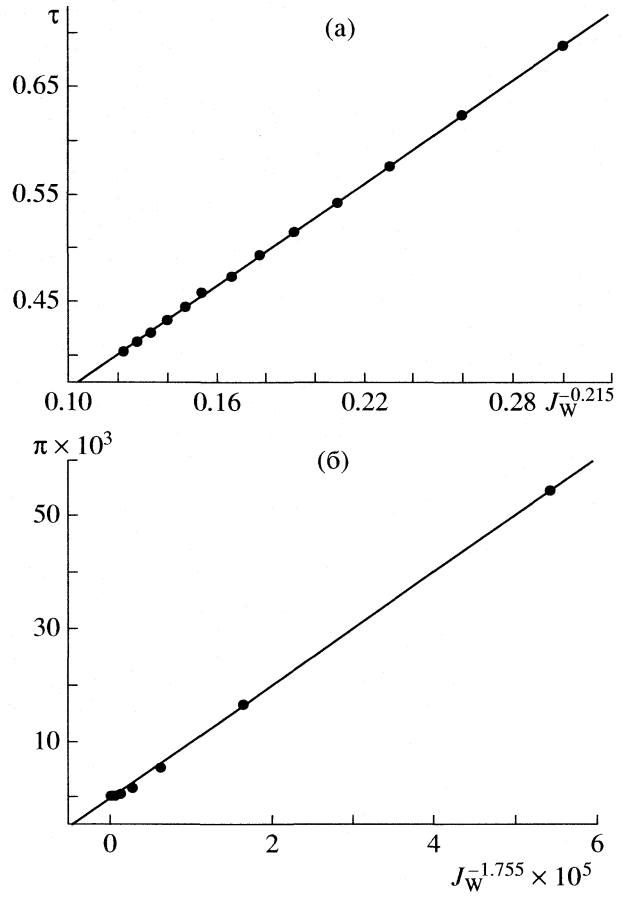


Рис. 1. Зависимости приведенного числа термодинамического подобия τ (а) и $\pi \times 10^3$ (б) для температуры 293.2 K от величины J_W для ряда алканов нормального строения; $R = 0.99996$ (а), 0.9998 (б).

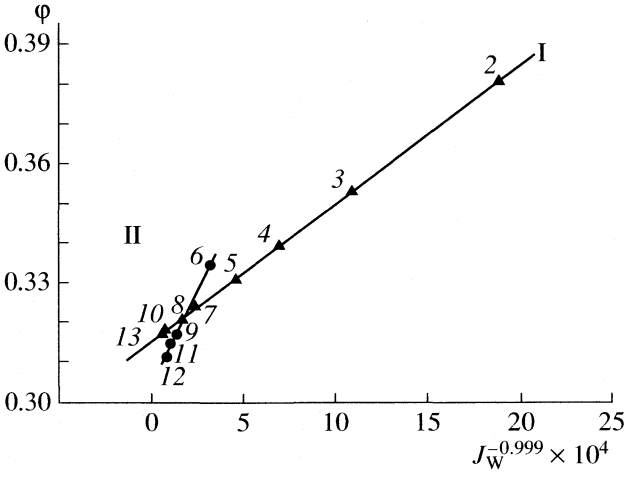


Рис. 2. Зависимости приведенного числа термодинамического подобия φ для плотности при температуре 293.2 K от величины J_W для ряда алканов нормального строения. Номера точек соответствуют данным табл. 2; $R = 0.99987$ (I), 0.998 (II).

Наличие взаимосвязи характеристики момента инерции вращательного движения молекул, возведенной в нецелочисленную степень с приведенными числами позволяет высказать предположение о существовании такой же взаимосвязи с определяющими числами термодинамического подобия, в частности с комплексом $z_{кр}$, задаваемым уравнением (2).

Нами найдена корреляция между определяющим числом термодинамического подобия $z_{кр}$ и величины J_W в нецелочисленной степени. Соответствующие значения приведены в табл. 2. Зависимость $z_{кр}$ от J_W, возведенную в нецелочисленную степень, приведена на рис. 3а. Зависимость характеризуется удовлетворительным значением коэффициента корреляции, что свидетельствует о существовании взаимосвязи между определяющим числом термодинамического подобия $z_{кр}$ и характеристикой момента инерции вращательного движения молекулы произвольного строения, возведенной в нецелочисленную степень.

Согласно уравнению (3) определяющее число $z_{кр}$ находится во взаимосвязи с определяющим числом термодинамического подобия A. Поэтому следует ожидать взаимосвязи параметра A со J_W. Нами проверено данное предположение на примере значений определяющего числа термодинамического подобия A, взятых из работы [24], для алканов нормального строения.

Нами построена зависимость определяющего числа термодинамического подобия A от характеристики момента инерции вращательного движения молекулы произвольного строения, возведенной в нецелочисленную степень. Исходные данные приведены в табл. 2. Соответствующий график зависимости A от степени J_W представлен на рис. 3б.

Полученные результаты показывают, что числа термодинамического подобия как приведенные, так и определяющие, могут находиться в функциональной зависимости от параметра, характеризующего момент инерции вращательного движения молекул алканов. Данный параметр (произведение молекулярной массы на значение топологического индекса в степени 2/3) является функцией материальных составляющих природы молекулы – массы и структуры. Следовательно, можно предположить, что и сам принцип термодинамического подобия основывается на материальных составляющих природы молекулы.

Авторы выражают искреннюю благодарность профессору С.Г. Дьяконову за идею о возможности взаимосвязи чисел теории термодинамического подобия и численной характеристики структу-

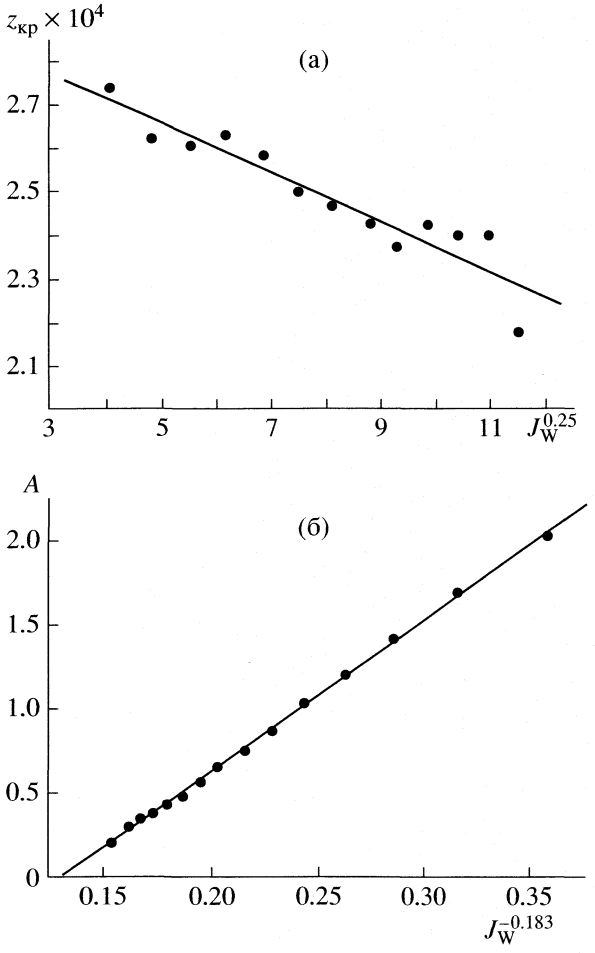


Рис. 3. Зависимости определяющего числа термодинамического подобия $z_{кр}$ (а) и A (б) для ряда алканов нормального строения от величины J_W; R = 0.937 (а), 0.9996 (б).

ры молекулы органического вещества, которая положена в основу настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вукалович М.П., Новиков И.И.* Техническая термодинамика. М.: Госэнергоиздат, 1952. 236 с.
2. *Филиппов Л.П.* Прогнозирование теплофизических свойств жидкостей и газов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 168 с.
3. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
5. *Бутлеров А.М.* О химическом строении веществ / Сочинения в 3-х томах. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1953. С. 68.
6. *Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефиров Н.С.* // Успехи химии. 1988. Т. 57. Вып. 3. С. 337.
7. Химическое приложение топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 560 с.
8. *Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Поляков М.Н.* // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. Вып. 5. С. 675.
9. *Антипин И.С., Арсланов Н.А., Палюлин В.А. и др.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. Вып. 4. С. 925.
10. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И.* // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. Вып. 11. С. 2529.
11. *Соломонов Б.Н., Коновалов А.И., Новиков В.Б. и др.* // Там же. 1985. Т. 55. Вып. 9. С. 1889.
12. *Wiener H.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 1. P. 17.
13. *Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Казань, КГТУ. 2002. № 6. С. 31.
14. *Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2257.
15. *Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н.* // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. Казань, КГТУ. 2002. № 9. С. 53.
16. *Урядов В.Г., Аристова Н.В., Офицеров Е.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 8. С. 1523.
17. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. С. 283.
18. *Бучаченко А.Л.* // Успехи химии. 1979. Т. 48. Вып. 10. С. 1713.
19. *Буштейн А.И., Темкин С.И.* Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. М.: Наука, 1982. 120 с.
20. *Бахшиев Н.Г.* Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 216 с.
21. *Petro A.J., Smyth C.P.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 5. P. 6142.
22. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Изд.-во физ-мат. лит., 1963. 708 с.
23. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 370.
24. *Филиппов Л.П.* Подобие свойств веществ. М.: Изд-во МГУ, 1978. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 806–809

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ДИССОЦИАЦИИ МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ

© 2007 г. Т. Д. Орлова, С. А. Бычкова

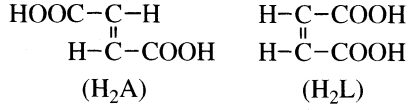
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: ail@isuct.ru

Поступила в редакцию 28.04.2006 г.

По данным калориметрических измерений определены тепловые эффекты диссоциации малеиновой и фумаровой кислот при 298.15 K и нескольких значениях ионной силы в присутствии $NaNO_3$. Рассчитаны термодинамические характеристики процессов диссоциации при фиксированных значениях ионной силы и в стандартном растворе.

Фумаровая (H_2A) и малеиновая (H_2L) кислоты – наиболее простые ненасыщенные двухосновные карбоновые кислоты. Они имеют одну и ту же структурную формулу, но разные пространственные конфигурации: фумаровая – *транс*-, а малеиновая – *цис*-изомер:



(H_2A) (H_2L)

В водном растворе эти кислоты диссоциируют по двум ступеням. Константы ступенчатой диссоциации изучались многими авторами [1–6], однако, они относятся в основном к одному значению ионной силы.

В нашей лаборатории А.В. Катровцевой и С.А. Бычковой потенциометрическим методом были изучены кислотно-основные равновесия в водных растворах фумаровой и малеиновой кислот при нескольких значениях ионной силы на фоне $NaNO_3$. Значения pK_1 и pK_2 приведены в табл. 1.

Тепловые эффекты диссоциации малеиновой кислоты, рассчитанные по температурным коэффициентам, приведены только в [6].

Цель настоящей работы – прямое калориметрическое определение тепловых эффектов диссоциации малеиновой и фумаровой кислот и изучение влияния концентрации фонового электролита на тепловые эффекты кислотно-основного взаимодействия.

Таблица 1. Константы диссоциации фумаровой и малеиновой кислот при 298.15 K

Ионная сила	Фумаровая кислота		Малеиновая кислота		Ссылка
	pK_1	pK_2	pK_1	pK_2	
1.0 M KNO_3			1.65	5.61	[1]
1.0 M $NaClO_4$			1.60	5.62	[2]
0	3.103	4.637	1.931	6.139	[3]
0.1 M $R_4N.X$			1.82	6.02	[4]
0.1 M KNO_3	3.07	4.58	1.40	5.85	[5]
0.25 M $R_4N.X$			1.77	6.02	[6]
0	3.09 ± 0.02	4.65 ± 0.04	2.23 ± 0.15	6.40 ± 0.04	*
0.1 M $NaNO_3$	2.89 ± 0.03	4.25 ± 0.04	1.98 ± 0.15	5.99 ± 0.04	
0.5 M $NaNO_3$	2.85 ± 0.04	4.13 ± 0.05	2.11 ± 0.15	5.76 ± 0.02	
1.0 M $NaNO_3$	2.89 ± 0.02	4.10 ± 0.04	2.23 ± 0.15	5.70 ± 0.03	

* Данные А.В. Катровцевой и С.А. Бычковой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали малеиновую и фумаровую кислоты марки "х.ч.". Чистоту реактивов определяли потенциометрическим титрованием. Она составляла 99.7–99.9%. Для создания ионной силы использовали нитрат натрия марки "х.ч.". Для выбора условий проведения калориметрического опыта рассчитывали равновесный состав карбоновых кислот по программе "RRSU" [7] с учетом реакций:

$$L^{2-} + H^+ = HL^-, \quad (1)$$

$$L^{2-} + 2H^+ = H_2L, \quad (2)$$

$$H^+ + OH^- = H_2O. \quad (3)$$

Расчет показал, что при pH > 4 в основном протекает процесс (1), при pH < 4 – присоединение H^+ к частице HL^-.

Экспериментально измеряли теплоты взаимодействия 0.02 М раствора карбоновой кислоты, имеющего заданное значение pH, с раствором азотной кислоты. В калориметрический сосуд помещали 40.0 мл раствора фумаровой или малеиновой кислоты, а в ампулу – точную навеску раствора азотной кислоты. Тепловые эффекты диссоциации малеиновой и фумаровой кислот по первой ступени определяли в интервале pH 3.5-2.5, а по второй ступени – в интервале pH 6.0-4.0. Измерения проводили при 298.15 K и ионной силе раствора 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 ($NaNO_3$). При тех же условиях определяли теплоты разведения HNO_3 в растворах фонового электролита.

Тепловой эффект диссоциации малеиновой кислоты по второй ступени определяли только при I = 0.1 ($NaNO_3$), так как малеиновая кислота образует комплексные соединения с ионом Na^+ [8], и при больших концентрациях $NaNO_3$ вклад теплового эффекта образования NaL^- значителен.

Тепловые эффекты измеряли с помощью калориметра с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [9]. Работу калориметра проверяли по энтальпии растворения KCl в воде. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [10]. Объем калориметрической жидкости составлял 40.06 мл. Экспериментальные данные приведены в табл. 2, 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тепловые эффекты диссоциации малеиновой кислоты рассчитывали по уравнению

$$\Delta_{ass}H = -\Delta_{diss}H = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/\alpha, \quad (4)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.02 М раствора малеиновой кислоты, имеющего заданное значение pH, с раствором HNO_3; $\Delta_{dil}H$ – теплота раз-

Таблица 2. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия 0.02 М раствора малеиновой кислоты с раствором HNO_3 (c = 2.01227 моль/кг раствора, m – масса HNO_3)

I	m, г	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$-\Delta H_{эксп}$
$pH_{исх}$ 6.0, $pH_{кон}$ 4.5				
0.1	0.2195	−1510	360 ± 50	−1870
	0.2207	−1480		−1840
$pH_{исх}$ 3.5, $pH_{кон}$ 2.0				
0.1	0.3028	460	350 ± 50	210
	0.3111	470		120
0.5	0.3118	810	400 ± 50	410
	0.3145	760		360
1.0	0.3162	1040	480 ± 70	560
	0.3182	1000		520

Таблица 3. Тепловые эффекты (Дж/моль) взаимодействия 0.02 М раствора фумаровой кислоты с раствором HNO_3 (c = 1.8955 моль/кг раствора)

I	m, г	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$-\Delta H_{эксп}$
$pH_{исх}$ 3.2, $pH_{кон}$ 2.2				
0.2	0.3930	1050	700 ± 60	350
	0.3964	1030		330
	0.3966	1010		310
0.5	0.3938	1560	820 ± 100	740
	0.3977	1490		670
	0.3978	1570		750
	0.3983	1540		720
1.0	0.3970	2050	900 ± 100	1150
	0.3974	1990		1090
	0.3982	1950		1050
$pH_{исх}$ 4.5, $pH_{кон}$ 3.3				
0.2	0.1753	−990	580 ± 70	−1570
	0.1757	−780		−1360
	0.1770	−960		−1540
0.5	0.1761	440	900 ± 100	−460
	0.1766	310		−590
	0.1789	300		−600
1.0	0.1758	1650	1180 ± 100	470
	0.1784	1540		360
	0.1795	1640		460

Таблица 4. Термодинамические характеристики процессов диссоциации малеиновой кислоты

I	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)
	$H_2L \longleftrightarrow HL^- + H^+$		
0	12.73 ± 0.85	−0.20 ± 0.12	43.4 ± 3.0
0.1	11.30 ± 0.85	0.24 ± 0.06	37.1 ± 2.8
0.5	12.04 ± 0.85	1.00 ± 0.08	37.0 ± 2.8
1.0	12.73 ± 0.85	1.43 ± 0.10	37.9 ± 2.8
	$HL^- \longleftrightarrow L^{2-} + H^+$		
0.1	34.19 ± 0.23	−1.85 ± 0.06	120.9 ± 0.8

Таблица 5. Термодинамические характеристики процессов диссоциации фумаровой кислоты

I	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)
	$H_2A \longleftrightarrow HA^- + H^+$		
0	17.64 ± 0.11	−0.19 ± 0.12	59.8 ± 0.5
0.2	16.38 ± 0.17	0.52 ± 0.06	53.2 ± 0.6
0.5	16.27 ± 0.22	1.14 ± 0.10	50.8 ± 0.8
1.0	16.50 ± 0.11	1.73 ± 0.10	49.5 ± 0.5
	$HA^- \longleftrightarrow A^{2-} + H^+$		
0	26.54 ± 0.22	−3.83 ± 0.15	101.9 ± 0.9
0.2	23.97 ± 0.22	−2.37 ± 0.15	88.4 ± 0.8
0.5	23.57 ± 0.28	−1.16 ± 0.10	83.0 ± 1.0
1.0	23.40 ± 0.22	0.070 ± 0.10	78.3 ± 0.8

ведения азотной кислоты в растворах $NaNO_3$; α – полнота протекания процесса протонирования частицы L^{2-} или HL^-.

Для расчета величины α экспериментальные данные обрабатывали по программе "RRSU" с учетом реакций (1)–(3). Расчет показал, что введенная в раствор азотная кислота вступает в реакцию образования частицы HL^- на ~99%, а процесс присоединения протона к частице HL^- протекает на ~50%. Тепловые эффекты диссоциации малеиновой кислоты, рассчитанные по уравнению (4), приведены в табл. 4.

Тепловые эффекты диссоциации фумаровой кислоты по первой ступени ($H_2A \longleftrightarrow H^+ + HA^-$) рассчитывали по уравнению (4), где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект смешения раствора HNO_3 с 0.02 M раствором фумаровой кислоты с pH 3.2. Полнота протекания процесса составила ~65%.

При определении тепловых эффектов диссоциации фумаровой кислоты по второй ступени в области pH 4.3-3.5 протекали процессы:

$$A^{2-} + H^+ = HA^-, \quad (5)$$

$$HA^- + H^+ = H_2A. \quad (6)$$

Экспериментальный тепловой эффект можно представить в виде суммы тепловых эффектов диссоциации кислоты по первой и второй ступеням:

$$\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H = \alpha_{HA^-}\Delta H_{HA^-} + \alpha_{H_2A}\Delta H_{H_2A}, \quad (7)$$

где $\Delta_{mix}H$ – тепловой эффект взаимодействия 0.02 M раствора фумаровой кислоты, нейтрализованной до pH 4.3, с раствором HNO_3; $\Delta_{dil}H$ – теплота разведения азотной кислоты в растворах фонового электролита; α_{HA^-} – полнота протекания процесса (5); $\alpha_{H_2A}\Delta H_{H_2A}$ – поправка на тепловой эффект процесса (6). Значения ΔH_{H_2A} приведены в табл. 5. Вклад процесса (6) в экспериментальный тепловой эффект составил 16%, α_{HA^-} – 65%. Значения тепловых эффектов ступенчатой диссоциации фумаровой кислоты приведены в табл. 5.

Тепловые эффекты при фиксированных значениях ионной силы были экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению [11]:

$$\Delta H - \Delta z^2\Psi(I) = \Delta H^0 + bI,$$

где ΔH и ΔH^0 – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$; $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически [11]. Результаты расчета термодинамических характеристик при $I = 0$ и фиксированных значениях ионной силы приведены в табл. 4 и 5.

Данные табл. 4 и 5 показывают, что увеличение ионной силы раствора приводит к возрастанию теплового эффекта диссоциации и ΔS. Такой характер зависимости ΔH и ΔS от концентрации фонового электролита можно интерпретировать в соответствии с представлениями о структуре воды и гидратации ионов. Малеиновая кислота является более сильной кислотой по первой ступени диссоциации, а водородный атом второй карбоксильной группы легче диссоциирует у фумаровой кислоты. Соответственно и диссоциация фумаровой кислоты более эндотермична по первой ступени и более экзотермична – по второй.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rajan K., Martell A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 523.
2. *Dellien I., Malmsten L.* // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. P. 2877.
3. *Das D., Dash U., Panda K.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1980. V. 76. P. 2152.
4. *Daniele P., Rigano C., Sammartano S.* // Talanta. 1983. V. 30. P. 81.
5. *Venkatnarayana G., Swamy S. et al.* // Indian. J. Chem. 1984. V. 23A. P. 501.
6. *Daniele P. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 2353.
7. *Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. школа, 1993. 112 с.
8. *Васильев В.П., Орлова Т.Д.* // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 1526.
9. *Christensen J.J., Izatt R.M., Hansen H.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 213.
10. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. № 10.
11. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 810–814

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183+541.128

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НИКЕЛЕВОГО И НИКЕЛЬ-РЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАНЕСЕННЫХ НА СИБУНИТ, НА ИХ ДЕГИДРИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2007 г. А. А. Трофимова*, М. А. Ряшенцева, Н. Ю. Исаева*, Т. В. Ягодовская***, В. Д. Ягодовский***

**Российский университет дружбы народов, Москва*

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

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

E-mail: ryashentseva@comail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.

Дегидрирование изопропанола изучено при 440–680 K. Установлено, что активность катализатора Ni (1 мас. %)/сибунит снижалась после отжигов и закалок и стабилизировалась после последующей обработки плазмой тлеющего разряда O_2 (I) или высокочастотной плазмой в H_2 (II). Показано, что обе обработки снижали активность катализатора ниже точки Кюри (633 K) и увеличивали ее в парамагнитном диапазоне температур (635–680 K); обработка II катализаторов (1 мас. % Ni – 1 мас. % Re)/сибунит и (2 мас. % Ni – 2 мас. % Re)/сибунит плазмой слабо влияла на их активность, а обработка I – существенно ее увеличивала. Обнаружена зависимость кинетических параметров реакции на катализаторе (2 мас. % Ni – 2 мас. % Re)/сибунит от длительности обработки в II. Установлено, что для всех исследованных катализаторов обработка I значительно эффективней изменяет состояние поверхности катализатора, чем обработка II.

Плазмохимические обработки поверхностей металлических и оксидных катализаторов изменяют их каталитическую активность и другие характеристики [1]. Ранее [2, 3] были обнаружены существенные изменения каталитических параметров иридиевых, медно-иридиевых, медных и медно-рениевых катализаторов, подвергавшихся обработкам в плазме тлеющего разряда в кислороде, в отношении окисления CO, дегидроциклизации *н*-гексана и дегидрирования изопропанола. Было обнаружено также, что обработка массивного никеля плазмой тлеющего разряда в O_2 (I), а также плазмой высокочастотного (ВЧ) разряда в водороде (II) резко изменяет характеристики десорбции водорода с его поверхности [4].

Согласно [5], действие газовой плазмы различных типов на поверхность твердого тела создает дополнительные точечные дефекты на его поверхности и в приповерхностном слое, что, вероятно, и определяет изменение свойств катализаторов.

В работе [6] было обнаружено увеличение активности массивного никеля в реакции дегидрирования изопропилового спирта после обработки никеля в плазме тлеющего разряда в кислороде и в безэлектродной ВЧ-плазме в водороде. Представляется интересным продолжить исследование данной реакции с использованием никелевых и никель-рениевых катализаторов, нанесенных на угольный носитель – сибунит, после указанных плазмохимических и термических (отжиг и закалка) обработок.

Цель работы – сравнение действия кислородной плазмы тлеющего разряда (I) и водородной ВЧ-плазмы (II) на каталитическую активность указанных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя применяли сибунит (sib) – гранулированный пироуглерод с насыпной массой 0.6 г/см^3, удельная поверхность, измеренная по азоту – 680 м^2/г, а по адсорбции фенола – 230 м^2/г, размер гранул 2 –3 мм [7]. Использовали катализаторы: 1 мас. % Ni/sib, (1 мас. % Ni – 1 мас. % Re/sib) и (2 мас. % Ni – 2 мас. % Re)/sib. Катализаторы готовили пропиткой растворами уксуснокислого никеля и NH_4ReO_4, образцы высушивали при 390 K и восстанавливали в токе H_2 при 673 K.

Реакцию дегидрирования изопропилового спирта на катализаторе (1 мас. % Ni – 1 мас. % Re)/sib изучали в проточной установке с использованием хроматографического анализа реакционной смеси, а также в статических вакуумных условиях (катализатор 2 мас. % Ni – 2 мас. % Re)/sib.

Условия обработки I описаны в [3], обработки II – в [4]. Методика определения характери-

стик реакции в проточной установке изложена в работе [3].

В вакуумной установке изучали кинетику реакции дегидрирования изопропанола по накоплению водорода со временем, поскольку в условиях данных опытов побочная реакция крекинга спирта с образованием пропана протекала в незначительной степени. Исходный образец помещали в кварцевый реактор, откачивали до давления ~10^{-6} мм рт. ст. и восстанавливали водородом (~0.1 мм рт. ст.) при 623 K в течение 40 мин. Методика проведения кинетического опыта описана в [4].

Объектами исследования были исходные образцы и те же образцы после термообработок, а также после обработки II (частота 69 МГц) с последующими термообработками. Обработку I проводили в другой вакуумной установке, переносили образцы в установку для изучения реакции, откачивали их и восстанавливали водородом при 623 K. Условия всех обработок описаны в [2–4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дегидрирование изопропанола на катализаторе 1% Ni/sib

Исходный образец. В проточном реакторе в диапазоне температур 433–663 K в продуктах реакции обнаружен ацетон и пропан. До 585 K селективность по ацетону составляла 100%, в интервале температур 590–633 K от 74 до 90%. Вода в продуктах реакции не была обнаружена, что согласуется с данными [8]. Степень превращения в указанном интервале температур возрастала от 45 до 90%. В интервале 445–495 K выход ацетона увеличивался с температурой от 500 до 1300 ммоль/(г ч), а начиная с 500 до 633 K (точка Кюри) – 1700 ммоль/(г ч). Выше точки Кюри в парамагнитном диапазоне температур (633–673 K) выход ацетона снижается до 63%. В повторном опыте до 633 K выход ацетона снижался в среднем на 13%, а в парамагнитном состоянии – в ~3 раза. Следовательно, каталитическая активность исходного образца Ni/sib оказалась нестабильной.

Влияние термообработок на исходный образец 1% Ni/sib. Применяли отжиг – медленное в течение 1 ч охлаждение образца от температуры Таммана (0.34 $T_{пл}$ = 587 K для Ni) до комнатной температуры и закалку от температуры Таммана до 77 K за 1 мин (табл. 1). При 0.34 $T_{пл}$ концентрация подвижных адатомов металла достигает максимального значения, при которой они находятся в равновесии с атомами, локализованными в ступенях роста кристалла [9]. При отжиге их концентрация должна снижаться и достигать при комнатной температуре минимального значения, а после закалки, напротив, в значительной степени сохраняться. Соответствующие характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние термообработок (А – отжиг, В – закалка) катализатора 1 мас. % Ni/sib на выход ацетона (n, ммоль/(г ч) и селективность (S, %)

T, K	n	S	n	S	n	S
	исходное		A		B	
563	1248	100	1059	100	1741	88.5
593	1305	90	1191	79	1509	63
613	1532	80	1248	67	1183	39
633	1702	74	1304	58	42.5	3.4
663	1588.6	63	1248	46	34	2.6

Таблица 2. Влияние термообработок (А – отжиг, В – закалка) катализатора 1 мас. % Ni/sib (после обработки II) на относительный выход ацетона

T, K	n/n_0	T, K	n/n_0	T, K	n/n_0
II		II + A		II + B	
500	0.054	508	0.078	503	0.068
603	0.53	603	0.23	607	0.22
675	0.96	673	0.59	678	13.2

В указанном интервале температур (563–663 K) степень превращения спирта растет от 40 до 90%. После закалки при низкой температуре до 593 K выход ацетона увеличивается на 15–40%, однако при повторных опытах активность катализатора резко падает. Выше точки Кюри после закалки происходит практически полная дезактивация катализатора. Снижение селективности с ростом температуры связано с увеличением доли образующегося пропана. Влияние термических обработок показало, что адатомы никеля входят в состав каталитически активных центров (как это ранее было показано на примере пленок Pt [10]), однако, эти центры неустойчивы и переходят в другие структуры, не обладающие активностью.

Дегидрирование изопропанола на катализаторе 1% Ni/sib после плазмохимических обработок

Действие обоих типов плазмы в значительной степени стабилизировало активность катализатора.

Обработка II. Селективность по ацетону увеличивалась с температурой от 50 до 80%. Значения характеристик реакции до и после термообработок, а также после обработки II приведены в табл. 2 и 3. Видно, что после термообработок активность снижается за исключением температуры 678 K (парамагнитное состояние), при которой наблюдается резкое увеличение активности. Ниже приведены значения экспериментальной

Таблица 3. Влияние обработки I катализатора 1% Ni/sib и последующих отжигов (А) и закалок (В) на величину относительного выхода ацетона n_{O_2}/n

T, K	I	I + A	I + B
605	0.23	0.39	0.45
675	0.79	1.30	38.8

энергии активации реакции (E, кДж/моль) и логарифмов предэкспоненты $\ln n_0$ для исходного катализатора, после обработки II, после отжига (А) и закалки (В):

Обработка	Исходный	A	II	II + A	II + B
E	13.5 ± 3	9.5 ± 4	47.3 ± 2	36.0 ± 2	32.0 ± 2
$\ln n_0$	10.0	9.0	15.7	13.0	12.4

Видно, что после обработки II существенно увеличивается энергия активации, в меньшей степени предэкспонента. Отжиг и закалка в некоторой степени компенсирует рост этих величин, однако преобладающее увеличение энергии активации указывает на изменение структуры активных центров с меньшей активностью, несмотря на рост их количества (рост предэкспоненты), что и приводит к снижению выхода ацетона.

Обработка I. В табл. 3 приведены данные, характеризующие влияние отжига и закалки образцов после их обработки I на выход ацетона ниже и выше точки Кюри (631 K). Видно, что в ферромагнитном состоянии никеля после обработки I выход уменьшается и остается более низким при термообработках, в то время как в парамагнитном состоянии металла термообработки после обработки I увеличивают выход, что особенно резко проявляется после закалки образца (в 38.8 раза). В этом случае сочетание плазменной обработки и термообработок выражено более резко, чем при обработке II.

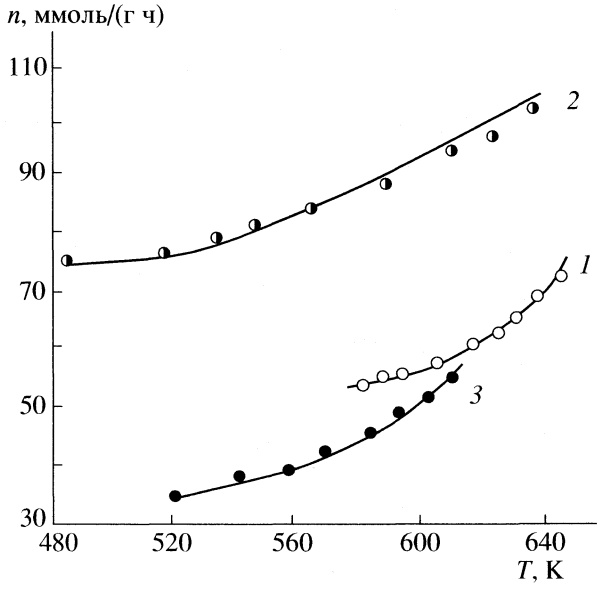


Рис. 1. Зависимости выхода ацетона на катализаторе (1% Ni – 1% Re)/sib от температуры; *1* – исходное состояние катализатора, *2* – после обработки I, *3* – после обработки II.

Снижение каталитической активности 1 мас. % Ni/sib в ферромагнитном интервале температур обусловлено формированием более многочисленных, но обладающих малой активностью центров. Об этом свидетельствует рост экспериментальной энергии активации от 13.5 кДж/моль до обработки I до 52.5 кДж/моль после обработки I и закалки, при этом логарифм предэкспоненты увеличивался от 10.0 до 16.1 (эти расчеты соответствуют 20–30%-ной степени превращения спирта). Указанные условия сопровождались ростом селективности на 20–30% за счет снижения выхода пропана. Описанное влияние плазменных и термических обработок относится к обоим типам плазмы.

Напротив, при температурах выше точки Кюри (в парамагнитном состоянии металла) упомянутые серии обработок увеличивают активность катализатора. Этот эффект более резко выражен после обработки I и последующей закалки от температуры Таммана. Возможно, совокупное действие обеих обработок создает новые поверхностные структуры, обладающие высокой активностью за счет подвижных адатомов никеля. В [4] было показано, что водород гораздо более прочно удерживается на поверхности никеля в парамагнитном состоянии, чем в ферромагнитном. Это можно связать с более высокой активностью центров, сформировавшихся в парамагнитном состоянии.

Дегидрирование изопропанола на никель-рениевых сибунитных катализаторах

Согласно [8, 11] биметаллические системы, содержащие рений, обладают более высокой стабильностью по сравнению с монометаллическими, что и было подтверждено в данной работе для никель-рениевых катализаторов, нанесенных на сибунит.

Катализатор (1% Ni – 1% Re/sib). На рис. 1 в качестве примера показаны температурные зависимости выхода ацетона до и после обработки в плазмах. Более подробно характеристики реакции представлены в табл. 4. Из табл. 4 следует, что после обработки II глубина превращения спирта падает в среднем на 25%, а выход ацетона уменьшается на ~10%, средняя селективность по

ацетону практически не изменяется (исходное значение 92%, после обработок I и II – 94 и 92% соответственно).

Обработка I, напротив, сопровождается увеличением степени превращения спирта на ~14%, выхода ацетона на ~40%, а также некоторым ростом селективности по ацетону.

Таким образом, по отношению к никель-рениевому анализатоу на сибуните действие обработок I и II существенно различаются. В первом случае активность катализатора значительно увеличилась, а во втором – характеристики реакции изменились мало. В отличие от никелевого катализатора образование пропана на никель-рениевом катализаторе было незначительным. Это позволило исследовать кинетику реакции на никель-рениевом катализаторе по скорости образования водорода в вакуумных условиях.

Катализатор (2% Ni – 2% Re)/sib. Кинетику дегидрирования изопропанола изучали в статических условиях в интервале 455–570 K по зависимости давления образующегося водорода от времени, скорость при $t = 1$ мин (W_1) определяли с помощью эмпирической формулы $p_{H_2} = at^n$ [6]. Определяли зависимость W_1 от начального давления изопропанола (p_0), а также температурную зависимость скорости реакции при постоянном p_0.

На рис. 2 показаны зависимости W_1 от p_0 для исходного образца (0.376 г) и того же образца после обработки II, а также образца (0.331 г) после обработки I. Во всех случаях эти зависимости были однотипными : при низких значениях давлений ~ до 4×10^{-2} мм рт. ст. скорость слабо зависит от p_0, а выше этого значения линейно увеличивается с ростом давления, т.е. порядок реакции первый.

Возможно, наблюдаемая зависимость связана с накоплением водорода, который, как и в случае медно-рениевых катализаторов [3], входит в состав активного центра, и на таких центрах реакция начинается при достаточно высоких давлениях спирта, когда число указанных центров становится значительным.

Обработка I резко увеличила активность катализатора (рис. 3): константа скорости при (473) увеличилась в 3.7 раза. После обработки II результат зависел от длительности обработки (табл. 5).

Видно, что после обработки катализатора II в течение 10 мин энергия активации и логарифм предэкспоненты увеличиваются в ~2 раза, если же время обработки составляет 15 мин при более высоком исходном давлении изопропанола, то энергия активации не изменяется, а предэкспонента растет. Следовательно, в первом случае формируются малоактивные центры, и, несмотря на рост их количества, активность снижается. Во втором случае при более длительной обработке

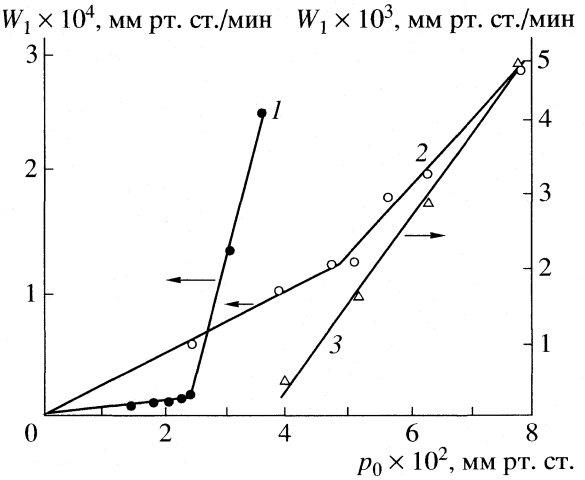


Рис. 2. Зависимости начальной скорости реакции W_1 от начального давления изопропанола p_0; *1* и *2* – (1% Ni – 1% Re)/sib до и после обработки II, того же катализатора в данной плазме. *3* – катализатор (2% Ni – 2% Re)/sib после обработки I.

структура центров не изменяется, но растет их число, что и приводит к увеличению активности (отношение констант $k_{II}/k_0 = 3.5$ при 523 K). После

Таблица 4. Характеристики активности и селективности катализатора (1% Ni – 1% Re)/sib (y – степень превращения спирта, n_a – выход ацетона, ммоль/(г ч)

T, K	y, %	n_a
до обработки		
585	20	50.5
605	70.9	57.8
623	71.2	66.7
633	75.7	68.4
после обработки II		
573	54.4	48.6
623	56.6	54.1
633	57.7	56.2
643	60.7	64.3
после обработки I		
513	82.7	74.1
593	83.7	87.1
1613	84.2	92.4
623	84.2	93.4

Таблица 5. Значения экспериментальной энергии активации (E_a кДж/моль) и $\ln k_0$ при различных условиях проведения опытов на катализаторе (2% Ni – 2% Re)/sib, (τ – время обработки)

Катализатор	τ, мин	$p_0 \times 10^2$	E_a	$\ln k_0$
До обработки	0	3.4	31.2 ± 2	4.7 ± 0.5
После обработки II	10	3.4	61.7 ± 8	10.8 ± 1.5
После обработки II	15	6.0	30.7 ± 4	5.93 ± 1
После обработки I	20	3.3	67.6 ± 3	17.3

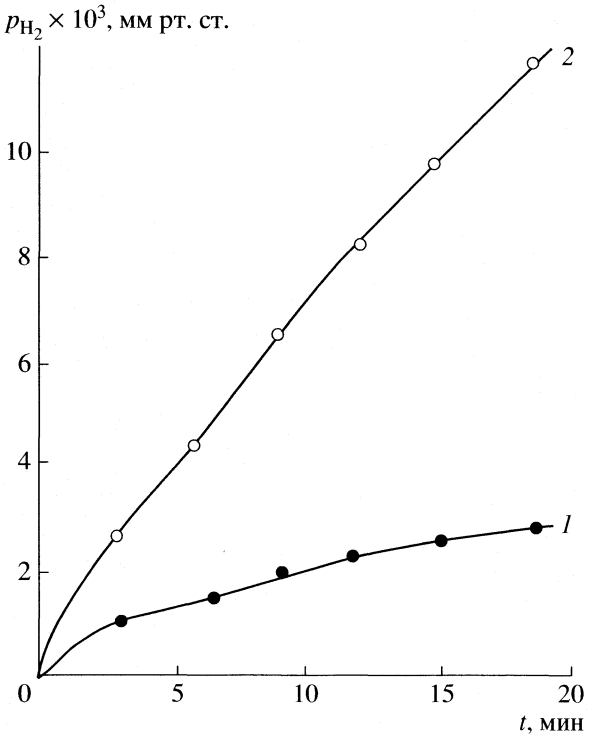


Рис. 3. Реакция дегидрирования изопропанола на (2% Ni – 2% Re)/sib. Зависимости давления водорода от времени при $p_0 = 3.3 \times 10^{-2}$ мм рт.ст. до (*1*) и после обработки I (*2*).

обработки I образовались многочисленные центры такой же структуры, как и после 10-минутной обработки II, за счет чего резко увеличилась активность.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что образование устойчивых дефектов на поверхности металлических частиц, за счет которых формируются каталитически активные центры, происходит с различной эффективностью в зависимости от типа используемой плазмы: тлеющий разряд в кислороде в значительно большей степени изменял состояние поверхности металла, чем высокочастотный разряд в водороде. Изменение каталитической активности в случае никеля зависело от его магнитного состояния, а в случае никель-рениевого катализатора – от длительности обработки в высокочастотной плазме в H_2.

Авторы благодарят А.А. Кондарь за участие в проведении опытов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ягодовская Т.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 775.
2. *Псху З.В., Ягодовская Т.В., Ягодовский В.Д.* // Там же. 2002. Т. 76. № 3. С. 437.
3. *Псху З.В., Ряшенцева М.А., Ягодовская Т.В. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 8. С. 1439.
4. *Ягодовский В.Д., Псху З.В., Ягодовская Т.В. и др.* // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 308.
5. *Мартыненко Ю.В.* / Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы. ВИНИТИ. 1982. Т. 3. С. 119.
6. *Ягодовский В.Д., Исаева Н.Ю., Кондарь А.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1194.
7. *Семиколенов В.А.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 2. С. 320.
8. *Ряшенцева М.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2381.
9. *Шимулис В.И., Грязнов В.М.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. № 3. С. 643.
10. *Грязнов В.М., Ягодовский В.Д., Шимулис В.И.* // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. № 3. С. 221.
11. *Ряшенцева М.А.* // Успехи химии. 1998. Т. 66. № 1. С. 175.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 815–819

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЗОНИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Fe(III)

© 2007 г. Е. М. Бенько, А. В. Муковня, В. В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет
E-mail: benko@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2006 г.

Изучено озонирование ряда модельных соединений лигнина (гваякола, 2,6-диметоксифенола, фенола, ванилина) в кислой среде в присутствии ионов железа(III). Установлено, что Fe^{3+} не влияет на начальную скорость реакции модельных фенолов с озоном, но ускоряет окисление промежуточных продуктов озонолиза. Определены зависимости величин общего расхода озона и эффективных констант скорости каталитических стадий реакций от концентрации металла. Исследован механизм каталитической реакции. При использовании щавелевой кислоты в качестве конкурентного хелатного лиганда получены данные, свидетельствующие о том, что комплексообразование с Fe^{3+} является основным фактором ускорения озонолиза модельных фенолов на стадии окисления образующихся в качестве промежуточных продуктов двухосновных карбоновых кислот и альдегидов C_2.

Многие современные методы конверсии растительных лигноцеллюлозных материалов связаны с использованием озона, который обладает высокой реакционной способностью и не образует токсичных побочных продуктов. В то же время в области озонных технологий интенсивно развиваются исследования озонокаталитических процессов, позволяющих повысить эффективность и селективность озонирования различных органических соединений. С помощью гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов, в частности железа, удается значительно увеличить скорость удаления общего органического углерода (ТОС) при озонировании трудно окисляемых поллютантов [1].

При обсуждении механизма озонокаталитических реакций обычно рассматривают два основных фактора: активация озона за счет образования более активных $OH^{\bullet}$-радикалов, и активация окисляемого вещества за счет образования более легко окисляемых комплексов с катализатором [1].

Ранее [2–4] нами были исследованы кинетические закономерности озонолиза ряда фенольных соединений, моделирующих структурное звено макромолекулы лигнина (фенола, гваякола, 2,6-диметоксифенола, ванилина и др.). Целью настоящей работы являлось изучение влияния ионов железа(III) на скорость озонолиза этих соединений и выяснение механизма наблюдаемых каталитических реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали органические реактивы фирмы "Fluka", а также сульфат железа $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ марки "х.ч". Озонирование проводили в водных растворах, подкисленных до pH 1.5 с помощью H_2SO_4. Использовали цилиндрический барботажный реактор с реакционным объемом 20 мл. Озон получали в лабораторном стеклянном озонаторе из воздуха (концентрация озона ~60 мг/л, скорость газового потока 10 л/ч). Концентрацию озона в газовой смеси на входе и выходе из реактора определяли с помощью озонометра "Медозон 254/3" по оптическому поглощению озона при 254 нм (мольная экстинкция 3300 M^{-1} $см^{-1}$). Электронные спектры исследуемых растворов регистрировали на спектрофотометре Cary 3E "Varian".

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Озонирование гваякола и других модельных фенолов в присутствии Fe^{3+}

Экспериментальные данные по кинетике реакций модельных соединений с озоном были получены в виде зависимостей концентрации непрореагировавшего озона в газовой фазе на выходе из реактора от времени озонирования. Опыты проводились при постоянной концентрации модельного фенола (5×10^{-3} М) и различных концентрациях Fe^{3+} (5×10^{-3}–1×10^{-1}М). Кинетические кривые, полученные для гваякола, приведены на рис. 1.

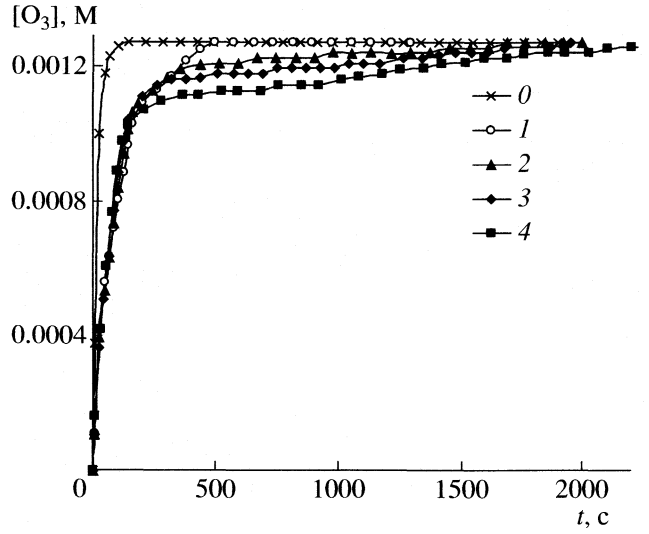


Рис. 1. Зависимости концентрации озона на выходе из реактора от времени при озонировании гваякола в присутствии Fe^{3+}; $[G]_0 = 0$ (*0*), $[G]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[Fe^{3+}]:[G] = 0$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.5 (*3*), 1 (*4*).

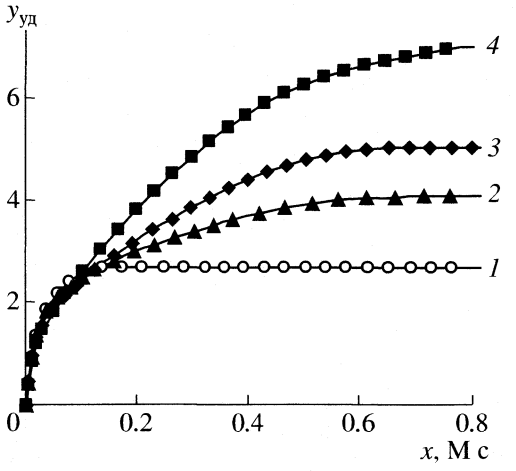


Рис. 2. Кинетика расхода озона (в координатах $y_{уд}(x)$ уравнения (*2*)) при озонировании гваякола в присутствии Fe^{3+}. $[G]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М, $[Fe^{3+}]:[G] = 0$ (*1*), 0.2 (*2*); 0.5 (*3*), 1 (*4*).

Для оценки скорости реакции применяли описанный в [5] метод. По кинетическим кривым рассчитывали расход озона y в реакции к моменту времени t и параметр x (с точностью до множителя W равный количеству непрореагировавшего озона):

$$y = W\int_0^t (c_0 - c)dt - Kc(t), \quad x = \int_0^t c dt.$$

Эффективную константу скорости реакции k определяли путем аппроксимации экспериментальных данных уравнениями

$$y = A_0(1 - e^{-kKx}), \qquad (1)$$

$$y_{уд} = (1 - e^{-kKx}), \qquad (2)$$

где W – удельная скорость газового потока, c_0 и c – концентрации озона на входе и выходе из реактора, K – константа равновесного распределения озона между газовой и жидкой фазой, A_0 – начальная концентрации окисляемого вещества.

Таблица 1. Общий расход озона (P, моль/моль) и эффективные константы скорости каталитической стадии озонолиза модельных соединений в зависимости от относительной концентрации Fe^{3+}

$[Fe^{3+}]$: [MC]	P	$k_{2кат}$, л/(моль с)
Гваякол		
0	2.6	0
0.2	4.2	4
0.5	5.1	8
1	7.3	13
2	7.1	12
5	6.6	14
10	7.0	13
2,6-Диметоксифенол		
0	2.4	0
1	6.2	9
Фенол		
0	2.6	0
1	6.5	11
Ванилин		
0	2.8	0
1	7.1	14

На рис. 2 данные по озонированию гваякола представлены в координатах уравнения (2) в виде зависимости $y_{уд}(x)$, отражающей кинетику расхода озона в реакции. Из полученных результатов следует, что присутствие в системе ионов железа практически не влияет на начальную скорость реакции озона с гваяколом. Эффективная константа скорости реакции k_1, во всем изученном диапазоне концентраций Fe^{3+} остается постоянной и равной 1.5×10^2 M^{-1} c^{-1}.

Каталитический эффект ионов Fe^{3+} проявляется на последующих стадиях озонирования при расходе озона $P > 2$–2.5. При этом общий расход озона и эффективная константа скорости каталитической стадии реакции $k_{кат}$ увеличиваются с ростом концентрации Fe^{3+}, достигают максимально-

го значения при эквимолекулярном соотношении Fe^{3+} и гваякола и далее не изменяются в области десятикратного избытка Fe^{3+}. Соответствующие данные представлены в табл. 1. Расчеты $k_{кат}$ проводились по уравнению (2) для участков кинетических кривых, соответствующих $y_{уд} \geq 2.5$.

При озонировании фенола, ванилина, 2,6-диметоксифенола получены аналогичные результаты – каталитическое действие Fe^{3+} обнаружено только на стадии окисления промежуточных продуктов при расходе озона >2 моль-экв. Значения общего расхода озона и эффективных констант скорости каталитических реакций, как видно из табл. 1, сопоставимы для всех модельных соединений.

Наблюдаемая независимость начальной скорости реакции от наличия в системе Fe^{3+}, в какой-то мере противоречит тому факту, что подобные соединения способны к образованию хелатных комплексов с ионами переходных металлов [6]. Наличие в растворе окрашенных, поглощающих в области 400–500 нм, комплексов Fe^{3+} с гваяколом и 2,6-диметоксифенолом показано нами с помощью электронной спектроскопии. Исследована кинетика комплексообразования. В соответствии с полученными данными, для озонирования были использованы не только свежеприготовленные, но и предварительно инкубированные в течение 15–20 мин растворы гваякола и железа(III), что, однако, никак не отразилось на конечном результате.

Тот факт, что добавление Fe^{3+} не влияет на скорость окисления озоном фенола, но ускоряет деградацию промежуточных продуктов реакции, и тем самым приводит к заметному уменьшению показателя ТОС, отмечен также в литературе [7].

Согласно полученным нами ранее с помощью УФ-спектроскопии данным, на стадии озонирования гваякола, соответствующей поглощению 2 молей озона, уже разрушены ароматические структуры (λ = 274 нм) и промежуточные соединения с системой сопряженных двойных связей >C=C< и >C=O (λ = 245 нм) [2, 4]. В ИК-спектрах промежуточных продуктов отсутствуют полосы, характерные для ароматического (1610, 1595, 1500, 1430 $см^{-1}$) и гваяцильного кольца (1270, 1085 $см^{-1}$) и ярко выражены полосы поглощения карбоксильных групп карбоновых кислот и эфиров (1710–1750 $см^{-1}$) [4].

В соответствии с обсуждаемыми в литературе схемами озонолиза фенолов [8, 9], в качестве основных промежуточных продуктов на этом этапе реакции рассматриваются производные малеиновой кислоты) и предельные альдегиды и кислоты C_2 (типа глиоксаля, глиоксалевой кислоты). Окисление именно этих соединений, согласно полученным результатам, катализируется ионами Fe(III).

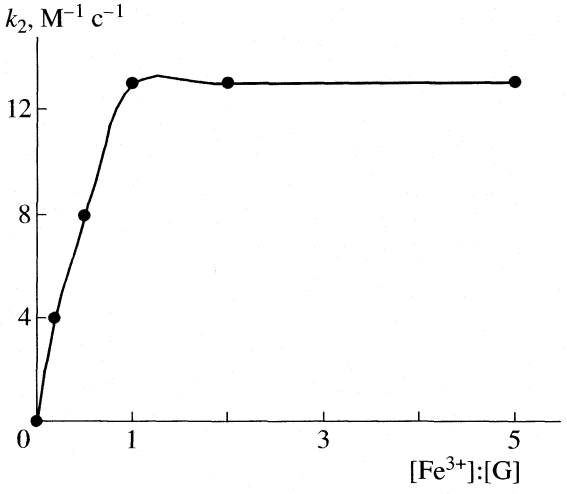


Рис. 3. Зависимость константы скорости каталитической стадии озонолиза гваякола от относительной концентрации Fe^{3+}, $[G]_0 = 5 \times 10^{-3}$ М.

Озонирование гваякола в присутствии Fe^{3+} и добавок щавелевой кислоты

Можно предположить, что в основе механизма изучаемой каталитической реакции лежит комплексообразование между Fe^{3+} и рассматриваемыми промежуточными продуктами озонолиза гваякола C_2, являющимися классическими бидентантными лигандами.

Помимо литературных данных о механизме каталитического озонирования различных органических соединений в присутствии ионов переходных металлов [1], к такому выводу приводит рассмотрение корреляций между наблюдаемыми каталитическими эффектами и стехиометрическими соотношениями катализатора Fe^{3+} и окисляемого субстрата – гваякола.

Как следует из рис. 3, константа скорости каталитической стадии реакции $k_{кат}$ практически линейно растет с увеличением концентрации ионов железа до точки, соответствующей эквимолекулярному соотношению железа и гваякола [Fe^{3+}]:[G] = 1:1, и дальше не меняется. Поскольку при разрыве двойных связей в ароматическом кольце образуются три фрагмента с двумя атомами углерода C_2, несущими на себе кислотные и альдегидные группы, соотношение катализатора и субстрата становится равным [Fe^{3+}]:[C_2] = 1:3. Учитывая, что максимальное координационное число ионов Fe^{3+} равно 6, а промежуточные продукты C_2 – бидентантные лиганды, такое соотношение при высоких константах связывания соответствует предельному заполнению координационной сферы комплекса.

Для косвенного подтверждения наших предположений были проведены эксперименты по озонированию гваякола в присутствии Fe(III) и добавок щавелевой кислоты.

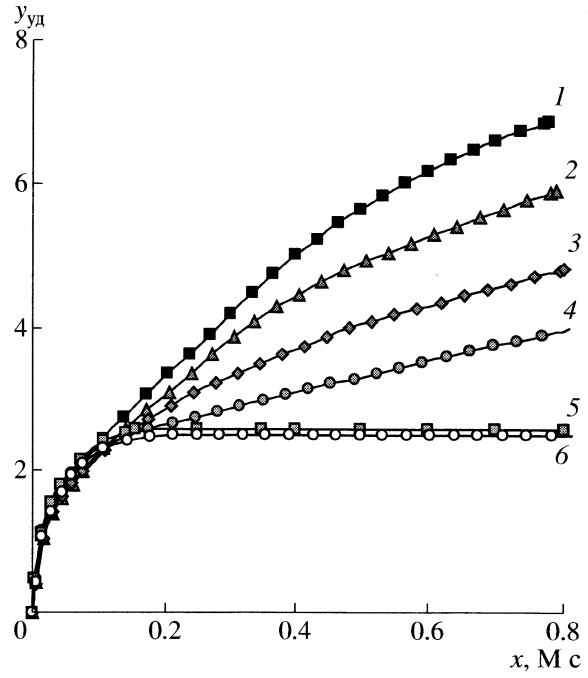


Рис. 4. Кинетика расхода озона (в координатах $y_{уд}(x)$ уравнения (*2*)) при озонировании гваякола в присутствии Fe^{3+} и добавок щавелевой кислоты; $[G]_0 = 5 \times \times 10^{-3}$ М, $[Fe^{3+}]:[G]:[H_2C_2O_4] = 1:1:0$ (*1*); 1:1:1 (*2*), 1:1:3 (*3*), 1:1:10 (*4*), 1:1:50 (*5*), 0:1:0 (*6*).

Известно, что оксалаты способны к образованию прочных ацидокомплексов с ионами переходных металлов. Для железа константа устойчивости комплексного иона $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3^{2-}]^{3-}$ равна $K = 1.6 \times 10^{20}$ [10]. Следовательно, щавелевую кислоту можно рассматривать в качестве эффективного конкурентного лиганда.

С другой стороны, щавелевая кислота относится к веществам, трудно окисляемым озоном. Константа скорости реакции с озоном в кислой среде $k \le 4 \times 10^{-2}$ M^{-1} c^{-1} [11].

Нами было исследовано влияние ионов железа(III) на скорость окисления щавелевой кислоты озоном. Установлено, что, несмотря на заметный каталитический эффект Fe^{3+}, абсолютное значение константы скорости каталитической реакции мало. Рассчитанные из кинетических кривых озонирования величины констант начальной скорости реакции составляют 0.7–0.9 $M^{-1}c^{-1}$ для соотношений $[H_2C_2O_4]:[Fe^{3+}] = 1:1$ и 1:3 соответственно.

В связи с этим можно полагать, что реакция окисления щавелевой кислоты, катализируемая ионами железа, не будет вносить существенного вклада в общий расход озона в условиях нашего эксперимента, т.е. при совместном озонировании гваякола и щавелевой кислоты в присутствии Fe(III). Экспериментально было подтверждено, что кривые каталитического озонирования щавелевой кислоты для интервала исследуемых концентраций ($[H_2C_2O_4] \le 1$ М, $[Fe^{3+}] = 5 \times 10^{-3}$ М) совпадают с кривой для пустого реактора.

На рис. 4 и в табл. 2 представлены данные по совместному озонированию гваякола и щавелевой кислоты в присутствии ионов железа. На рис. 4 показаны кинетические кривые озонирования в координатах уравнения (4), в табл. 2 приведены значения общего расхода озона и эффективных констант скорости каталитических реакций. Мольное соотношение гваякола и железа оставалось постоянным равным 1:1. Долю щавелевой кислоты варьировали.

Как следует из полученных результатов, при добавлении в озонируемый раствор гваякола щавелевой кислоты наблюдается подавление каталитической активности ионов железа. Образуя "неактивные" оксалатные комплексы, железо как бы "выводится" из реакции.

Предположим, что:

1) оксалат-ионы и C_2-лиганды конкурируют между собой за связывание ионов железа;

2) ввиду высокого значения констант устойчивости комплексов, в растворе нет свободных ионов железа;

3) константы устойчивости комплексов Fe^{3+} с C_2-лигандами существенно не превышают кон-

Таблица 2. Общий расход озона и эффективные константы скорости каталитической стадии озонолиза гваякола в зависимости от относительных концентраций Fe^{3+}, гваякола и щавелевой кислоты (P – расход озона, моль/моль)

$[Fe^{3+}] : [G] : [H_2C_2O_4]$	$[C_2] : [H_2C_2O_4]$	P	$k_{2эксп}$, л/(моль с)	$k_{2теор}$, л/(моль с)
1 : 1 : 0	–	6.9	10.8	10.8
1 : 1 : 1	1 : 0.3	6.0	8.3	8.1
1 : 1 : 3	1 : 1	4.9	5.2	5.4
1 : 1 : 10	1 : 3.5	4.0	2.5	2.4
1 : 1 : 50	1 : 17	2.6	0	0.6
0 : 1 : 0	–	2.5	0	–

станту устойчивости комплекса Fe^{3+} с оксалат-ионами;

4) комплексы железа с оксалатом практически неактивны по отношению к озону.

Тогда, принимая во внимание, что скорость каталитического окисления промежуточных продуктов озонолиза гваякола C_2 пропорциональна концентрации Fe(III), из известного соотношения лигандов $[C_2]:[H_2C_2O_4]$ можно оценить относительное уменьшение скорости реакции при введении в систему щавелевой кислоты. Рассчитанные таким способом величины констант скорости приведены в табл. 2. Как видно, они полностью совпадают с величинами, найденными из опыта.

Таким образом, полученные результаты не противоречат сделанным предположениям и свидетельствуют о том, что комплексообразование с Fe^{3+} является основным фактором ускорения озонолиза модельных фенолов на стадии окисления образующихся в качестве промежуточных продуктов двухосновных карбоновых кислот и альдегидов C_2.

В заключение следует также отметить, что по общему расходу озона в реакции и глубине превращения каталитическое озонирование модельных фенольных соединений в присутствии ионов Fe(III) сопоставимо с исследованным нами ранее озонированием в щелочных растворах при pH 8 [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦНТП (код проекта 2005-РИ-112.0/001/056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Legube B., Karpel Vel Leitner N.* // Catalysis Today. 1999. V. 53. P. 61.
2. *Бенько Е.М., Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 4. С. 663.
3. *Бенько Е.М., Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 829.
4. *Мамлеева Н.А., Бенько Е.М., Бокова М.Н. и др.* // Там же. 2003. Т. 77. № 6. С. 1032.
5. *Пряхин А.Н., Гусенкова М.М., Кастерин К.В. и др.* // Там же. 1988. Т. 72. № 10. С. 1847.
6. *Peart C., Ni Y.* // J. of Wood Chemistry and Technology. 2001. V. 21. N. 2. P.113–120.
7. *Abe K., Tanaka K.* // Toxicol. Environ. Chem. 1996. V. 54. № 1–4. P. 187.
8. *Bailey P.S.* // Ozonation in Organic Chemistry. N.Y.: Acad. Press, 1982. V. 2. P. 36.
9. *Massatoshi M., Tasuro S., Yoshitishi N., Hiroshi S.* // J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1986. № 4. P. 545.
10. *Кузнецов Н.Т., Степин Б.Т., Алекбедова Л.Ю., Рукк Н.С.* // Комплексные соединения. М.: МИТХ, 2002.
11. *Hoigne J., Bader H.* // Water Research. 1983. V. 17. P. 185.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 820–824

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124:628.3

ОЗОНИРОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

© 2007 г. М. М. Ксенофонтова, А. Н. Митрофанова, Н. А. Мамлеева, В. В. Лунин

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

E-mail: mamleeva@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 31.03.2006 г.

Изучена кинетика озонирования лигносульфоната натрия (ЛС) в присутствии H_2O_2. Определены эффективные значения констант скорости окисления ЛС и общий расход озона. Отмечено, что величина $k_{эф} = 30 \pm 8$ M^{-1} c^{-1} не зависит от концентрации H_2O_2; с увеличением концентрации H_2O_2 от 1.0×10^{-4} до 1.0×10^{-3} М общий расход озона уменьшается. Установлено, что это связано с участием радикалов, инициированных в реакции $O_3 + H_2O_2$ в превращении ЛС. На основании кинетических данных и данных УФ- и ИК-спектроскопии сделан вывод, что в системе ЛС + O_3 + H_2O_2 деструкция ароматической системы ЛС обусловлена взаимодействием ЛС с O_3, а генерированные в этой системе радикалы обеспечивают более глубокую деструкцию ЛС при взаимодействии с алифатическими фрагментами макромолекулы ЛС и низкомолекулярными продуктами окисления полимера. Показано, что варьирование содержания пероксида водорода при проведении озонирования ЛС позволяет достигнуть различной глубины окисления полимера.

Озон находит широкое применение в процессах делигнификации древесной массы при производстве бумаги, а также для очистки сточных вод (целлюлозо-бумажной промышленности) от фенольных соединений. В работах [1–4] изучен озонолиз лигнина и его производного – лигносульфоната натрия. Показано, что реакция озона с лигнинами является многостадийным процессом. В качестве промежуточных соединений образуются насыщенные кислоты, альдегиды, кислоты, эфиры, спирты, многие из которых устойчивы к окислению озоном.

Для более эффективного удаления органического углерода в последние годы используют новые окислительные методы, позволяющие проводить окисление до CO_2 и H_2O. Столь глубокого окисления можно достигнуть при использовании систем, которые дают возможность инициировать радикальные процессы. В связи с этим целесообразно применение комбинации озона с пероксидом водорода, так как в этой системе образуются радикалы, которые эффективно окисляют органические вещества в растворе [5–8].

Задачей настоящего исследования является изучение влияния пероксида водорода на реакцию озона с лигносульфонатом натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали лигносульфонат натрия (ЛС) Слокского целлюлозно-бумажного комбината (Слока, Латвия). Экспериментальная установка и методика проведения эксперимента описаны в [1]. Озонирование проводили при 298 K, начальной концентрации озона 1.2×10^{-3} моль/л (60 мг/л) и объемной скорости потока газовой смеси 10.0 л/ч. Объем реакционной смеси составлял 20.0 мл.

Концентрации ЛС варьировали в интервале 1.0–5.0 г/л, а концентрацию H_2O_2 – в диапазоне 1.0×10^{-4}–1.0×10^{-1} М. Реакцию проводили в дистиллированной воде.

Кинетику реакции озонирования изучали, анализируя содержание озона в газовой смеси на выходе из реактора. Критерием окончания реакции считали равенство концентраций на входе и выходе из реактора. Регистрацию УФ-спектров водных растворов лигносульфоната натрия проводили на спектрофотометре Cary 3E, Varian (США).

Образцы для измерения ИК-спектров готовили следующим образом. Растворы исходных веществ и продуктов озонирования выпаривали на воздухе. Из твердых образцов готовили таблетки с KBr (ЛС : KBr = 1 : 100), содержащим 0.3% $K_4Fe(CN)_6$ по методике [9]. ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра Equinox 55/C, Bruker (Германия) в области 4000–400 $см^{-1}$ при разрешении 4 $см^{-1}$. В качестве стандарта была выбрана полоса при $\nu = 590$ $см^{-1}$, принадлежащая $K_4Fe(CN)_6$. Относительные оптические плотности ($ООП_\nu$) рассчитывали как отношение величины оптической плотности (ОП) при частоте ν к оптической плотности полосы при 590 $см^{-1}$. Для оценки изменений интенсивности полос поглощения, обусловленных превращениями ЛС под действием озона и пероксида водорода, ис-

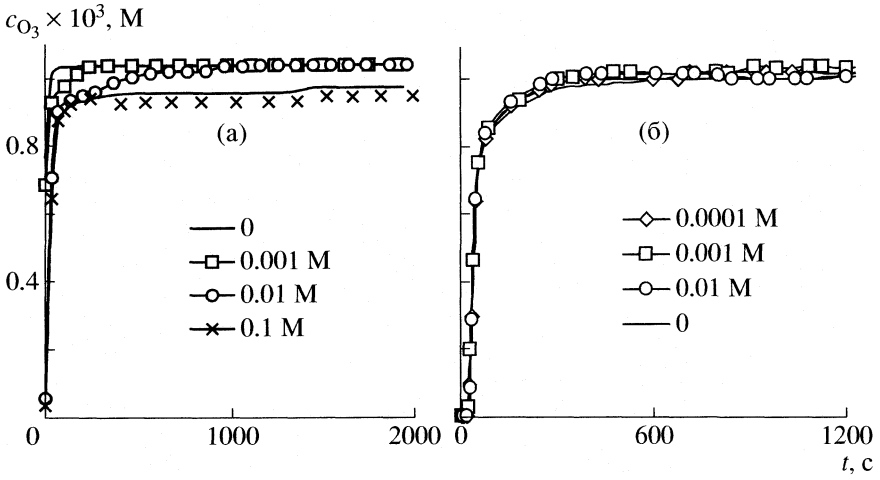


Рис. 1. Кинетические кривые озонирования H_2O_2 (а) и ЛС в присутствии различных концентраций H_2O_2 (б); $c_{ЛС_{(0)}}$ = = 1 г/л, $c_{O_{3(0)}} = 1.2 \times 10^{-3}$ М).

пользовали параметр α_v, соответствующий отношению ООП окисленных образцов ЛС к ООП исходного ЛС ($\alpha_v = ООП^v/ООП^v_{исх}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследована кинетика реакции окисления пероксида водорода, а также ЛС в присутствии перекиси водорода озоном в воде. Кинетические кривые представлены на рис. 1.

Эффективные константы скорости реакции ($k_{эф}$) рассчитаны по начальным участкам кинетических кривых по уравнению, приведенному в [10]

$$k_{эф} = \frac{W(c_{O_{3(0)}} - c_{O_{3(газ)}})}{K c_{O_{3(газ)}} c_{A(0)}},$$

где W – удельная скорость подачи газовой смеси, $c_{O_{3(0)}}$ и $c_{O_{3(газ)}}$ – концентрация озона на входе и выходе из реактора, $c_{A(0)}$ – концентрация субстрата, K – константа равновесия

$$O_{3(газ)} \longleftrightarrow O_{3(ж)}.$$

Расход озона (a) определяли по количеству озона, затраченного на реакцию, отнесенное к единице окисляемого вещества. В случае ЛС величина a соответствует количеству озона, поглощенного в реакции в расчете на структурную единицу ЛС. За структурную единицу принята фенилпропановая структура, содержащая сульфогруппу (M = 240 г/моль).

Эффективные константы скорости и расход озона представлены в табл. 1. При озонировании H_2O_2 в воде расход озона и константа скорости уменьшаются с ростом концентрации H_2O_2. Известно [5, 6], что в реакции пероксида водорода с озоном инициируются радикалы, которые наряду с озоном также могут участвовать в окислении H_2O_2. С ростом концентрации пероксида водорода вклад радикальных реакций возрастает, что может приводить к уменьшению величины расхода озона и значения константы скорости процесса, которые рассчитывались по изменению концентрации озона.

Из данных табл. 1 видно, что для реакций ЛС с озоном и ЛС с озоном в присутствии H_2O_2 величина $k_{эф}$ практически не изменяется. В работах по озонированию лигнина, лигносульфоната натрия, модельных соединений лигнина, а также их превращений в присутствии ионов переходных металлов показано, что на начальных стадиях процесса озон разрушает ароматическую структуру макромолекулы лигнина [1–4, 11]. Результаты данного исследования свидетельствуют о том, что введение пероксида водорода не влияет на скорость деструкции ароматических колец ЛС. Это

Таблица 1. Значения общего расхода озона (a) и констант скорости ($k_{эф}$) в реакциях озона с H_2O_2 и ЛС + H_2O_2

$c_{H_2O_2}$, М	a	$k_{эф}$, $М^{-1}\,с^{-1}$	a	$k_{эф}$, $М^{-1}\,с^{-1}$
	H_2O_2		ЛС + H_2O_2	
0	–	–	4.5 ± 0.7	30 ± 8
10^{-4}	2.5 ± 0.4	40 ± 10	4.4 ± 0.7	32 ± 8
10^{-3}	1.5 ± 0.2	28 ± 7	3.6 ± 0.6	26 ± 7
10^{-2}	0.6 ± 0.1	5 ± 1	6.0 ± 1.0	30 ± 8
10^{-1}	0.4 ± 0.1	1.0 ± 0.3	–	–

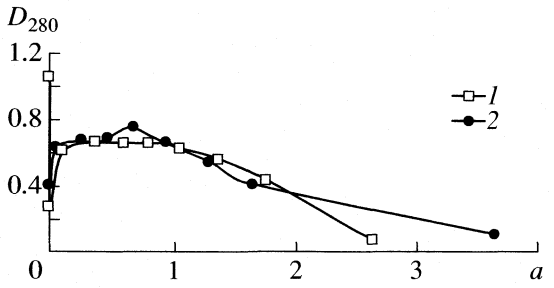


Рис. 2. Зависимость оптической плотности при 280 нм от a для реакции ЛС с озоном в отсутствие (*1*) и в присутствии H_2O_2 (*2*); $c_{ЛС_{(0)}} = 1$ г/л, $c_{O_{3(0)}} = 1.2 \times 10^{-3}$ М, $c_{H_2O_2} = 1 \times 10^{-3}$ М.

подтверждают и результаты измерения УФ-спектров поглощения.

На рис. 2 приведена зависимость оптической плотности при $\lambda = 280$ нм от общего расхода озона a. Характер зависимости D_{280}–a объясняется совокупностью процессов: деструкцией ароматических колец молекулы ЛС, их модифицированием ОН-группами, образованием соединений с сопряженными двойными связями (муконовая кислота и ее производные) непредельных альдегидов и кетонов и других соединений. Подробно эти процессы описаны в [4, 11].

Из рис. 2 видно, что зависимости оптической плотности раствора ЛС при 280 нм от a в системах ЛС + O_3 и ЛС + O_3/H_2O_2 практически совпадают. Можно сделать вывод, что при окислении ароматических колец ЛС озоном в присутствии H_2O_2 радикальные процессы не играют существенной роли.

Расход озона в реакциях окисления лигносульфоната натрия уменьшается по мере увеличения концентрации H_2O_2 (табл. 1). Можно предположить, что это связано с образованием активных частиц, которые атакуют ЛС и промежуточные продукты его окисления. В качестве таких активных единиц могут быть радикалы $OH^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$, концентрация которых зависит от молярного соотношения $O_3 : H_2O_2$. Промежуточными продуктами озонолиза ЛС являются спирты, алифатические кислоты, простые эфиры, превращение которых под действием озона протекает с низкими скоростями [12]. Образующиеся радикалы взаимодействуют с этими веществами с достаточно высокими скоростями ($k = 1 \times 10^7$–1×10^{10} M^{-1} c^{-1}) [13].

Увеличение расхода озона при высоких концентрациях H_2O_2 (10^{-2} М) может быть связано с ингибированием радикальных процессов. Подобные эффекты наблюдали при окислении озоном щавелевой кислоты в присутствии пероксида водорода [7].

При исследовании твердых продуктов озонирования ЛС в присутствии H_2O_2 методом ИК-

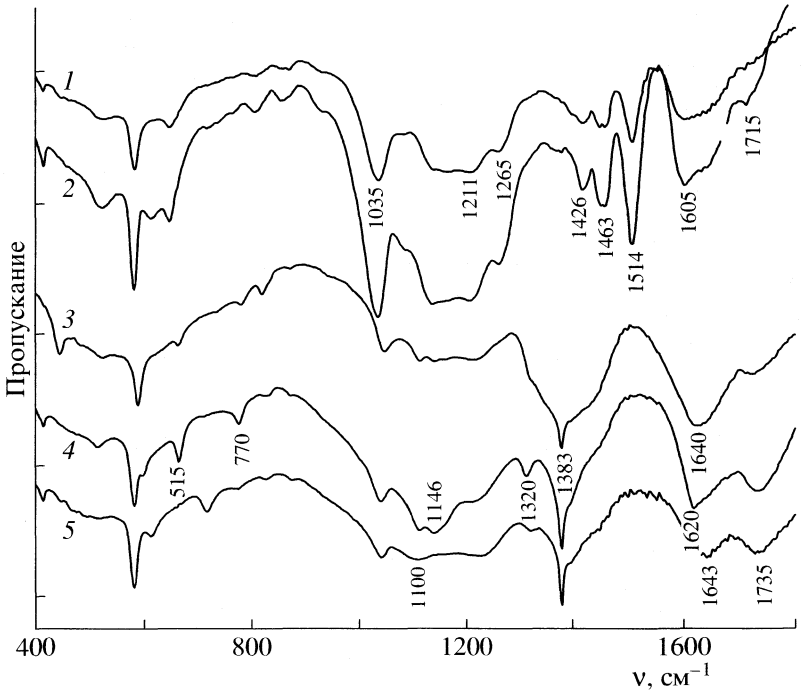


Рис. 3. ИК-спектры ЛС (*1*) и продуктов окисления ЛС пероксидом водорода (*2*) и озоном в отсутствие (*3*) и в присутствии H_2O_2 (*2*, *4*). $c_{ЛС} = 1.0$ г/л, $c_{H_2O_2} = 1 \times 10^{-3}$ (*2*, *4*), 1×10^{-2} М (*5*); расход озона: 0.0 (*1*, *2*), 4.5 (*3*), 3.6 (*4*), 6.0 (*5*).

спектроскопии наблюдали значительные изменения спектров по сравнению с образцом, озонированным в отсутствие H_2O_2.

На рис. 3 приведены ИК-спектры ЛС, а также продуктов его озонирования в присутствии и в отсутствие H_2O_2, а в таблице 2 представлены изменения ООП для этих образцов, а также для образца ЛС, обработанного пероксидом водорода.

В табл. 2 приведены значения α_ν для различных полос поглощения образцов лигносульфоната, подвергнутого обработке озоном, пероксидом водорода и их комбинацией. Из данных табл. 2 видно, что в отсутствие озона воздействие перекиси водорода на ЛС не вызывает изменения $ООП_{1605}$, $ООП_{1514}$, $ООП_{1426}$ (валентные С–С-колебания ароматического кольца). В этих условиях десульфирование образца также не происходит. Изменения ИК-спектров связаны с окислением алифатических фрагментов ЛС, что проявляется в возрастании содержания карбоксильных кислотных (1715, 1320 $см^{-1}$) и сложноэфирных (1735, 1100 $см^{-1}$) групп. Эти данные хорошо согласуются с литературными. Так, в [14] показано, что радикалы $OH^{\bullet}$, образующиеся при разложении пероксида водорода, вызывают деструкцию алифатических групп лигносульфоновых кислот, не затрагивая ароматических фрагментов.

Продукты озонирования ЛС ранее исследованы методом ИК-спектроскопии [3]. Установлено, что на начальном этапе озонирования происходит модификация макромолекулы ЛС (гидроксилирование, десульфирование, окисление стильбеновых структур). Далее протекает деструкция ароматического кольца, приводящая к образованию сопряженных структур с двойными связями, которые при последующем озонировании разрушаются с образованием алифатических альдегидов, кислот и сложных эфиров.

Продукты озонирования ЛС в присутствии H_2O_2 (10^{-3} М) (рис. 3 спектр *3*) также не содержат ароматических соединений; их состав характеризуется высоким содержанием карбоксильных групп кислот, сложных эфиров и высоким содержанием сульфатов (табл. 2). В этом случае интенсивность поглощения при частоте ν = 1735 $см^{-1}$, соответствующей валентным >C=O колебаниям в алифатических сложных эфирах, возрастает в 4 раза, а интенсивность поглощения карбоновых кислот (ν = 1715 $см^{-1}$) – в 2.5 раза. Процесс десульфирования ЛС также протекает значительно глубже при добавлении пероксида водорода, о чем свидетельствует заметное возрастание интенсивности полос при 1383 и 1100 $см^{-1}$, относящихся к иону SO_4^{2-}.

Из рис. 3 (спектр *3*) и табл. 2 видно, что в области 1620–1640 $см^{-1}$ интенсивность полос поглощения не изменяется, однако узкая полоса поглощения 1620 $см^{-1}$ указывает на более однородный состав продуктов. При озонировании ЛС в присутствии H_2O_2 образуется щавелевая кислота и ее соли, что подтверждается наличием полос 1620, 1320, 770 и 515 $см^{-1}$, относящихся к оксалатам [15].

Таблица 2. Значения параметра α_ν, рассчитанные из ИК-спектров продуктов окисления ЛС озоном, $O_3 + H_2O_2$ (10^{-3} М) и пероксидом водорода (10^{-3} М)

ν, $см^{-1}$	α_ν		
	H_2O_2	O_3	$O_3 + H_2O_2$
1735	1.5	1.6	3.9
1715	1.4	1.3	2.5
1640	1.0	1.6	1.4
1620	0.9	1.5	1.5
1605	0.9	1.1	1.0
1514	1.0	0.1	<0.1
1463	1.0	0.6	0.4
1426	0.9	1.2	0.8
1385	0.9	4.0	4.8
1320	1.1	1.1	1.5
1303	1.1	0.5	1.0
1265	1.0	0.3	0.6
1211	1.0	0.3	0.8
1146	1.1	0.4	1.4
1100	1.2	0.5	1.6
1035	1.0	0.2	0.6
430	1.0	7.4	2.5

Возрастает интенсивность полос поглощения в области С–О-колебаний простых и сложных эфиров и димеров карбоновых кислот (1000–1370 $см^{-1}$).

В области валентных С–Н-колебаний спектры озонированных образцов идентичны. Изменения интенсивности полос поглощения по сравнению с исходным ЛС указывают на окисление алифатических фрагментов макромолекулы. Отметим, что в ИК-спектре ЛС, озонированного в присутствии H_2O_2, появляется небольшая полоса при 2960 $см^{-1}$ (асимметричные С–Н-колебания в метильной группе R–CH_3 [15]).

Окисление ЛС в системе O_3/H_2O_2 приводит к значительной потере массы (до 50%) твердого образца. Видимо, в этом случае образуются легколетучие низкомолекулярные соединения (спирты, простые и сложные эфиры, CO_2, H_2O).

В ИК-спектре образца, полученного озонированием ЛС в присутствии более высокой концентрации пероксида водорода (10^{-2} М) основные максимумы поглощения находятся при 1735, 1643, 1383 и 1110 $см^{-1}$. (рис. 3, спектр 5). Анализ

ИК-спектра свидетельствуют о том, что, наряду со щавелевой кислотой, образуется значительное количество других карбоновых кислот. В спектре практически отсутствуют полосы поглощения простых эфиров (~1140 $см^{-1}$), а основными твердыми продуктами являются сложные эфиры алифатических кислот. Об их высоком содержании свидетельствует не только интенсивная полоса при 1735 $см^{-1}$, но и полоса при 2990 $см^{-1}$, соответствующая валентным С–Н-колебаниям в группе $R–OCH_3$ [15]. Потеря массы образца в этих условиях достигает 70%.

Полученные результаты указывают на то, что варьирование содержания перекиси водорода при озонировании ЛС позволяет достигнуть разной глубины окисления растительного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ксенофонтова М.М., Митрофанова А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1189.
2. *Ксенофонтова М.М., Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В.* // Материалы межд. конф. "Физикохимия лигнина". Архангельск, 2005. С. 263.
3. *Ковалева В.В., Мамлеева Н.А., Бенько Е.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 57.
4. *Ksenofontova M.M., Mitrofanova A.N. et al.* // Ozone Science& Engineering. 2003. V. 25. № 6. P. 505.
5. *Glaze W.H., Kang J.-W., Chapin D.H.* // Ibid. 1987. V. 9. № 4. P. 335.
6. *Duguet J.P., Brodard E., Dussert B., Mallevialle J.* // Ibid. 1985. V. 7. № 3. P. 241.
7. *Brunet R., Bourbigot M.M., Dore M.* // Ibid. 1984. V. 6. № 3. P. 163.
8. *Karpel Vel Leitner N., Papailhou A.-L., Croue J.P. et al.* // Ibid. 1994. V. 16. № 1. P. 51.
9. *Lachenal D., Fernandes J.C., Froment P.* // J. Pulp and Paper Sci. 1995. V. 21. № 5. P. 175.
10. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 321 с.
11. *Бенько Е.М., Бокова М.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 829.
12. *Andreozzi R., Varotta R., Sanchirico R.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2000. V. 75. № 1. P. 59.
13. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Nelman W.Ph., Ross* // J. Phys. Chem. Ref. Data 1988. V. 7. P. 513.
14. *Kislenko V.N., Berlin Ad.A.* // Eur. Polym. J. 1996. V. 32. № 8. P. 1023.
15. *Смит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. 328 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 825–831

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.621

ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЕРПЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

© 2007 г. В. И. Аникеев*, А. Ермакова*, А. М. Чибиряев, И. В. Кожевников**, П. Е. Микенин***

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск*

***Новосибирский институт органической химии*

E-mail: anik@catalysis.nsk.su

Поступила в редакцию 10.04.2006 г.

На основании проведенных исследований получена кинетическая модель реакции изомеризации α-пинена в сверхкритическом этаноле, учитывающая как влияние температуры, так и давления на скорость и избирательность реакции.

Сверхкритические флюиды являются привлекательной средой для проведения химических превращений органических соединений. Благодаря некоторым особым свойствам веществ в критической области их параметров, сверхкритические растворители в ряде случаев обеспечивают многократное увеличение скорости химической реакции и контролируемую ее селективность [1].

Среди сверхкритических флюидов-растворителей, пригодных для проведения в них химических превращений, следует выделить воду, CO_2, спирты, а также ряд предельных и непредельных углеводородов. В ряде случаев предпочтение отдается сверхкритической воде и CO_2. В то же время низшие спирты также являются весьма распространенными растворителями для проведения органических реакций, в том числе в сверхкритических условиях. В сочетании с высокой сольватирующей способностью и относительно "мягкими" критическими условиями (критическая температура для этилового спирта $T_{кр}$ = 516.2 K, давление $p_{кр}$ = 63 атм), спирты находят все большее применение в качестве сверхкритических растворителей.

Среди многочисленных реакций органических соединений, осуществляемых в сверхкритических флюидах, большой практический интерес представляет изучение превращений терпеновых соединений растительного происхождения (α-пинен, $T_{кр}$ = 646.0 K, $p_{кр}$ = 27.6 атм; скипидар), поскольку продукты таких превращений (лимонен, другие монотерпеновые углеводороды), используются при производстве косметики и парфюмерии, полимерных материалов, в товарах бытовой химии.

Монотерпеновые соединения входят в состав скипидаров, получаемых из хвойных деревьев. Скипидары содержат несколько основных компонентов: α-, β-пинены, 3-карен, лимонен [2].

При проведении термической изомеризации α-пинена в обычных условиях (без растворителя), при температурах 180–250°C для жидкофазного процесса [3] и 226–256°C для процессов в газовой фазе [4–6], для достижения 90–95% степени превращения α-пинена требуются времена контакта от нескольких часов до нескольких суток. Это существенно ограничивает широкое промышленное применение такой технологии.

В то же время в литературе отсутствуют данные, посвященные термической изомеризации терпеновых соединений в сверхкритических растворителях. Известны лишь исследования, посвященные каталитическому гидрированию α-пинена в сверхкритическом CO_2 [7], а также образование сложных эфиров терпеновых спиртов [8].

Основными задачами данной работы являлись экспериментальные исследования реакционной способности сверхкритических спиртов C_1–C_3 в реакциях термической изомеризации α-пинена и скипидара.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования реакций термического разложения терпеновых соединений в сверхкритических растворителях проводились на лабораторной установке, аналогичной [9], в реакторе проточного типа. Реакционная смесь на выходе реактора охлаждалась и после разделения на газовую и жидкую фазы направлялась на анализ. Состав продуктов реакции в жидкой фазе анализировался методом хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе Hewlett-Packard 5890/II с квадрупольным масс-спектрометром (HP MSD

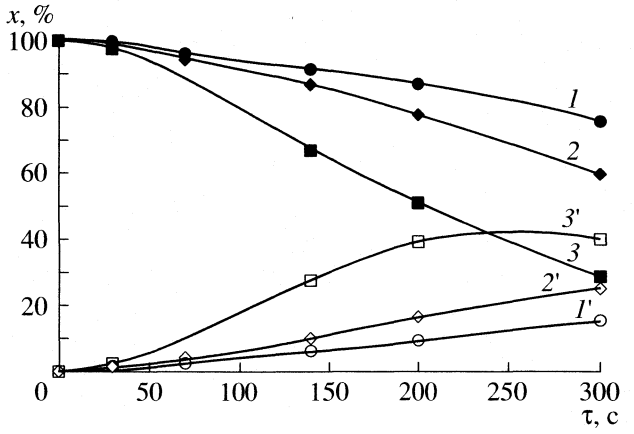


Рис. 1. Степень превращения α-пинена (*1'–3'*) и образование лимонена (*1–3*) в сверхкритических спиртах (метиловом (*1*, *1'*), этиловом (*2*, *2'*) и 1-пропиловом (*3*, *3'*) от времени контакта при температуре 300°C и давлении 100 атм.

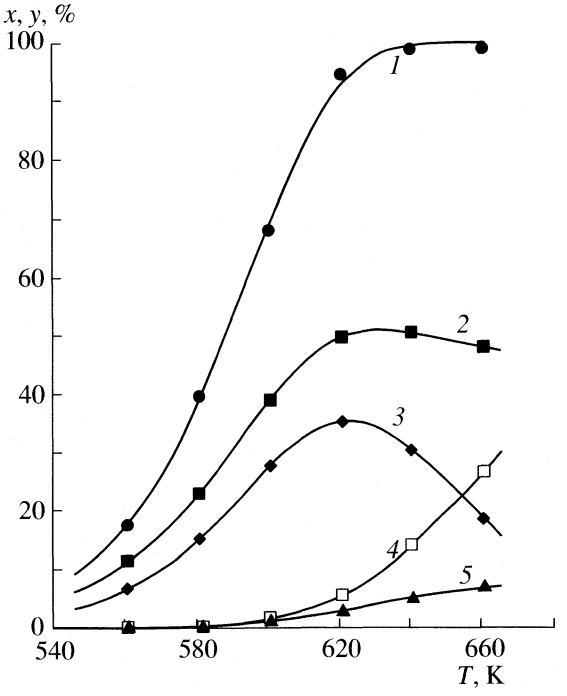


Рис. 2. Степень превращения α-пинена и образования продуктов изомеризации в зависимости от температуры. Сравнение опытных (точки) и расчетных (линии) данных; p = 120 атм: *1* – α-пинен, *2* – лимонен, *3* – аллоцимен, *4* – неоаллоцимен, *5* – (α + β)-пиронены.

5971) в качестве детектора. Кварцевая колонка HP-5 (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм использовалась для анализа.

В ходе проведенных исследований изучалось влияние температуры, давления на степень конверсии и селективность изомеризации α-пинена и скипидара в сверхкритических спиртах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изомеризация α-пинена в сверхкритических спиртах

Низшие спирты являются распространенными растворителями многих органических соединений, имеют относительно низкие критические параметры и в этой области стабильные к термическому разложению, поэтому представляют интерес в качестве сверхкритических растворителей для осуществления химических превращений. Для исследований реакции изомеризации α-пинена выбраны низшие спирты: метиловый, этиловый и 1-пропанол.

На рис. 1 приведены зависимости степени превращения α-пинена (кривые *1–3*) и образования основного продукта – лимонена (кривые *1'–3'*) в метиловом, этиловом и 1-пропиловом сверхкритических спиртах от времени контакта при постоянной температуре и давлении. Показано, во-первых, что реакционная способность спиртов как сверхкритических растворителей увеличивается с увеличением числа CH-групп в молекуле спирта; во-вторых, не меняется химический состав продуктов; в-третьих, ни один из выбранных сверхкритических растворителей-спиртов не вступает в реакцию с α-пиненом и продуктами его изомеризации; в-четвертых, ни один из использованных спиртов не влияет существенно на селективность (избирательность) реакции.

Отдельно проведенные эксперименты показали устойчивость лимонена, основного продукта изомеризации α-пинена, в сверхкритическом спирте при тех же условиях.

Изомеризация α-пинена в сверхкритическом этаноле

Этиловый спирт в сверхкритическом состоянии выбран в качестве растворителя для более подробного исследования реакции изомеризации α-пинена в зависимости от температуры и давления. Изменение состава реакционной смеси при термической изомеризации α-пинена в спирте при вариации температуры в интервале 560–660 K и постоянном давлении p = 120 атм приведены на рис. 2.

Как правило, результатом исследований кинетических закономерностей сложных реакций, проводимых в проточных реакторах идеального вытеснения, являются зависимости состава реакционной смеси от времени контакта в изотермических, изобарических условиях при заданном составе смеси на входе в реактор. Получаемые в результате интегральные кривые "состав – время контакта" являются в достаточной степени информативными для того, чтобы постулировать предполагаемую схему маршрутов взаимных превращений, а также для выдвижения первичных гипотез относительно вида кинетических функций, предназна-

ченных для описания скорости отдельных реакций. Последующая математическая обработка экспериментальных данных позволяет определить численные значения констант в кинетических уравнениях.

Однако в ряде случаев предпочтение отдается получению зависимостей изменения состава реакционной смеси от температуры или давления при постоянном времени контакта. Именно этот подход был использован в настоящей работе при исследованиях термической изомеризации α-пинена. Следует отметить, что обработка таких данных для построения кинетической модели сопряжена с необходимостью использования математической модели, в которой число определяемых констант (константы скорости (предэкспоненты) и энергии активации) минимум в два раза превышает число маршрутов реакции. Поскольку энергии активации являются показателями экспоненциальных функций, это осложняет процесс параметрической идентификации и может ставить под вопрос достоверность найденных параметров. Поэтому решение такой задачи сопровождается апостериорным анализом полученных результатов на предмет их статистической достоверности.

На основании полученных экспериментальных, рис. 2 и литературных данных [3–6], основные маршруты реакции изомеризации α-пинена в выбранных сверхкритических спиртах можно представить в виде схемы, рис. 3, аналогичной схеме термической изомеризации α-пинена в газовой или жидкой фазах.

Математическая модель реактора идеального вытеснения, используемая для обработки экспериментальных данных, представляется в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N_R} z_{ji} R_j(y) \quad \tau = 0: \qquad (1)$$

$$y_1^0 = 1, \quad y_i^0 = 0, \quad i = 2, \ldots, N_S,$$

где $y_i = c_i/c_1^0$, c_i – текущая концентрация компонента; c_i^0 – входные концентрации компонентов, N_S – число компонентов, N_R – число химических реакций, включаемых в рассматриваемую схему превращений, рис. 3. Числа z_{ji} обозначают j-ю строку и i-ый столбец стехиометрической матрицы, соответствующей выше принятой схеме реакций; $R_j(y)$ – скорость реакции первого порядка. Время контакта $\tau = V_R/Q$, с; V_R – объем реактора см^3; Q – расход потока, см^3/с.

Система уравнений (1) использовалась в процессе идентификации параметров модели, результаты идентификации кинетической модели представлены в табл. 1.

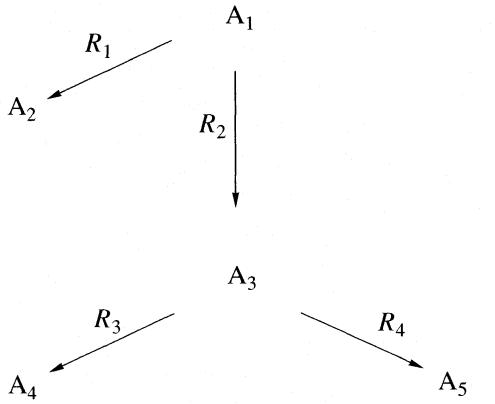


Рис. 3. Схема маршрутов термической изомеризации α-пинена. A_1 – α-пинен; A_2 – лимонен; A_3 – (алло- + + неоалло)-оцимены; A_4 – (α + β)-пиронены; A_5 – другие.

Селективность реакции

На рис. 4 приводится график зависимости селективности реакции от температуры по отношению к выходу основных ее продуктов. Здесь избирательность определяется как интегральная величина: отношение выхода продукта к превращенному α-пинену при данных условиях. Из рис. 4 следует, что основным продуктом термической изомеризации α-пинена в сверхкритическом этаноле является лимонен. Выход этого продукта достигает 50–60%, но с ростом температуры несколько снижается. Селективность реакции по отношению к лимонену выражается отношением констант скоростей:

$$S_{Li} = \frac{k_{10}\exp(-E_1/RT)}{k_{10}\exp(-E_1/RT) + k_{20}\exp(-E_2/RT)}, \qquad (2)$$

и, поскольку $E_2 > E_1$, имеет место некоторое уменьшение избирательности с ростом температуры. Соответственно, с ростом температуры усиливается маршрут 2 (рис. 3), в результате чего выход изомерных аллооцименов возрастает. Но при дальнейшем повышении температуры в последовательности реакций $A_1 \longrightarrow A_3 \longrightarrow A_4$ и $A_1 \longrightarrow A_3 \longrightarrow A_5$ начинают преобладать скорости, приводящие к образованию A_4 (сумма пироненов) и A_5 (другие побочные продукты). Следовательно, при дальнейшем увеличении температуры селек-

Таблица 1. Результаты и статистическая характеристика оценок констант модели рис. 3

n	$k_{0,n}$, с$^{-1}$	E_n, Дж/моль
1	$8.505 \times 10^7 \pm 1.381 \times 10^7$	$1.180 \times 10^5 \pm 8.069 \times 10^3$
2	$2.727 \times 10^9 \pm 4.993 \times 10^8$	$1.366 \times 10^5 \pm 9.195 \times 10^3$
3	$1.083 \times 10^8 \pm 6.149 \times 10^7$	$1.294 \times 10^5 \pm 3.095 \times 10^4$
4	$1.229 \times 10^3 \pm 1.371 \times 10^3$	$7.425 \times 10^4 \pm 6.061 \times 10^4$

Примечание. Среднеквадратичная абсолютная ошибка – 0.97%.

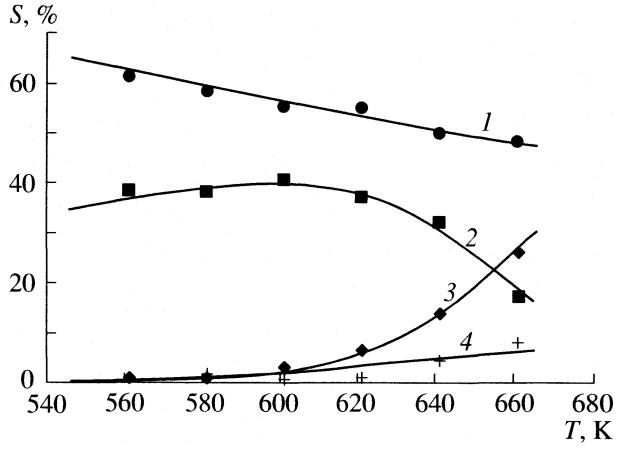


Рис. 4. Зависимости селективности (S) продуктов реакции от температуры: *1* – лимонен, *2* – (алло- + + неоалло)-оцимены, *3* – (α + β)-пиронены, *4* – другие.

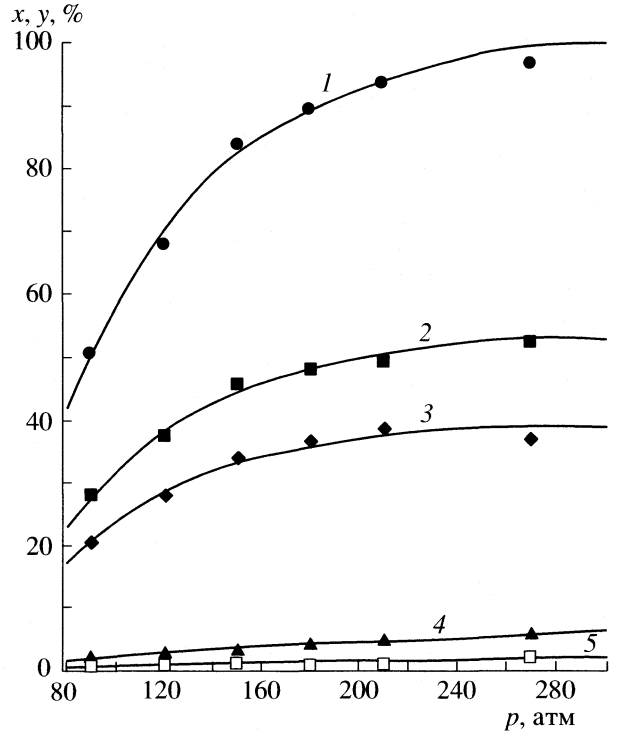


Рис. 5. Степень превращения α-пинена – (x) и образования продуктов изомеризации в зависимости от давления. Сравнение опытных (точки) и расчетных (линии) данных: *1* – α-пинен, *2* – лимонен, *3* – (алло- + + неоалло)-оцимены, *4* – (α + β)-пиронены, *5* – другие.

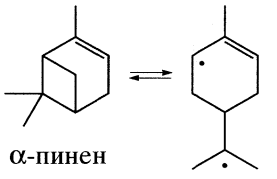
тивность по промежуточному продукту A_3 снижается за счет увеличения выхода α- и β-пироненов и продуктов A_5.

Влияние давления на константы скорости реакций

Эксперименты по изомеризации α-пинена в сверхкритическом этиловом спирте показали существенное влияние давления реакционной смеси на скорость его химических превращений при постоянной температуре, рис. 5. Такое влияние давления на константу скорости химической реакции характерно для реакций в растворах, в том числе в сверхкритических растворителях [10–13]. Однако для одних реакций наблюдается увеличение скорости реакции с ростом давления (плотности среды) [10, 14–19], для других – скорость реакции может снижаться с увеличением давления [14, 20–23] или имеет экстремум с изменением давления [14, 24].

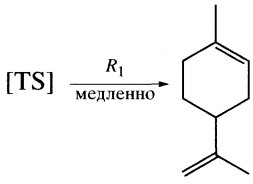
В общем случае влияние давления растворителя на константу скорости реакции отражает специфическое взаимодействие растворителя и реагирующих в нем химических компонентов и зависит как от природы и свойств сверхкритического растворителя, так и характера взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем.

Для объяснения и количественного описания влияния давления (плотности) растворителя на наблюдаемые константы скорости химических реакций в ряде случаев предлагается использовать теорию переходного состояния [25]. Согласно этой теории движение по координате химической реакции преодолевает барьер потенциальной энергии, вершина которого соответствует потенциальной энергии "активированного комплекса" (Transition State, TS) – переходному состоянию молекулы между ее исходным и конечным состояниями. Начальной и быстрой стадией превращения α-пинена в рамках этой теории является образование TS, в качестве которого принимается так называемый дирадикал, который находится в равновесии с исходным α-пиненом, т.е.:

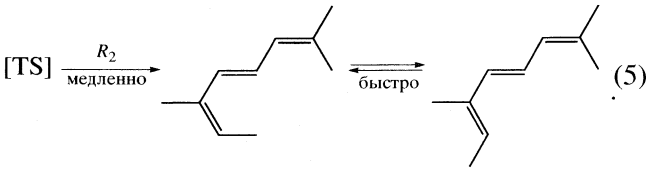


(3)

Далее следуют предположительно необратимые реакции разложения TS на продукты по двум направлениям:



(4)



(5)

Скорость реакций по стадиям (4) и (5) при опорной температуре $T_0 = 600$ K, при которой проводились опыты с вариацией давления, представлены в виде:

$$R_1(T_0, p) = k_1(T_0, p)y^{\#},$$
$$R_2(T_0, p) = k_2(T_0, p)y^{\#}, \quad (6)$$

где $y^{\#}$ – концентрация (безразмерная) [TS].

Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции от давления можно представить в виде уравнения [26]:

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\ln\frac{k_{i,\,\mathrm{app}}(T_0, p)}{k_i(T_0, p_0)}\right) = \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \ln\Phi_{\mathrm{A}_1}}{\partial p} - \frac{\partial \ln\Phi_{\mathrm{TS}}}{\partial p}\right) = \frac{-\Delta\bar{V}^{\#}}{RT}, \quad (7)$$
$$i = 1, 2,$$

где $k_{i,\,\mathrm{app}}$ – "наблюдаемые" константы скоростей стадий (4) и (5). Численные значения для $k_1(T_0, p_0)$ и $k_2(T_0, p_0)$, при $T_0 = 600$ K и $p_0 = 120$ атм рассчитываются с учетом данных табл. 1. Коэффициенты фугитивности $\Phi_i = \Phi_i(y, T, p)$ являются функциями температуры, давления, критических и других параметров индивидуальных компонентов и мольного состава смеси. Величину $\Delta\bar{V}^{\#} = \bar{V}_{\mathrm{TS}} - \bar{V}_{\mathrm{A}_1}$, представляющую разность парциальных молярных объемов переходного комплекса и реагента, принято называть "объемом активации".

Численное значение $\Delta\bar{V}^{\#}$ зависит как от внутренних свойств системы – свойств реагента, так и от внешних, определяемых растворителем. Причем значение $\Delta\bar{V}^{\#}$ может быть как отрицательным, так и положительным.

Интегрируя (7) в пределах $p_0 - p$, ($p_0 = 120$ атм) получаем зависимость наблюдаемых констант химических реакций от давления:

$$\ln k_{i,\,\mathrm{app}}(T_0, p) = \ln k_i(T_0, p_0) - \frac{1}{RT}\int_{p_0}^{p}\Delta\bar{V}^{\#}(p)dp, \quad (8)$$
$$i = 1, 2.$$

Решение задачи идентификации параметров с использованием серии данных с переменным давлением

Поскольку, не имея простого явного выражения для описания зависимости $\Delta\bar{V}^{\#}(p)$ от p, воспользоваться уравнением (8) при решении обратной задачи определения наблюдаемых констант затруднительно. В то же время на дискретных интервалах p_1–p_0, p_2–p_0, …, p_k–p_0, принадлежащих области изменения давления в эксперименте, можно воспользоваться теоремой о "среднем значении" и интегралы в (8) представить в виде:

$$\ln k_{i,\,\mathrm{app}}(T_0, p_k) = \ln k_i(T_0, p_0) - \frac{\Delta\tilde{V}_k^{\#}}{RT}\int_{p_0}^{p_k}dp = \ln k_i(T_0, p_0) - \frac{\Delta\tilde{V}_k^{\#}}{RT}(p_k - p_0), \quad (9)$$

где $\Delta\tilde{V}_k^{\#}$ – среднее интегральное значение $\Delta\bar{V}^{\#}(p)$ на интервале давлений p_k–p_0. Очевидно, эта величина также является функцией давления. На основе предварительного анализа экспериментальных данных было найдено, что зависимость $\Delta\tilde{V}_k^{\#}$ от p можно представить эмпирическим уравнением:

$$\Delta\tilde{V}^{\#} = b_0 + b_1 p + b_2 p^2. \quad (10)$$

Обратная задача решалась с использованием схемы маршрутов реакций рис. 3, путем минимизации целевой функции, с вычислением расчетных значений концентраций численным интегрированием системы уравнений (1). Наблюдаемые константы скорости реакции, как функции давления, представляются в виде:

$$k_{i,\,\mathrm{app}} = k_i(T_0, p_0)\exp\left(-\frac{\Delta\tilde{V}^{\#}(p)}{RT}(p - p_0)\right). \quad (11)$$

Искомыми параметрами модели при этом являются коэффициенты уравнения (10), поскольку предэкспоненты $k_i(T_0, p_0)$ ($i = 1, 2$) вычислялись по аррениусовской зависимости с найденными ранее значениями энергий активации.

В результате были получены значения коэффициентов в выражении (10):

$$b_0 = -1974.63 \pm 136.85,$$
$$b_1 = 13.15 \pm 0.91, \quad (12)$$
$$b_2 = -0.022 \pm 0.002.$$

Таким образом, влияние давления учитывается только для двух констант скоростей, отвечающих маршрутам 1 и 2 на рис. 3. Однако это влияние, безусловно, сказывается на концентрациях компонента A_3 (сумма аллооцимена и неоаллооцимена), что, в свою очередь, определяет выход A_4 (сумма пироненов) и A_5 (другие побочные продукты).

Рассчитанная величина $\Delta\tilde{V}^{\#}$ на интервале исследуемых давлений является отрицательной, следовательно, с ростом давления константы скорости возрастают. Согласование опытных и рас-

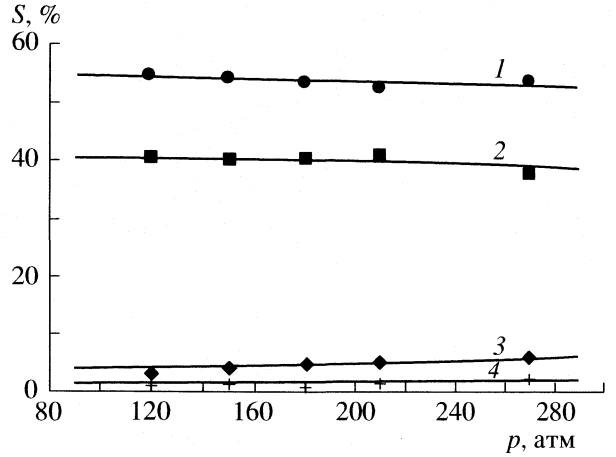


Рис. 6. Зависимости селективности продуктов реакции от давления: *1* – лимонен, *2* – (алло- + неоалло)-оцимены, *3* – (α + β)-пиронены, *4* – другие.

четных данных представлено на рис. 5. Наибольший градиент роста констант наблюдается в области давлений 90–120 атм, наиболее близких к критическому давлению этилового спирта.

Влияние давления на селективность реакции иллюстрируется на рис. 6, из которого следует, что давление не оказывает заметного влияния на селективность реакции. Это согласуется с приведенной выше моделью, поскольку отношение констант $k_1(T, p)/k_2(T, p)$ не изменяется с ростом давления. По направлениям $A_1 \longrightarrow A_2$ и $A_1 \longrightarrow A_3$ увеличиваются лишь скорости реакций.

Таблица 2. Продукты разложения сульфатного скипидара в сверхкритическом этаноле

Состав	Содержание	330°C	380°C
α-Пиронен	–	2.2	8.2
Трициклен	0.3	0.3	0.3
α-Пинен	79.4	2.6	–
α-Фенхен	0.3	0.3	0.4
Камфен	1.2	1.4	1.4
β-Пинен	4.1	2.5	–
β-Мирцен	–	0.9	0.7
β-Пиронен	–	2.4	14.7
3-Карен	10.8	11.0	11.1
p-Цимол	0.2	0.8	1.0
Лимонен	2.9	44.0	44.7
Аллооцимен	–	21.3	4.3
Неоаллооцимен	–	7.2	4.2
Остальные компоненты	0.8	5.5	9.0

Разложение скипидара в сверхкритическом этиловом спирте

В качестве исходного реагента в исследованиях использовался сульфатный скипидар, являющийся побочным продуктом получения целлюлозы, состав которого приведен в табл. 2. (Условия эксперимента: концентрация скипидара в 96%-ном этиловом спирте составляла 56 мас. %; время контакта – 140 с, давление – 120 атм).

В табл. 2 приведен качественный и количественный состав продуктов превращения скипидара в сверхкритическом этиловом спирте при двух температурах. Видно, во-первых, что при температуре выше 330°C обеспечивается практически полное превращение α-пинена; во-вторых, увеличение температуры реакции приводит к существенному увеличению выхода α- и β-пиронов и снижению выхода аллооцимена.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований и последующей математической обработки данных показано, что сверхкритические C_1–C_3-спирты являются эффективной реакционной средой для осуществления реакции термической изомеризации терпеновых соединений. Так, скорость реакции α-пинена в сверхкритическом этиловом спирте на несколько порядков превышает скорость, наблюдаемую в условиях изомеризации в газовой или жидкой фазах, при сохранении избирательности к целевым продуктам реакции.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-08-65437а и 06-08-00024а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jessop P.G., Leitner W.* (Eds.) / Chemical synthesis using supercritical fluids. 1999. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 478 p.
2. *Осадчий С.А., Толстиков Г.А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 79.
3. *Fuguitt R.E., Hawkins J.E.* // Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 242.
4. *Gajewski J.J., Kuchuk I., Hawkins C., Stine R.* // Tetrahedron. 2002. V. 58. № 34. P. 6943.
5. *Crowley K.J., Traynor S.G.* // Ibid. 1978. V. 34. № 18. P. 2783.
6. *Gajewski J.J., Hawkins C.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 4. P. 838.
7. *Chouchi D., Gougouillon D., Courel M. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 2551.
8. *Ikushima Y.* // Adv. Colloid Interface Sci. 1997. V. 71–72. P. 259.
9. *Anikeev V.I., Yermakova A., Goto M.* // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. V. 43. P. 8141.
10. *Аникеев В.И., Ермакова А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 2. С. 265.

11. *Baliga B.T., Whalley E.* // Can. J. Chemistry. 1965. V. 9. P. 2453.
12. *Narayan R., Antal M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1927.
13. *Akiya N., Savage P.E.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 4441.
14. *Roberts C.B., Zhang J., Chateauneuf J.E., Brennecke J.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 6553.
15. *Klein M., Mentha Y.G., Torry L.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. P. 182.
16. *Zhou L., Erkey C., Akgerman A.* // AIChE J. 1995. V. 41. P. 2122.
17. *Meyer J.C., Marrone P.A., Tester J.W.* // Ibid. 1995. V. 41. P. 2108.
18. *Guo Y., Akgerman A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 4581.
19. *Tomita K., Koda S., Oshima Y.* // Ibid. 2002. V. 41. P. 3341.
20. *Ellington J.B., Park K.M., Brennecke J.F.* // Ibid. 1994. V. 33. P. 956.
21. *Roek D.P., Chateauneuf J.E., Brennecke J.F.* // Ibid. 2000. V. 39. P. 3090.
22. *Eser J.Yu. S.* // Ibid. 1997. V. 36. P. 585.
23. *Collins N.A., Debenedetti PG., Sundaresan S.* // AIChE J. 1988. V. 34. P. 1211.
24. *Kajimoto O.* // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 355.
25. *Carey F.A., Sundberg R.J.* / Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms. New York; London: Plenum Press. 1977.
26. *Аникеев В.И., Ермакова А., Головизин А.В., Гото М.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1769.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 832–835

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК: 541.11:536.7

ДИССОЦИАЦИЯ ЭТИЛЕНДИТИОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2007 г. Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kochergina@isuct.ru

Поступила в редакцию 24.01.2006 г.

Методом потенциометрического титрования изучена диссоциация этилендитиодиуксусной кислоты (H_2Edtda) при 298.15 K и значениях ионной силы раствора 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне нитратов калия и лития при температуре. Определены концентрационные и термодинамические константы диссоциации.

Этилендитиодиуксусная кислота ($HOOC–CH_2–S–CH_2–CH_2–S–CH_2–COOH$) – серосодержащий комплексон, наличие в его молекуле наряду с карбоксильными группами гетероатомов (серы), включенных в углеводородную цепь алифатических радикалов, в значительной степени модифицирует свойства лиганда. В настоящее время известно небольшое количество работ [1–3] по определению констант диссоциации этой кислоты. В [1] методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты при 298.15 K и ионной силе раствора 0.1 на фоне перхлората натрия ($pK_1 = 3.16$ и $pK_2 = 4.10$). В [2] на основании потенциометрических измерений получены $pK_1 = 3.17 \pm 0.01$ и $pK_2 = 3.89 \pm 0.01$ при 298.15 K и ионной силе раствора 0.1 ($NaClO_4$).

Авторы [3] предложили новый способ синтеза этилендитиодиуксусной кислоты высокой чистоты, выполнили потенциометрическое определение констант диссоциации синтезированной кислоты. Полученные значения констант составили $pK_1 = 3.34$ и $pK_2 = 4.06$ при 298 K и ионной силе раствора 0.1 на фоне перхлората натрия. Таким образом, имеющиеся в литературе данные по константам диссоциации соединения H_2Edtda немногочисленны [1–3] и выполнены лишь при одном значении ионной силы, создаваемой перхлоратом натрия.

Цель настоящей работы – изучение диссоциации H_2Edtda при нескольких значениях ионной силы в присутствии нитратов калия и лития методом потенциометрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали кристаллическую этилендитиодиуксусную кислоту, синтезированную в ИРЕА (г. Москва). Массовая доля основного вещества в препарате по данным потенциометрического титрования раствора H_2Edtda стандартным раствором KOH составила 97.90%. Бескарбонатные растворы KOH, LiOH и раствор HNO_3 готовили по обычной методике [4] из реактивов марки "х.ч.". Концентрации растворов устанавливали обычными титриметрическими методами [4]. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли нитрат калия, перекристаллизованный из реактива марки "ч.", его растворы готовили по точной навеске, а также $LiNO_3$ марки "х.ч.". Концентрацию раствора нитрата лития устанавливали с помощью ионообменной хроматографии; после пропускания раствора через катионит КУ-2 в H^+-форме концентрацию выделившихся ионов водорода определяли алкалиметрически. Диссоциацию H_2Edtda изучали при 298.15 K и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 на фоне KNO_3 и $LiNO_3$.

Для определения концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода (ЭСЛ-43-07 при pH > 10; ЭСЛ-41Г-04 при pH < 10) и насыщенного хлорсеребряного электрода (ЭВЛ-1М3). Потенциал стеклянного электрода определяли с помощью потенциометра Р-363/1. В качестве нуль-инструмента использовали pH-метр-милливольтметр pH-340. Точность измерения потенциала составляла ±0.1мВ. Температуру в потенциометрической ячейке объемом 50 мл поддерживали с точностью ±0.01 K термостатом марки UTU-2. Перед опытом и после снятия каждой кривой титрования потенциометрическую установку калибровали с помощью стандартных растворов HCl и KOH с концентрациями 4.9277×10^{-3} и 6.0877×10^{-3} моль/л соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Константы диссоциации H_2Edtda рассчитывали по программе "PHMETR" [5], в основу работы которой положен принцип поиска минимума критериальной функции F путем варьирования в

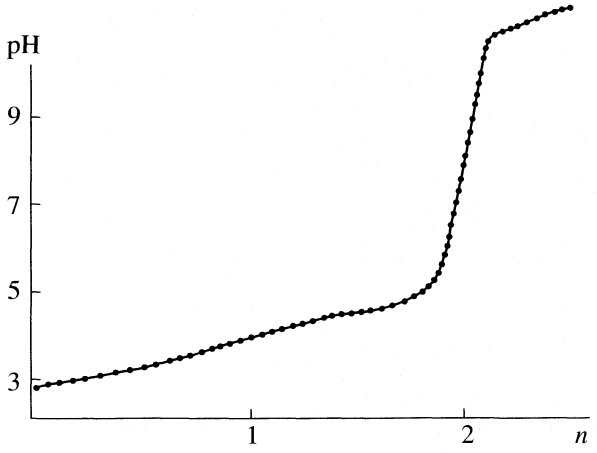


Рис. 1. Кривая нейтрализации H_2Edtda раствором KOH при $I = 0.5$ (KNO_3) и 298.15 K; n – число молей щелочи на 1 моль кислоты.

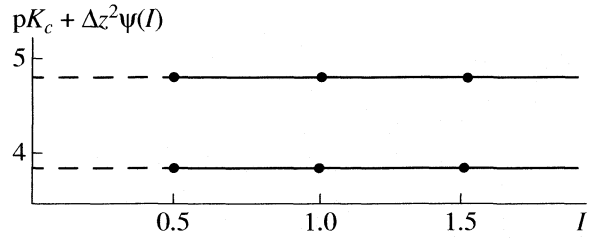


Рис. 2. Графическая экстраполяция констант ступенчатой диссоциации H_2Edtda к $I = 0$.

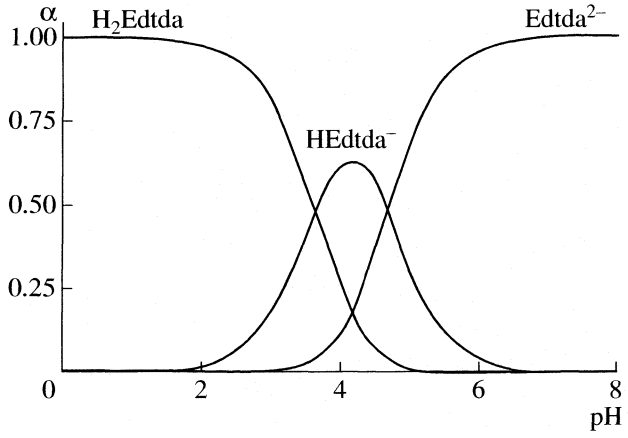


Рис. 3. Диаграмма равновесий в водном растворе этилендитиодиуксусной кислоты ($I = 0$, $T = 298.15$ K).

каждой итерации подлежащих определению значений pK с использованием модифицированного алгоритма Хука–Дживса. Критериальная функция имеет вид:

$$F = \sum (\lg[H^+]_{j,\,эксп} - \lg[H^+]_{j,\,расч})^2 \longrightarrow \min, \quad (1)$$

где $\lg[H^+]_{j,\,эксп}$ и $\lg[H^+]_{j,\,расч}$ – логарифмы равновесных концентраций H^+, измеренные экспериментально и рассчитанные при текущих значениях pK. Расчет равновесных концентраций осуществляли по методу Бринкли [6]. При расчете констант диссоциации H_2Edtda учитывали процессы:

$$H_2Edtda \longrightarrow H^+ + HEdtda^-, \quad (2)$$

$$HEdtda^- \longrightarrow H^+ + Edtda^{2-}, \quad (3)$$

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-. \quad (4)$$

Константы ступенчатой диссоциации H_2Edtda определяли методом потенциометрического титрования раствора H_2Edtda (0.01M) растворами KOH (0.3047M) и LiOH (0.3126M) при 298.15 K и значениях ионной силы 1.5, 1.0, 0.5 (KNO_3 и $LiNO_3$). Для того, чтобы избежать изменения ионной силы в процессе титрования, к раствору щелочи добавляли соответствующее количество "фонового" электролита (KNO_3 и $LiNO_3$).

На рис. 1 представлена кривая нейтрализации H_2Edtda раствором KOH при $I = 0.5$ (KNO_3) и $T = 298.15$ K. В качестве примера данные одного титрования приведены в табл. 1. Значения логарифмов констант устойчивости рассчитывали из результатов трех-четырех независимых серий измерений. Для расчета доверительного интервала среднего значения критерий Стьюдента брали при доверительной вероятности 0.95. Как видно из рис. 1, кривая нейтрализации имеет одну буферную область, она находится в интервале pH от 2.6 до 3.8 и соответствует диссоциации двух протонов от карбоксильных групп.

Ступенчатые константы ионизации комплексона рассчитывали по результатам отдельных титрований при фиксированных значениях ионной силы. Значения найденных констант диссоциации H_2Edtda представлены в табл. 2.

Величины констант ступенчатой диссоциации pK_1^0 и pK_2^0 получали путем экстраполяции концентрационных констант к нулевой ионной силе по уравнению с одним индивидуальным параметром [7]:

$$pK_c + \Delta Z^2 A(I^{1/2}/(I + 1.6I^{1/2})) = pK^0 + bI, \quad (5)$$

где pK_c, pK^0 – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации, ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, A – константа теории Дебая–Хюккеля, I – ионная сила, b – эмпирическая константа. Полученные значения представлены в табл. 2. Результаты графической обработки данных представлены на рис. 2, как видно, точки хорошо укладываются на прямую.

Как следует из табл. 2, константы ионизации незначительно изменяются с ростом ионной силы раствора в исследуемом интервале значений ионной силы. Сравнивая полученные нами значения

Таблица 1. Результаты титрования раствора этилендитиодиуксусной кислоты (c = 0.02376 моль/л) раствором KOH (c = 0.3047 моль/л) при 298.15 K и I = 0.5 (KNO_3)

m, г	E, мВ	pH	$c_к$	c_L	m, г	E, мВ	pH	$c_к$	c_L
0	204.3	2.483	0.02376	0.04752	3.15020	95.3	4.414	0.021155	0.005897
0.14120	198.0	2.594	0.023624	0.045499	3.27885	87.2	4.557	0.021050	0.004073
0.24445	193.7	2.671	0.023525	0.044036	3.44720	72.6	4.816	0.020952	0.002644
0.37945	188.2	2.768	0.023525	0.042141	3.57250	53.9	5.147	0.020829	−0.000811
0.49435	183.7	2.856	0.023397	0.042141	3.89135	−232.9	10.227	0.020733	−0.001270
0.64190	178.2	2.945	0.023289	0.040544	3.93415	−250.2	10.534	0.020500	−0.001773
0.79055	173.1	3.035	0.023153	0.034510	3.98130	−266.7	10.826	0.020435	−0.002284
0.93840	168.3	3.120	0.023016	0.032964	4.02940	−279.2	11.048	0.020400	−0.002957
1.05475	164.7	3.184	0.022882	0.031316	4.09300	−298.3	11.246	0.020355	−0.003620
1.17990	160.8	3.253	0.022778	0.029782	4.22210	−304.9	11.386	0.020310	−0.004315
1.29750	157.4	3.314	0.022667	0.028127	4.28545	−309.5	11.503	0.020263	−0.004977
1.42565	153.8	3.377	0.022563	0.000307	4.34900	−313.6	11.584	0.020219	−0.005638
1.54120	150.6	3.441	0.022452	0.024996	4.42656	−317.7	11.657	0.020174	−0.006441
1.67155	147.0	3.498	0.022352	0.023565	4.49285	−320.8	11.729	0.020120	−0.007123
1.78550	143.7	3.556	0.022240	0.024996	4.55935	−323.7	11.784	0.020074	−0.007805
1.93655	139.5	3.631	0.022144	0.019947	4.64540	−326.8	11.836	0.020028	−0.008683
2.07805	135.4	3.703	0.022017	0.018324	4.72900	−329.6	11.891	0.019969	−0.009531
2.21145	131.4	3.774	0.021900	0.016646	4.81055	−332.0	11.940	0.019912	−0.003880
2.35070	127.2	3.849	0.021791	0.014984	4.88980	−334.2	11.983	0.020293	−0.011147
2.49015	122.7	3.928	0.021677	0.013376	5.05135	−337.4	12.022	0.019803	−0.012754
2.62640	118.2	4.008	0.021565	0.010288	5.18870	−340.3	12.078	0.019694	−0.014106
2.89200	108.0	4.189	0.021457	0.008907	5.32615	−342.9	12.130	0.019603	−0.014106
3.01250	102.5	4.286	0.021249	0.007344	5.49170	−345.5	12.176	0.019513	−0.015447

Обозначения: m – масса капельницы с титрантом, $c_к$ и c_L – общие (валовые) концентрации ионов водорода (конечная) и лиганда соответственно, моль/л.

констант ступенчатой ионизации H_2Edtda с результатами работ [1–3], можно видеть, что величины pK_1 и pK_2 хорошо согласуются с данными [3]; кроме того, неплохое согласование обнаружено с данными [2] по второй ступени. Причины различий в константах диссоциации H_2Edtda из работ [1, 2] установить не удалось ввиду отсутствия исходных экспериментальных данных.

Таблица 2. Константы ступенчатой диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты при 298.15 K и I = 0.5, 1.0 и 1.5 (фоновый электролит – нитраты калия и лития)

I	(2)	(3)	(2)	(3)
	$LiNO_3$		KNO_3	
0	3.55*	4.71*	3.69*	4.63*
0.5	3.12	3.76	3.24	3.84
1.0	3.16	3.74	3.28	3.80
1.5	3.19	3.77	3.30	3.85

* ±0.08, в остальных случаях ±0.05.

С использованием полученных данных построена диаграмма равновесий в водном растворе этилендитиодиуксусной кислоты (рис. 3). Видно, что в области значений pH < 3.0 находятся частицы H_2Edtda и $HEdtda^-$, в интервале pH от 3.0 до 5.2 существуют все три частицы H_2Edtda, $HEdtda^-$ и $Edtda^{2-}$, при значениях pH от 4.3 до 6.5 находятся частицы $HEdtda^-$ и $Edtda^{2-}$, при pH > 6.7 преобладают частицы $Edtda^{2-}$.

Константы диссоциации этилендитиодиуксусной кислоты близки к константам соответствующих процессов для таких серосодержащих комплексонов, как тиодиуксусная (pK_1 = 3.27, pK_2 = = 4.54), дитиодиуксусная (pK_1 = 3.08, pK_2 = 4.20), метилендитиодиуксусная (pK_1 = 3.31, pK_2 = 4.34), пропилендитиодиуксусная кислота (pK_1 = 3.44, pK_2 = 4.38) [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suzuki K., Royston A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. P. 24.
2. *Podlaha J., Podlahova J.* // Inorg. Chem. Acta. 1971. V. 5. P. 413.
3. *Ford G. J., Pettit L.D., Sherrington C.* // J. Inorg. Nucl. Chem 1971. V. 33. P. 4119.
4. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. 2-е изд. М.: Наука, 1964. 235 с.
5. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир, 1975. С. 417 .
6. *Бугаевский А.А., Дунай Б.А.* // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 2. С. 205.
7. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
8. *Крутов Д.В.* Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендитиодиуксусной кислот: Дис. ... канд. хим. наук. Иваново.: ИГХТА, 1997. 121 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 836–842

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8,541.135,532.74,517.968,544.032.3

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЙ В ИНТЕРВАЛЕ 0.1–1000 МПа НА СТРУКТУРУ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ NaCl ПО ДАННЫМ МЕТОДА ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2007 г. М. В. Федотова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mvf@isuct.ru

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Приведены результаты исследований методом интегральных уравнений влияния давления (0.1–1000 МПа) на структуру водных растворов NaCl (1.91–3.08 *m*) при постоянных температурах 298 и 623 K. Установлено, что наиболее значительные структурные перестройки происходят при давлениях, превышающих 150 МПа; при 298 K структурообразование растворов характеризуется значительным сокращением межчастичных расстояний и барическим нарушением тетраэдрической сетки воды, приводящим к увеличению гидратации ионов и уменьшению доли ионных пар. Отмечено, что структурные изменения в условиях сжатия при 623 K подобны тем, что наблюдаются при 298 K с той разницей, что при высокой температуре сетка H-связей воды в растворах уже разрушена, а гидроразделенные ионные пары не образуются во всем исследованном диапазоне давлений. Обнаружено, что частично дегидратированные при нагреве до 623 K ионы с ростом давления до 1000 МПа практически полностью восстанавливают свои гидратные сферы, которые они имели при 298 K.

Изучение физико-химических свойств водно-солевых систем под воздействием давления имеет фундаментальное значение в широком спектре приложений: от понимания поведения воды и водных растворов в мантии Земли [1, 2] до установления влияния давления на скорости и механизмы многих химических [3–6], биологических [7] и геологических [8] процессов. Несмотря на большое количество проводимых уже длительное время экспериментальных исследований в условиях повышенных и высоких давлений (см. напр., [3–5, 9–13]), до сих пор нет ясности в вопросе о том, какой эффект оказывает сжатие на структуру водных растворов электролитов. Предположения и выводы о внутренней организации растворов, сделанные на основе данных различных физико-химических методов, зачастую оказываются противоречивыми. Например, по одним результатам ионная гидратация с ростом давления усиливается [13–17], по другим, наоборот, – ослабляется [18–20]. Различия в структурной интерпретации барического поведения физико-химических свойств водных растворов электролитов в значительной степени связаны с недостатком данных прямых структурных исследований (рентгено- и нейронография). Немногочисленность последних обусловлена техническими сложностями проведения подобных экспериментов в экстремальных условиях.

Имеющиеся в литературе результаты рентгено- и нейронографических исследований, полученные при повышенных и высоких давлениях, относятся, в основном, к воде [21–30]. На их основании установлен факт барического нарушения тетраэдрической сетки H-связей воды со значительным уменьшением межчастичных расстояний. Но практически единственной на сегодняшний день работой, где дифракционными методами (нейтронография) изучалась структура водных растворов электролитов в условиях сжатия, остается работа [31]. Основное внимание в ней уделено рассмотрению влияния давления (100 МПа) на характер гидратации аниона в растворах $NiCl_2$ (3 *m*) и LiCl (10 *m*).

В последние годы появились исследования водно-солевых систем при высоких параметрах состояния спектроскопическими методами XAS (X-ray Absorption Spectroscopy), в том числе, методами XAFS (X-ray Absorption Fine Structure)-, EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)-, NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)-спектроскопии. Эти методы, использующие синхротронное излучение, позволяют получать корреляционные функции, отвечающие окружению атомов только одного сорта, что упрощает определение структурных параметров гидратации и структуры комплексных ионов в растворах. В частности, результаты работ [32, 33] демонстрируют различие во влиянии повышенных и высоких давлений на ионную гидратацию в растворах RbBr. В первом случае при сжатии до 50 МПа структура гидратных оболочек противоионов остается стабильной [32], во втором – рост давления до 2.8 ГПа вызывает значительное изменение состояния гидратной сферы аниона [33]. К сожа-

лению, вышеупомянутые исследования ограничены областью разбавленных растворов (0.02–1.5 *m*).

Прямая структурная информация может быть получена также методами молекулярной динамики (МД), Монте-Карло (МК) или методом интегральных уравнений (ИУ) теории жидкостей. Несмотря на то, что отличительной особенностью воздействия давления является возможность изучения влияния изменения плотности на свойства вещества при фиксированной температуре, структурных исследований в условиях сжатия, выполненных методами компьютерного моделирования, сравнительно мало [34–39]. Их небольшое количество резко контрастирует с огромным числом работ по изучению структурного состояния гидротермальных растворов и сверхкритических флюидов (см., например, обзоры [40, 41] и ссылки в них).

В настоящей работе рассматривается влияние давления (0.1–1000 МПа) на структурообразование водных растворов NaCl (1.91–3.08 *m*) при двух фиксированных температурах 298 и 623 K. В статье обобщены новые и представленные нами ранее [42, 43] данные, полученные методом ИУ в атом-атомном приближении. В рамках последнего описание ионно-молекулярной системы производится в терминах атом-атомных функций распределения, которые обычно рассчитываются при помощи атом-атомного уравнения Орнштейна–Цернике (ОЦ) [44] с замыканием типа гиперцепного. Подробное изложение основ метода ИУ в атом-атомном приближении, методологии решения и способах численной реализации атом-атомного уравнения ОЦ можно найти, например, в работах [44–47]. Отметим, что в литературе существуют единичные исследования методом ИУ водно-электролитных систем в условиях сжатия [48–52].

При расчетах использовались: для воды – модифицированная SPC-модель [53], параметры которой приведены в [54], для описания взаимодействий между ионами и молекулами воды – потенциалы Леннард-Джонса и кулоновский, между ионами – потенциал Хаггинса–Майера. Параметры парных потенциалов ион–вода и ион–ион для раствора NaCl аналогичны тем, что представлены в [55]. В результате численного решения атом-атомного уравнения ОЦ получены парные корреляционные функции (ПКФ) $g_{\alpha\beta}(r)$, позволяющие определить межчастичные расстояния, наличие ионных ассоциатов (контактных ионных пар – КИП и гидроразделенных ионных пар – ГИП), а также рассчитать парциальные координационные числа (КЧ) частиц $n_{\alpha\beta}$:

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_\beta \int_0^{r_{mi}} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr. \qquad (1)$$

Под парциальным КЧ понимается статистически усредненное количество частиц сорта β в координационной сфере частицы сорта α. В формуле (1): r_{mi} – положение *i*-того минимума функции $g_{\alpha\beta}(r)$, соответствующее радиусу *i*-той координационной сферы, ρ_β – плотность частиц сорта β. ПКФ $g_{ww}(r)$ и величины n_{ww} характеризуют структурные особенности воды, ПКФ $g_{iw}(r)$ и величины n_{iw} (число молекул воды в ближнем окружении ионов) – гидратацию ионов, ПКФ $g_{ii}(r)$ и величины n_{ii} – ассоциацию ионов. Для оценки влияния давления вычислялось также относительное изменение парциальных КЧ:

$$\Delta n_{\alpha\beta} = \frac{n^2_{\alpha\beta} - n^1_{\alpha\beta}}{n^1_{\alpha\beta}} \times 100\%, \qquad (2)$$

где $n^1_{\alpha\beta}$ и $n^2_{\alpha\beta}$ – парциальные КЧ при начальных (индекс 1) и конечных (индекс 2) параметрах состояния.

Влияние давления при фиксированной температуре 298 K

Ранее нами было установлено [56], что концентрированные растворы хлоридов щелочных металлов в условиях сжатия до 150 МПа имеют относительно стабильную структуру: рост давления практически не влияет на поведение ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ и структурные параметры (парциальные КЧ, межчастичные расстояния). Отсутствие контракции межмолекулярных расстояний и значительных изменений КЧ свидетельствует о том, что прилагаемое давление (150 МПа) оказывает лишь ограничивающее воздействие на тепловое движение частиц в концентрированных растворах, имеющих достаточно плотную упаковку.

В то же время в [42, 43] обнаружена барическая зависимость структурных свойств водных растворов NaCl средних концентраций (2.22–3.08 *m*) в условиях сжатия 0.1–1000 МПа. Причем, оказалось, что наиболее значительные структурные перестройки наблюдаются при давлениях, превышающих 150 МПа. При сжатии происходит изменение всех структурных характеристик: парных функций $g_{\alpha\beta}(r)$, парциальных КЧ и межчастичных расстояний. На рис. 1, 2 и в таблице в качестве примера приведены данные для раствора NaCl : $25H_2O$ (2.22 *m*).

Структурообразование растворов средних концентраций определяется барическим нарушением тетраэдрической сетки воды (рис. 2, $\Delta n^{II}_{OO}(p)$), приводящим к росту числа молекул воды – ближайших соседей n^{I}_{OO}, т.е. числа молекул, несвязанных Н-связями. Последнее обстоятельство способствует увеличению гидратации ионов (рис. 2, $\Delta n_{NaO}(p)$ и $\Delta n_{ClH}(p)$). Аналогичные тенденции получены по результатам МД-моделирования 2.2 т водного

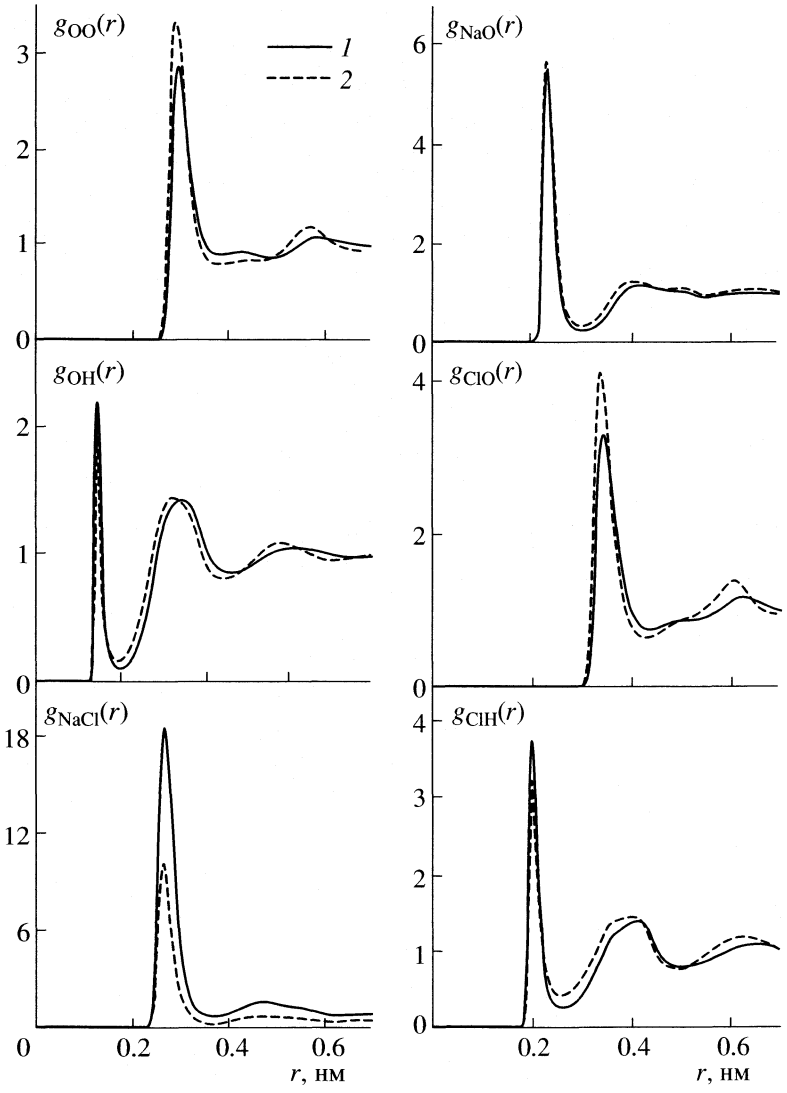


Рис. 1. ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ для раствора NaCl : $25H_2O$ при $T = 298$ K, $p_1 = 0.1$ МПа (*1*) и $p_2 = 1000$ МПа (*2*).

раствора NaCl в условиях сжатия до 10 кбар [34]. Усиление гидратации и образование гидратных комплексов с давлением обсуждается также в работах [16, 17] по исследованию барической раство-

Межчастичные расстояния (r, нм) в растворах NaCl при различных давлениях и температурах. Расстояния определены по положению первого максимума соответствующих ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$

p, МПа	T, K	r_{OO}	r_{NaO}	r_{ClO}	r_{NaCl}
NaCl : $25H_2O$					
0.1	298	0.292	0.230	0.344	0.266
1000	298	0.288	0.228	0.338	0.262
NaCl : $29H_2O$					
20	623	0.294	0.230	0.346	0.260
1000	623	0.286	0.228	0.338	0.258

римости солей в воде. Самойловым с сотр. [14, 15] на основе данных по плотности и адиабатической сжимаемости воды и разбавленных (0.2–0.5 М) водных растворов NaCl и KCl было показано, что вследствие снижения тетраэдрической упорядоченности воды с ростом давления до 10–120 МПа ($T = 298$ K) гидратация катионов Na^+ и K^+ усиливается.

Наибольшему влиянию сжатия в растворах средних концентраций подвержена собственная структура воды (рис. 2). Изменения в ней, как следует из сравнения величин $\Delta n^{I}_{OO}(p)$, $\Delta n^{II}_{OO}(p)$ для растворов NaCl : $18H_2O$ (3.08 m) и NaCl : $25H_2O$ (2.22 m), тем значительнее, чем менее концентрирован раствор. Это обусловлено тем, что разупорядочивающее действие давления тем эффективнее, чем больше в растворе межмолекулярных водородных связей, которые могут разрушаться

под его влиянием. Данный результат согласуется с выводами Лященко и Чурагулова [16, 17], показавшими, что увеличение давления приводит к нарушению сетки Н-связей в растворах, причем влияние давления на направленные связи в ажурной структуре "свободной" воды должно быть выражено сильнее, чем на менее направленные взаимодействия ион–вода и ион–ион. Таким образом, в растворах средних концентраций к ограничивающему воздействию давления на перемещение частиц добавляется разрушающее действие сжатия на тетраэдрическую упорядоченность растворителя.

Нарушение сетки Н-связей воды приводит к увеличению доли молекул объемного растворителя n^{I}_{OO} (рис. 2) и его уплотнению (таблица). Аналогичные изменения характерны и для чистой воды в условиях сжатия [21–30, 48, 49, 51], т.е. и в случае воды, и в случае водных растворов эти изменения являются общим следствием роста давления и, соответственно, плотности систем. Однако в большей степени давление влияет на структуру чистой воды, чем на структуру растворителя в растворе. Так, например, в чистой воде Δn^{II}_{OO} (0.1–1000 МПа) = 31%, в растворе NaCl : $18H_2O$ величина Δn^{I}_{OO} (0.1–600 МПа) = 19%, в растворе NaCl : $25H_2O$ Δn^{I}_{OO} (0.1–1000 МПа) = 25% (для сравнения: изменение плотности $\Delta\rho_{H_2O}$ (0.1–1000 МПа) = 30%, $\Delta\rho_{NaCl:18H_2O}$ (0.1–600 МПа) = 15%, $\Delta\rho_{NaCl:25H_2O}$ (0.1–1000 МПа) = 21%). Следовательно, присутствие ионов ослабляет эффект сжатия на структуру воды в растворах.

При высоких давлениях (~1000 МПа) в растворах средних концентраций резко уменьшается способность ионов к ассоциации, о чем свидетельствует уменьшение пиков на ПКФ $g_{NaCl}(r)$ (рис. 1), а также доли контактных и гидроразделенных ионных пар ($\Delta n_{КИП}(p) = -40.6\%$, $\Delta n_{ГИП}(p) = -51.2\%$). Это отличает данные системы от концентрированных растворов.

Обнаруженная особенность может быть объяснена следующим образом. При стандартных условиях растворы средних концентраций, где существует собственная структура воды, имеют менее плотную упаковку по сравнению с концентрированными системами. При высоких давлениях возникают более плотные структуры, отличные от ажурной структуры воды, устойчивой при атмосферном давлении [57], В общем случае, если внедряющиеся ионы в той или иной степени занимают свободный объем, то при высоких давлениях такое внедрение может быть реализовано в меньшей степени [58], а, следовательно, возможность для образования ионных ассоциатов становится невелика. Данный вывод согласуется с результатами работы [51], где показано, что при высоких давлениях в растворах преобладающую роль играют упаковочные факторы, а вклад электростатических взаимодействий значительно снижается. На плотную упаковку растворов средних концентраций при высоких давлениях указывает также значительное сокращение межчастичных расстояний (таблица).

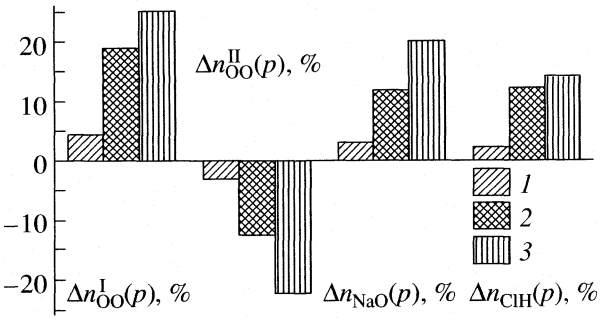


Рис. 2. Относительное барическое изменение величин $n_{\alpha\beta}$ для водных растворов NaCl при 298 K; NaCl : : $18H_2O$ (*1*, *2*), $25H_2O$ (*3*); p = 0.1–150 (*1*), 0.1–600 (*2*), 0.1–1000 МПа (*3*).

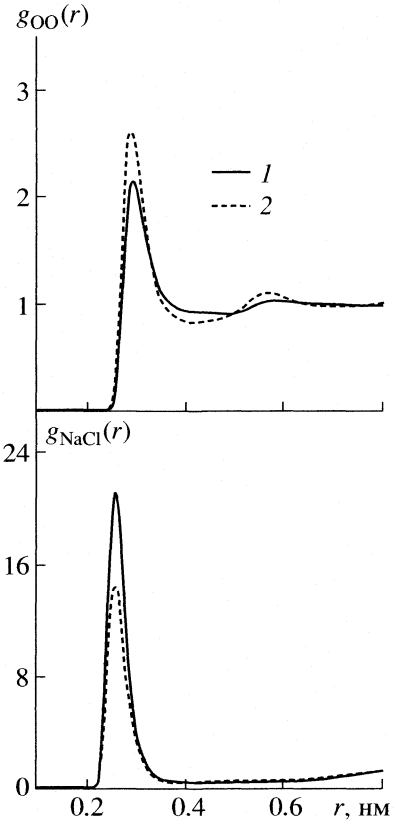


Рис. 3. ПКФ $g_{OO}(r)$ и $g_{NaCl}(r)$ для раствора NaCl : : $29H_2O$ при T = 623 K, p_1 = 20 МПа (*1*) и p_2 = = 1000 МПа (*2*).

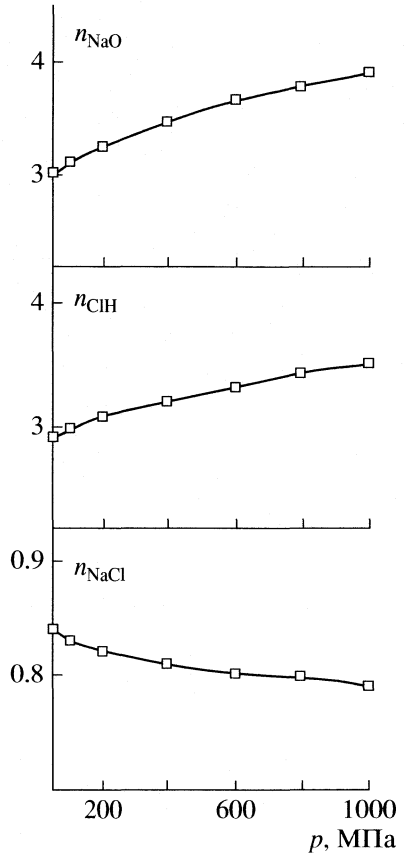


Рис. 4. Барическое изменение парциальных КЧ для раствора NaCl : $29H_2O$ (p = 20–1000 МПа, T = 623 K).

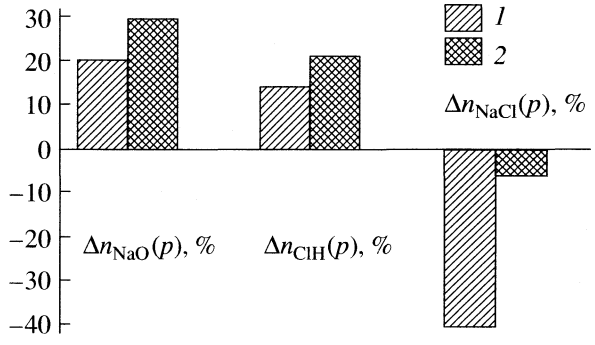


Рис. 5. Относительное барическое изменение величин $n_{\alpha\beta}$ для водных растворов NaCl при различных фиксированных температурах; *1* – NaCl : $25H_2O$, p = = 0.1–1000 МПа, T_{const} = 298 K, Δρ = 21%, *2* – NaCl : : $29H_2O$, p = 20–1000 МПа, T_{const} = 623 K, Δρ = 57.3%.

Таким образом, и концентрированные растворы, где определяющими являются взаимодействия ион–ион и ион–вода, и при высоких давлениях умеренно концентрированные растворы, где определяющими являются взаимодействия ион–вода и вода–вода, представляют собой системы с достаточно плотноупакованной структурой. Однако в концентрированных растворах упаковку определяет высокая концентрация электролита, а в растворах средних концентраций – приложенное давление.

Влияние давления при фиксированной температуре 623 K

Результаты расчетов показали, что барические изменения ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ при температуре 623 K для растворов NaCl аналогичны тем, что наблюдаются при температуре 298 K (рис. 1) с той разницей, что при высоких температурах тетраэдрическая сетка воды в растворах уже разрушена, а гидраторазделенные ионные пары не образуются во всем исследованном диапазоне давлений (20–1000 МПа). О таких особенностях структуры свидетельствует отсутствие пиков на ПКФ $g_{OO}(r)$ в области ~0.45 нм и на ПКФ $g_{NaCl}(r)$ в области ~0.47 нм. На рис. 3 в качестве примера приведены функции для раствора NaCl : $29H_2O$ (1.91 m).

Рост давления до 1000 МПа при фиксированной температуре 623 K приводит к заметному уменьшению основных межчастичных расстояний (таблица), усилению гидратации ионов и незначительному уменьшению доли КИП (рис. 4). Причем барические структурные изменения подобны тем, что наблюдаются при температуре 298 K. Однако их степень различна при различных фиксированных температурах (рис. 5). В частности, барические изменения в ближнем окружении ионов при температуре 623 K больше, чем те, что наблюдаются при сжатии при температуре 298 K. Это становится возможным благодаря существованию в растворе большого количества несвязанных молекул воды за счет разрушения тетраэдрической сетки растворителя при высоких температурах.

Нами было показано [59], что одной из закономерностей влияния температуры на структуру концентрированных и умеренно концентрированных водно-электролитных растворов является термическая дегидратация ионов. Интересно, что в рассматриваемом в данной работе случае (сильное сжатие при постоянно высокой температуре), частично дегидратированные при нагреве до 623 K ионы с ростом давления до 1000 МПа практически полностью восстанавливают свои гидратные сферы, которые они имели при температуре 298 K. Согласно результатам расчетов, в растворе NaCl : $29H_2O$ термические структурные изменения (p_{const} = 20 МПа) в ближнем окружении противоионов составляют Δn_{NaO} (298–623 K) = –30%, Δn_{ClH} (298–623 K) = –27%, а барические структурные изменения (T_{const} = 623 K) – Δn_{NaO} (20–1000 МПа) = = 29.4%, Δn_{ClH} (20–1000 МПа) = 22%. Таким образом, наблюдается компенсирующий (нивелирующий) эффект высокого давления на структурные

изменения в ближнем окружении противоионов, вызванные ростом температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96317-р_центр_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Meade C., Jeanloz R.* // Science. 1991. V. 252. № 1. P. 68.
2. *Bina C.R., Navrotsky A.* // Nature (L.). 2000. V. 408. № 6814. P. 844.
3. *Byrne R.H., Laurie S.H.* // Pure Appl. Chem. 1999. V. 71. № 5. P. 871.
4. Inorganic High Pressure Chemistry: Kinetics and Mechanisms / Ed. by R. van Eldik. Amsterdam: Elsevier, 1986. 448 c.
5. *Swaddle T.W.* // Can. J. Phys. 1995. V. 73. P. 258.
6. *Swaddle T.W.* // J. Mol. Liq. 1995. V. 65/66. P. 237.
7. *Barciszewski J., Jurczak J., Porowski S. et al.* // Eur. J. Biochem. 1999. V. 260. № 2. P. 293.
8. *Блох А.М.* Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.
9. Chemistry and Geochemistry of Solutions at High Temperatures and Pressures. Physics and Chemistry of the Earth / Ed. by D.T. Rickard, F.W. Wickman. Oxford: Pergamon Press, 1981. V. 13–14.
10. *Tödheide K.* // Ber. Bunsenges.: Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9–10. P. 1022.
11. *Nakahara M., Osugi J.* // Rev. Phys. Chem. Japan. 1980. V. 50. № 2. P. 66.
12. Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях / Межвуз. сб-к научн. тр. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1986. 148 с.
13. *Sawamura S., Yoshimura Y., Kitamura K. et al.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 13. P. 5526.
14. *Неволина Н.А., Самойлов О.Я., Сейфер А.Л.* // Там же. 1973. Т. 14. № 2. С. 360.
16. *Лященко А.К., Чурагулов Б.Р.* // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 5. С. 1190–1197.
17. *Лященко А.К., Чурагулов Б.Р.* // Там же. 1983. Т. 28. № 2. С. 456.
18. *Horne R.A., Johnsone D.S.* // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. № 4. P.1147.
19. *Bett K.E., Cappi J.B.* // Nature. 1965. № 207. P. 620.
20. *Торяник А.И., Малюк Н.Г.* // Термодинамика и строение растворов. Межвуз. сб-к. Иваново: Изд-во ИХТИ, 1976. Вып. 4. С. 106.
21. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. Вып. 4. С. 911.
22. *Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н.* // Там же. 1984. Т. 275.
23. *Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N.* // Mol. Phys. 1985. V. 55. № 3. P. 571.
24. *Wu A.Y., Whalley E., Dolling G.* // Ibid. 1982. V. 47. P. 603.
25. *Okhulkov A.V., Demianets Yu.N., Gorbary Yu.E.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 2. P. 1578.
26. *Eggert J.H., Weck G., Loubeyre P. et al.* // Phys. Rev. B.: Condens. Matter. 2002. V. 65. № 17. P. 174105.
27. *Eggert J.H., Weck G., Loubeyre P.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 11385.
28. *Bellissent-Funel M.C., Bosio L.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 9. P. 3727.
29. *Botti A., Bruni F., Ricci M.A. et al.* // Ibid. 1998. V. 109. № 7. P. 3180.
30. *Soper A.K., Ricci M.A.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 2881.
31. *Neilson G.W.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. № 2–3. P. 247.
32. *Wallen S.L., Palmer B.J., Pfund D. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 50. P. 9632.
33. *Filipponi A., De Panfilis S., Oliva C. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. № 16. P. 165505.
34. *Jancso G., Heinzinger K., Bopp P.* // Z. Naturforsch. 1985. B. 40a. S. 1235.
35. *Jancso G., Heinzinger K., Radnai T.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 110. № 2. P. 196.
36. *Szasz G.I., Heinzinger K.* // Earth and Planet Sci. Lett. 1983. V. 64. P. 163.
37. *Bounds D.G.* // Mol. Phys. 1985. V. 54. № 6. P. 1335.
38. *Brodholt J.P.* // Chem. Geol. 1998. V. 151. P. 11.
39. *Reagan M.T.* Harris J.G., Tester W.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 37. P. 7935.
40. *Chialvo A.A., Cummings P.T.* // Advances in Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. 1999. V. 109. P. 115.
41. *Kalinichev A.G.* // Molecular Modeling Theory: Application in the Geosciences (Rewiews in Mineralogy and Geochemistry) / Ed. by R.T. Cegan, J.D. Kubicki. Mineralogical Society of America. Washington: D.C., 2001. V. 42. P. 83.
42. *Федотова М.В., Тростин В.Н.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1025.
43. *Fedotova M.V., Oparin R.D., Trostin V.N.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 91. P. 123.
44. *Chandler D., Andersen H.C.* // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
45. *Monson P.A., Morris G.P.* // Adv. Chem. Phys. / Ed. by I. Prigogine, S.A. Rice. N.Y.: Wiley, 1990. V. 77. P. 451.
46. *Holovko M.F., Kalyuzhnyi Yu.V.* // Mol. Phys. 1989. V. 68. № 6. P. 1541.
49. *Calef D.F., Pettitt B.M.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 139. P. 129.
50. *Holovko M.F., Kalyuzhny Yu.V., Heinzinger K.* // Z. Naturforsch. 1990. B. 45a. S. 687.
51. *Калюжный Ю.В., Федотова М.В., Головко М.Ф. и др.* // Препринт Ин-та теор. физики. № 91-19Р. Киев, 1991. 29 с.

52. *Yamaguchi T., Chong S.-H., Hirata F.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 2. P. 1021.

53. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F. et al.* // Jerusalem Symp. on Quantum Chem. and Biochem. / Ed. by B. Pullman. Dordrecht: Reidel, 1981. P. 331.

54. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 3. P. 1451.

55. *Pettitt B.M., Rossky P.J.* // Ibid. 1986. V. 84. № 10. P. 5836.

56. *Федотова М.В., Тростин В.Н., Кузнецов В.В.* // Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. С. 52.

57. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

58. *Лященко А.К.* Структурное состояние воды в растворах. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1987. 502 с.

59. *Федотова М.В.* Метод интегральных уравнений в структурных исследованиях водных растворов 1 : 1 электролитов в широких диапазонах параметров состояния. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2005. 364 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 843–847

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.565.2.:536.242

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ DL-α-АЛАНИЛГЛИЦИНА И DL-α-АЛАНИЛ-DL-α-АЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА–СПИРТЫ ПРИ 298.15 K

© 2007 г. **В. И. Смирнов, И. Н. Межевой, В. Г. Баделин**

Российская академия наук. Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 31.03.2006 г.

Методом калориметрии измерены интегральные энтальпии растворения DL-α-аланилглицина и DL-α-аланил-DL-α-аланина в смесях вода–этанол, вода–*н*-пропанол и вода–изопропанол при концентрации спирта x_2 = 0–0.4 мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H°$) и переноса пептидов ($\Delta_{tr}H°$) из воды в смешанный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств растворенных веществ, а также состава смеси на их энтальпийные характеристики. Установлено, что зависимости $\Delta_{sol}H° = f(x_2)$ и $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ имеют экстремальный характер. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) изученных соединений с молекулами спиртов; они имеют положительные значения и увеличиваются в ряду этанол, *н*-пропанол, изопропанол.

Настоящая работа продолжает исследование термодинамики растворения и сольватации аминокислот и пептидов в водных и водно-органических растворителях методом калориметрии [1–10]. Анализ полученных нами ранее зависимостей $\Delta_{sol}H° = f(x_2)$ аминокислот в смесях H_2O–спирт показал, что они повторяют ход зависимостей энтальпий смешения $\Delta_{mix}H° = f(x_2)$ вода–спирт [2, 5], но только с противоположным знаком [11]. Экзотермическому максимуму на $\Delta_{mix}H° = f(x_2)$ соответствует эндотермический максимум на зависимости $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ при том же составе смешанного растворителя, причем, чем сильнее взаимодействие между компонентами смеси, тем более эндотермичны зависимости $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$. Следовательно, на сольватацию (гидратацию) аминокислот в водно-органической смеси будет существенно влиять энергия взаимодействия между компонентами смеси. Это находит свое подтверждение при растворении аминокислот в смесях H_2O–апротонный органический растворитель [3, 4, 6–10]. Для зависимостей $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ в ряду глицин, DL-α-аланин, DL-α-аминомасляная кислота наблюдается рост эндотермичности процесса переноса в том же порядке с увеличением концентрации этанола [5]. Такое изменение $\Delta_{tr}H°$ связано, прежде всего, с увеличением затрат на реорганизацию растворителя при размещении в нем более крупной молекулы и с эффектом гидрофобной гидратации, усиливающимся в том же ряду аминокислот. Усиление влияния эффекта гидрофобной гидратации на $\Delta_{tr}H°$ аминокислот, а также увеличение эффективных объемов молекул спиртов, наблюдаемое в смесях H_2O–этанол, H_2O–*н*-пропанол, H_2O–изопропанол, вызывает смещение максимумов $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ в область меньших концентраций спиртов и увеличение эндотермичности процесса переноса. Представляет интерес изучить изменение зависимостей $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ при переходе от аминокислот (глицин, DL-α-аланин) к дипептидам (DL-α-аланил-глицин, DL-α-аланил-DL-α-аланин) в водно-спиртовых смесях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение энтальпий растворения DL-α-аланил-глицина (DL-α-Ala-Gly) и DL-α-аланил-DL-α-аланина (DL-α-Ala-DL-α-Ala) в смешанных растворителях проводили на изопериболическом калориметре при 298.15 K, конструкционные особенности которого описаны в [1]. Объем реакционного стакана V = 110 см^3. В системе используется двойное термостатирование (в первом круге точность поддержания температуры составляет 5×10^{-3}, во втором – 5×10^{-4} K). Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составляли соответственно 10^{-4} K/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсацию теплового эффекта проводили электрическим током. Надежность результатов оценивали по энтальпиям растворения KCl в H_2O при 298.15 K. По результатам 10 независимых измерений энтальпий растворения, а также энтальпий разведения [12], получено значение $\Delta_{sol}H° = 17.23 \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с общепринятым (17.22 ± 0.33 кДж/моль). Концентрация DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala 0.005–0.008 моль/кг. Навеску анализируемого вещества и водно-органи-

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H°$, кДж/моль) DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala в смешанном растворителе вода–спирт при 298.15 K (m_p – моляльная конентрация спирта, моль/кг)

H_2O–EtOH		H_2O–*n*-PrOH		H_2O–*i*-PrOH	
m_p	$\Delta_{sol}H°$	m_p	$\Delta_{sol}H°$	m_p	$\Delta_{sol}H°$
DL-α-Ala-Gly					
1.453	3.94 ± 0.02	0.762	2.71 ± 0.01	0.778	1.85 ± 0.02
2.188	5.52 ± 0.02	1.283	4.81 ± 0.02	1.302	4.39 ± 0.02
4.176	8.16 ± 0.02	3.269	7.89 ± 0.03	3.209	8.08 ± 0.02
7.386	10.25 ± 0.03	5.336	10.93 ± 0.04	6.682	12.03 ± 0.04
11.410	11.23 ± 0.04	8.802	12.42 ± 0.03	8.544	12.33 ± 0.03
17.248	11.65 ± 0.03	11.057	12.04 ± 0.05	10.764	11.91 ± 0.03
21.233	11.36 ± 0.03	13.225	11.58 ± 0.03	12.895	11.35 ± 0.04
25.711	11.12 ± 0.02	19.834	9.87 ± 0.03	19.297	10.19 ± 0.04
40.250	9.78 ± 0.04	30.699	8.32 ± 0.02	30.028	8.11 ± 0.02
DL-α-Ala-DL-α-Ala					
3.012	−1.1 ± 0.01	0.762	−6.21 ± 0.05	0.778	−5.76 ± 0.03
4.189	1.1 ± 0.01	1.283	−2.97 ± 0.02	1.309	−1.81 ± 0.02
7.383	4.71 ± 0.03	3.249	1.61 ± 0.01	3.259	2.47 ± 0.03
9.451	6.81 ± 0.03	5.990	5.02 ± 0.03	4.505	5.40 ± 0.03
11.493	7.36 ± 0.04	8.785	7.42 ± 0.03	6.723	8.20 ± 0.04
13.241	7.47 ± 0.03	9.341	8.04 ± 0.05	8.583	10.13 ± 0.05
17.235	7.39 ± 0.04	11.236	7.84 ± 0.04	10.757	9.95 ± 0.05
20.741	7.22 ± 0.02	13.151	7.53 ± 0.05	12.958	9.53 ± 0.04
31.666	6.65 ± 0.04	19.014	6.55 ± 0.04	19.293	7.30 ± 0.03
39.910	6.23 ± 0.03	30.549	5.24 ± 0.03	29.850	5.63 ± 0.03

ческой смеси взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-4} г. Максимальная суммарная ошибка в определении теплового эффекта растворения не превышала 0.5%. Стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{sol}H°$) рассчитывали как среднее из результатов 5–6 независимых измерений ΔH^m_{pc} для каждого состава смешанного растворителя, так как зависимости величин $\Delta_{sol}H^m$ от концентрации DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala в исследованных смешанных растворителях не установлено. DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala фирмы Reanal (Венгрия) перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 60°C в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность 10^{-5} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$). Органические растворители очищали по методикам, описанным в [13, 14]. Контроль содержания воды в органических растворителях проводили титрованием реактивом Фишера [15]. Согласно результатам анализа, оно не превышало (мас. %) в этаноле (EtOH) – 0.05, в *н*-пропаноле (*n*-PrOH) – 0.03, изопропаноле (*i*-PrOH) – 0.04. Смеси готовили гравиметрическим методом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по $\Delta_{sol}H°$ DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala в смешанных растворителях H_2O–спирт представлены в табл. 1. На рисунке представлены зависимости $\Delta_{tr}H° = f(x_2)$ изученных пептидов (а также DL-α-аланина и глицина [2, 5]) от концентрации спирта (x_2) в смешанном растворителе H_2O–спирт.

Как следует из рисунка, характер изменения $\Delta_{tr}H°$ пептидов зависит как от природы и концентрации спирта, так и от структуры аминокислотного остатка, входящего в состав пептида. Величины $\Delta_{tr}H°$ пептидов эндотермичны во всем исследованном диапазоне концентраций спирта. Переход от аминокислот к пептидам, содержа-

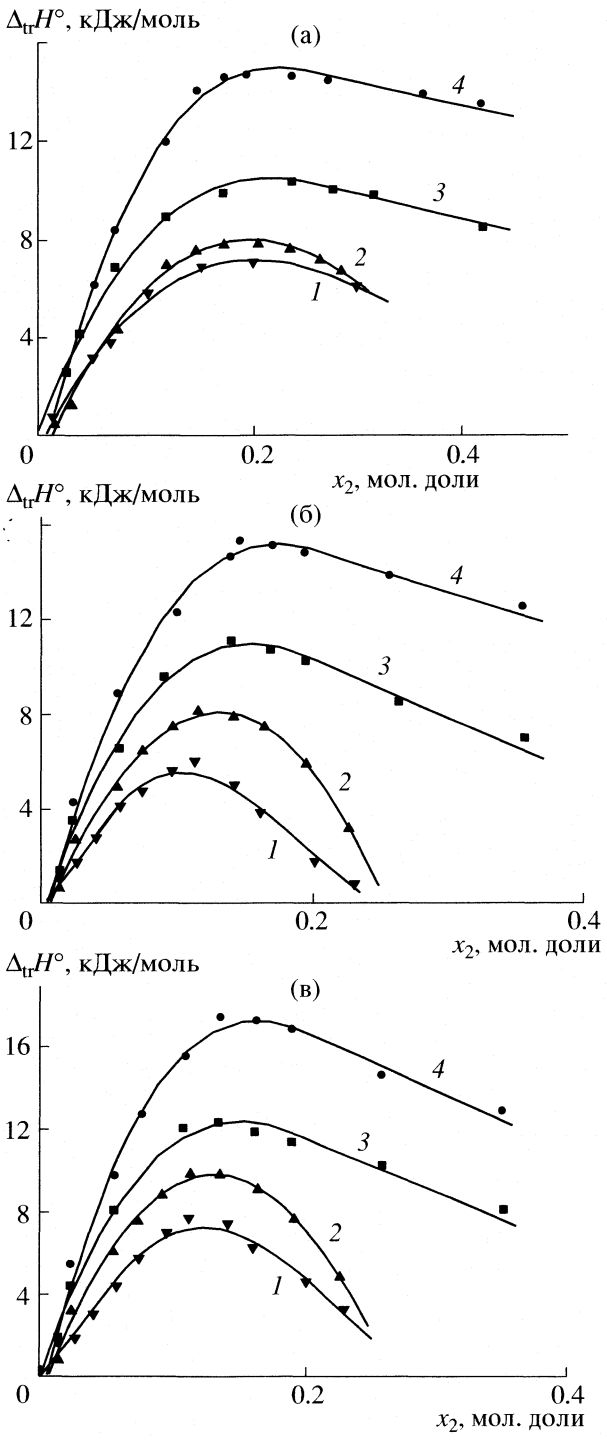
щим фрагменты этих аминокислот, принципиально не изменяет характер зависимости $\Delta_{sol}H^\circ = f(m)$ и $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ в одних и тех же водно-спиртовых смесях. Наличие трех участков обусловлено конкурирующим действием нескольких одновременно протекающих процессов. В диапазоне концентраций $0 < x_2 < 0.15$ наблюдается рост эндотермичности $\Delta_{tr}H^\circ$ ($\Delta_{sol}H^\circ$) DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala, который обусловлен в основном процессами разрушения структуры воды, реорганизацией смешанного растворителя и частичной дегидратацией пептидов. Данные процессы преобладают над экзотермичными процессами гидратации (сольватации) пептидов и спиртов. Это находит свое подтверждение при анализе межчастичных взаимодействий между молекулами спирта и пептида, которые охарактеризованы в рамках теории Мак-Миллана–Майера [16] и количественно выражены энтальпийными коэффициентами парных взаимодействий (h_{xy}). Для этого зависимости $\Delta_{sol}H^\circ = f(m)$ изученных пептидов аппроксимировали полином третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^\circ = a_0 + a_1 m_p + a_2 m_p^2 + a_3 m_p^3,$$

где m_p – моляльная концентрация спирта, a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов. Коэффициент корреляции (R) при аппроксимации находился в пределах $0.962 < R < 0.994$, коэффициент Стьюдента (SD) изменялся в диапазоне $0.342 < SD < 0.543$. Для расчета h_{xy} использовали коэффициент a_1, который связан с коэффициентом парных взаимодействий соотношением $h_{xy} = a_1/2$ [17]. Полученные значения представлены в табл. 2.

Все коэффициенты положительны и увеличиваются в ряду спиртов EtOH < *n*-PrOH < *i*-PrOH. Это означает, что растворенные вещества хорошо гидратированы, а энергетика взаимодействия между гидратированными молекулами DL-α-Ala-Gly (DL-α-Ala-DL-α-Ala) и гидратированными молекулами спиртов не перекрывает энергетические затраты на их дегидратацию. Отметим, что аналогично изменяются значения h_{xy} в том же ряду спиртов для глицина и DL-α-Ala. Однако по сравнению с аминокислотами DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala гидратированы сильнее (что можно объяснить наличием в их молекулах гидрофильных пептидных групп O=C–N–H). Замена в пептиде глицинового остатка на аланиновый вызывает примерно такое же изменение h_{xy} (его увеличение), как при переходе от Gly к DL-α-Ala при межмолекулярных взаимодействиях с соответствующим спиртом.

В области $0.15 < x_2 < 0.2$ происходит постепенная компенсация эндотермических эффектов, обусловленных структурной перестройкой растворителя, дегидратацией DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala и молекул спирта экзотермическими эффектами от прямых взаимодействий (образованием Н-связей) между растворенными веществами. Дальнейшее увеличение концентрации спирта $x_2 > 0.2$ приводит к усилению интенсивности межчастичных взаимодействий молекул спирта с молекула-



Зависимости энтальпий переноса ($\Delta_{tr}H^\circ$) Gly (*1*), DL-α-Ala (*2*), DL-α-AlaGly (*3*) и DL-α-Ala-DL-α-Ala (*4*) из H_2O в ее смеси с EtOH (а), *n*-PrOH (б) и *i*-PrOH (в) от концентрации спирта (x_2) при 298.15 K.

Таблица 2. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}, Дж кг моль$^{-2}$) аминокислот и пептидов со спиртами в водных растворах при 298.15 K

Вещество	EtOH	*n*-PrOH	*i*-PrOH
Gly [2]	551 ± 35	776 ± 48	915 ± 63
DL-α-Ala [5]	762 ± 112	923 ± 53	1071 ± 80
DL-α-Ala–Gly	1045 ± 51	1322 ± 156	1610 ± 214
DL-α-Ala-DL-α-Ala	1166 ± 74	1628 ± 268	1886 ± 293

ми DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala и уменьшению вклада от структурной перестройки смешанного растворителя, что выражается в росте экзотермичности энтальпий растворения (переноса) пептидов.

Наряду со сходством зависимостей $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ изученных аминокислот и пептидов в водно-спиртовых смесях имеются и различия. Наблюдается некоторое смещение максимума $\Delta_{tr}H^\circ$ в сторону малых добавок органического компонента при переходе от EtOH к PrOH и *i*-PrOH, что связано со структурными особенностями молекул спиртов. Для изученных смесей характерны более эндотермичные значения энтальпий переноса пептидов по сравнению с аминокислотами (Gly < DL-α-Ala < < DL-α-Ala -Gly < DL-α-Ala-DL-α-Ala). Это связано, прежде всего, с увеличением размеров молекул (возрастают затраты на структурную перестройку растворителя) и усилением гидрофобных свойств в том же ряду. Наличие гидрофобных групп (–CH_3) как в молекуле аминокислоты (Ala), так и пептида (Ala-Ala) вызывает смещение максимума на зависимостях $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ в область большей концентрации спирта по сравнению с Gly и DL-α-Ala-Gly. Экранирование CH_3-группами гидрофильных центров в молекуле DL-α-Ala-DL-α-Ala осложняет образование Н-связей в результате их гидрофильной гидратации и сольватации их молекулами спиртов.

Зависимости $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ аминокислот имеют более четко выраженные экстремумы, чем у исследованных пептидов в водно-спиртовых смесях. Это, по-видимому, связано с перестройкой структуры смешанного растворителя (дегидратацией молекул пептида, спирта и пересольватацией пептида) в более широкой области концентрации спирта, вызванной конкуренцией гидрофобных и гидрофильных взаимодействий. Поскольку гидрофобные свойства у пептидов выше, чем у аминокислот, то выше и затраты на дегидратацию молекул пептидов (эндоэффект). Кроме того, высока вероятность экранирования CH_3-группами пептидной и карбоксильной групп, что препятствует образованию Н-связей между пептидами и молекулами спирта.

Полученные нами данные по $\Delta_{tr}H^\circ$ аминокислот (Gly и DL-α-Ala [2, 5]) и пептидов (DL-α-Ala-Gly и DL-α-Ala-DL-α-Ala) для соответствующих водно-спиртовых растворителей позволили оценить изменение энтальпийного вклада в $\Delta_{tr}H^\circ$ молекулы пептида (ее "пептидной" части) при изменении аминокислотного остатка. Для этого, используя аддитивный подход, вычислили разность величин $\Delta_{tr}H^\circ$ пар (DL-α-Ala-Gly, Gly) и (DL-α-Ala-DL-α-Ala, DL-α-Ala) при одинаковых составах x_2:

$$\Delta\Delta_{tr}H^\circ = \Delta_{tr}H^\circ(\text{пептид}) - \Delta_{tr}H^\circ\ (\text{аминокислота}).$$

Обнаружено, что введение аланинового остатка в молекулу пептида ослабляет гидратацию (сольватацию) его центрального фрагмента в ~2 раза по сравнению с глициновым для одинаковых составов (x_2) смесей вода–спирт в исследованном диапазоне концентраций.

Таким образом, переход от аминокислот к пептидам, содержащим фрагменты этих аминокислот, не вызывает принципиальных различий в изменении термохимических параметров растворения, переноса и сольватации в одних и тех же водно-спиртовых смесях в исследованном диапазоне концентраций. Наблюдается рост эндотермичности $\Delta_{sol}H^\circ$, $\Delta_{tr}H^\circ$ в рядах: Gly < DL-α-Ala < < DL-α-Ala-Gly < DL-α-Ala-DL-α-Ala и EtOH < < *n*-PrOH < *i*-PrOH. Это связано, прежде всего, с соответствующим усилением гидрофобных свойств аминокислот, пептидов и спиртов в той же последовательности. Необходимо отметить важность гидрофобных взаимодействий в многокомпонентных растворах аминокислот и пептидов, существенно влияющих на изменение их термодинамических характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баделин В.Г., Смирнов В.И., Межевой И.Н.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1305.
2. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Там же. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
3. *Смирнов В.И., Баделин В.Г., Межевой И.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 90.
4. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Биофизика. 2004. Т. 49. № 3. С. 395.
5. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
6. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 38.
7. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 4. С. 684.
8. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2005. Т. 48. Вып. 12. С. 12.

9. *Смирнов В.И., Баделин В.Г.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 436.

10. *Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г.* // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С.

11. *Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. 264 с.

12. *Parker V.* Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. W.: Departament of Comers National Bureau of Standarts, 1965. P.342.

13. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.

14. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.

15. *Климова В.А.* Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с

16. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P.276.

17. *Piekarski H., Tkaczyk M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 848–851

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.64.536.66

ЭНТАЛЬПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИДА ПОЛИВИНИЛБЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ С АМИНОКИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2007 г. В. Д. Копылова*, Ю. С. Перегудов, А. В. Астапов****

**Российский университет кооперации, Москва*

***Воронежская государственная технологическая академия*

E-mail: anna@mupk.ru

Поступила в редакцию 11.04.2006 г.

Методом калориметрии определены энтальпии взаимодействия гидроксида поливинилбензилтриметиламмония (ПВТА) с анионами глицина, глутаминовой кислоты и тирозина. Показано, что процесс взаимодействия ПВТА с анионами аминокислот является экзотермическим; энтальпия взаимодействия зависит от природы аминокислоты и концентрации. Установлено, что с увеличением концентрации аминокислоты экзотермичность процесса уменьшается, время установления равновесия возрастает.

Специфические свойства полиэлектролитов, определяются природой функциональных групп и характером взаимодействий полиион–противоионы, которые влияют на термоэффект процесса и изменяют конформацию макромолекул. Конформация полиионов зависит от разбавления полиэлектролита и присутствия низкомолекулярных электролитов. Система полиион–противоионы может рассматриваться как модельная при изучении свойств сшитых полиэлектролитов в процессах ионного обмена. Кроме того, исследование взаимодействия полиион–противоионы дает полезную информацию при изучении биополимеров и биологических объектов.

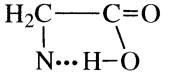
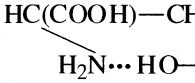
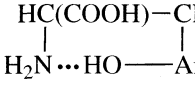
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроксид поливинилбензилтриметиламмония (ПВТА-ОН) является сильным полиэлектролитом и в водном растворе практически нацело диссоциирует на поликатион с группами $-CH_2[N(CH_3)_3]^+$ и гидроксид-ионы (OH^-). Группы четвертичного аммонийного основания являются слабогидратированными, в отличие от сильногидратированных гидроксид-ионов. Последние обладают большой подвижностью и упорядочивают структуру воды [1]. Характеристика ПВТА-ОН дана в [2]. ПВТА находился в ОН-форме. Исследования проводились в щелочных растворах (pH 11). В настоящей работе изучали взаимодействие полиоснования с анионами глицина (Gly^-), глутаминовой кислоты (Glu^{2-}) и тирозина (Tyr^{2-}), отличающимися различным строением углеродного скелета и количеством функциональных групп и их кислотно-основными свойствами (таблица) [3].

Как следует из приведенных данных, кислотные свойства первой карбоксильной группы и основность аминогрупп, используемых в работе аминокислот, отличаются незначительно.

Растворы аминокислот готовились при pH = 11, что обеспечило их существование в виде анионов Gly^-, Glu^{2-}, Tyr^{2-}. Исследования проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 при 298 K. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2%. Методика эксперимента заключалась в следующем: в калориметрический стакан помещали 50 $см^3$ натриевой соли аминокислоты с концентрацией от 0.01 до 0.1 моль/$дм^3$, а в лодочку, плавающую на поверхности, вносили 1 $см^3$ раствора ПВТА-ОН с концентрацией 0.1 моль/$дм^3$, которая не ме-

Структура и свойства исследуемых аминокислот

Кислота	Формула	pK_a, pK_b
Глицин		$pK_a = 2.34$, $pK_b = 4.4$
Глутаминовая кислота		$pK_a^I = 2.19$, $pK_a^{II} = 4.25$, $pK_b = 4.33$
Тирозин		$pK_a^I = 2.2$, $pK_a^{II} = 10.1$, $pK_b = 4.89$

Примечание. Значения pK_a для кислотных групп, pK_b – для аминогрупп [3].

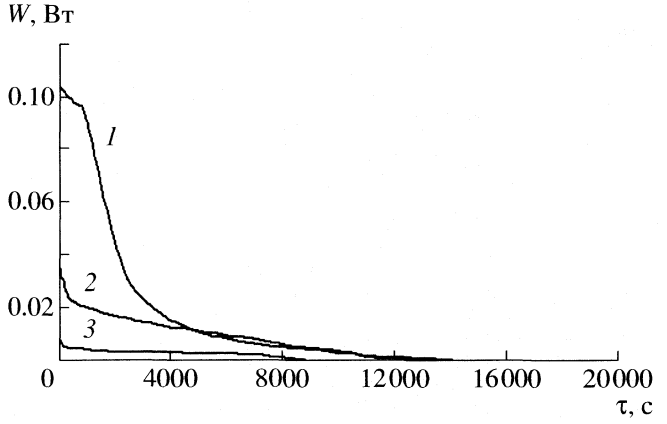


Рис. 1. Термокинетические кривые взаимодействия ПВТА-ОН с анионами аминокислот (c_a = = 0.03 моль/дм^3): *1* – Gly^-, *2* – Tyr^{2-}, *3* – Glu^{2-}.

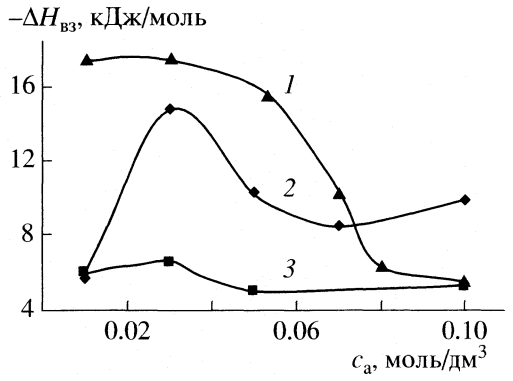


Рис. 2. Энтальпии взаимодействия полиэлектролита ПВТА-ОН с анионами аминокислот. Обозначения см. рис. 1.

нялась во всех опытах. После термостатирования растворы смешивались. Момент установления равновесия в результате взаимодействия макромолекул ПВТА-ОН с анионами аминокислот определяли по выходу термохимической кривой на нулевую линию [4]. Для исключения влияния разбавления полиэлектролита и солей аминокислот на тепловой эффект проведены дополнительные опыты, поправки учтены при расчетах энтальпии взаимодействия [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены термокинетические кривые взаимодействия $ПВТА^+$ с Gly^-, Glu^{2-} и Tyr^{2-}, представляющие энергию процесса как функцию времени $W = f(\tau)$. Из полученных данных следует, что для всех исследуемых концентраций анионов аминокислот (c_a) процесс сопровождается выделением тепла. Термокинетические кривые имеют ярко выраженный максимум, который приходится на начальный промежуток времени (1–2 мин) и затем монотонно спадает.

При внесении в щелочной раствор аминокислоты (50 см^3) небольшого объема (1 см^3) полиэлектролита ($ПВТА^+$) происходит электростатическое взаимодействие противоположно заряженных анионов аминокислоты и функциональных групп ПВТА. Это приводит к снижению заряда полимерной цепи полиэлектролита и, как следствие, к изменению его конформации. Общеизвестно, что электростатическое взаимодействие сопровождается выделением энергии ($-\Delta H_{эл.вз}$), а изменение конформаций полимерной цепи – поглощением энергии ($+\Delta H_{конф}$). Энтальпию взаимодействия ($\Delta H_{вз}$) анионов аминокислот с $ПВТА^+$ можно представить суммой $\Delta H_{эл.вз}$ и $\Delta H_{конф}$. Наряду с этим происходит разбавление полиэлектролита ($\Delta H_{р.пэ}$), разбавление раствора, содержащего анионы аминокислоты ($\Delta H_{р.а}$) и как следствие, энтальпия процесса в целом определяется суммой указанных эффектов:

$$\Delta H_{пр} = \Delta H_{вз} + \Delta H_{р.пэ} + \Delta H_{р.а}.$$

С этих позиций следует рассматривать влияние природы и концентрации аминокислот на изменение энтальпии исследуемых процессов.

Процесс разбавления ПВТА-ОН включает диссоциацию функциональных групп, гидратацию и конформационные изменения полиионов $ПВТА^+$. Процесс разбавления ПВТА-ОН был изучен нами ранее [2, 5]. Данный процесс сопровождается эндотермическим эффектом. Разбавление полиэлектролита в бессолевом водном растворе характеризуется изменением конформации полиионов. При этом макромолекулы ПВТА-ОН стремятся развернуться за счет электростатического отталкивания одноименно заряженных функциональных групп [6].

Интенсивность тепловыделения и длительность процесса различны для Gly^-, Glu^{2-} и Tyr^{2-}. Взаимодействие в системе $ПВТА^+ – Gly^-$ характеризуется большим тепловыделением по сравнению с другими исследованными в работе системами. С увеличением концентрации Gly^- в растворе в пределах от 0.01 до 0.05 моль/дм^3 экзоэффект изменяется незначительно (до 11%), после чего резко снижается и принимает минимальное значение при максимальной из использованных в работе концентраций Gly^- в растворе – 0.1 моль/дм^3 (рис. 2, кривая *1*). Вероятно, это связано с тем, что при концентрации $Gly^- > 0.05$ моль/дм^3 практически все ионогенные группы ПВТА нейтрализованы анионами аминокислоты и изменение конформаций полимерных цепей ПВТА в этих условиях минимально. Затраты на изменение конформаций полимера и фиксированный термоэффект определяется главным образом энергией взаимодействия Gly^- и $ПВТА^+$. Относительно небольшие термовыделения с увеличением концентрации

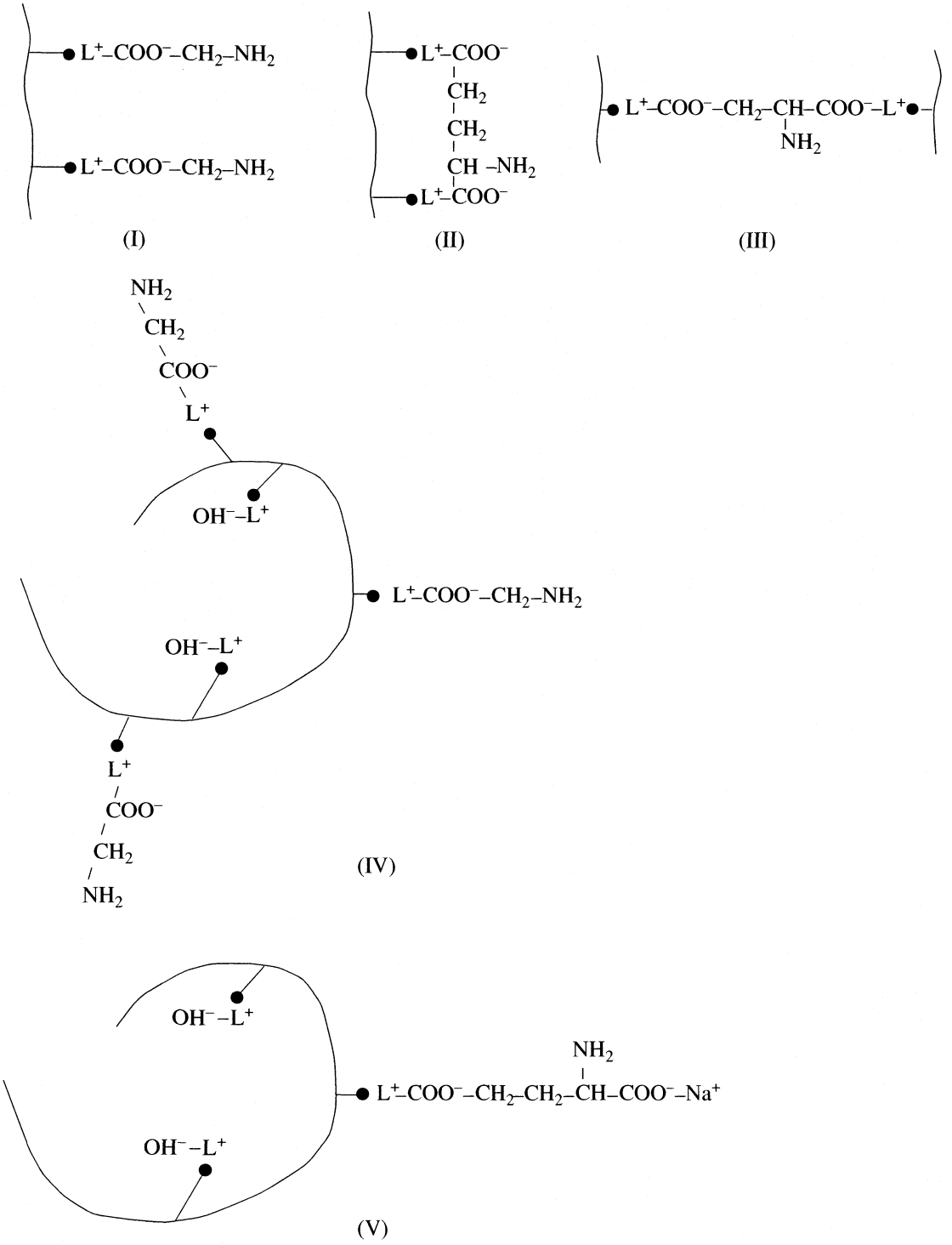


Рис. 3. Варианты взаимодействий анионов аминокислот с полиэлектролитом; L^+ – группы $-CH_2[N(CH_3)_3]^+$.

Gly^- свыше 0.08 моль/дм^3 объясняются малым количеством контактов ионов глицина с $ПВТА^+$ из-за небольшого количества свободных групп полиэлектролита.

Наименьший экзоэффект во всем диапазоне концентраций отмечается для глутаминовой кислоты (кривая *3*, рис. 1, 2).

Из проведенных экспериментальных данных следует, что термоэффект значительно в большей степени зависит от структуры аминокислоты, чем от ее концентрации в растворе. Так, интенсивность тепловыделения в процессе взаимодействия Glu^{2-} с $ПВТА^+$ (кривая *3*, рис. 1), так же как и энтальпия их взаимодействия, гораздо ни-

же, чем при взаимодействии с Gly^- (кривая *3*, рис. 2) и почти не зависит от концентрации Glu^{2-} в растворе. При максимальной концентрации аминокислоты (0.1 моль/дм^3) $\Delta H_{вз}$ для Glu^{2-} – ПВТА$^+$ практически совпадает с энтальпией взаимодействия Gly^- с ПВТА$^+$ (рис. 2). При этом следует отметить, что равновесие взаимодействия Glu^{2-} с ПВТА$^+$ достигается почти в 2 раза быстрее, чем при взаимодействии Gly^- и ПВТА$^+$ (150 и 280 мин).

Термокинетическая кривая взаимодействия ионов Tyr^{2-} с ПВТА$^+$ занимает промежуточное положение (кривая *2*, рис. 1), а зависимость энтальпии $\Delta H_{вз}$ от концентрации ионов Tyr^{2-} имеет достаточно сложный характер. При концентрации ионов аминокислоты 0.01 моль/дм^3 энтальпия взаимодействия Tyr^{2-} с ПВТА$^+$ совпадает с $\Delta H_{вз}$ Glu^{2-} с ПВТА$^+$. Явно выраженный максимум тепловыделения наблюдается на кривой *2* (рис. 2) при концентрации Tyr^{2-} 0.03 моль/дм^3 ($-\Delta H_{вз}$ = = 14.8 Дж/моль), а затем тепловыделение снижается. При максимальной концентрации тирозина (0.1 моль/л) энтальпия взаимодействия равна 9.9 Дж/моль.

Значительное увеличение концентрации натриевых солей аминокислот в растворе приводит к экранированию зарядов на полиионах ПВТА$^+$ и, следовательно, к уменьшению электростатического отталкивания между ними, в результате чего степень разворачивания макромолекул ПВТА-ОН уменьшается. При этом число функциональных групп, участвующих в обмене должно понижаться. Величина $\Delta H_{вз}$ при этом изменяется (рис. 2). Когда величина $\Delta H_{вз}$ практически не меняется при увеличении концентрации Glu^{2-} (рис. 2, кривая *3*), вероятно, это свидетельствует о том, что полиионы ПВТА$^+$ в присутствии Glu^{2-} сворачиваются в клубки, что не способствует обмену ионов.

Такая неоднозначная зависимость энтальпии процесса взаимодействия исследуемых анионов аминокислот с полиэлектролитом ПВТА от концентрации анионов аминокислот в растворе свидетельствует о том, что наряду с электростатическим взаимодействием противоположно заряженных ионов происходят и другие процессы. В частности, в водных растворах аминокислоты взаимодействуют друг с другом, с растворителем и с макромолекулами полиэлектролита различными способами, такими как электростатические, гидрофобные и гидрофильные, что также вносит свой вклад в термоэффект процесса [7].

Рассмотрим возможные типы взаимодействия полиион–анионы аминокислот (рис. 3). Взаимодействия типов I и II характерны для полиэлектролита, когда расстояние между полимерными цепями большие. С уменьшением расстояния между цепями будет преобладать тип III, а для конформации ПВТА в форме клубка типы IV и V. Анион Gly^- образует связи с группами четвертичного аммония одной и той же полимерной цепи (тип I, IV). Для двухзарядных анионов Glu^{2-} и Tyr^{2-} возможны несколько вариантов образования связи, причем и с другой макромолекулой (тип II, III, V). Взаимодействие типа II возможно, когда макромолекула ПВТА-ОН изменит конформацию таким образом, чтобы между двумя соседними заряженными группами мог разместиться большой по размеру анион Glu^{2-} или Tyr^{2-}.

В результате взаимодействий по типу II, III для Glu^{2-} и Tyr^{2-} с ПВТА$^+$ конформационные изменения макромолекул полиэлектролита будут значительнее, чем при взаимодействии с Gly^-. Это одна из причин меньшего значения $\Delta H_{вз}$ для Glu^{2-} и Tyr^{2-} по сравнению с Gly^-. Другой причиной может быть то, что в растворах с высокой концентрацией анионов аминокислот макромолекулы ПВТА-ОН находятся в свернутом состоянии. Взаимодействие двухзарядных анионов происходит в основном с одной функциональной группой ПВТА-ОН (тип V), что также должно уменьшать величину $\Delta H_{вз}$.

Таким образом, проведенные калориметрические исследования показали, что энтальпия взаимодействия полиионов ПВТА$^+$ с анионами аминокислот зависит от их строения, заряда и концентрации в системе, и позволили сделать предположение о возможных взаимодействиях полиион–противоионы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. 2-е изд. Л.: Химия, 1984.
2. *Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Перелыгин В.М.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1993. Т. 35. № 3. С. 127.
3. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
4. *Амелин А.Н., Лейкин Ю.А.* Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1991.
5. *Перегудов Ю.С., Амелин А.Н.* Лошак О.В. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1998. Т. 40. № 7. С. 1224.
6. *Тенфорд И.* Физическая химия полимеров. М.: Мир, 1965.
7. *Либинсон Г.С.* Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 852–855

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} И Br^- В ВОДНО-АЦЕТОНОВЫХ СМЕСЯХ

© 2007 г. Т. И. Чанкина, В. И. Парфенюк

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vip@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 24.05.2006 г.

На основе анализа стандартных реальных и химических термодинамических характеристик переноса ионов K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} и Br^- из воды в водно-ацетоновый растворитель различного состава выявлены закономерности и особенности сольватации данных ионов в смешанном растворителе. Все необходимые расчеты выполнены на основе метода вертикальной струи при 298.15 K. Показано, что энергия пересольватации в зависимости от их заряда и кристаллографического радиуса изменяется в следующем ряду $K^+ < Ca^{2+} < Cd^{2+} < Al^{3+}$.

В последние десятилетия проблема определения термодинамических характеристик сольватации индивидуальных ионов в растворителях различной природы представляется особенно актуальной. Она имеет большое значение как для развития теории растворов электролитов, поскольку позволяет раскрыть специфический характер сольватации катионов и анионов индивидуальными и смешанными растворителями, так и для стандартизации измерений pH и ионометрических измерений с использованием ионоселективных электродов.

Данные по функциям переноса и термохимии растворения стехиометрической смеси ионов 1–1-электролитов (в основном галогениды щелочных металлов) из воды в смеси вода–ацетон при 298.15 K приводятся в работе [1]. Термодинамические характеристики переноса индивидуальных ионов (Hal^-, N_3^-, CN^-, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+) из воды в чистый ацетон представлены в [2]. Значения стандартных энтропийных характеристик переноса ионов K^+ и Br^- в системе вода–метанол даны в [3]. На основе метода циклической вольтамперометрии получены стандартные энергии Гиббса пересольватации ионов Ca^{2+} в нитробензоле [4], а в [1, 2, 5] исследовано состояние ионов Cd^{2+} в метиловом спирте, ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде и гексаметилфосфортриамиде. Методом ЭДС цепей с переносом с учетом жидкостного потенциала изучено поведение ионов Cu^{2+} в смесях вода–ацетонитрил и вода–спирты [6–8]. Обращает на себя внимание отсутствие данных по термодинамическим характеристикам двухзарядных катионов в водно-ацетоновых смесях различного состава.

Ранее нами [9] и авторами [10] изучено влияния состава смешанного растворителя вода–ацетон на энергию Гиббса переноса H^+, Na^+ и Cl^-. В продолжение этих работ мы исследовали ионы калия, кальция, кадмия и брома.

Цель данной работы – получение и анализ реальных и химических термодинамических характеристик переноса индивидуальных ионов из воды в смешанный растворитель вода–ацетон методом вертикальной струи (одной из разновидностей метода Кенрика [11]). Возникновение вольтовой разности потенциалов происходит между двумя движущимися поверхностями жидкостей. В основе измерений компенсирующих напряжений вольтацепей методом Кенрика положена способность струи проводящей жидкости, вытекающей из изолированного сосуда принимать потенциал той точки пространства, вблизи которой струя самопроизвольно разбивается на капли. Основное достоинство данного метода (в отличие от методов радиоактивного зонда [12] и конденсаторного [13]) состоит в том, что поверхности сравниваемых растворов непрерывно обновляются. В связи с этим они не успевают адсорбировать поверхностно-активные примеси [14], что повышает надежность результатов эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом вертикальной струи определены значения компенсирующих напряжений (ΔV, В) вольта-цепей

ИСЭ (K, Br)|KBr(m), S(X)|ГАЗ|0.05m KBr(H_2O)|ИСЭ (K, Br), (а)

ИСЭ (M)|MBr_2(m), S(X)|ГАЗ|0.05m MBr_2(H_2O)|ИСЭ (M), (б)

которые легли в основу расчета реальных термодинамических характеристик индивидуальных ионов. Здесь m – моляльная концентрация растворов электролитов (0.0025–0.05 моль кг$^{-1}$); M = Ca, Cd; S – смешанный растворитель вода–ацетон; x – мольная доля ацетона в смеси в интервале 0.0–0.6. За растворы сравнения взяты водные растворы KBr и MBr_2 с концентрацией 0.05m. В работе использовали следующие ионоселективные электроды (ИСЭ): стеклянный с калиевой функцией марки ЭСЛ-91-07, пленочный кальциевый, твердомембранный кадмиевый и бромидный фирмы "Crytur". Надежность электродов проверяли путем измерения ЭДС цепей без переноса в воде и смешанных растворителях при различных концентрациях электролитов [15]. Экспериментально установлено, что работоспособность электродов находится в интервале x от 0.0 до 0.6.

Используемые электролиты KBr, $CaBr_2$, и $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ "ос.ч." дополнительной очистке не подвергали и лишь осушали в вакуумном сушильном шкафу при 393 K. Поскольку исходный ацетон "х.ч." содержит примеси воды и альдегидов, его подвергали очистке по известной методике, описанной в работе [16]. Для приготовления растворов использовали воду–бидистиллят с удельной электропроводностью 1.4×10^{-6} Ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Смешанные растворители и растворы необходимой концентрации по электролиту готовили гравиметрическим способом. Конструкции измерительных ячеек, экспериментальной установки, а также методика измерений компенсирующих напряжений вольта-цепей описаны ранее [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реальные первичные эффекты среды ионов. Полученные в ходе эксперимента значения компенсирующих напряжений (ΔV, В) вольта-цепей (а) и (б) были математически обработаны и рассчитаны реальные первичные эффекты среды ионов K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} и Br^- $\lg\gamma_{0i}^p$ в смесях вода–ацетон.

Связь значений ΔV в воде и неводном растворителе с активностью индивидуальных ионов описывается соотношением

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \\ = E^\circ_{H_2O} - E^\circ_S + \theta \lg \frac{a_i^p(H_2O)}{a_i^p(S)} \pm \Delta\chi^S_{H_2O}, \quad (1)$$

где $E^\circ_{H_2O}$ и E°_S – стандартные потенциалы электродов в воде и неводном растворителе; $\Delta\chi^S_{H_2O}$ – поверхностный потенциал на границе растворитель/газовая фаза; $\theta = 2.303RT/zF$ (z – заряд иона).

Обозначим

$$E^\circ_{H_2O} - E^\circ_S \pm \Delta\chi^S_{H_2O} = \Delta_i, \quad (2)$$

тогда

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \Delta_i + \theta \lg \frac{a_i^p(H_2O)}{a_i^p(S)} \quad (3)$$

Величины Δ_i определены графически как расстояние между прямыми $\Delta V = f(-\lg m)$ при $\lg m = 0$. Правомочность данной экстраполяции подтверждается в работе [14]. В этом случае делалось допущение, что выражение $\lg[a_i^p(H_2O)/a_i^p(S)] = 0$, и тогда

$$\Delta V(H_2O) - \Delta V(S) = \Delta_i \quad (4)$$

Значения Δ_i были использованы для расчета реальных первичных эффектов среды исследуемых ионов:

$$\lg\gamma_{0i}^p = \Delta_i/\theta. \quad (5)$$

В табл. 1 представлены вычисленные непосредственно из экспериментальных значений по ΔV нулевые реальные первичные эффекты среды исследуемых ионов в бесконечно разбавленных растворах $\lg\gamma_{0i}^p$. Эти значения для ионов брома не зависят от природы катионов в растворе, а определяются лишь природой растворителя. Следует отметить, что изменение реальных первичных эффектов среды ионов от состава смешанного растворителя зависит от двух факторов: поверхностного и объемного. При малом содержании неводного компонента изменение $\lg\gamma_{0i}^p$ происходит в основном за счет поверхностного фактора. В растворителях, содержащих небольшое количество воды, изменение $\lg\gamma_{0i}^p$ обусловлено объемным фактором. Кроме того, в работе [17] установлено, что вклад в величину поверхностного потенциала органического растворителя вносят преимущественно анионы (в данном случае вклад иона брома –0.026 В). Как следует из приведенных в табл. 1 значений, величины $\lg\gamma_{0i}^p$ для катионов отрицательны для всего состава смешанного растворителя, тогда как для ионов брома значения $\lg\gamma_{0Br^-}^p$ положительны.

Различие в знаках величины $\lg\gamma_{0i}^p$ для катионов и анионов объясняется тем, что при добавлении к воде ацетона происходит значительное изменение структуры поверхностного слоя на границе раствор/газовая фаза. Поверхность раствора на границе жидкость/газ для водно-ацетоновой смеси, начиная с $x = 0.10$, полностью состоит из молекул

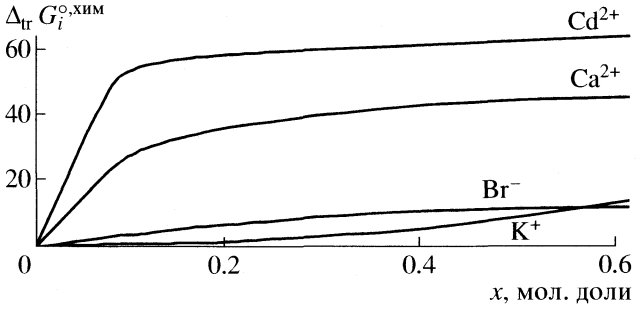
Таблица 1. Значения реального нулевого первичного эффекта среды ионов K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} и Br^- ($-\lg\gamma_{0i}^{p}$) в смешанном растворителе вода–ацетон при 298.15 K (x – мол. доли ацетона)

x	K^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Br^-
0	0	0	0	0
0.08	7.41	11.05	6.94	–8.31
0.10	7.40	10.26	5.94	–8.34
0.12	7.39	9.36	5.52	–8.42
0.18	7.30	8.81	5.27	–8.74
0.20	7.29	8.87	5.17	–9.01
0.40	6.65	7.54	4.84	–9.67
0.60	5.47	7.60	3.98	–10.07

Таблица 2. Значения химического первичного эффекта среды ионов K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} и Br^- ($\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$) в смешанном растворителе вода–ацетон при 298.15 K (x – мол. доли ацетона)

x	K^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	Br^-
0	0	0	0	0
0.10	0.39	4.93	9.24	0.55
0.12	0.40	5.83	9.73	0.63
0.18	0.49	6.38	9.92	0.95
0.20	0.50	6.32	10.02	1.22
0.40	1.14	7.64	10.31	1.88
0.60	2.22	7.59	11.20	2.28

ацетона [18], что приводит к более отрицательному потенциалу газовой фазы по сравнению с водой ($\Delta\chi^{H_2O}$ = +0.1 В) [19]. Благодаря этому образовавшийся двойной слой препятствует выходу ионов брома из раствора в газовую фазу через границу раздела фаз и, наоборот, способствует выходу катионов. Погрешности экспериментальных и расчетных величин оценены с помощью полинома второй степени методом наименьших квадратов с использованием критерия Стьюдента [20].



Зависимости стандартной химической энергии Гиббса переноса ионов K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} и Br^- ($\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$) от состава водно-ацетоновой смеси x.

Химические первичные эффекты среды ионов. Расчет химических первичных эффектов среды исследуемых индивидуальных ионов $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ произведен по соотношению

$$\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}} = \lg\gamma_{0i}^{p} \pm \Delta\chi^{S}/\theta. \qquad (6)$$

Значения химических первичных эффектов среды как для катионов, так и для анионов $\lg\gamma_{0i}^{\text{хим}}$ (табл. 2) положительны и увеличиваются с ростом концентрации неводного компонента. Это свидетельствует о том, что исследуемые ионы лучше сольватированы водой, чем водно-органическим растворителем, отчасти вследствие уменьшения диэлектрической проницаемости водно-органической смеси по сравнению с водой [21, 22] и ослабления специфического взаимодействия ионов с молекулами неводного растворителя.

Реальные и химические энергии Гиббса переноса ионов из воды в водно-ацетоновые смеси. Значения стандартных реальных $\Delta_{tr}G_i^{\circ,p}$ и химических $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ энергий Гиббса переноса исследуемых ионов из воды в смешанный растворитель рассчитаны по уравнению

$$\Delta_{tr}G_i^{\circ,p(\text{хим})} = 2.303RT\lg\gamma_{0i}^{p(\text{хим})}. \qquad (7)$$

На рисунке представлены зависимости стандартных химических энергий Гиббса переноса катионов K^+, Ca^{2+}, Cd^{2+} и анионов Br^- из воды в водно-ацетоновые смеси $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$ от состава смешанного растворителя x. Величины $\Delta_{tr}G_i^{\circ,\text{хим}}$, дают более объективную картину состояния индивидуальных ионов в растворе и характеризуют особенности их взаимодействия с молекулами растворителя в объеме раствора. Все эти значения положительны и растут с увеличением содержания Me_2CO в исследуемой смеси, что подтверждает ослабление сольватации исследуемых ионов в смешанном растворителе по сравнению с водой.

Из рисунка также следует, что для 1–1-электролита KBr вклады ионов противоположного знака в общую энергию пересольватации практически одинаковы во всем диапазоне составов. Этот факт рассматривается нами как свидетельство в пользу допущения, что состав сольватных оболочек ионов K^+ и Br^- в водно-ацетоновых смесях изменяется примерно пропорционально изменению состава растворителя.

Однако для двухзарядных катионов наблюдается иная картина: при $x = 0.6$ величины $\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_{Ca^{2+}}$ и $\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_{Cd^{2+}}$ соответственно в 3 и 5 раз больше, чем $\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_{Br^-}$. Следовательно, при добавлении к воде апротонного растворителя (ацетона) основной вклад в общую энергию пересольватации 2–1-электролитов $CaBr_2$ и $CdBr_2$ вносят катионы.

Достаточно четко проявляется резкое изменение хода кривых $\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_{M^{2+}}(x)$ в области $0 < x < 0.2$. Во-первых, связано это с тем, что наиболее существенные перестройки структуры водно-ацетоновой смеси происходят в области $x < 0.25$ [23, 24]. Во-вторых, известно [25, 26], что процесс пересольватации катионов происходит в основном при малых добавках органического компонента. При достижении определенной концентрации ацетона ($x \sim 0.10$–0.12) процесс пересольватации катионов становится несущественным, поэтому изменение величины $\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_{M^{2+}}$ от состава смешанного растворителя незначительно.

Ультраакустическое исследование растворов NaCl, $MgCl_2$ и $AlCl_3$ в водно-органических смесях [27] позволило сделать вывод, что сольватирующая способность растворителя при всех составах смеси изменяется в ряду: $Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+}$. Взаимное положение зависимостей $\Delta_{tr}G^{o,\,хим}_i(x)$, представленных на рисунке, и данные [27] позволяют утверждать, что энергия пересольватации катионов в зависимости от их заряда и кристаллографического радиуса [28] изменяется в следующем ряду: $K^+ < Ca^{2+} < Cd^{2+} < Al^{3+}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 302 с.
2. *Marcus Y.* Ion salvation. N.Y.: Willey, 1985. 306 p.
3. *Кобенин В.А., Усачева И.В., Соколов В.Н.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. С. 393.
4. *Маркин В.С., Волков А.Г.* // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 1105.
5. *Hoduig G.R., Owensby D.A., Parker A.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985.V. 97. P. 3888.
6. *Coetzee G.F., Istone W.K.* // Anal.Chem. 1980. V. 52. P. 53.
7. *Parker A.J.* // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1437.
8. *Lewandowski A.* // Electrochimica Acta. 1984. V. 29, P. 547.
9. *Парфенюк В.И.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. С. 851.
10. *Лебедь В.П., Ковжога С.А.* // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 819.
11. *Kenrik F.B.* // Z. Phis. Chem. 1896. B. 19. S. 625.
12. *Фрумкин А.Н.* // Тр. Физ.-хим. и-та им. Л.Я. Карпова. 1925. Т. 75. Вып. 4. С. 4.
13. *Zisman W.A.* // Rev. Sci. Instrum. 1932. V. 3. P. 367.
14. *Рабинович В.А.* Термодинамическая активность тонов в растворах электролитов. Л.: Химия, 1985. 176 с.
15. *Кальман К.* Работа с ионселективными электродами / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. 283 с.
16. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д.* Органические растворители. М.: Высш. школа, 1982. 320 с.
17. *Парфенюк В.И., Чанкина Т.И.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 547.
18. *Muszalska E., Jastrzebska J.* // Polym. J. Chem. 1987. V. 61. P. 623.
19. *Парфенюк В.И.* // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 651.
20. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Оптимизация эксперимента в химии и хим. технологии. М.: Высш. школа, 1978. 319 с.
21. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
22. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 74. С. 619.
23. *Горбунова Т.В., Баталин Г.И.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 52. С. 457.
24. *Озерова Л.Е., Олейникова О.Л., Богданов М.И.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 2927.
25. *Bax D., Ligny C.L. de, Remijnse A.G.* // Rec. trav. Chim. 1972. V. 91. P. 1225.
26. *Cox B.G., Natarajan R., Waghorne W.E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. P. 86.
27. *Абаравичюте В., Кажемекайтис Г., Кукшас Б. и др.* // Науч. тр. вузов ЛитССР. Ультразвук. 1977. № 9. С. 89.
28. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 856–858

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.581.2:56-325

ТРЕХФАЗНАЯ ЖИДКОСТНАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ОРТОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

© 2007 г. Ю. М. Шапиро, В. И. Ничепуренко, А. В. Кулигина

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар

E-mail: Shapiroyum1@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.06.2006 г.

Исследован состав трехфазной жидкостной системы на основе ортобензоата калия в водно-диоксановом растворе. Установлено, что в фазах находятся соли бензойной и ортобензойной кислот в различном ассоциативном состоянии. Рассмотрен средний слой, состав которого указывает на формирование комплекса калия с кислородсодержащими лигандами, подобном ассоциативной структуре краун-эфира.

Ранее было установлено [1–3], что при взаимодействии ряда органических кислот со щелочью могут образоваться соли ортокарбоновых кислот. При концентрации щелочи, близкой к 5 М, процесс не останавливается на стадии нейтрализации, а продолжается за счет нуклеофильного присоединения гидроксид-иона по карбоксильному углероду с образованием кислых солей ортокарбоновых кислот. Соли трехзамещенных ортокислот по реакции в этих условиях не образуются.

$$RCOOH + MeOH \longrightarrow RCOOMe + H_2O, \quad (1)$$

$$RCOOMe + MeOH \longrightarrow RC(OH)(OMe)_2, \quad (2)$$

$$RC(OH)(OMe)_2 + MeOH \longrightarrow R\text{–}C(OMe)_3 + H_2O, \quad (3)$$

где Me = Na, K, R = Ph и другие структурные группы.

В избытке воды соли ортокарбоновых кислот в результате диссоциации распадаются до солей карбоновых кислот и щелочи

$$RC(OH)(OMe)_2 \longrightarrow RCOO^- + 2Me^+ + HO^-. \quad (4)$$

Нами разработан ряд способов получения ортосолей и проведено доказательство их структуры методами ЯМР ^{13}C, масс-спектрометрии, пламенной фотометрией, дериватографией, ИК-спектроскопией, элементным анализом [3]. В одном из способов [4] при взаимодействии бензойной, коричной, фенилуксусной, сорбиновой и других карбоновых кислот с KOH в водно-диоксановой или водно-тетрагидрофурановой средах образуется трехфазная жидкостная система, содержащая в среднем слое раствор ортосоли.

Общеизвестно, что сами ортокарбоновые кислоты $R\text{–}C(OH)_3$ на сегодня в свободном виде не получены, но их реальное существование в растворах и в качестве промежуточных продуктов подтверждено работами, обобщенными в [2, 3]. Сделано предположение, что ортокислоты, находящиеся в постоянном импульсном взаимопревращении с карбоновыми кислотами

$$R\text{–}C(OH)_3 \rightleftharpoons R\text{–}COOH + H_2O,$$

выполняют важную роль в биологических процессах.

Трехфазные жидкостные системы менее популярны в практике, чем двухфазные, и поэтому информации о их свойствах в научной литературе не много. В обзоре [5] такие системы подразделены по составу на отдельные группы: а) состоящие из взаимно не смешивающихся компонентов, различающихся по полярности; б) трехфазные смеси, образующиеся за счет явления высаливания. В третьем случае, к которому относится изучаемая нами система, расслоение происходит в результате образования новых веществ и их ассоциатов.

В настоящем сообщении представлено исследование состава трехфазной системы, образуемой взаимодействием бензойной кислоты с гидроокисью калия в водно-диоксановой среде.

Попытки получить подобные системы взаимодействием карбоновых кислот с NaOH и LiOH не приводят к образованию трех фаз. Напротив, добавка этих реагентов к калийсодержащей трехфазной системе разрушает ее до двухфазной.

Опыты с различными растворителями показали, что аналогичная трехфазная система образуется на основе тетрагидрофурана. Спирты, углеводороды, бензол и его производные дают только двухфазную систему. Диоксан и тетрагидрофуран родственны по структуре, в которой эфирный циклический кислород, видимо, определяет главное условие фазообразования.

Из числа исследованных кислот кроме вышеуказанных данное свойство проявляют высокомолекулярные жирные кислоты. Нами получены многофазные системы в диоксановом растворе

растительных жиров, гидролизованных концентрированным раствором KOH [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов предварительно готовили раствор KOH в водно-диоксановой смеси. Такая смесь расслаивается на две фазы при содержании в воде более 4% KOH.

Кристаллическую бензойную кислоту вводили взвешенными малыми порциями в двухфазный раствор в цилиндре с притертой пробкой, перемешивали и оставляли до разрушения эмульсии, после чего по шкале цилиндра фиксировали объемы фаз (рис. 1).

Состав фаз определяли потенциометрическим титрованием проб 0.1 н. серной кислотой. Пробы предварительно разбавляли 10-кратным количеством воды для разложения ортосолей по реакции (4).

Содержание диоксана и воды определяли добавлением к пробе толуола. При этом в нижнем слое собирается вода, а прирост объема толуола характеризует количество диоксана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Общая картина изменения объемов фаз в зависимости от соотношения реагентов показана на рис. 1. В начале введения бензойной кислоты система остается двухфазной. Затем образуются три четко разделенные фазы, восстанавливающиеся после повторного перемешивания. По мере введения новых порций бензойной кислоты уменьшаются объемы верхней (диоксановой) и нижней (водно-щелочной) фаз. Пределом введения кислоты является эквивалентный расход щелочи на образование орто-соли, соответствующий уравнению (2). При этом полностью исчезает нижний слой.

Система чувствительна к общему количеству воды. Избыток воды приводит к полному разрушению фазности, так как все компоненты смеси в воде хорошо растворимы. Образование трех фаз происходит при условии, что начальная концентрация щелочи должна быть в пределах 5.1–5.6 M (рис. 1, границы фаз показаны линиями *2–4*). Более высокая концентрация щелочи приводит к выпадению в осадок соли ортобензойной кислоты. Найдено эмпирическое уравнение зависимости содержания ортобензоата ($c_{ОБК}$) от начальной молярной концентрации KOH (c_{KOH}):

$$c_{ОБК} = 0.14c_{KOH} - 0.34.$$

Потенциометрическим титрованием установлено, что в ходе изменения объемов фаз качественный состав их компонентов остается постоянным. На кривых изменения pH в ходе титрования (рис. 2) имеется по два скачка. Скачек с pH 6–

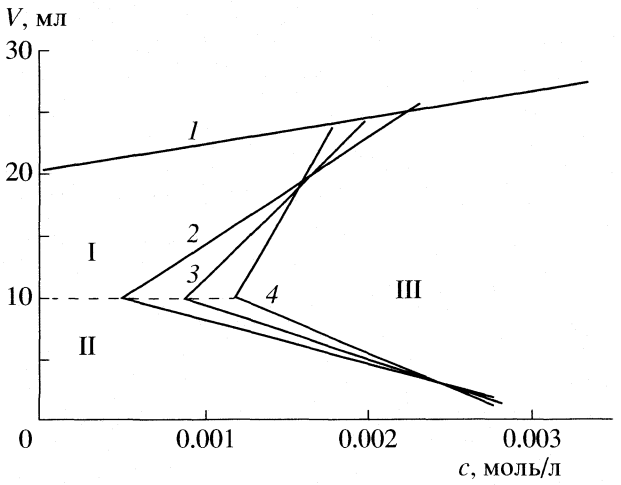


Рис. 1. Изменение объема фаз (V) в зависимости от количества (c) введенной бензойной кислоты: *1* – верхний уровень жидкости; *2–4* – граница между верхним, средним и нижним слоями при исходной концентрации KOH: *2* – 5.6 M, *3* – 5.4 M, *4* – 5.1 M; I, II и III – верхний, средний и нижний слои.

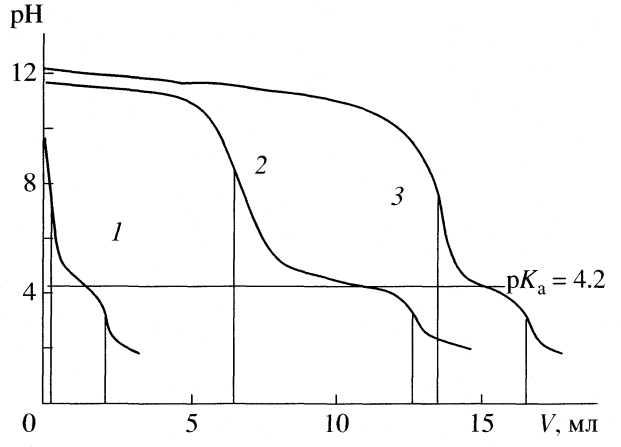


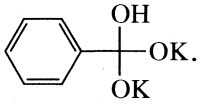
Рис. 2. Потенциометрические кривые титрования проб 0.1 н серной кислотой: *1* – верхний слой, *2* – средний слой, *3* – нижний слой; V – объем титранта.

10 соответствует количеству щелочи, а pH 3 – количеству бензоата калия в пробе. Точка полунейтрализации при pH 4.2 характеризует этот компонент смеси как соль бензойной кислоты, так как соответствует величине pK_a бензойной кислоты.

По количественному соотношению щелочь : : бензоат можно установить характер компонентов среды.

Верхняя фаза, представляющая смесь диоксан–вода в соотношении 10 : 1, включает преимущественно калиевую соль бензойной кислоты. На это указывает крайне малое содержание свободной щелочи по отношению к бензоату калия (рис. 2, кривая *1*).

Средний слой всегда имеет одинаковый расход титранта на два скачка в водно-диоксановом 50-процентном растворе, и содержит только дикалиевую орто-соль с концентрацией 0.38–0.44 М (рис. 2, кривая *2*). При концентрации щелочи <5.1 М система становится двухфазной, а >5.6 М – образуется обильный кристаллический осадок дикалийортобензоата



Нижний слой представляет избыточную водную щелочь, включая 10% диоксана и до 0.1 М дикалийортобензоата.

Орто-соли представляют аддукт соли карбоновой кислоты и щелочи, который может существовать в кристаллическом виде или в растворах вода–диоксан, вода–тетрагидрофуран. Можно этот аддукт охарактеризовать как аккумулированные два вида оснований, которые в указанных специальных средах функционируют как самостоятельное основание.

Особенность химических свойств дикалийортобензоата в водно-диоксановой среде проявилась, в частности, во взаимодействии с алюминиевой фольгой, используемой в офсетной печати [7]. Печатные элементы, нанесенные на алюминиевую форму, с целью регенерации последней обычно удаляют многостадийным способом с применением водной щелочи, которая грубо снимает слой электрохимического зернения. Нами исследован этот процесс при поиске условий более эффективной регенерации алюминиевой фольги.

В наших опытах лист алюминиевой фольги, опущенный в трехфазную смесь, по-разному взаимодействует со слоями. В верхнем слое реакция практически не идет. Нижний щелочной слой дает бурную реакцию с выделением водорода и постепенным растворением алюминия. На участках нахождения полиграфического текста наблюдается образование "островков" с буквами, которые фактически защищают алюминий от щелочи.

В среднем слое наблюдается спокойное выделение пузырьков водорода с одновременным смыванием полиграфического текста. Примечательно, что при этом, несмотря на появление в среде ионов алюминия, фазы не исчезают.

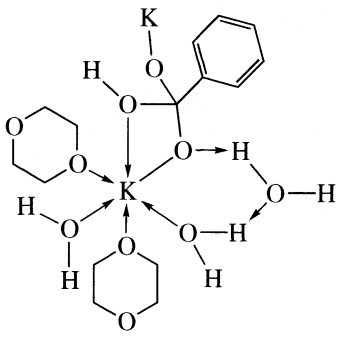
Условно эту реакцию можно представить как взаимодействие алюминия с ортобензоатом калия

$$3PhC(OH)(OK)_2 + Al \longrightarrow [PhC(OK)_2(O)]_3Al + 1.5H_2. \quad (5)$$

Таким образом, благодаря более мягким свойствам вновь полученного основания нами найдены условия очистки алюминиевой формной фольги для офсетной печати.

Выявлены и другие особенности в свойствах этого раствора. Средний слой способен экстрагировать ионизированные фенольные вещества: фенол, фенолфталеин, тимолфталеин и другие. В присутствии даже малых количеств этих веществ средний слой приобретает интенсивную окраску.

Для объяснения гомогенности диоксан-водных растворов ортобензоата калия следует учесть ряд факторов: постоянство молекулярного состава смеси с включением калия, пропорциональность между количеством введенной бензойной кислоты и объемом раствора, способность экстрагировать окрашенные примеси, попадающие в реакционную смесь. Эти данные указывают на образование сольвата определенной структуры, включающего молекулы воды, диоксана (или тетрагидрофурана) и ортобензоата. Такой стабильный комплекс, может иметь строение, близкое к структуре краун-эфира с шестью атомами кислорода, координированными на атом калия.



Этот фактор, видимо, является определяющим в формировании описанной трехфазной жидкостной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шапиро Ю.М.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 4. С. 947.
2. *Шапиро Ю.М.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 9. С. 2020.
3. *Шапиро Ю.М.* Гем-полиолы. Строение, свойства, процессы образования и превращений. Дис. … докт. хим. наук. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 1999. 257 с.
4. *Шапиро Ю.М.* Способ получения солей ортокарбоновых кислот. Пат. РФ. 2009119. МКИ[5] СО7С43/32. Б.И. 1994. № 5. С. 113.
5. *Шапиро Ю.М.* Трехфазные жидкостные системы. Обзор. Деп. В ОНИИТЭХим, г. Черкассы, № 382хп–86Дп, 16.03.86. РЖХим. 1986, 17Б3079.
6. *Шапиро Ю.М., Кулигина А.В., Ничепуренко В.И.* // Изв. вузов. Пищевая технология. 2004. № 2–3. С. 135.
7. *Шапиро Ю.М., Ничепуренко В.И., Ничепуренко Т.Я.* Способ очистки алюминиевой формной пластины офсетной печати от электрографического изображения. А.С. 14461642. МКИ[5] В 41N3/06. Б.И. 1989. № 8. С. 58.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 859–863

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 534.6

AN ULTRASONIC STUDY OF SOME DRUGS IN SOLUTIONS

© 2007 Sh. Baluja*, A. Solanki, N. Kachhadia

Department of Chemistry, Saurashtra University, Rajkot-360005, (Gujarat), India

E-mail: shkundal–ad1@sancharnet.in

Received April 5, 2006

The density, ultrasonic velocity and viscosity of cetrizine, loratidine and chlorpheniramine have been studied in methanol and dimethyl formamide at 308.15 K. From the experimental data, various acoustical parameters have been evaluated which helps in understanding the molecular interactions occurring in these solutions.

INTRODUCTION

Ultrasound waves are known for their wide application in various fields [1–5] like industry, medicine, material testing, under water ranging (depth gauges, SONAR) and cleaning (ultrasonic baths). Measurement of ultrasonic velocity and its related properties in the liquid mixture play an important role to study physicochemical behavior of the solutions [6–10]. It helps to determine some useful acoustic and thermodynamic properties, which provide qualitative information regarding molecular interactions [11–17] in solutions.

In present paper, an attempt has been made to study acoustical properties of some drugs; Cetrizine (CT), Loratidine (LT) and chlorpheniramine (CP) in two different solvents: N,N-dimethyl formamide (DMF) and methanol (MeOH) at 308.15 K. All the three selected drugs are used as antihistamine.

EXPERIMENTAL

The solvents methanol and DMF used in the present work were of AR grade and were purified according to the standard procedure described in the literature [18]. The compounds were recrystalized before use. The computation of ultrasonic and thermodynamic properties require the measurements of ultrasonic velocity (U), viscosity (η) and density (ρ).

The densities of pure solvents and their solutions were measured by using a single capillary pycnometer, made of borosil glass having a bulb capacity of 10 ml. The ultrasonic velocity of pure solvents and their solutions were measured by using single crystal variable path ultrasonic interferometer operating at 2 MHz. The accuracy of density and velocity are ± 0.0001 g/cm^3 and $\pm 0.1\%$ cm/s respectively. Viscosity of pure solvents and solutions were measured by an Ubbelohde viscometer with an accuracy of 0.05%. All the measurements were carried out at 308.15 K. The uncertainty of temperature is ± 0.1 K and that of concentration is 0.0001 mol/dm^3.

The experimental data of ultrasonic velocity, density and viscosity are given in Table 1 and Table 2.

THEORY

From the experimental data of density, viscosity and ultrasound velocity of pure solvent and solutions, various acoustical parameters were calculated using following standard equations.

Isentropic compressibility (κ_s):

$$\kappa_s = 1/(U^2\rho).$$

Intermolecular length (L_f):

$$L_f = K_J\kappa_s^{1/2},$$

where K_J is Jacobson constant (6.0816×10^4).

Relaxation Strength (r):

$$r = 1 - (U/U_\infty)^2,$$

where $U_\infty = 1.6 \times 10^5$ cm/s.

Rao's molar sound function (R_m):

$$R_m = (M/\rho)U^{1/3},$$

where M is the molecular weight of solution.

Van der Waal's Constant (b):

$$b = (M/\rho)\{1 - RT/MU^2[(1 + MU^2/3RT)^{1/2} - 1]\},$$

where R is gas constant and T is absolute temperature.

Molar Compressibility (W):

$$W = (M/\rho)\kappa_s^{-1/7}.$$

Solvation number (S_n):

$$S_n = M_2/M_1[1 - \kappa_s/\kappa_{s1}][(100 - X)/X],$$

where X is the number of grams of solute in 100 gm of the solution, M_1 and M_2 are the molecular weights and κ_{s1} and κ_s are isentropic compressibility of solvent and solute respectively.

Apparent Molar Volume (ϕ_V):

$$\phi_V = [M/\rho] - [(1000\{\rho - \rho_0\})/(\rho c)],$$

Table 1. Variation of acoustical parameters with concentration of drugs in methanol at 308.15 K

c, M	ρ, g cm^{-3}	$U \times 10^{-5}$, cm s^{-1}	$\eta \times 10^3$, poise	$\kappa_s \times 10^{11}$, cm^2 dyn^{-1}	L_f, Å	$W \times 10^3$, cm^{-1} dyn^{-1}	b, cm^3 mol^{-1}	r	$R_m \times 10^3$, cm$^{-8/3}$ s$^{-1/3}$
cetrizine									
0.00	0.7777	1.0776	5.0249	11.0730	0.6399	1.0879	37.1312	0.5464	1.958
0.01	0.7824	1.0804	5.1563	10.9497	0.6364	1.1432	39.0284	0.5440	2.0560
0.02	0.7837	1.0852	5.3006	10.8350	0.6330	1.2028	41.0822	0.5400	2.1633
0.04	0.7878	1.0884	5.3992	10.7154	0.6295	1.3167	45.0421	0.5373	2.3667
0.06	0.7899	1.0908	5.5657	10.6399	0.6273	1.4323	49.0834	0.5352	2.5737
0.08	0.7949	1.0936	5.6614	10.5189	0.6237	1.5405	52.8387	0.5328	2.7659
0.10	0.8012	1.0960	5.7604	10.3905	0.6199	1.6428	56.3796	0.5308	2.9467
loratidine									
0.00	0.7777	1.0776	5.0249	11.0730	0.6399	1.0879	37.1312	0.5464	1.958
0.01	0.7790	1.0804	5.1345	10.9975	0.6377	1.1458	39.1398	0.5440	2.0620
0.02	0.7799	1.0840	5.2272	10.9120	0.6353	1.2042	41.1638	0.5410	2.1671
0.04	0.7854	1.0892	5.4261	10.7323	0.6300	1.3136	44.9377	0.5366	2.3621
0.06	0.7856	1.0972	5.4561	10.5737	0.6254	1.4319	49.0334	0.5297	2.5757
0.08	0.7894	1.0984	5.5857	10.4998	0.6232	1.5397	52.8005	0.5287	2.7679
0.10	0.7915	1.1000	5.7598	10.4415	0.6214	1.6501	56.6677	0.5273	2.9653
chlorpheniramine									
0.00	0.7777	1.0776	5.0249	11.0730	0.6399	1.0879	37.1312	0.5464	1.958
0.01	0.7786	1.0808	5.1154	10.9950	0.6377	1.1169	38.1222	0.5437	2.0102
0.02	0.7812	1.0840	5.1802	10.8938	0.6348	1.1436	39.0200	0.5410	2.0575
0.04	0.7818	1.0876	5.2377	10.8135	0.6328	1.2019	41.0383	0.5379	2.1625
0.06	0.7862	1.0924	5.3709	10.6587	0.6279	1.2544	42.8195	0.5339	2.2556
0.08	0.7884	1.0956	5.5003	10.5669	0.6252	1.3072	44.7049	0.5311	2.3537
0.10	0.7913	1.0992	5.5998	10.4594	0.6220	1.3624	46.5229	0.5280	2.4484

where ρ and ρ_0 are the densities of solutions and solvent respectively and c is the concentration of the solution in molarity.

Apparent Molar Compressibility (ϕ_k):

$$\phi_k = [(\rho_0\kappa_s - \rho\kappa_{s1})(1000/c\rho_0)] + [\kappa_{s1}M_2/\rho_0],$$

where M_2 is the molecular weight of the drug.

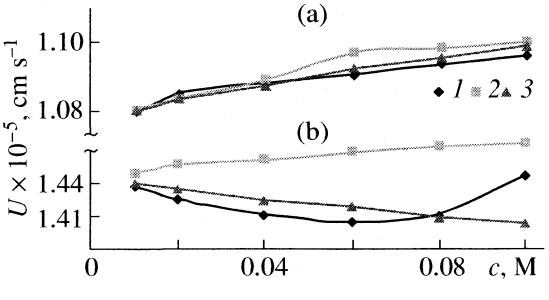


Fig. 1. Variation of ultrasonic velocity (U) with concentration of drugs in methanol (a) and DMF (b) at 308.15 K; *1* – cetrizine, *2* – loratidine, *3* – chlorpheniramine.

RESULTS AND DISCUSSION

The variation of ultrasonic velocity (U) with concentration is given in Fig. 1. It is observed that in methanol solutions, velocity increases with concentration for all the three drugs. However, in DMF solution, for loratidine (LT), U increases continuously. For cetrizine (CT), it decreases up to about 0.06 M thereafter it increases whereas for chlorpheniramine (CP), U is observed to decrease continuously.

The ultrasonic velocity (U) depends on inter molecular free length (L_f). The velocity increases with decrease in L_f or vice versa. Table 1 and 2 show that in methanol solutions, L_f decreases continuously which suggests that there is strong interaction between methanol and drug molecules.

This is further supported by isentropic compressibility (κ_s), and relaxation strength (r), which are also observed to decrease with concentrations (Table 1 and 2) for all the three drug solutions in methanol. The variation of κ_s with concentration of all the three drugs in both the solvents is given in Fig. 2. The decrease of κ_s with increasing concentration might be due to aggrega-

Table 2. Variation of acoustical parameters with concentration of drugs in DMF at 308.15 K

c, M	β, g cm^{-3}	$u \times 10^{-5}$, cm s^{-1}	$\eta \times 10^3$, poise	$\kappa_s \times 10^{11}$, cm^2 dyn^{-1}	L_f, Å	$W \times 10^3$, cm^{-1} dyn^{-1}	b, cm^3 mol^{-1}	r	$R_m \times 10^3$, cm$^{-8/3}$ s$^{-1/3}$
cetrizine									
0.00	0.9285	1.4420	7.6846	5.1795	0.4377	2.3199	73.9976	0.1877	4.1279
0.01	0.9297	1.4384	7.7631	5.1987	0.4385	2.3575	75.2623	0.1919	4.1936
0.02	0.9311	1.4324	7.9171	5.2345	0.4400	2.3933	76.4972	0.1985	4.2556
0.04	0.9331	1.4252	8.1345	5.2762	0.4418	2.4683	79.0296	0.2066	4.3862
0.06	0.9351	1.4224	8.2705	5.2840	0.4421	2.5438	81.5234	0.2097	4.5187
0.08	0.9379	1.4252	8.3930	5.2492	0.4406	2.6210	83.9087	0.2066	4.6544
0.10	0.9393	1.4432	8.5682	5.1114	0.4348	2.7088	86.5889	0.1864	4.8122
loratidine									
0.00	0.9285	1.4420	7.6846	5.1795	0.4377	2.3199	73.9976	0.1877	4.1279
0.01	0.9303	1.4440	7.8061	5.1552	0.4367	2.3574	75.1807	0.1855	4.1938
0.02	0.9324	1.4476	7.9495	5.1180	0.4351	2.3947	76.3338	0.1814	4.2593
0.04	0.9340	1.4500	8.1733	5.0923	0.4340	2.4726	78.8294	0.1787	4.3971
0.06	0.9363	1.4532	8.3596	5.0575	0.4325	2.5486	81.2447	0.1751	4.5312
0.08	0.9386	1.4560	8.5873	5.0257	0.4311	2.6238	83.6362	0.1719	4.6637
0.10	0.9388	1.4572	8.6616	5.0164	0.4307	2.7036	86.2219	0.1705	4.8056
chlorpheniramine									
0.00	0.9285	1.4420	7.6846	5.1795	0.4377	2.3199	73.9976	0.1877	4.1279
0.01	0.9292	1.4396	7.7645	5.1929	0.4382	2.3362	74.5543	0.1905	4.1562
0.02	0.9298	1.4368	7.8838	5.2098	0.4390	2.3525	75.1179	0.1936	4.1844
0.04	0.9312	1.4316	7.9733	5.2398	0.4402	2.3847	76.2237	0.1994	4.2400
0.06	0.9326	1.4388	8.02013	5.1797	0.4377	2.4225	77.3554	0.1913	4.3074
0.08	0.9324	1.4344	8.0912	5.2163	0.4391	2.4585	78.5927	0.1963	4.3709
0.10	0.9362	1.4216	8.2466	5.2854	0.4421	2.4803	79.4409	0.2106	4.4052

tion of solvent molecules around solute molecules indicating thereby the presence of solvent-solute interactions in all these systems. Similarly, decrease in r with concentration supports the solvent-solute interactions.

However, in DMF solutions, for LT, κ_s, r and L_f are found to decrease indicating thereby predominance of solvent-solute interactions in this system also. However, for CT solution in DMF, these three parameters are found to increase initially but decreases after 0.06 M continuously. This may be due to the fact that at lower concentrations, solute-solute interactions predominate which weakened with increase in concentrations and after 0.06 M, solvent-solute interactions become more effective. In CP, κ_s, r and L_f are found to increase which suggest the presence of solute-solute interactions in the solution.

Properties like Rao's molar sound function (R_m), molar compressibility (W) and Vander Waal's constant (b) (Fig. 3) are also observed to increase linearly with concentration (Table 1 and 2) for all the three drugs in methanol and DMF, indicating thereby the absence of complex formation.

Further, adiabatic compressibilities of all the solutions are fitted to Bachem's relation [19]:

$$\kappa_s = \kappa_s^0 + Ac + Bc^{3/2},$$

where c is the concentration. The constants A and B are evaluated and are given in Table 3 for all the drugs in both solvents.

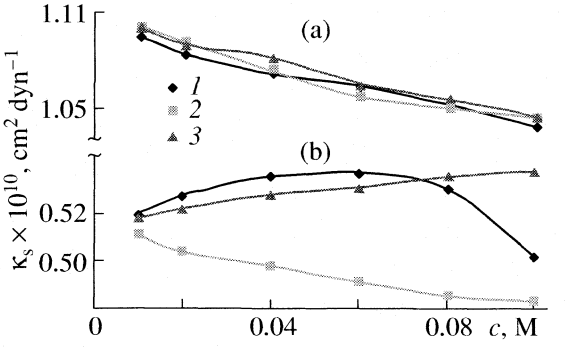


Fig. 2. Variation of adiabatic compressibility (κ_s) with concentration of drugs in methanol (a) and DMF (b) at 308.15 K; *1–3* as in Fig. 1.

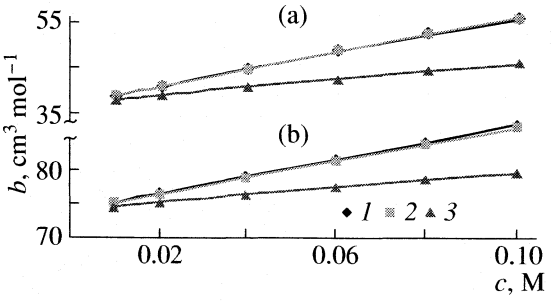


Fig. 3. Variation of Vander Waal's constant (b) with concentration of drugs in methanol (a) and DMF (b) at 308.15 K; *1–3* as in Fig. 1.

The apparent molar compressibilities (ϕ_k) of the solutions are fitted to Gucker's relation [20]:

$$\phi_k = \phi_k^0 + S_k c^{1/2}.$$

From the plot of ϕ_k verses $c^{1/2}$, ϕ_k^0 and S_k are evaluated from the intercept and slope respectively.

The apparent molar volume (ϕ_v) is also related to concentration by Masson's equation [21]:

$$\phi_v = \phi_v^0 + S_v c^{1/2}.$$

The intercept ϕ_v^0 and slope S_v values were also calculated from the plot of apparent molar volume (ϕ_v) verses concentration. All these values of intercept and slopes are given in Table 3.

It is evident from Table 3 that A and ϕ_v^0 values are negative for methanol solutions of all the drugs whereas in DMF solutions, for LT, these values are negative. For CT and CP drug solutions in DMF, both A and ϕ_v^0 values are positive. The negative A and ϕ_v^0 suggest solute-solvent interactions whereas positive values are due to solute-solute interactions. This is further confirmed by ϕ_v^0 values which are more negative for methanol solutions of all the three drugs. In DMF solutions, except for LT, ϕ_v^0 values are less negative for CT and CP. The negative values of ϕ_v^0 indicate electrostrictive solvation of ions [22–24]. Thus in methanol, predominance of solute-solvent interaction is again proved for all three drugs, by negative A, ϕ_k^0 and ϕ_v^0 values. In DMF solutions, in LT solute-solvent interactions dominate as confirmed by negative A, ϕ_k^0 and ϕ_v^0, whereas in CP negative A, ϕ_k^0 and low negative ϕ_v^0 suggest solute-solute interactions. However, in CT positive ϕ_k^0 and A suggests overall solute-solute interaction, but negative ϕ_v^0 suggest solute-solvent interactions. Thus, in CT both solute-solvent and solute-solute interactions exist.

S_v is a measure of solute-solvent interaction. As evident from Table 3, S_v values are higher in all methanolic solutions and in DMF solutions of LT. For CT and CP, these values are comparatively low in DMF solutions as expected. This is due to the fact that in DMF solution of CP, solute-solute interactions predominate whereas in CT solution, both solute-solute and solute-solvent interactions exist. At lower concentrations, solute-solute interactions play major role whereas at higher concentrations, solute-solute interactions predominate.

The interactions occurring in different solutions can also be confirmed by the solvation number (S_n), which is a measure of structure forming or structure breaking tendency of a solute in a solution. The plots of S_n verses concentration is shown in Fig. 4 for both the solvents. It is evident that S_n values increase with concentration in methanol solutions of all the three drugs. However, in DMF solutions, for CT, S_n values first decrease and then increase. For LT, it increased continuously whereas for CP, it decreased continuously and are negative. The decrease in S_n suggest structure-breaking tendency of solute in solution. Thus, in methanol solutions of these drugs, increase in S_n suggests structure forming tendency of solute molecules by solvation of solute molecules, i.e., solute-solvent interactions exist in these

Table 3. Bachem's constants (A, $dyn^{-1}\ cm^3\ mol^{-1}$, and B, $dyn^{-1}\ cm^{-1/2}\ mol^{-3/2}$) and ϕ_v°, S_v ($cm^3\ mol^{-1}$), ϕ_k° ($dyn^{-1}\ mol^{-1}$) and S_k ($dyn^{-1}\ cm^{-3/2}\ mol^{-3/2}$) of drugs in methanol and DMF at 308.15 K

DRUG	$A \times 10^{-11}$	$B \times 10^{-11}$	$\phi_k^\circ \times 10^8$	$S_k \times 10^8$	$-\phi_v^\circ$	S_v
			methanol			
Cetrizine	−15.80	35.15	−4.65	0.40	890	2093.02
Loratidine	−12.30	19.13	−10.90	26.67	75	171.43
Chlorphemiramine	−8.60	8.00	−5.65	4.65	425	700.00
			DMF			
Cetrizine	2.00	1.89	5.00	8.00	78.00	97.67
Loratidine	−2.72	2.83	−160.00	332.00	192.50	488.37
Chlorphemiramine	2.30	4.07	3.10	2.98	7.00	10.00

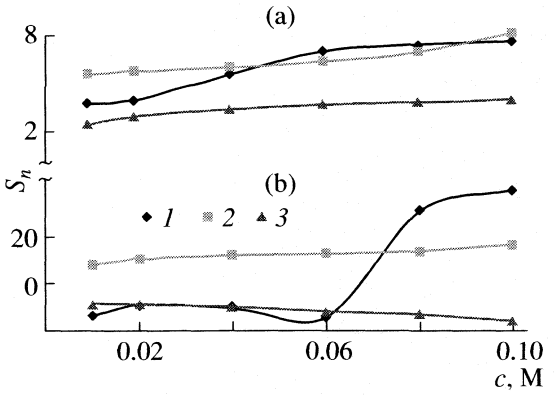


Fig. 4. Variation of Solvation Number (S_n) with concentration of drugs in methanol (a) and DMF (b) at 308.15 K; *1–3* as in Fig. 1.

solutions. However, in DMF solutions, CT exhibits structure breaking tendency at low concentrations whereas at higher concentrations, structure forming tendency dominate. LT shows structure forming tendency in DMF solution also whereas continuous decrease of S_n values in DMF solutions of CP suggest desolvation, i.e., structure breaking tendency of CP in this solvent.

Thus, it is concluded that in methanolic solutions of all the three drugs, solute-solvents interaction predominate, i.e., these drugs exhibit structure forming tendency in methanol. However, in DMF, LT shows structure forming tendency whereas CP exhibits structure breaking tendency. So, in DMF solution of CP, solute-solute interactions predominate. In CT, both solute-solute and solute-solvent interactions exist. At lower concentrations, solute-solute interactions predominate which weakened at higher concentration, thus causing the solute-solvent interactions to dominate.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are thankful to head of Chemistry Department for providing facilities.

REFERENCES

1. Suslick M.K.S., Ultrasound: It's Chemical, Physical and Biological Effects, VCH, Weinheim, (1988).
2. Mason T.J.; Ed., Sonochemistry. The use of ultrasound in chemistry, Royal Society of Chemistry (1990).
3. Kapoor M.P.; J. Pure Appl. Ultrason., **19**, 104, (1997).
4. Suslick M.K.S. and Price G.J.; Ann. Rev. Mater. Sci., **29**, 295, (1999).
5. Sivakumar M. and Gedanken A.; Synthetic Metals, 148, 301, (2005).
6. Adgaonkar C.S., Jayoo S.N. and Deogaonkar V.S.; J. Acoust. Soc. India, **7**, 75, (1979).
7. Singh S.B., Singh V.J. and Singh D.P.; Acoustica, **50**, 291, (1982).
8. Sekar J.R. and Naidu P.R.; J. Chem. Eng. Data, 41, (1996) 170.
9. Govindarajan, Kannappan V., Naresh M.D., Venkataboopathy K. and Lokanadam B.; J. Mol. Liq., **107**, 289, (2003).
10. Mehrotra K.N., Gahlaut A.S. and Sharma M.; J. Colloid Interface Sci., **120**, 110, (1987).
11. Benson G.C. and Kiyohara O.; J. Chem. Thermodyn, **11**, 1061, (1979).
12. Rath D.C. and Samal K.; Acoust. Lett., **12**, (1988) 29.
13. Ramadan A.A.T., Eid M.F., Seleim H.S., Mahommad H.M.; Thermochim. Acta, **258**, 219, (1995).
14. Mascato E., Mosteiro L., Pineior M.M., Gareia J., Iglesias J.P. and Legido J.L.; J. Chem. Eng. Data, **45**, 1154, (2000).
15. Ali A. and Nain A.K.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **75**, 681, (2002).
16. Raju B., Rajamannan and C. Rakkappan; J. Mol. Liq., **100**, 113, (2002).
17. Kamila S., Jena S. and Swain B.B.; J. Chem. Thermodyn., **37**, 820, (2005).
18. Riddick J.A., Bunger W.B. and Sakano T., Organic Solvents-Physical Properties and methods of purification, Fourth Edition., Techniques of Chemistry, II, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley, 2002.
19. Bachem C.; Z. Electrochem., **41**, 570, (1935).
20. Gucker F.T. (Jr).; Chem. Rev., **64**, 111, (1933).
21. Jones D. and Dole M.; J. Am. Chem. Soc., **51**, 2050. (1929).
22. Semwal H.K., Bhatt S.C. and Semwal B.S.; J. Pure. Appl. Ultras., **25**, 6, (2003).
23. Nishikawa S., Mashima M. and Yasunaga T.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **48**, 661, (1975).
24. Murthy N.M. and Subrahmanyam S.V.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 2589, (1977).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 864–868

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 678.048.002.237.77.021.115.3:062

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ N-ФЕНИЛ-N'-ИЗОПРОПИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И N,N'-ДИФЕНИЛ-*n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

© 2007 г. Э. А. Мухутдинов*, А. А. Мухутдинов*, В. И. Коваленко, О. А. Сольяшинова***

**Казанский государственный технологический университет*

***Российская академия наук, Казанский научный центр,*

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

E-mail: wtiger@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2006 г.

Квантово-химическим методом функционала плотности с функционалом B3LYP проведены расчеты частот и термодинамических характеристик молекул N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамина (диафен ФП), N,N'-дифенил-*n*-фенилендиамина (ДФФД) и их водородносвязанных димеров. Показано, что для димеризованных молекул характерны NH...N-, NH...π- и CH...π-водородные связи.

В последние годы все большее внимание уделяется квантово-химическому прогнозу возможности образования водородных связей. Так, в [1, 2] представлены результаты исследований водородных связей, образующихся с участием аминогрупп, квантово-химическими неэмпирическими методами и методом функционала плотности (DFT). В обзоре [3] и в работах [4, 5] приведены данные о NH...π-взаимодействии между молекулами с ароматическими и аминогруппами.

Наиболее полные сведения о взаимодействии π-электронов с NH- и CH-группами с образованием водородных связей представлены в обзорах [3, 6].

В работе [2] авторы указывают, что по величинам энергетических характеристик NH...π-связь приближается к традиционной водородной связи, что позволяет рассматривать ее как один из факторов, оказывающих влияние на межмолекулярное взаимодействие в диафене ФП, ДФФД и в их бинарных смесях.

Целью настоящей работы являлись квантово-химический прогноз и экспериментальное исследование образования различных типов водородных связей между молекулами синергической системы стабилизаторов шинных резин диафена ФП и ДФФД, имеющих аминные и фенильные фрагменты.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты проводились методом функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP [7] в базисе 6-311G(*d*, *p*) с использованием программного пакета Gaussian 98 [8]. Иллюстрации в данной статье подготовлены при помощи пакета ChemCraft [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существенным результатом квантово-химических неэмпирических расчетов является возможность определения по частотным характеристикам основных термодинамических свойств молекул – энтальпии и энтропии образования и изохорной теплоемкости. По разности этих характеристик для отдельных молекул и их ассоциатов можно определить сдвиг частоты в ИК-спектрах, энтальпию образования ($\Delta H_{об}$) NH...π- и CH...π-связей, уменьшение энтропии (ΔS) вследствие уменьшения подвижности молекул в ассоциатах и изменение изохорной теплоемкости (ΔC_v).

Ранее нами было показано [5], что изолированные молекулы диафена ФП и ДФФД могут иметь *гош–цис-* и *гош–транс*-конфигурации, при этом *гош–цис*-конфигурация с термодинамической точки зрения является более выгодной.

Проведенные нами в настоящей работе квантово-химические расчеты показали, что NH...π-связи между молекулами диафена ФП (а), ДФФД (б) и бензола образуются, когда молекулы стабилизаторов находятся в *гош-цис*-конформации, а бензольное кольцо располагается над азотом аминогруппы (рис. 1а и 1б). Аналогичное взаиморасположение бензольного кольца и атома азота NH-группы дифениламина установлено и в [10] методом рентгеноструктурного анализа.

В табл. 1, 2 представлены рассчитанные значения энтальпии образования, энтропии и теплоемкости исходных молекул диафена ФП, ДФФД и

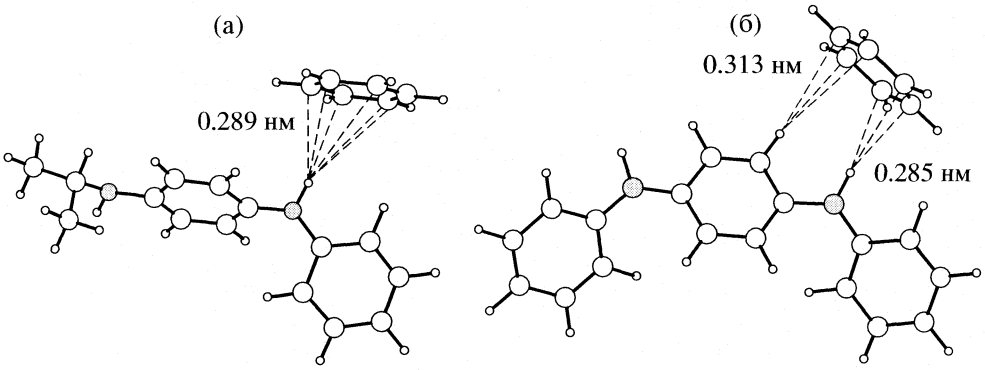


Рис. 1. Структуры ассоциатов молекул диафена ФП (а) и ДФФД (б) с молекулой бензола.

бензола, их ассоциатов, а также сдвиги линий в ИК-спектрах.

Представленные в табл. 2 данные показывают, что энтальпии NH...π-связи ($\Delta H_{об}$) близки для молекул диафена ФП (–9.83 кДж/моль) и ДФФД (–7.26 кДж/моль) благодаря практически одинаковым значениям расстояний (0.289 и 0.285 нм соответственно) между ядром водорода NH-групп и центром бензольного кольца, являющимися носителями π-электронов, а также одинаковым избыточным зарядом (–0.516 а. е.) на атомах азота NH-группы. Энтальпии $\Delta H_{об}$ для NH...π-связи весьма близки к представленным в работе [3] для системы аммиак–ароматический фрагмент (–7.69 кДж/моль).

Незначительно отличается и уменьшение энтропий ΔS (в системе диафен ФП–бензол –108 Дж/(моль K) и –100 Дж/(моль K) в системе ДФФД–бензол), свидетельствующее о снижении подвижности молекул стабилизаторов и бензола после образования NH...π-связи между ними. Практически одинаково изменяются и изохорные теплоемкости ΔC_v систем диафен ФП–бензол (22 Дж/(моль K)) и ДФФД–бензол (24 Дж/(моль K)) при образовании в них NH...π-связи.

Взаимодействие между молекулами диафена ФП и ДФФД с молекулами бензола сопровождается низкочастотным сдвигом колебания NH на 18 и 26 $см^{-1}$ соответственно, что характерно для XH...π-водородной связи (10~100 $см^{-1}$) [7], где X = = O, N, галоген.

Для определения характера взаимодействия ме́жду молекулами диафена ФП, ДФФД, а также в их бинарных смесях были проведены квантово-химические расчеты димеров молекул. Полученные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 3.

На рис. 2 показано расположение молекул друг относительно друга в димерах с образованием различных типов водородных связей. Так, димер диафена ФП (рис. 2а) характеризуется образованием межмолекулярных NH...N и CH...π-водородных связей с длиной 0.24 и 0.30 нм соответственно.

Значительный интерес представляют результаты квантово-химических расчетов димеров молекул ДФФД, имеющих также *гош–цис*-конформацию (рис. 2б). При проведении квантово-химических расчетов димеров молекул ДФФД, стабилизованных межмолекулярными водородными связями, было выявлено, что между отдельными молекулами, которые сближаются друг с другом при невыгодной для образования H-связи ориентации аминогрупп (угол N...H...N составляет 120–130°, расстояние между N и H более 0.25 нм), возникает NH...π-взаимодействие в силу отсутствия стерических препятствий и его сравнительно большого характеристического расстояния (до 0.4 нм) по сравнению с обычной водородной связью.

Молекулы ДФФД, представленные на рис. 2б, действительно расположены в геометрически оптимизированном варианте на расстоянии 0.31 нм друг от друга, при этом аминная группа одной мо-

Таблица 1. Некоторые термодинамические и спектральные характеристики молекул стабилизаторов и бензола

Вещество	$-E_{tot}$	S	C_v	$-E_{НСМО}$	$-E_{ВЗМО}$	ΔE
Диафен ФП	692.1199323	550	265	0.39	7.39	7.00
ДФФД	805.253835	565	277	0.88	7.83	6.95
Бензол	232.3085503	289	72	0.40	10.80	10.04

Обозначения: E_{tot} – полная энергия, Хартри; S – энтропия, Дж/(моль K); C_v – теплоемкость, Дж/(моль K); $E_{НСМО}$ – энергия низшей свободной молкулярной орбитали, эВ; $E_{ВЗМО}$ – энергия высшей свободной молекулярной орбитали, эВ; ΔE – разность энергий НСМО и ВЗМО, эВ.

Таблица 2. Некоторые термодинамические и спектральные характеристики ассоциатов молекул стабилизаторов и бензола

Ассоциат	$-E_{tot}$	$-\Delta H_{об}$	S	$-\Delta S$	C_v	ΔC_v	$L_{NH\pi}$	$L_{CH\pi}$	$\Delta\nu_{низ}$	$-E_{НСМО}$	$-E_{ВЗМО}$	ΔE
Диафен ФП – бензол	924.4322284	9.83	731	108	359	22	0.289	–	17.71	0.77	7.33	6.56
ДФФД – бензол	1037.5651493	7.26	754	100	373	24	0.285	0.313	26.08	1.01	7.41	6.40

Обозначения: $\Delta H_{об}$ – энтальпия образования NH...π-связи, кДж/моль; ΔS – изменение энтропии при образовании NH...π-связи, Дж/(моль K); ΔC_v – изменение теплоемкости при образовании NH...π-связи, Дж/(моль K); $L_{NH\pi}$ – длина NH...π-связи, нм; $L_{CH\pi}$ – длина CH...π-связи, нм; $\Delta\nu_{низ}$ – низкочастотный (красный) сдвиг частоты NH колебания, $см^{-1}$; $E_{НСМО}$ – энергия низшей свободной молкулярной орбитали, эВ; $E_{ВЗМО}$ – энергия высшей свободной молекулярной орбитали, эВ. Остальные обозначения см. табл. 1.

лекулы ДФФД находится над центром ароматического кольца второй молекулы. Энергия NH...π-взаимодействия, определенная как разность полных энергий (E_{tot}) димера молекул и удвоенной энергии отдельной молекулы ($2E_{исх}$), равна –10.46 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [3]. Отсюда видно, что при межмолекулярном взаимодействии "в газовой фазе" между молекулами ДФФД при "благоприятной" их взаимной ориентации в первую очередь происходит NH...π-взаимодействие, которое проявляется на расстоянии значительно большем, чем обычная Н-связь между NH-группами. Об этом свидетельствует и снижение энтропии димера молекул (929 Дж/(моль K)) по сравнению с удвоенной энтропией одной молекулы (2 × 565 Дж/(моль K)) на величину 201 Дж/(моль K), отражающее уменьшение подвижности молекул после образования димеров за счет NH...π- и CH...π-взаимодействий. Уменьшение подвижности молекул ДФФД в димере подтверждает и возрастание их теплоемкости на величину 32 Дж/(моль K) (586 Дж/(моль K) для димера и 2 × 276 Дж/(моль K) для исходных несвязанных молекул).

Весьма сильное межмолекулярное взаимодействие наблюдается между молекулами диафена ФП и ДФФД (рис. 2в): образуются обычная NH...N-связь с длиной 0.22 нм и углом 167° и две CH...π-связи, длины которых составляют 0.29 и 0.37 нм.

Следует отметить некоторое понижение полной энергии E_{tot} (табл. 3) при образовании димеров молекул, пропорциональное энтальпии образующихся водородных связей между молекулами. Для димеров характерно существенное уменьше-

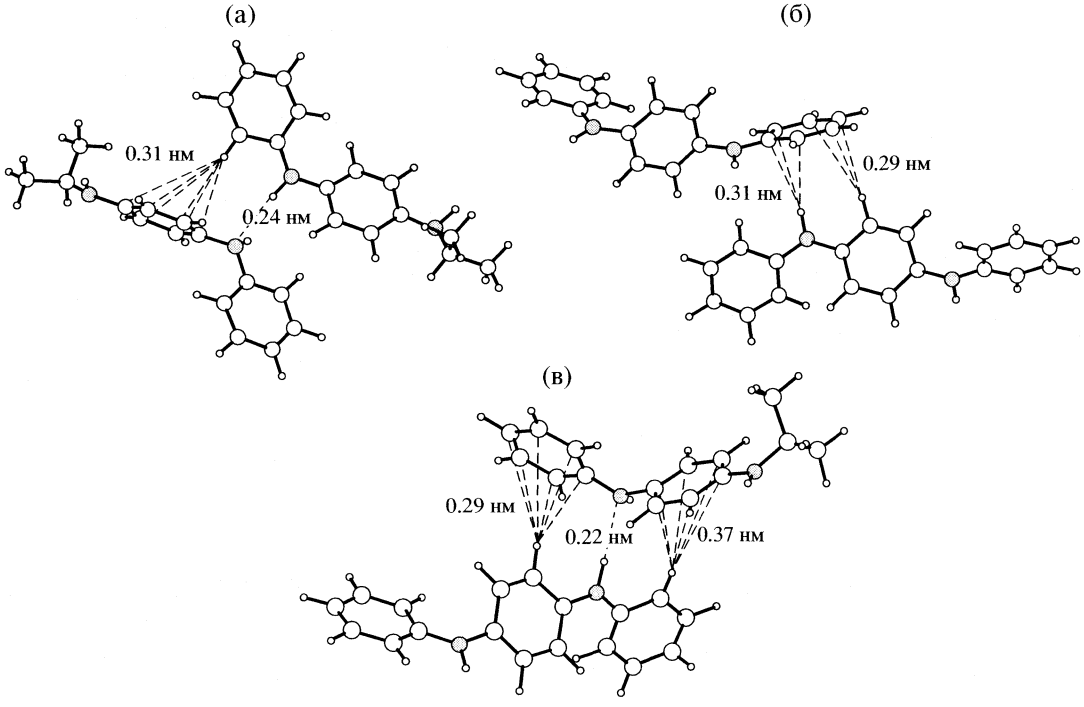


Рис. 2. Геометрия димеров молекул диафена ФП (а), ДФФД (б) и диафена ФП с ДФФД (в).

Таблица 3. Сравнительные характеристики димеров диафена ФП и ДФФД, а также их смешанного соединения

Характеристики	$-E_{tot}$	$-\Delta E_{tot}$	S	$-\Delta S$	C_v	ΔC_v	$\Delta\nu_{низ}$	$\Delta\nu_{выс}$	L_{NHN}	$L_{NH\pi}$	$L_{CH\pi}$	A	$-E_{НСМО}$	$-E_{ВЗМО}$	ΔE
Димер диафена ФП	1384.2469191	18.52	872	228	555	25	83.8	29	0.24	–	0.30	162	1.086	7.434	6.348
Димер ДФФД	1610.511655	10.46	929	201	586	32	22.3	19.82	–	0.31	0.30	–	1.086	7.434	6.349
Диафен ФП – ДФФД	1497.3796190	15.37	902	213	569	26	128.67	21.98, 24.57	0.22	–	0.30, 0.37	167	0.877	7.193	6.32

Обозначения: ΔE_{tot} – разность суммы полных энергий исходных компонентов и полной энергии системы, кДж/моль; ΔS – разность суммы энтропий исходных компонентов и энтропии системы, Дж/(моль K); ΔC_v – разность суммы теплоемкостей исходных компонентов и теплоемкости системы, Дж/(моль K); $\Delta\nu_{выс}$ – высокочастотный (синий) сдвиг частоты CH-колебания, $см^{-1}$; L_{NHN} – длина связи NH...N, нм; $L_{NH\pi}$ – длина связи NH...π, нм; A – угол водородной связи, град. Остальные обозначения см. табл. 1, 2.

ние энтропии (для димера молекул диафена ФП оно составляет 228 Дж/(моль K), для димера молекул ДФФД – 201 Дж/(моль K), а для димера из молекул диафена ФП и ДФФД – 213 Дж/(моль K)), обусловленное уменьшением подвижности молекул вследствие образования между ними водородных связей. Наблюдается возрастание теплоемкости (табл. 2), что также связано с уменьшением подвижности молекул в димерах.

Известно [6, 11], что энтальпия обычной водородной связи колеблется в пределах 13–29 кДж/моль, тогда как энтальпия CH...π- и NH...π-связей не превышает 8.0–10 кДж/моль [3]. Из данных, представленных в табл. 3, видно, что наибольшее значение энтальпии характерно для димера молекул диафена ФП (–18.52 кДж/моль), за ним идет димер молекул диафена ФП и ДФФД (–15.37 кДж/моль), и минимальное значение энтальпии соответствует димеру молекул ДФФД (–10.46 кДж/моль). Как видно, наибольшая энтальпия NH...N-связи наблюдается в димерах молекул диафена ФП и диафена ФП с ДФФД. При отсутствии такой водородной связи в "газовой фазе", например, в димере молекул ДФФД, энтальпия "димеризации" в рамках рассматриваемых моделей представляет собой энтальпию образования NH...π-водородной связи.

Определенный интерес представляет величина низкочастотного (красного) сдвига $\Delta\nu_{низ}$ в случае различных типов водородной связи. Красный сдвиг для обычной водородной связи изменяется в пределах 100–500 $см^{-1}$, тогда как для NH...π-связи – 10–100 $см^{-1}$. Установлено [6, 11], что для CH...π-взаимодействий характерен высокочастотный (синий) сдвиг $\Delta\nu_{выс}$.

При квантово-химическом исследовании межмолекулярных взаимодействий в димерах молекул стабилизаторов нами впервые выявлен синий сдвиг CH-колебаний при CH...π-взаимодействии. Учитывая возможность π–π-взаимодействий между ароматическими группами [6], на первый взгляд, по данным рис. 2 можно предположить наличие π–π-взаимодействий в *T*-образной конфигурации. Однако синий сдвиг, характерный для CH...π-взаимодействий, наблюдается только для CH-групп (см. табл. 3), протоны которых наиболее близки к ароматическим фрагментам соседних молекул, а сами группы значительно смещены от центров колец.

При образовании межмолекулярных π–π-связей в *T*-образной конфигурации между двумя ароматическими фрагментами одним из основных условий является расположение "перпендикулярного" ароматического фрагмента точно над центром "горизонтального" ароматического фрагмента. К тому же синий сдвиг, который превышает 20 $см^{-1}$, характерен только для одной CH-группы – донора протона ароматического фрагмента (табл. 3), тогда как для остальных CH-групп ни синий, ни красный сдвиги не наблюдаются по отношению к исходной молекуле.

Представленные в табл. 3 сдвиги $\Delta\nu_{низ}$ и $\Delta\nu_{выс}$ в целом согласуются с литературными данными: красные сдвиги 129 и 84 $см^{-1}$ для димеров, стабилизированных NH...N-связями, и 22 $см^{-1}$ для димера молекул ДФФД, где не обнаружено NH...N-взаимодействия. Синие сдвиги частот CH-колебаний при наличии CH...π-взаимодействий получены для димеров молекул диафена ФП (29 $см^{-1}$), ДФФД (20 $см^{-1}$) и диафена ФП с ДФФД (22 и 25 $см^{-1}$).

Полученные значения $\Delta\nu_{низ}$ для димеров молекул диафена ФП и молекулы диафена ФП с молекулой ДФФД соответствуют только NH...N-связям между молекулами стабилизаторов, поскольку вклад, обусловленный NH...π-связью, в данном случае не существенен вследствие слабости взаимодействия.

Для экспериментального подтверждения полученных результатов были проведены исследования димеров молекул диафена ФП, ДФФД и диафена ФП с ДФФД методом фурье-ИК-спектроскопии. Полученные экспериментальные сдвиги частот при образовании NH...π-связи хорошо согласуются с результатами квантово-химических

расчетов (табл. 1): сдвиг полосы, отражающий наличие NH...π-связи, по экспериментальным данным для системы ДФФД–бензол составляет 26 $см^{-1}$, для димера молекул ДФФД такой сдвиг равен 25 $см^{-1}$. Для системы диафен ФП–бензол красный сдвиг NH-колебания равен 17.71 $см^{-1}$, а для димера диафена ФП – 18 $см^{-1}$.

Характерной особенностью молекул ДФФД является возможность образования не только димеров, но и полимеров с большим числом NH...π- и CH...π-взаимодействий. В то же время для молекул диафена ФП предпочтительным является только образование димеров вследствие стерических препятствий изопропильной группы. В результате между молекулами диафена ФП количество водородных связей будет меньше, чем в случае ДФФД, что, вероятно, приведет к формированию кристаллической структуры с более низкой температурой плавления.

При смешении диафена ФП с ДФФД происходит образование твердого раствора с выпуклой кривой ликвидуса на фазовой диаграмме. Это свидетельствует о постепенном совершенствовании кристаллической структуры твердого раствора за счет замещения молекул диафена ФП молекулами ДФФД. В результате получается синергическая смесь с заданной температурой плавления, что имеет важное прикладное значение.

Сравнение $\Delta E_{НСМО-ВЗМО}$ (разница энергий между высшей занятой и низшей свободной молекулярными орбиталями) исходных молекул, их димеров и ассоциатов с молекулами бензола (табл. 1–3) показывает, что в качестве простого индикатора кинетической стабильности и реакционной способности ассоциатов молекул стабилизаторов можно использовать $\Delta E_{НСМО-ВЗМО}$. Уменьшение энергетической щели между занятой и свободной орбиталями означает снижение кинетической стабильности и повышение химической реакционной способности ассоциатов.

На основе изложенного можно предположить, что взаимодействие молекул диафена ФП, ДФФД и диафена ФП с ДФФД начинается со взаимной стабилизации молекул за счет дисперсионных сил [3, 6] и образования между ними NH...π- и CH...π-связей. Затем при меньших расстояниях между молекулами следует ожидать образования обычных водородных связей NH...N между NH-группами. "Переход количества" различных типов водородных связей между молекулами в "качество" проявляется в формировании кристаллических структур с различными температурами плавления – 80°C для диафена ФП и 151°C для ДФФД. Смешение диафена ФП с ДФФД приводит к синергической системе с температурой плавления, зависящей от соотношения компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Minkin R.M., Gribanova T.M., Starikov A.G.* // Mendeleev Commun. 2003. № 5. P. 207.
2. *Cheng J., Kang C., Zhu W. et al.* // J. Org. Chem. 2003. V. 68. № 19. P. 7490.
3. *Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 11. P. 1210.
4. *Nicolic A.D., Mladenovic M.R., Gobor L. et al.* // J. Serb. Chem. Soc. 2003. V. 68. № 10. P. 715.
5. *Ильин С.В., Мухутдинов А.А., Коваленко В.И. и др.* // Вестник КГТУ. 2003. № 1. С. 11.
6. *Nishio M.* // Cryst. Eng. Comm. 2004. V. 27. № 6. P. 130.
7. *Becke A.B.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
8. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 98. Gaussian Inc. Pittsburgh. PA. 1998.
9. *Zhurko G.A., Zhurko D.A.* ChemCraft: tool for treatment of the chemical data. Version 1.5.248. ChemCraftProg, Moscow, 2005.
10. *Rodriguez M.A., Bunge S.D.* Diphenylamine. // Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2003. № 59. P. 1123.
11. *Braun J., Neusser H.J., Hobza P.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. № 19. P. 3918.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 869–876

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124;541.128.12

АКТИВАЦИЯ С–Н-СВЯЗЕЙ АЛКАНОВ C_1–C_3 ГИДРИДАМИ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА ((IV) И (III)), ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ SiO_2. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2007 г. Л. Ю. Устынюк*, И. А. Алёшкин, Ю. В. Сулейманов, Д. В. Беседин, Ю. А. Устынюк, В. В. Лунин

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

E-mail: leila@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.

Методом функционала плотности (PBE) исследованы модельные реакции гидридов $(\equiv Si–O–)_3M^{IV}H$ (**1**) и $(\equiv Si–O–)_2M^{IV}H_2$ (**2**) и $(\equiv Si–O–)_2M^{III}H$ (**3**), где M = Ti, Zr, иммобилизованных на поверхности кремнезема, с метаном и пропаном, приводящие к разрыву С–Н-связи алкана и образованию продуктов $(\equiv Si–O–)_3MR$ и $(\equiv Si–O–)_2M(H)R$ и $(\equiv Si–O–)_2MR$ (R = Me, *n*-Pr, *i*-Pr) соответственно. Установлено, что реакции с участием соединений **1** и **2** протекают как бимолекулярные процессы без образования предреакционных комплексов агостического типа, в случае **3** реакция сопровождается образованием устойчивых предреакционных и постреакционных комплексов. Сделан вывод, что дигидриды **2** и гидриды трехвалентных соединений **3** обладают значительно более высокой реакционной способностью по отношению к С–Н-связям алканов, чем моногидриды **1**. Установлено, что для всех исследованных систем характерна низкая региоселективность процесса.

Гидриды ранних переходных металлов (Zr и Ti), иммобилизованные на поверхности SiO_2, катализируют процессы образования и разрыва С–Н- и С–С-связей в мягких условиях. К этим процессам относятся полимеризация олефинов [1–4], гидрирование олефинов [5], изотопный обмен в алканах [6], гидроизомеризация и гидрогенолиз алканов [7–11]. Последние из указанных процессов, экспериментально исследованные в серии работ Бассе и сотр. [4, 7–13], вызывают особый интерес исследователей к этой каталитической системе в последние годы.

Катализатор изготавливается путем нанесения металлоорганического соединения MR_4 (где M = Ti, Zr; R = аллил [1–4], неопентил и др. [6, 7, 12, 13]) на поверхность частично или полностью дегидроксилированного кремнезема с последующим прогревом до 423 K в атмосфере водорода. В условиях получения катализатора всегда образуется смесь поверхностных гидридов металла [4, 13]. По данным ИК-спектроскопии, преобладают моногидриды $(\equiv Si–O)_3MH$ (**1**) [5, 13] и дигидриды $(\equiv Si–O)_2MH_2$ (**2**) [4]. Кроме того, по данным ЭПР [2, 4], всегда возникает также некоторое количество соединений M(III) (до 5 и 30% от общего количества нанесенного Zr и Ti соответственно), среди которых предполагается наличие гидридов типа $(\equiv Si–O)_2MH$ (**3**) [1].

Несмотря на обилие экспериментальных данных для этих систем, к настоящему времени однозначно не установлено, какие из указанных выше центров ответственны за каталитическую активность. При этом, поскольку в системе во всех случаях присутствуют не менее двух типов поверхностных гидридов, каждый из них может в принципе участвовать в каждом из перечисленных выше каталитических процессов. Бассе и соавторы [7–13], которые внесли определяющий вклад в экспериментальное развитие этого направления, полагают, что преобладающие моногидриды $(\equiv Si–O)_3MH$ (**1**) являются основными каталитическими центрами во всех реакциях, связанных с образованием и разрывом С–Н- и С–С-связей алканов.

Ранее нами были исследованы реакции изотопного обмена в метане [14] с участием поверхностных гидридов Zr(IV) (**1** и **2**, M = Zr). При этом было найдено, что рассчитанные активационные параметры реакций дигидридов **2** лучше согласуются с экспериментально найденными ранее [6], чем соответствующие характеристики моногидридов **1**. В продолжение этих исследований в настоящей работе мы сопоставили энергетические профили реакций модельных соединений **1**, **2** и **3** для M = Ti, Zr с молекулами метана и пропана, при этом в случае пропана рассматривалась активация С–Н-связей как при первичном, так и при вторичном атомах С.

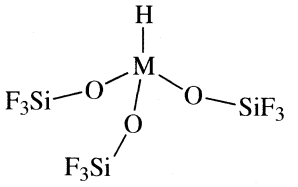
МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Использовался функционал плотности PBE [15], включающий градиент электронной плотности. Оригинальная программа PRIRODA [16] использует базисы гауссова типа для решения уравнений Кона–Шэма и разложение электронной плотности во вспомогательном базисе. Использованные в настоящей работе орбитальные базисы имеют следующие образцы сжатия: (5*s*1*p*)/[3*s*1*p*] для H, (11*s*6*p*2*d*)/[6*s*3*p*2*d*] для C, O и F, (15*s*11*p*2*d*)/[10*s*6*p*2*d*] для Si, (17*s*13*p*8*d*)/[12*s*9*p*4*d*] для Ti и (21*s*16*p*12*d*)/[15*s*12*p*7*d*] для Zr. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера (5*s*2*p*) для H, (10*s*3*p*3*d*1*f*) для C, O и F, (14*s*3*p*3*d*1*f*1*g*) для Si, (18*s*6*p*6*d*5*f*5*g*) для Ti и (22*s*5*p*5*d*4*f*4*g*) для Zr. Полная оптимизация геометрии всех описанных в работе структур (как комплексов, так и переходных состояний) выполнена без ограничений на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам. Представленные в работе термодинамические характеристики, а также частоты колебаний рассчитаны в приближении гармонического осциллятора – жесткого ротатора – идеального газа. В колебательном спектре всех рассчитанных реагентов, интермедиатов и продуктов исследованных реакций отсутствуют мнимые частоты, в колебательном спектре всех оптимизированных переходных состояний имеется одна мнимая мода, соответствующая координате реакции.

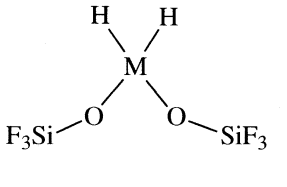
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве активных центров в системе Ермакова–Бассе могут выступать группировки **1**, **2** и **3**. Сопоставление реакционной способности этих частиц, известной из эксперимента и предсказываемой на основании расчета, позволяет оценить вклад каждого из этих центров в исследуемый процесс. В качестве первого примера такого сопоставления была рассмотрена реакция центров **1**, **2** и **3** с молекулой метана.

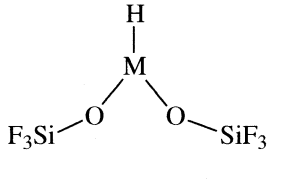
Для каждого типа поверхностных гидридов были выбраны две различные модели. Модель I получена при замене в **1**, **2** и **3** отсеченных фрагментов структуры кремнезема на атомы F:



(**1'**)

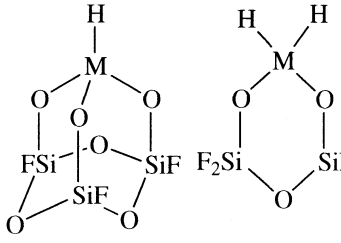


(**2'**)

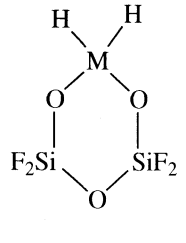


(**3'**)

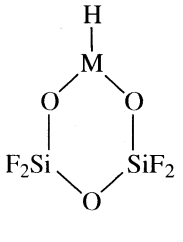
В работе [17] было показано, что такая замена позволяет адекватно описать структуру и электронные свойства частиц, стабилизированных на поверхности SiO_2. Это связано, во-первых, с тем, что атомы F по своим электронным свойствам близки к атомам O во фрагменте O–Si, и, во-вторых, в отличие от другого электронного аналога O–H они не способны образовывать внутримолекулярные водородные связи, приводящие к искажению структуры поверхностного центра. В модели II в структурах **1**, **2** и **3** атомы Si через дополнительные атомы O замыкаются в цикл:



(**1"**)



(**2"**)



(**3"**)

Использование двух моделей для каждого типа поверхностного гидрида дает возможность оценить влияние жесткости структурного каркаса на энергетические характеристики исследуемой реакции. Ранее такие же модели были использованы нами в серии работ [14, 18–20].

В табл. 1 приведены точечные группы симметрии, а также избранные геометрические параметры для модельных соединений. Жесткость структурного каркаса в первую очередь отражается на степени симметричности этих соединений. Из данных табл. 1 видно, что более жесткие структуры (**1"**–**3"**) характеризуются, как правило, более высокой степенью симметрии, чем их аналоги с большим числом внутренних вращательных степеней свободы (**1'**–**3'**). При этом тип симметрии совпадает для циркониевых и титановых аналогов во всех случаях кроме дигидридов **2'** (M = Ti, C_2; M = Zr, C_{2v}). В случае производного Ti симметрия системы понижается по сравнению с его циркониевым аналогом за счет поворота концевых групп SiF_3 вокруг связей O–Si.

Как видно из данных табл. 1, межъядерные расстояния для всех гидридов Ti и Zr (**1'**–**3"**) попадают в довольно узкий интервал, в то время как величины валентных углов различаются в доста-

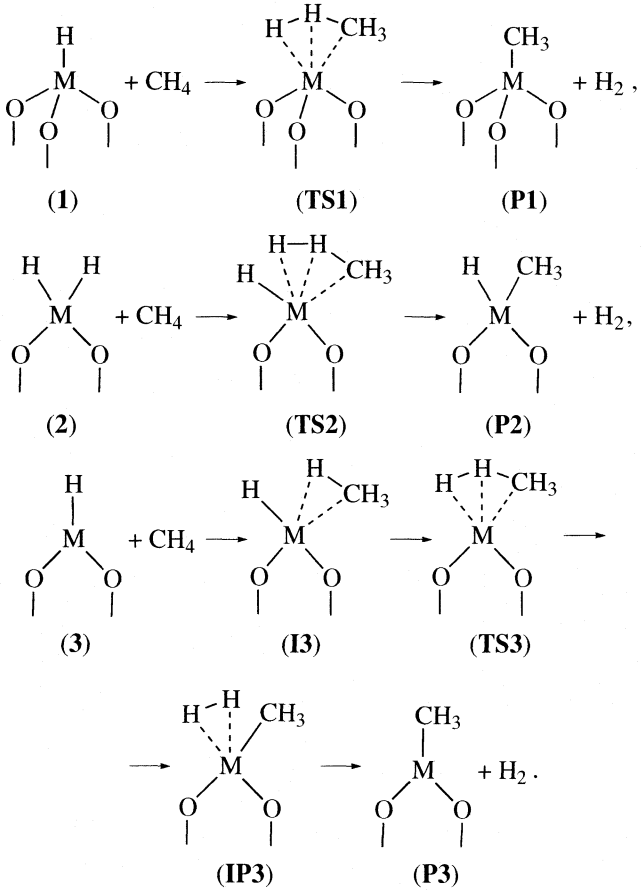
Таблица 1. Избранные геометрические параметры (расстояния, Å и валентные углы, град) модельных соединений **1'**–**3"**

Соединение	Симметрия	M–H	M–O	O–Si	H–M–O	O–M–O	H–M–H
				M = Ti			
1'	C_3	1.69	1.81	1.63	103.6	114.6	–
1"	C_{3v}	1.72	1.83	1.67	117.0	101.0	–
2'	C_2	1.70	1.81	1.63	106.8	117.9	111.8
2"	C_{2v}	1.71	1.81	1.65	109.4	102.7	115.7
3'	–	1.73	1.83	1.63	113.0	127.4	–
3"	C_s	1.73	1.83	1.65	117.2	104.9	–
				M = Zr			
1'	C_3	1.85	1.97	1.63	105.4	113.2	–
1"	C_{3v}	1.88	1.99	1.66	119.8	97.4	–
2'	C_{2v}	1.86	1.96	1.63	107.3	115.3	112.3
2"	C_{2v}	1.86	1.97	1.65	110.6	97.4	115.7
3'	–	1.87	1.98	1.62	113.5	124.3	–
3"	C_s	1.87	1.98	1.64	116.8	100.0	–

точно широких пределах. Наиболее заметно меняются при переходе от структур **1'**–**3'** к структурам **1"**–**3"** величины валентных углов O–M–O. Поскольку в реальных каталитических системах структура поверхностных гидридных центров может быть неоднородной, то мы полагаем, что использованный в настоящей работе подход позволит выявить степень зависимости рассчитанных энергетических характеристик реакций модельных соединений **1**, **2** и **3** (M = Ti, Zr) с молекулами алканов от структуры такого центра в достаточно широких пределах изменения валентных углов O–M–O и O–M–H.

Исследование взаимодействия метана (**a**) с гидридами **1** и **2** четырехвалентных Ti и Zr (модели **1'**–**2"**) показало, что в отличие от изученных ранее катионных *бис*-циклопентадиенильных комплексов Zr(IV) и Ti(IV) [21–23] на поверхности потенциальной энергии этих систем нет локальных минимумов, соответствующих образованию предреакционных комплексов агостического типа. Одним из возможных объяснений того, что такие комплексы в данном случае не образуются, является отсутствие координационной вакансии в нейтральных соединениях типа **1** и **2**.

Такое взаимодействие для всех модельных соединений (**1'**–**2"**) протекает в одну стадию как бимолекулярный процесс через четырехцентровые переходные состояния **TS1'a**–**TS2"a**:



Структуры переходных состояний приведены на рис. 1.

Реакция гидридов **3** трехвалентных Ti и Zr (модели **3'**, **3"**) с молекулой метана протекает через об-

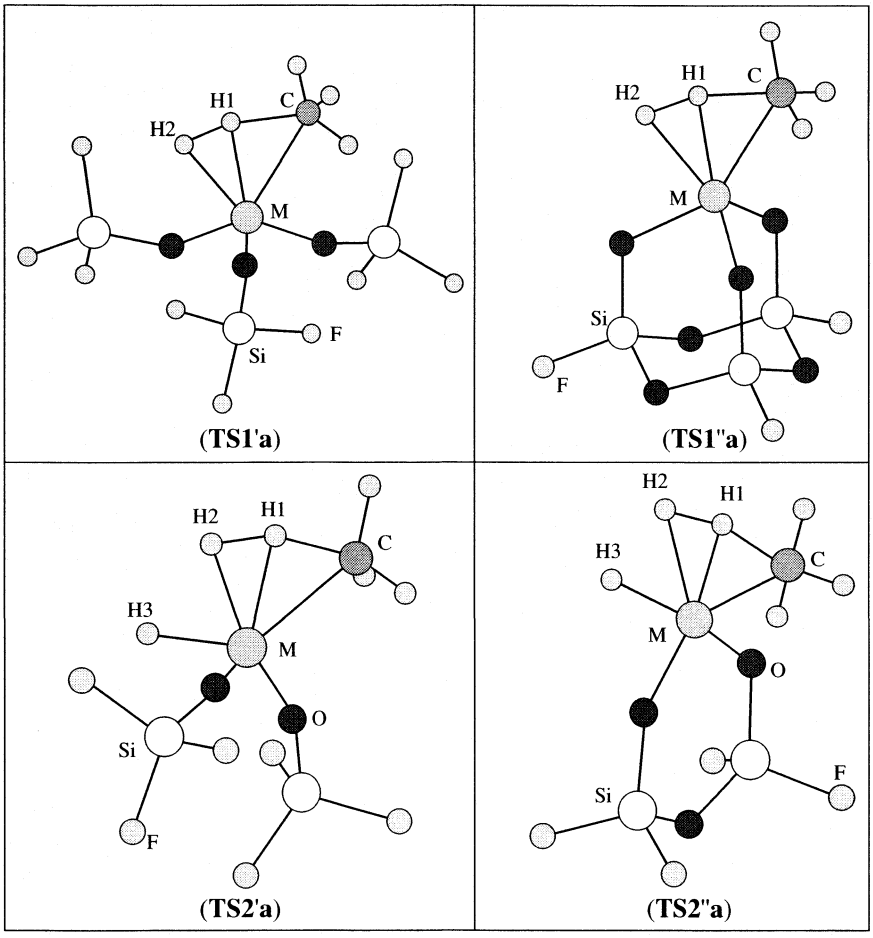


Рис. 1. Структуры переходных состояний **TS1'a**, **TS1"a**, **TS2'a** и **TS2"a**.

разование промежуточного комплекса (**I**), энергия которого ниже суммы энергий невзаимодействующих реагентов. Затем такой интермедиат (**I3'a**, **I3"a**) изомеризуется путем миграции атома водорода внутри координационной сферы металла от атома C к атому H через переходные состояния **TS3'a**, **TS3"a**. В результате такой миграции образуется еще один комплекс (**IP3'a**, **IP3"a**) с координированной молекулой H_2. Диссоциация **IP3** приводит к продуктам – алкильному производному (**P3'a** и **P3"a**) и свободной молекуле водорода. Образование промежуточных комплексов в случае гидридов трехвалентных металлов **3'** и **3"** связано с большей координационной ненасыщенностью Ti и Zr в этих соединениях по сравнению с их четырехвалентными аналогами. Образование комплексов такого типа характерно также и для других координационно ненасыщенных соединений Ti и Zr, например *бис*-циклопентадиенильных катионных комплексов, исследованных ранее с использованием того же метода расчета [21–23]. Структуры интермедиатов и переходных состояний приведены на рис. 2, а их геометрические характеристики – в табл. 2.

Важной особенностью структур переходных состояний **TS1'a**–**TS3"a** является то, что атом металла, атом C молекулы метана и два атома водорода (H1 и H2 на рис. 1) лежат в одной плоскости. Во всех случаях, кроме **TS1'a** фрагмент CH_3 молекулы метана расположен симметрично относительно этой плоскости, т.е. один из трех атомов водорода лежит, а два других переходят друг в друга при отражении в ней. В случае дигидридов **2** атом водорода гидридного лиганда (H3 на рис. 1), не участвующего в обмене, также лежит в плоскости, образуемой M, C, H1 и H2. Как было показано нами ранее [14], именно такое расположение H3 соответствует структуре с минимальной энергией. Переходные состояния с другим расположением H3 существуют и были оптимизированы в ходе настоящего исследования, но всегда характеризуются более высокими энергиями, и поэтому здесь не рассматриваются. Избранные геометрические характеристики рассчитанных переходных состояний приведены в табл. 2.

В колебательном спектре всех оптимизированных переходных состояний **TS1'a**–**TS3"a** имеется одна мнимая мода, соответствующая коорди-

нате реакции. Величины мнимых частот характерны для переходных состояний миграции атома водорода и лежат в интервале от 780i до 950i $см^{-1}$.

Энергии и термодинамические характеристики переходных состояний (**TS**) и продуктов реакции (**P**), рассчитанные относительно соответствующих величин свободных реагентов (**1**, **2**, **3** + метан) приведены в табл. 3. Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что во всех рассмотренных случаях обмен гидридного лиганда на метильный лиганд не связан со значительным энергетическим эффектом, а, следовательно, протекание этого процесса не запрещено с термодинамимической точки зрения для всех трех типов центров (**1**–**3**). Величины энергетических барьеров превращения центров **1** (**TS1'a**, **TS1"a**) составляют ~20 ккал/моль. Энергетические барьеры превращений **2** и **3** изменяются в диапазоне от 4 до 12 ккал/моль. Измеренная в работе [6] энергия активации процесса D_2/CH_4-обмена в Zr-содержащей системе составляет ~7 ккал/моль, что попадает в интервал 4–12 ккал/моль.

Сопоставление величин энергетических барьеров для двух различных моделей гидридных центров **1**–**3** позволяет сделать вывод о том, что переход к другой модели каталитического центра приводит к изменению величин этих барьеров на ~1–3 ккал/моль.

На основании наших данных можно сделать вывод о том, что оба типа центров в принципе могут взаимодействовать с молекулой метана в условиях, в которых этот процесс наблюдали экспериментально (373–423 K) [6]. Мы полагаем, что в условиях реальной каталитической системы все определяется количеством центров каждого типа, полученных на поверхности кремнезема. Например, в случае Zr-содержащих систем восстановление металла до трехвалентного состояния протекает менее эффективно, чем в случае Ti-содержащих. Поэтому следует ожидать, что в первом случае взаимодействуют с молекулой метана преимущественно дигидриды Zr(IV) (**2**), а во втором – моногидриды Ti(III) (**3**). Эта точка зрения ранее приводилась нами в работах [14, 18–20].

Таким образом, по данным расчета, дигидриды **2** обладают значительно более высокой реакционной способностью по отношению к С–Н-связям метана, чем моногидриды **1**. Показано, что гидриды трехвалентных соединений **3** также могут вносить свой вклад в случае их присутствия на поверхности в заметных количествах, как это наблюдается в Ti-содержащих системах. Важно также отметить, что энергетические барьеры реакции с молекулой метана близки для Zr- и Ti-содержащих систем для каждого типа центров.

Для оценки региоселективности процесса исследованы реакции тех же типов центров с С–Н-связями молекулы пропана как при первичном (**b**),

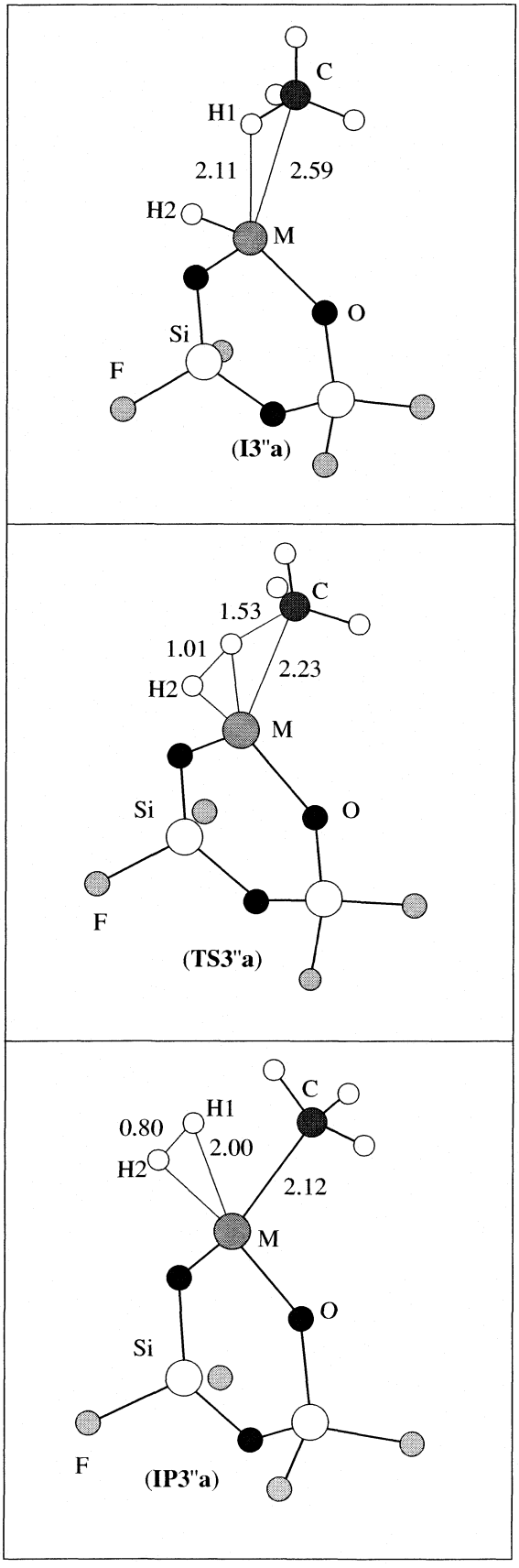


Рис. 2. Структуры интермедиатов **I3"a** и **IP3"a** и переходного состояния **TS3"**.

Таблица 2. Избранные геометрические параметры (расстояния, Å) переходных состояний TS

TS	M–H1	M–H2	M–C	H1–H2	H1–C
M = Ti					
TS1'a	1.81	1.84	2.28	0.97	1.48
TS1'b	1.80	1.85	2.26	0.93	1.54
TS1'c	1.80	1.86	2.28	0.92	1.56
TS1"a	1.83	1.85	2.27	1.00	1.47
TS1"b	1.81	1.86	2.27	1.00	1.47
TS1"c	1.79	1.86	2.30	1.00	1.47
TS2'a	1.78	1.77	2.24	1.04	1.48
TS2'b	1.76	1.78	2.24	1.02	1.50
TS2'c	1.75	1.77	2.30	1.04	1.47
TS2"a	1.79	1.78	2.26	1.07	1.43
TS2"b	1.77	1.79	2.26	1.05	1.45
TS2"c	1.76	1.79	2.31	1.07	1.43
TS3'a	1.77	1.81	2.22	1.00	1.54
TS3'b	1.76	1.82	2.21	0.98	1.58
TS3'c	1.75	1.82	2.25	0.98	1.58
TS3"a	1.79	1.83	2.23	1.01	1.53
TS3"b	1.77	1.84	2.22	0.99	1.56
TS3"c	1.77	1.84	2.24	0.98	1.58
M = Zr					
TS1'a	1.97	2.01	2.39	0.97	1.53
TS1'b	1.95	2.01	2.39	0.95	1.55
TS1'c	1.94	2.03	2.40	0.94	1.57
TS1"a	2.00	2.03	2.41	1.03	1.47
TS1"b	1.97	2.03	2.39	1.02	1.48
TS1"c	1.96	2.04	2.41	1.02	1.47
TS2'a	1.94	1.94	2.40	1.05	1.46
TS2'b	1.92	1.94	2.39	1.04	1.48
TS2'c	1.90	1.94	2.45	1.05	1.46
TS2"a	1.96	1.96	2.42	1.09	1.42
TS2"b	1.94	1.97	2.41	1.07	1.43
TS2"c	1.93	1.97	2.44	1.07	1.43
TS3'a	1.92	1.95	2.38	1.02	1.53
TS3'b	1.90	1.96	2.38	1.01	1.56
TS3'c	1.90	1.96	2.41	0.99	1.58
TS3"a	1.94	1.97	2.40	1.03	1.51
TS3"b	1.92	1.98	2.40	1.01	1.54
TS3"c	1.92	1.99	2.41	0.99	1.56

так и при вторичном (**c**) атомах С. Установлено, что так же, как и в случае молекулы метана, реакции с участием соединений типа **1** и **2** и молекулы пропана протекают как бимолекулярные процессы без образования предреакционных комплексов агостического типа. В случае **3** реакция сопровождается образованием устойчивых предреакционных и постреакционных комплексов.

Оптимизированы структуры переходных состояний **TS1'b/c–TS3"b/c**, аналогичных рассмотренным выше **TS1'a–TS3"a**, но содержащих *н*- или *изо*-пропильную группу вместо метильной группы. Избранные геометрические характеристики рассчитанных переходных состояний **TS1'b/c–TS3"b/c** приведены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, избранные пять ключевых расстояний меняются в достаточно узких пределах для всех Ti- и Zr-содержащих систем. Это свидетельствует о жесткой структуре таких переходных состояний, слабо зависящей как от алкана, так и от лигандного окружения атома металла. Каждое переходное состояние характеризуется одной мнимой колебательной частотой в интервале от 630i до 860i $см^{-1}$.

В табл. 4 представлены величины энергетических барьеров **TS1'b/c–TS3"b/c**, рассчитанных с использованием того же приближения и тех же моделей поверхностных гидридных центров **1'–3"**. Как видно из данных табл. 4, энергетические барьеры для реакций активации первичной и вторичной С–Н-связей пропана близки между собой, а также и к соответствующим величинам для реакций с участием молекулы метана (**TS1'a–TS3"a**) для каждого типа поверхностного гидридного центра (табл. 3 и 4). Таким образом, для всех исследованных систем характерна низкая региоселективность процесса. Противоположный результат был получен ранее при исследовании реакции пропана с *бис*-циклопентадиенильными катионными комплексами циркония и титана (IV), для которых была обнаружена высокая избирательность взаимодействия с С–Н-связями пропана [21–23].

Ранее в экспериментальной работе Никколаи и Бассе [11] было показано, что в Zr-системе активируются как первичные, так и вторичные С–Н-связи пропана. По данным [11], первичные С–Н-связи пропана реагируют с поверхностными гидридными центрами при комнатной температуре в 7 раз быстрее, чем вторичные. Наши данные (табл. 4) позволяют объяснить эти результаты только в том случае, если предположить, что в качестве активных центров выступают именно дигидриды **2**, поскольку для них энергетические барьеры для активации первичной связи молекулы пропана в обоих случаях (**b**, **c**) на ~1 ккал/моль ниже, чем для активации вторичной связи. В соответствии с нашими результатами, при комнатной температуре первичная связь пропана должна активироваться в 5 раз быстрее, чем вторичная, что непло-

Таблица 3. Термодинамические характеристики интермедиатов **I**, переходных состояний **TS** и продуктов **P** реакций модельных соединений **1'–3"** с молекулой метана относительно невзаимодействующих реагентов (ккал/моль)

Структура	ΔE	ΔH_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}
		M = Ti		
TS1'a	**24.1**	**23.8**	**22.9**	**35**
P1'a	2.9	−1.0	0.1	2
TS1''a	**21.0**	**20.0**	**19.6**	**29**
P1''a	2.4	−1.7	−0.4	0
TS2'a	**6.4**	**6.5**	**5.6**	**16**
P2'a	1.2	−2.8	−1.7	−1
TS2"a	**8.5**	**8.3**	**7.4**	**18**
P2"a	1.4	−2.7	−1.5	−1
I3'a	−6.2	−4.8	−5.1	7
TS3'a	**4.2**	**3.8**	**2.8**	**17**
IP3'a	0.1	−0.1	−0.6	12
P3'a	2.4	−1.5	−0.4	2
I3"a	−4.8	−3.6	−3.7	5
TS3"a	**5.3**	**4.6**	**3.8**	**14**
IP3"a	1.0	0.3	0.2	9
P3"a	2.7	−1.2	−0.1	1
		M = Zr		
TS1'a	**21.1**	**20.5**	**19.8**	**32**
P1'a	3.6	−0.5	0.8	1
TS1''a	**18.9**	**17.7**	**17.2**	**27**
P1''a	4.3	0.1	1.4	2
TS2'a	**8.8**	**8.7**	**7.8**	**19**
P2'a	2.5	−1.5	−0.4	1
TS2"a	**12.3**	**11.9**	**11.1**	**22**
P2"a	3.0	−1.1	0.1	1
I3'a	−4.5	−3.1	−3.4	7
TS3'a	**4.9**	**4.4**	**3.5**	**16**
IP3'a	0	−0.6	−0.8	10
P3'a	2.7	−1.2	−0.1	1
I3"a	−3.8	−2.7	−2.6	6
TS3"a	**7.2**	**6.3**	**5.6**	**16**
IP3"a	1.1	0.2	0.2	9
P3"a	3.4	−0.6	0.6	2

Примечание. Величины ΔG_{298} рассчитаны в приближении, что гидридный центр не обладает поступательными и вращательными степенями свободы на всем пути реакции.

Таблица 4. Термодинамические характеристики переходных состояний **TS** реакций модельных соединений **1'–3"** с молекулой пропана относительно невзаимодействующих реагентов (ккал/моль)

TS	ΔE	ΔH_0	ΔH_{298}	ΔG_{298}
		M = Ti		
TS1'b	22.7	21.7	21.5	34
TS1'c	21.8	20.6	20.5	31
TS1"b	20.4	18.7	18.9	30
TS1"c	19.7	18.0	18.1	29
TS2'b	6.0	5.4	5.0	17
TS2'c	5.9	5.1	4.9	16
TS2"b	8.1	7.2	6.9	19
TS2"c	8.6	7.6	7.5	19
TS3'b	4.3	3.1	2.8	17
TS3'c	5.4	4.2	3.9	17
TS3"b	5.3	3.9	3.7	15
TS3"c	6.1	4.6	4.5	16
		M = Zr		
TS1'b	20.6	19.4	19.3	32
TS1'c	20.3	18.8	18.8	31
TS1"b	18.3	16.4	16.5	27
TS1"c	18.6	16.6	16.9	28
TS2'b	**8.5**	**7.6**	**7.4**	**19**
TS2'c	**9.4**	**8.3**	**8.2**	**20**
TS2"b	**12.0**	**10.7**	**10.6**	**22**
TS2"c	**12.9**	**11.6**	**11.6**	**23**
TS3'b	5.2	4.0	3.6	17
TS3'c	6.4	5.0	4.9	17
TS3"b	7.4	5.8	5.7	17
TS3"c	8.2	6.7	6.4	18

Примечание. Величины ΔG_{298} рассчитаны в приближении, что гидридный центр не обладает поступательными и вращательными степенями свободы на всем пути реакции.

хо согласуется с данными Бассе (7 раз) [10]. Если предположить, что в качестве активных центров в Zr-содержащей системе выступают моногидриды **1**, как это предполагается в [6–12], то, как следует из данных табл. 4, оба типа связей должны активироваться на таких центрах с близкой эффективностью. Что же касается гидридов **3**, то в Zr-содержащей системе этот тип гидридов, по-видимому, присутствует лишь в незначительных количествах (не более 5% от общего количества Zr), и для них также характерна некоторая избирательность активации первичных С–Н-связей пропана по сравнению со вторичными.

Дальнейшие превращения алкильных производных типа **P1'**–**P3"** подробно рассмотрены в серии работ, посвященных исследованию расщепления С–С-связей в линейных алканах в присутствии молекулярного водорода [18–20]. Полученные в

этих работах данные также позволяют сделать выбор в пользу более реакционноспособных и координационно ненасыщенных гидридов типа **2** и **3** как каталитических центров превращения алканов.

Важным выводом настоящей работы является также слабая зависимость рассчитанных энергетических характеристик реакций модельных соединений **1**, **2** и **3** (M = Ti, Zr) с молекулами алканов от геометрических параметров этих центров, в первую очередь, от величин валентных углов O–M–O и O–M–H. Результаты свидетельствуют о том, что выбор модели гидридного центра не оказывает радикального влияния на результаты расчетов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-33114, 04-03-33042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Колчин А.М., Ермаков Ю.И.* // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 3. С. 808.
2. *Захаров В.А., Дудченко В.К., Миньков А.И. и др.* // Там же. 1976. Т. 17. № 3. С. 738.
3. *Дудченко В.К., Захаров В.А., Ечевская Л.Г. и др.* // Там же. 1978. Т. 19. № 2. С. 354.
4. *Zakharov V.A., Dudchenko V.K., Paukshtis E.A. et al.* // J. Mol. Catal. 1977. V. 2. P. 421.
5. *Quignard F., Lecuyer C., Choplin A., Basset J.-M.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1994. P. 1153.
6. *Casty G.L., Matturro M.G., Myers G.R. et al.* // Organometallics. 2001. V. 20. P. 2246.
7. *Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C. et al.* // Sci. 1996. V. 271. P. 966.
8. *Dufaud V., Basset J.-M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. B. 37. S. 806.
9. *Lefebvre F., Thivolle-Cazat J., Dufaud V. et al.* // Appl. Catal. 1999. V. 182. P. 1.
10. *Lefebvre F., Basset J.-M.* // J. Mol. Catal. 1999. V. 146. P. 3.
11. *Niccolai G.P., Basset J.-M.* // Appl. Catal. A. 1996. V. 146. P. 145.
12. *Quignard F., Choplin A., Basset J.-M.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. P. 1589.
13. *Quignard F., Lecuyer C., Bougault C. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 928.
14. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 11. С. 1959.
15. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
16. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
17. *Радциг В.А.* // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 764.
18. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Mend. commun. 2002. № 5. P. 173.
19. *Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 7. С. 1269.
20. *Besedin D.V., Ustynyuk L.Yu., Ustynyuk Yu.A., Lunin V.V.* // Topics in Catalysis. 2005. V. 32. № 1–2. P. 47.
21. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 1999. Т. 48. № 12. С. 2248.
22. *Ustynyuk Yu.A., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N., Lunin V.V.* // J. Organomet. Chem. 2000. V. 597. P. 182.
23. *Устынюк Л.Ю., Устынюк Ю.А., Лайков Д.Н., Лунин В.В.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 3. Р. 359.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 877–886

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196.3/544.142.4/544.15/544.18

ИОНИЗАЦИЯ НАТРИЯ В КЛАСТЕРАХ ВОДЫ

© 2007 г. А. В. Воронцов, Ю. В. Новаковская

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

E-mail: vorontsov@phys016-amd3.chem.msu.ru; juliet@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 13.06.2006 г.

Конфигурации кластеров $Na(H_2O)_n$ и $Na^+(H_2O)_n$ с n = 1–6, 19 и 28 определены в рамках второго порядка теории возмущений Меллера–Плессе с использованием расширенного двухэкспонентного базиса атомных функций 6-31++G**. Установлено, что при числе молекул воды, достаточном для образования двух сольватных оболочек вокруг натрия, и в нейтральных, и в заряженных кластерах формируется единая сетка водородных связей, причем ориентация каждой молекулы определена балансом взаимодействия с окружающими молекулами и с полем центральной частицы. В катионах это поле сильнее, и вплоть до третьей сольватной оболочки молекулы сохраняют преимущественную ориентацию относительно натрия. В нейтральных кластерах с увеличением числа молекул максимум распределения электронной плотности высшей занятой молекулярной орбитали удаляется от ядра натрия, смещаясь к поверхности кластера; соответственно уменьшается по абсолютной величине энергия этой орбитали, приближаясь в микрочастицах к 22 ккал/моль. В заряженных кластерах распределение положительного заряда в целом соответствует характеру высшей занятой орбитали нейтральных систем, так что с увеличением числа молекул заряд натрия уменьшается и в пределе $n \longrightarrow \infty$ стремится к нулю. Потенциал ионизации натрия изменяется обратно пропорционально линейному размеру кластера, и в микрочастицах воды не должен превышать 1.1 эВ.

Аквакомплексы щелочных металлов представляют собой простейшие фрагменты структуры растворов солей или щелочей, а следовательно, могут дать ключ к пониманию свойств растворов (наиболее вероятные конфигурации сольватных оболочек ионов, распределение заряда в них, энергии отрыва или присоединения электрона, а также энергии перемещения катиона). Все эти характеристики – необходимая база надежной теории растворов сильных электролитов.

За последние десятилетия выполнено большое количество исследований кластеров атомов и ионов щелочных металлов с молекулами воды [1–25]. Расчеты больших ансамблей молекул воды и хлорида натрия методами молекулярной динамики и Монте-Карло показали, что первая координационная сфера натрия включает пять-шесть молекул воды [2, 3], в то время как молекулы второй сферы объединены в структуру, очень близкую к тетраэдрической сетке молекул в индивидуальном состоянии [1, 4]. Причина – в соотношении энергий связи иона натрия с ближайшими молекулами воды и водородной связи между молекулами. Согласно экспериментам с масс-спектрометром высокого давления, последовательные энергии гидратации катиона натрия, отвечающие присоединению второй–пятой молекул воды, равны 19.2, 15.2, 13.2 и 11.7 ккал/моль [5, 6] или 19.8, 15.8, 13.8 и 12.3 ккал/моль [7] соответственно.

Расчеты в приближении функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом BLYP (DFT–BLYP), по теории возмущений Меллера–Плессе (MP2) и в приближении Хартри–Фока (HF) предсказывают очень близкие величины: разности энергий кластеров $Na^+(H_2O)_n$ и $Na^+(H_2O)_{n-1}$ при n = 2, 3, 4 и 5 составляют 20.1, 17.1, 13.3 и 11.5 ккал/моль (DFT) [6], 24.2, 20.0, 16.9 и 16.6 ккал/моль (MP2) [8] и 20.6, 16.6 и 13.9 ккал/моль (HF) [9]. Энергия же водородной связи молекул воды – 6–7 ккал/моль. Поэтому расположение ближайших к иону натрия молекул определяется его координирующим влиянием, которое уже в случае второй координационной сферы в заметной степени ослаблено. Соответственно пространственная ориентация молекул, непосредственно не связанных с ионом натрия, определена в основном их взаимодействием друг с другом и лишь косвенно – наличием натрия – действием его электростатического поля на ближайшие пять или шесть молекул.

Относительно предпочтительного строения первой координационной сферы и соответственно наиболее вероятного расположения шести молекул воды вокруг иона натрия существуют три гипотезы: 1) все шесть молекул равноудалены от центрального иона (так называемая конфигурация 6 + 0), 2) только пять молекул непосредственно координированы натрием, а шестая принадлежит второй координационной сфере (5 + 1), 3) две молекулы вытеснены за пределы координацион-

Таблица 1. Значения потенциала ионизации (эВ) для кластеров $Na(H_2O)_n$, полученные в различных приближениях

n	MP2 [8]	DFT-BLYP [6]	DFT–LSD [24]
1	4.15	–	4.62
2	3.75	4.3	4.20
3	3.4	4.03	3.79
4	3.1	3.51	3.35
5	2.95	3.52	3.12

ного тетраэдра (4 + 2) [10–13]. Такое разнообразие вариантов объясняется достаточно просто: по данным неэмпирических расчетов кластера $Na^+(H_2O)_6$ в приближении MP2, все три конфигурации лежат в очень узком (~4 ккал/моль) интервале энергий, так что их относительные устойчивости определены в основном энергией нулевых колебаний и влиянием температуры [13].

Действительно, согласно молекулярно-динамическим расчетам, процентное соотношение трех возможных форм гексааквакомплекса натрия должно изменяться с температурой [14]: при 150 K структура 6 + 0 лежит ниже по энергии, чем 5 + 1, а при 300 K самую низкую энергию имеет конфигурация 5 + 1. При этом по мере добавления следующих молекул воды относительная устойчивость конфигураций с шестикоординированным натрием возрастает по сравнению с пяти- и четырехкоординированным [15]. Это может быть обусловлено тем, что число водородных связей, которые кластер $Na(H_2O)_6$ может образовать с окружающими молекулами воды, равно 12, 11 и 8 в случае структур (6 + 0), (5 + 1) и (4 + 2) соответственно [13]. В результате в газовой фазе наиболее вероятное координационное число натрия должно быть 4, а в растворе – 6 [16]. В частности, классические динамические расчеты в приближении функционала плотности с функционалом PBE в базисе плоских волн предсказывали наиболее вероятное координационное число натрия в воде 5.2, причем расположение ближайших пяти молекул было промежуточным между тригональной бипирамидой и четырехугольной пирамидой [17].

Анализ составляющих энергии взаимодействия в кластерах $Na^+(H_2O)_n$ в расчете на одну молекулу [18] показал, что с увеличением числа молекул возрастает роль многочастичных взаимодействий. Классические динамические расчеты в приближении Борна–Оппенгеймера в рамках комбинированного квантово-классического описания системы подтвердили вывод о существенной роли многочастичных взаимодействий молекул воды, благодаря которым, в частности, снижается вероятность ориентации диполей молекул первой сольватной сферы строго по полю центрального иона [19]. По данным расчетов методом Монте-Карло со специально параметризованными гибкими потенциалами, угол между векторами дипольного момента молекул воды в первой координационной сфере и вектором напряженности электрического поля катиона составляет в среднем 44.2° [3], а по результатам молекулярно-динамических расчетов с пятицентровым потенциалом воды, этот угол близок к 50° [20]. О том, что взаимодействия между молекулами воды начинают играть доминирующую роль при наличии уже второй сольватной оболочки иона натрия, свидетельствуют и эксперименты. В частности, относительные интенсивности сигналов в масс-спектрах кластеров $Na^+(H_2O)_n$ с n = 4–25 хорошо описываются гауссовым распределением без каких-либо магических чисел, отвечающих особенно устойчивым ассоциатам [21–23].

О строении сольватных оболочек атома натрия известно не столь много. Тем не менее, по данным [6], последовательные энергии гидратации атома составляют 5.86(±0.92), 5.83(±2.31), 7.81(±3.46), 6.73(±4.61) и 11.69(±5.53) ккал/моль при n = 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно. При этом, судя по результатам расчетов в приближениях MP2 и DFT-BLYP [6, 8], структуры гидратных комплексов атома натрия могут быть двух типов. Одни очень похожи на таковые для катиона с несколько бóльшими межъядерными расстояниями O–Na (2.30–2.35 Å по сравнению с 2.25–2.32 Å для катиона). В других – атом натрия не окружен молекулами воды, а расположен как бы на поверхности кластера молекул, более или менее искаженного по сравнению со своей оптимальной конфигурацией [6, 8]. При этом одни расчеты предсказывают бóльшую устойчивость структур с внутренней локализацией атома натрия [6], а другие – с поверхностной [8].

Потенциал ионизации натрия заметно снижается при наличии сольватирующих молекул воды: согласно экспериментам, у кластеров $Na(H_2O)_n$ с n = 1, 2, 3, 4 и 5 он равен 4.38(±0.03), 3.8(±0.05), 3.48(±0.06), 3.20(±0.1) и 3.20(±0.1) эВ [24], в то время как у индивидуального атома натрия составляет 5.139 эВ. Расчеты в приближениях MP2 и DFT с функционалами BLYP и LSD предсказывают сходную тенденцию в изменении потенциала ионизации при внутреннем расположении атома натрия в кластере молекул воды (табл. 1). При поверхностной координации атома натрия потенциал ионизации тоже понижается с увеличением количества молекул воды, но медленнее. При этом во всех случаях, по мнению исследователей, уже при наличии пяти молекул потенциал приближается к предельному значению, которое близко к энергии гидратации электрона (3.17 эВ [5]).

Идея о неизменности потенциала ионизации натрия при дальнейшем увеличении числа молекул воды, т.е. об отсутствии влияния второй и последующих сольватных оболочек на состояние натрия, кажется сомнительной, если учесть два обстоятельства. Первое, судя по цитированным выше работам, – наличие второй координационной сферы вокруг натрия принципиально изменяет состояние молекул в первой сфере благодаря возрастающей роли многочастичных взаимодействий воды. Следовательно, увеличение среднего числа молекул воды вокруг атома натрия должно влиять и на характер высшей занятой молекулярной орбитали, и на энергию связи электрона. (Об этом косвенно свидетельствует и отмеченный в расчетах методом функционала плотности почти нулевой заряд натрия в больших кластерах $Na^+(H_2O)_n$ [25].) Второе обстоятельство – о характере этого влияния можно судить по данным расчетов индивидуальных кластеров воды: с увеличением кластера его потенциал ионизации уменьшается обратно пропорционально его линейному размеру, т.е. определяется взаимодействием электрона не с небольшим локальным фрагментом структуры, а со всей совокупностью молекул.

Для проверки этого предположения нами были выполнены квантово-химические расчеты кластеров молекул воды, сольватирующих атом и катион натрия, и прослежены тенденции в изменении распределения электронной плотности, геометрических параметров структур и потенциалов ионизации с увеличением числа молекул воды и формированием первой, второй и частично третьей гидратной оболочек вокруг атома и иона металла.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Моделирование кластеров, включающих натрий (элемент третьего периода), требует учета электронной корреляции, причем корреляция остовных электронов вносит в энергию системы весьма ощутимый вклад. Однако, если интересующие характеристики – разности энергий кластеров одного состава, имеющих разные заряды, то можно пренебречь этой составляющей энергии корреляции, поскольку она оказывается практически одинаковой в случае нейтральных и положительно заряженных систем. Тогда главное условие получения надежных результатов – корректное описание валентных оболочек атома и его иона и их "перестройки" при включении в кластер молекул воды. Как показывают расчеты, данному условию удовлетворяет описание в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка. Более того, судя по нашим предварительным расчетам и независимым данным, в разложение высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) комплекса $Na(H_2O)_n$ с большими весами входят диффузные функции, центрированные на ядрах внешних молекул воды. Систему с таким "равномерно-диффузным" распределением электронной плотности ВЗМО можно в первом приближении достаточно надежно описать и методом функционала плотности с подходящим обменно-корреляционным функционалом. Таковым в случае молекул воды является функционал B3LYP. Поэтому предварительные расчеты (оптимизация геометрии) гидратных комплексов, включающих более 10 молекул воды, были выполнены в приближении DFT-B3LYP.

Базисный набор, позволяющий корректно описать перераспределение электронной плотности при сольватации натрия молекулами воды и при ионизации образующихся комплексов, должен включать как поляризационные, так и диффузные функции. Поскольку используемые нами методы – это теория возмущений и приближение функционала плотности, базис должен быть универсальным, а не оптимизированным для расчетов каким-то одним методом. Кроме того, он должен быть достаточно компактным, чтобы расчеты комплексов с большим числом молекул воды могли быть выполнены за разумное время. С учетом всех указанных факторов, а также данных о применимости различных базисных наборов к описанию индивидуальных кластеров воды, нами был выбран базис атомных функций гауссова типа 6-31G, дополненный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах: 6-31++G**. Все расчеты были выполнены с использованием программного пакета GAMESS [26] и его модифицированного варианта PC GAMESS [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кластеры $Na^+(H_2O)_n$

Детально были прослежены тенденции структурных и энергетических параметров аквакомплексов иона натрия при увеличении числа молекул от одной до шести, причем особое внимание было уделено структурам с наибольшим возможным числом молекул в первой координационной сфере. Причина тому – обсуждавшееся выше закономерное увеличение относительной устойчивости кластеров с шестикоординированным натрием по сравнению с четырех- и пятикоординированным при переходе от газофазных образований к объемным фрагментам конденсированной фазы. Были проанализированы изменения расстояний O–Na, а также изменения в распределении электронной плотности (зарядов на атомах, рассчитываемых в рамках схемы Левдина) и энергии ВЗМО при последовательном формировании первой сольватной оболочки катиона натрия, т.е. при переходе от $Na^+(H_2O)_1$ к $Na^+(H_2O)_6$.

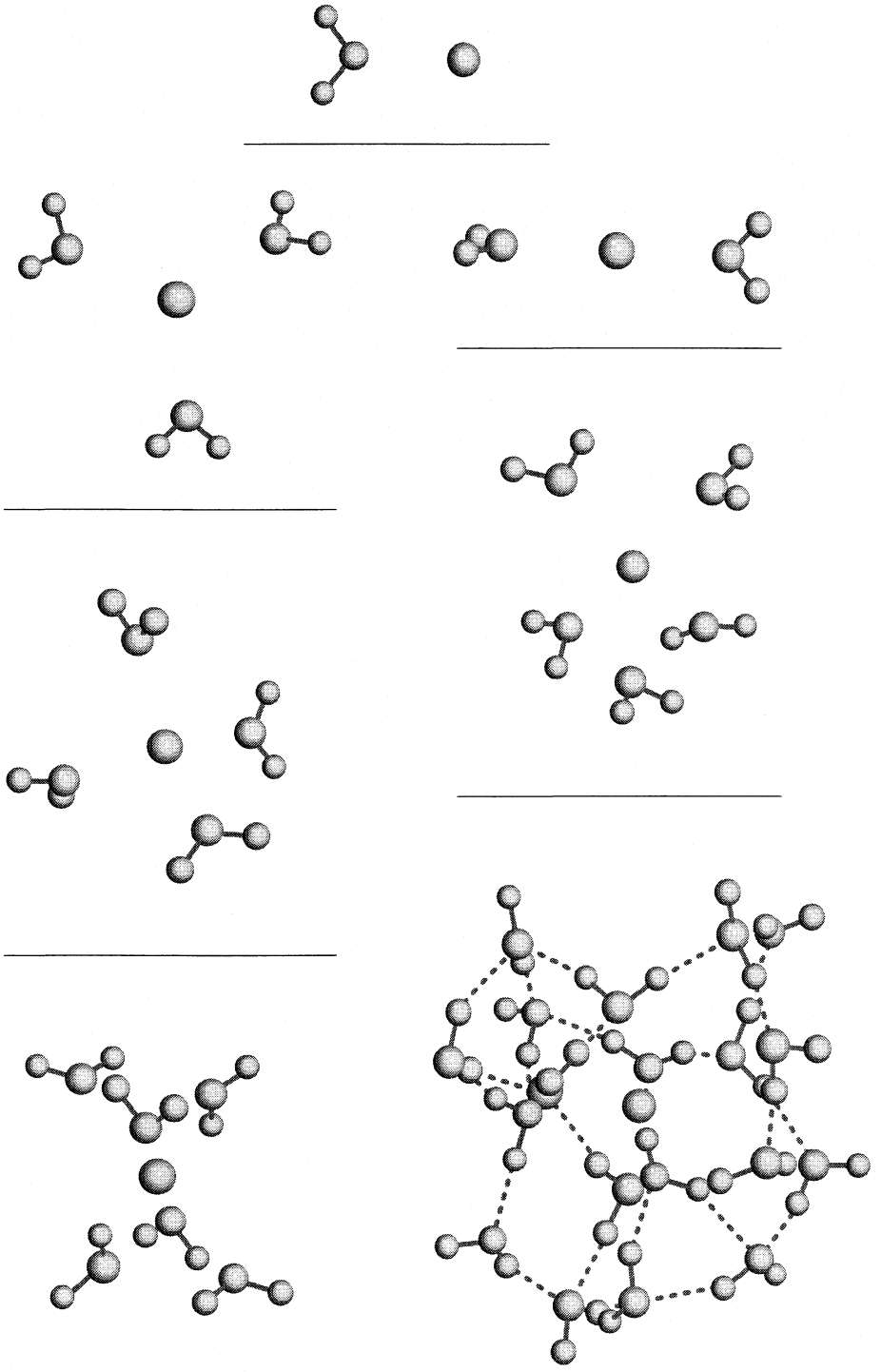


Рис. 1. Оптимальные в приближении MP2/6-31++G** конфигурации кластеров $Na^+(H_2O)_n$ с n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 19.

При наличии четырех молекул воды первая сольватная оболочка представляет собой тетраэдр, а шесть молекул (их ядра кислорода) расположены в вершинах сильно скошенного октаэдра, в котором все расстояния O–Na и шесть углов O–Na–O одинаковы (рис. 1). Ожидаемый октаэдр при n = 6, как и тригональная бипирамида при n = 5, получаются лишь при наложении соответствующих геометрических ограничений на расположение молекул воды вокруг центрального иона. При снятии этих ограничений структура искажается. В итоге все пять или шесть молекул воды расположены так, что биссектриса валентного угла в каждой молекуле образует угол ~120° как

с линией O–Na, так и с линией O…H (где H – ядро водорода ближайшей молекулы воды). Таким образом, ядро кислорода каждой молекулы оказывается в слегка искаженном тетраэдрическом окружении: два ядра водорода той же молекулы, катион натрия и ядро водорода соседней молекулы воды.

Причина такого расположения молекул заключена в характере распределения их электронной плотности в свободном состоянии. Координирующее влияние натрия определяет ориентацию молекул воды лишь до тех пор, пока их число не превышает четырех. При этом расстояния между их ядрами кислорода (в среднем 4.0 Å в $Na^+(H_2O)_3$ и 3.8 Å в $Na^+(H_2O)_4$) слишком велики для заметного перекрывания орбиталей соседних молекул. В кластере $Na^+(H_2O)_5$ уже можно выделить тройку и пару молекул, в которых расстояния между ядрами кислорода составляют соответственно 2.87 и 3.00 Å. А при увеличении числа молекул до шести расстояния между ядрами кислорода выделенной молекулы и ее двух ближайших соседей уменьшаются до 2.84 Å. Этого уже достаточно для заметного перекрывания плотности неподеленной электронной пары одной молекулы и молекулярной орбитали водорода соседней. Однако, по-прежнему, благодаря координирующему влиянию центрального иона металла, все ядра кислорода от него равноудалены заметно меньше, чем ядра водорода.

Одно из свидетельств ослабевающего влияния натрия на фоне растущего суммарного взаимодействия между молекулами воды состоит в увеличении расстояний O–Na (r) с ростом числа молекул воды от одной до шести, происходящее на фоне уменьшения расстояний между молекулами:

n	1	2	3	4	5	6
r, Å	2.272	2.290	2.322	2.355	2.414	2.452

Добавляя следующие молекулы, мы как бы вводим "связующие звенья" между молекулами первой координационной сферы натрия. На эти дополнительные молекулы натрий уже не оказывает непосредственного влияния, но сами они влияют на молекулы первой сферы. Формирование второй координационной сферы сопровождается образованием единой сетки водородных связей вокруг натрия, причем ближайшие к нему молекулы имеют искаженное тетраэдрическое окружение: они вовлечены в три водородные связи с соседями (в две – как доноры и в одну – как акцепторы протонов) и имеют еще одну координационную связь с натрием (тоже как с электроположительным элементом). Например, в кластере $Na^+(H_2O)_{19}$ (рис. 1) пять ближайших к натрию молекул воды образуют слегка искаженную тригональную бипирамиду: три расстояния O–Na (в треугольнике) равны 2.35, 2.36 и 2.39 Å; два же (вдоль немного скошенной "оси третьего порядка") составляют 2.41 и 2.46 Å. Как видно, тенденция к увеличению расстояний между натрием и ядрами кислорода ближайших молекул воды, наблюдавшаяся при последовательном формировании первой координационной сферы, нарушается с появлением дополнительных молекул. Близко к центральному иону подходят еще три молекулы. Их расстояния O–Na равны 3.57, 3.26 и 3.46 Å. Каждая из них, как и первые пять, является акцептором одного и донором двух протонов.

Эта общая тенденция сохраняется и при появлении третьей координационной сферы молекул вокруг катиона. В кластере, объединяющем 28 молекул воды, вокруг натрия формируется уже полностью водородно-связанная структура с типичными для воды четырех-, пяти- и шестичленными кольцами. Ближайших к натрию молекул по-прежнему пять, и расположены они в вершинах сильно искаженного октаэдра, одна из которых существенно удалена от центра. Расстояния от натрия до ядер кислорода этих пяти молекул составляют 2.33, 2.35, 2.37, 2.41 и 2.52 Å, шестая же молекула расположена на расстоянии r(O…Na) = 3.70 Å. Все ближайшие к натрию молекулы воды, как и ранее, являются акцепторами одного и донорами двух протонов, а угол наклона их плоскостей к направлению поля центрального иона ~64°.

При этом, хотя все молекулы воды объединены в общую сетку водородных связей, характерную для индивидуальных кластеров воды, они (включая те, что входят в зарождающуюся третью сольватную сферу) сохраняют преимущественную ориентацию: наибольший угол наклона их плоскостей к вектору напряженности поля иона не превышает 90°, а средний близок к 75°. Таким образом, несмотря на то, что многочастичные взаимодействия молекул воды противодействуют формированию такого аквакомплекса натрия, в котором все ближайшие молекулы были бы ориентированы строго вдоль создаваемого им электростатического поля, этот ион все же определяет доминирующую ориентацию молекул воды в пространстве даже на значительном удалении от него.

Закономерности в изменении геометрических параметров аквакомплексов натрия, очевидно, отражают тенденции в перераспределении электронной плотности в области центрального иона при последовательном увеличении числа сольватирующих молекул воды.

Заряд натрия в ходе формирования первой сольватной сферы быстро уменьшается до 0.35 а.е., затем очень медленно изменяется вплоть до завершения формирования второй сольватной оболочки, достигая величины ~0.30 а.е. лишь при

Таблица 2. Энергии ВЗМО (а.е.), вертикальные ($I_в$) и адиабатические ($I_а$) потенциалы ионизации кластеров $Na(H_2O)_n$, заряд атома Na (q_{Na}, а.е.), вертикальное сродство к электрону ($A_в$) кластеров $Na^+(H_2O)_n$ и изменение энергии при релаксации катионов $Na^+(H_2O)_n$ ($\Delta E_{кат}$, эВ)

n	q_{Na}	$-E_{ВЗМО}$	$I_в$	$I_а$	$A_в$	$\Delta E_{кат}$
1	0.86	0.153	4.18	4.15	4.13	0.02
2	0.70	0.138	3.81	3.53	3.42	0.29
3	0.57	0.117	3.40	3.08	2.99	0.32
4	0.51	0.114	3.35	2.94	2.71	0.40
5	0.48	0.110	3.24	2.85	2.63	0.39
6	0.41	0.085	2.63	2.58	2.54	0.06
19	0.34	0.065	2.11	2.03	1.90	0.07
28	0.32	0.077	2.47	1.95	1.93	0.51

зарождающейся третьей оболочке (табл. 2). Резкие уменьшения заряда происходят, когда существенно изменяется размер системы: сначала при последовательном увеличении числа молекул от одной до трех, а затем при завершении формирования каждой следующей сольватной оболочки. При этом "остальная часть" положительного заряда (~0.7 а.е.) распределена в основном по внешним молекулам кластера, с увеличением числа которых он постепенно "перетекает" на "поверхность". Зависимость остаточного положительного заряда на натрии от обратного линейного размера кластера $Na^+(H_2O)_n$ (который пропорционален $n^{-1/3}$) очень хорошо аппроксимирует прямая с близким к единице угловым коэффициентом ($R^2 = 0.97$):

$$q(\text{Na}),\ \text{а. е.} = 0.01 + 0.83n^{-1/3}.$$

Используя эту зависимость для оценки заряда на натрии в нано- или микрочастице воды, мы приходим к величине ~0.08 а.е., а в пределе "бесконечно разбавленного раствора" получаем почти нулевой заряд. Расчеты кластеров $Na^+(H_2O)_n$ методом функционала плотности предсказывали качественно похожий результат [25].

Таким образом, несмотря на то, что формально потенциал ионизации атома натрия (5.14 эВ) заметно меньше адиабатических потенциалов ионизации фрагментов сетки водородных связей воды (>8.5 эВ [28]), именно благодаря молекулам воды, ориентированным своими ядрами кислорода в сторону иона натрия, электронная плотность вокруг него заметно перераспределяется.

Кластеры $Na(H_2O)_n$

Обсуждаемые ниже конфигурации кластеров, включающих атом натрия, были получены в результате оптимизации геометрии, когда в качестве начального приближения были выбраны структуры устойчивых кластеров $Na^+(H_2O)_n$. Оптимальные конфигурации кластеров $Na(H_2O)_n$ представляют собой нечто промежуточное между так называемыми внутренними и поверхностными структурами, рассмотренными в работах [6, 8] (рис. 2).

Все эти комплексы существенно менее объемны по сравнению с катионами. Влияние атома натрия на окружающие его молекулы воды заметно меньше: даже при $n = 2$ молекулы располагаются так, что образуют водородную связь. При $n = 4$ формируется твист-структура, состоящая из двух почти несвязанных друг с другом димеров, в центре которой находится атом натрия. А шести молекул воды уже достаточно для формирования полностью водородно-связанного цикла, имеющего конфигурацию кресла, в середине которого и расположен натрий. В этой симметричной структуре ядро натрия равноудалено от ядер кислорода всех молекул воды: r(O...Na) = 2.46 Å. В кластерах меньшего размера к ядру натрия ближе (в среднем на 0.1 Å) расположены ядра кислорода тех молекул воды, которые являются донорами протона в водородных связях с соседями. Фактически они выступают и как акцепторы электронной плотности натрия. Ориентация этих молекул такова, что угол между биссектрисой их валентного угла и линией O–Na составляет 121–125°, т.е. близок к имевшемуся в положительно заряженных системах. У молекул же, играющих роль акцепторов протона водородных связей, угол между биссектрисой валентного угла и линией O–Na близок к 110°. В результате их ядра кислорода оказываются в центре незначительно искаженных тетраэдров (на "осях третьего порядка" которых расположены два их собственных ядра водорода, ядро водорода соседней молекулы и ядро натрия). В кластере $Na(H_2O)_6$, где все молекулы являются и донорами, и акцепторами протонов водородных связей, углы между биссектрисами валентных углов и линиями O–Na одинаковы и равны 111°. Здесь тетраэдричность сетки водородных связей молекул воды явно доминирует над влиянием атома металла.

Средние же расстояния между ядром натрия и окружающими его молекулами воды возрастают в процессе постепенного формирования связанной первой сольватной оболочки атома, составляя 2.36, 2.39, 2.44 и 2.46 Å при $n = 3$, 4, 5 и 6 соответственно.

Итак, даже при небольшом числе молекул воды присутствие атома натрия лишь частично препятствует формированию водородных связей между ними, поскольку они стремятся максимально "равномерно" расположиться в пространстве вокруг атома. Эта тенденция не нарушается и при переходе к кластерам $Na(H_2O)_{19}$ и $Na(H_2O)_{28}$. При присоединении электрона к кластерам $Na^+(H_2O)_n$ (n = 19

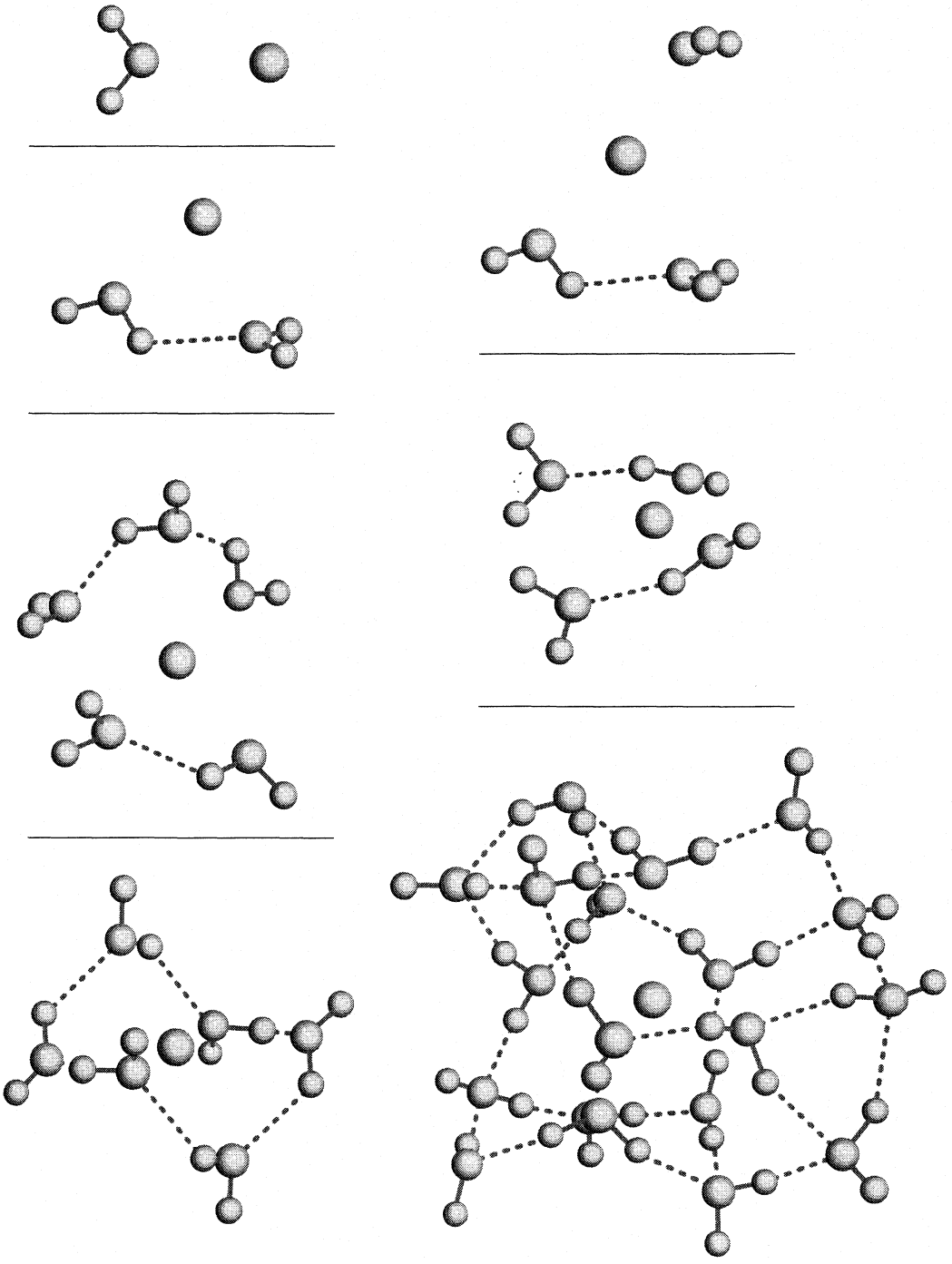


Рис. 2. Оптимальные в приближении MP2/6-31++G** конфигурации кластеров $Na(H_2O)_n$ с n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 19.

или 28) объемная структура вокруг центральной частицы в целом сохраняется. Атом натрия остается в центре треугольной бипирамиды, которая становится даже несколько более симметричной: ядра кислорода двух молекул воды (расположенных вдоль "оси третьего порядка") равноудалены от натрия на 2.48 Å, а три оставшиеся молекулы расположены в вершинах почти правильного треугольника на расстоянии $\langle r(O...Na)\rangle$ = 2.39–2.40 Å. Эти расстояния несколько больше тех, что были в катионе: 2.38–2.44 Å. Соответственно ориентация молекул тоже несколько изменилась: углы между биссектрисами их валентных углов и линиями O–Na теперь колеблются в интервале 103–115°. Но это не главное различие, вызванное "нейтрализацией" натрия.

Натрий сохраняет свое центральное положение в кластере и даже в значительной степени

конфигурацию своего ближайшего окружения, однако, он перестает определять дальний порядок структуры: уже во второй координационной сфере появляются молекулы, плоскости которых наклонены в сторону натрия. В итоге структура в существенной степени приобретает черты, свойственные фрагментам сетки водородных связей воды: среди молекул, удаленных от некоторой произвольно выбранной молекулы в среднем на одно и то же расстояние, невозможно выделить преимущественную ориентацию в пространстве.

При этом ВЗМО комплекса становится все более диффузной: в ее разложении увеличиваются веса диффузных функций, центрированных на ядрах кислорода и водорода молекул воды, наиболее удаленных от натрия. Примечательно, что основной вклад дают функции, центрированные на свободных ядрах водорода (не участвующих в образовании водородных связей) внешних молекул кластера. Соответственно энергия ВЗМО повышается (табл. 2). И повышение это (как и в случае заряда на натрии в положительно заряженных кластерах) оказывается наиболее резким, когда происходит существенное увеличение линейного размера системы (при малом числе молекул воды при добавлении каждой следующей, а затем – при появлении достаточного числа молекул в очередном сольватном слое). Вместе с размером кластера увеличивается и расстояние от ядра натрия (т.е. от центра кластера) до той области, где максимальна электронная плотность ВЗМО. Поэтому приведенные в табл. 2 энергии этой орбитали хорошо аппроксимирует линейная зависимость от обратного линейного размера системы, т.е. от $n^{-1/3}$ ($R^2 = 0.92$):

$$E(\text{ВЗМО}),\ \text{а.е.} = -0.025 - 0.133n^{-1/3}.$$

Как видим, при сольватации одного атома натрия нано- или микрочастицей воды энергия его высшей занятой орбитали должна быть около –0.036 а.е., т.е. ~22.3 ккал/моль, а в пределе "бесконечно разбавленного раствора" – ~16 ккал/моль.

Поскольку распределение "положительного заряда" в катионе соответствует распределению электронной плотности ВЗМО нейтрального кластера, можно полагать, что энергия этой орбитали служит неплохой оценкой вертикального потенциала ионизации системы. Тогда можно предположить, что энергия вертикального отрыва электрона от кластеров $Na(H_2O)_n$ должна понижаться с увеличением числа молекул воды, приближаясь к некоторому малому значению. Учитывая, что структуры нейтральных и положительно заряженных кластеров различаются незначительно, можно утверждать, что и адиабатический потенциал ионизации (I) должен заметно снижаться с ростом n. Это противоречит гипотезе, согласно которой, с ростом числа молекул воды потенциал ионизации кластеров $Na(H_2O)_n$ быстро достигает асимптотического значения, близкого к энергии гидратации электрона водой [6, 8, 24].

Энергия ионизации натрия в кластерах воды

Вертикальный ($I_в$) и адиабатический ($I_а$) потенциалы ионизации натрия, а также вертикальное сродство к электрону ($A_в$) его катиона в кластерах воды оценены следующим образом:

$$I_в = E'(Na^+(H_2O)_n) - E(Na(H_2O)_n),$$

$$I_а = E(Na^+(H_2O)_n) - E(Na(H_2O)_n),$$

$$A_в = E(Na^+(H_2O)_n) - E'(Na(H_2O)_n),$$

где $E(Na^+(H_2O)_n)$ и $E(Na(H_2O)_n)$ – энергии, отвечающие точкам минимума на поверхностях потенциальной энергии заряженного и нейтрального кластеров, в которых натрий окружен молекулами воды; $E'(Na^+(H_2O)_n)$ – энергия катиона, рассчитанная при устойчивой конфигурации нейтрального кластера; $E'(Na(H_2O)_n)$ – энергия нейтральной системы, рассчитанная при оптимальной конфигурации катиона.

С увеличением размера кластера разность энергий между положительно заряженной и нейтральной структурами закономерно уменьшается (табл. 2), причем независимо от того, оцениваем мы ее при оптимальной конфигурации нейтрального комплекса или при устойчивой конфигурации катиона. Последнее связано с тем, что структура сольватных оболочек вокруг центральной частицы не претерпевает радикальных изменений при изменении заряда системы. В целом сетка водородных связей молекул сохраняется, происходит лишь некоторая переориентация отдельных молекул: при наличии положительного заряда их диполи меньше отклоняются от радиального направления от центра кластера, где локализована посторонняя частица. Соответственно при переходе от оптимальной структуры кластера $Na(H_2O)_n$ к оптимальной структуре его иона энергия катиона ($\Delta E_{кат}$) изменяется незначительно (табл. 2). И изменение это не возрастает монотонно с увеличением числа молекул воды, а достигает наибольших значений, когда общая структура сетки Н-связей молекул допускает существенную релаксацию при изменении электронной подсистемы, и проходит через минимумы, когда завершается формирование очередной сольватной оболочки. При этом же числе молекул понижение потенциала ионизации существенно замедляется, что и понятно: эффективный размер системы почти не изменяется.

Такое поведение сольватных оболочек позволяет анализировать зависимость энергии ионизации атома натрия (или, наоборот, сродства к электрону

его катиона) в кластерах воды, не проводя детального моделирования всех возможных конфигураций последовательно формирующихся сольватных оболочек. Погрешность такого расчета тоже можно легко оценить. Адиабатическое сродство катиона к электрону (и равный ему адиабатический потенциал ионизации нейтрального кластера), очевидно, должно иметь промежуточную величину между вертикальной энергией отрыва электрона от оптимального нейтрального кластера и вертикальной энергией присоединения электрона к оптимальной структуре катиона. В случае же аквакомплексов натрия (как следует из табл. 2) значение I_a вообще очень близко к среднему арифметическому величин $I_в$ и $A_в$, точно совпадая с ним при $n = 1$ и 6. Отличие же не превышает 0.1 эВ. Это отклонение и можно считать погрешностью получаемых нами оценок.

Закономерность уменьшения энергии I_a с увеличением числа молекул воды, очевидно, предопределена характером распределения электронной плотности в катионе и нейтральном кластере. Как было отмечено выше, чем больше молекул воды вокруг атома натрия, т.е. чем "толще" слой молекул, тем более диффузной становится ВЗМО. В ее разложение по атомным функциям базиса с наибольшими весами входят диффузные функции, центрированные на ядре натрия и на ядрах кислорода и водорода части внешних молекул структуры. То же самое относится и к низшей вакантной орбитали кластера $Na^+(H_2O)_n$, в котором "распределение положительного заряда" почти точно соответствует вкладам атомов в ВЗМО нейтрального кластера.

При локализации электрона фактически на поверхности кластера, формально описываемого (при полностью сформированной сольватной оболочке) сферой, энергия его отрыва (согласно законам электростатики) должна быть обратно пропорциональна радиусу сферы. Объем этой сферы пропорционален числу молекул воды n, а, значит, его радиус пропорционален $n^{1/3}$. Итак, адиабатическое сродство натрия в кластерах воды должно линейно зависеть от $n^{-1/3}$. Действительно, полученные нами оценки очень хорошо ложатся на прямую ($R^2 = 0.995$)

$$I_a, \text{эВ} = 0.83 + 3.33n^{-1/3}.$$

Интересно, что в микрочастице воды ионизация натрия требует затрат энергии не более 1.1 эВ, а в пределе "бесконечно разбавленного раствора" – лишь ~0.8 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты ясно показывают, что при изучении аквакомплексов любых частиц нельзя ограничиваться рассмотрением первой сольватной оболочки и уделять слишком большое внимание вопросу взаимного расположения и ориентации небольшого числа молекул. Даже, если взаимодействие центрального иона с молекулами растворителя превышает энергию межмолекулярной связи вдвое или втрое, уже при наличии 10–15 молекул во второй координационной сфере, образующих связи как между собой, так и с молекулами первой сферы, конфигурация ближайших к иону молекул изменяется. Ее определяет баланс сил взаимодействия с соседями и с ионом, а не исключительно влияние последнего. Поэтому делать выводы о состоянии иона в воде только на основании информации о малых кластерах нельзя. Яркий тому пример ошибочное заключение [6, 8, 24] о близости потенциала ионизации натрия в воде к энергии гидратации электрона.

Переходя же к оценкам, непосредственно следующим из нашего анализа гидратных кластеров атома и иона натрия, отметим два момента. Во-первых, как следует из анализа распределения электронной плотности положительно заряженных систем и их нейтральных аналогов, "неспаренный" электрон атома натрия описывается весьма диффузной орбиталью, охватывающей часть внешних молекул кластера. В результате при увеличении размера системы потенциал ионизации заметно уменьшается и в пределе не превышает 0.8 эВ. Во-вторых, структурная релаксация системы после ионизации весьма незначительна, и распределение "положительного заряда" почти точно соответствует характеру орбитали, с которой был удален электрон. Соответственно эффективный заряд натрия в кластере $Na^+(H_2O)_n$ оказывается практически таким же, как в нейтральных кластерах, где он колеблется в пределах 0.02–0.20 а.е. Поэтому эффективный размер иона (определяемый его ван-дер-ваальсовым радиусом) не может служить критерием силы соответствующих ион-дипольных взаимодействий и обусловленного ими структурирования растворителя.

Итак, сольватное окружение определяет свойства "растворенного" иона натрия, а не ион структурирует воду и изменяет ее свойства в своей окрестности, как обычно полагают.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33153) и ИНТАС (грант № 04-83-3850).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Degrève L., da Silva F.L.B.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 3070.
2. *Llano-Restrepo M., Chapman W.G.* // Ibid. 1994. V. 100. P. 8321.

3. *Carrillo-Tripp M., Saint-Martin H., Ortega-Blake I.* // Ibid. 2003. V. 118. P. 7062.
4. *Degrève L., de Pauli V.M., Duarte M.A.* // Ibid. 1997. V. 106. P. 655.
5. *Hertel I.V., Hüglin C., Nitsch C., Schulz C.P.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1767.
6. *Ramaniah L.M., Bernasconi M., Parrinello M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 6839.
7. *Džidić I., Kebarle P.* // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. P. 1466.
8. *Hashimoto K., Morokuma K.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 11 436.
9. *Bauschlicher C.W., Jr., Langhoff S.R., Partridge H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5142.
10. *Cieplak P., Lybrand T.P., Kollman P.A.* // Ibid. 1987. V. 86. P. 6393.
11. *Kollman P.A., Lybrand T.P., Cieplak P.* // Ibid. 1987. V. 88. P. 8017.
12. *Sung S.-S., Jordan P.C.* // Ibid. 1986. V. 85. P. 4045.
13. *Kim J., Lee S., Cho S.J. et al.* // Ibid. 1995. V. 102. P. 839.
14. *Lin S., Jordan P.C.* // Ibid. 1988. V. 89. P. 7492.
15. *Lybrand T.P., Kollman P.A.* // Ibid. 1985. V. 83. P. 2923.
16. *Patwari G.N., Lisy J.M.* // Ibid. 2003. V. 118. P. 8555.
17. *White J.A., Schwegler E., Galli G., Gygi F.* // Ibid. 2000. V. 113. P. 4668.
18. *Probst M.M.* // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 137. P. 229.
19. *Tongraar A., Liedl K.L., Rode B.M.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 10 340.
20. *Zhu S.-B., Robinson W.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 4336.
21. *Hartke B., Charvat B., Reich M., Abel B.* // Ibid. 2002. V. 116. P. 3588.
22. *Sobott F., Wattenberg A., Barth H.-B., Brutschy B.* // Int. J. Mass Spectrom. 1999. V. 185–187. P. 271.
23. *Steel E.A., Merz K.M., Jr., Selinger A., Castleman A.W., Jr.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 99. P. 7829.
24. *Barnett R.N., Landman U.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 1775.
25. *Khan A.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 388. P. 342.
26. *Schmidt M.W., Baldridge 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.
27. *Granovsky A.A.* PC GAMESS v. 7.0. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html
28. *Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 2.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 887–892

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ МЕТОДОМ СКОЛЬЗЯЩЕГО РЕНТГЕНОВСКОГО ПУЧКА

© 2007 г. Н. С. Кожевникова*, А. А. Рempель*, Ф. Хегерт, А. Магерль****

**Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург, Россия*

***Институт кристаллографии и структурной физики, Университет Эрлангена-Нюрнберга, Эрланген, Германия*

E-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 12.05.2006 г.

Тонкие пленки сульфида кадмия получены на подложках из монокристаллического кремния химическим осаждением из водных растворов. Методом скользящего рентгеновского пучка показано, что пленки сульфида кадмия образованы нанокристаллическими частицами; ~80% всех частиц имеют размер 5 ± 1 нм, некоторые частицы имеют структуру вюрцита, а некоторые сфалерита. Сделан вывод, что присутствие в пленках кубической фазы свидетельствует о неравновесном состоянии нанокристаллических пленок. Показано, что после 30 мин от начала химической реакции образования сульфида кадмия размер формирующих пленки частиц и их кристаллическая структура не зависят от времени осаждения, увеличивается лишь толщина пленки. Кроме того, показано, что начальный этап образования пленки сульфида кадмия сопровождается осаждением гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$.

Сульфид кадмия – типичный представитель халькогенидов тяжелых металлов. Он относится к широкозонным полупроводникам, использующимся в качестве фотодетекторов инфракрасного и видимого диапазона. В последнее время благодаря развитию нанотехнологий сульфиду кадмия уделяется пристальное внимание как потенциальному материалу для оптических устройств на квантовых точках.

Крупнокристаллический сульфид кадмия имеет две структуры: кубическую типа *B*3 и гексагональную типа *B*4 [1, 2]. Кубическая структура совпадает со структурой сфалерита ZnS (тип *B*3), а гексагональная – со структурой вюрцита ZnS (тип *B*4). При давлении 27 кбар в CdS наблюдается фазовый переход из структуры вюрцита (*B*4) в структуру NaCl (*B*1), при этом сульфид кадмия сохраняет полупроводниковые свойства [3]. Ширина запрещенной зоны объемного сульфида кадмия составляет 2.5 эВ, для нанокластеров CdS она может увеличиться до 2.9 эВ [4].

Сульфид кадмия, полученный методом химического осаждения из водных растворов, имеет метастабильную кубическую (*B*3) или гексагональную (*B*4) структуру [5–7]. В работе [5] при термообработке в атмосфере Ar + S_2 в интервале температур 200–510°C в пленках сульфида кадмия наблюдается фазовый переход из кубической фазы в гексагональную.

Среди существующих методов получения сульфида кадмия как в виде порошков, так и в виде тонких пленок метод химического осаждения отличается рядом преимуществ. Среди них – простота; проведение процесса при температурах, близких к комнатной; отсутствие токсичных и взрывоопасных газообразных реагентов. Химический метод синтеза сульфидов металлов в виде порошков и пленок на поверхности индифферентной твердой фазы, например, стеклянных или кремниевых пластинок, заключается в осуществлении реакции между растворимой солью металла и халькогенизатором (в частности, сульфидизатором) в водных щелочных растворах. В качестве сульфидизатора используют тиомочевину [8] и ее производные, например, тиосемикарбазид $H_2NCSNHNH_2$ [9], тиокарбазид $(NH_2)_2(NH)_2CS$, тиоацетамид CH_3CSNH_2, аллилтиомочевину $C_3N_5HNCSNH_2$ [10], ацетилтиомочевину $C_3H_6N_2OS$ [11], а также тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ [12]. В качестве сульфидизирующего агента в работе использовали диамид тиоугольной кислоты.

Выбор сульфидизирующего агента – диамида тиоугольной кислоты – обусловлен имеющимися в литературе данными [13]: в ряду активности, характеризующем реакционную способность молекул сульфидизаторов, N_2H_4CS занимает первое место. Это соединение [14] при взаимодействии с ионами металла в водных растворах со значением pH > 11 разлагается с образованием сульфида металла. Стехиометрическое уравнение, описывающее взаимодействие ионов металла, например,

кадмия, тиомочевины и щелочи, следует записать в виде

$$Cd^{2} + (NH_2)_2CS + 2OH^- = \\ = CdS + H_2NCN + 2H_2O. \quad (1)$$

Для систем, в которых ион металла связан в достаточно прочное комплексное соединение, справедливо следующее допущение. При осаждении сульфида металла в системе не происходит образования других твердых фаз. Учитывая изложенное и принимая форму комплексного соединения $M(L)_n^{2+}$, суммарное уравнение процесса можем записать в виде

$$Cd(L)_n^{2+} + (NH_2)_2CS + 2OH^- \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow CdS + nL + H_2NCN + 2H_2O. \quad (2)$$

Цель данной работы – решение существующей в настоящее время проблемы физической химии, связанной с выяснением механизма возникновения зародышей твердой фазы в водном растворе, их роста и последующего формирования тонкой пленки на твердой подложке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки CdS на подложках из монокристаллического кремния синтезировали методом химического осаждения из водных растворов. Полученные пленки подвергали детальной структурной аттестации методом скользящего рентгеновского пучка (СРП). Размеры нанокристаллов CdS оценивали по размерам областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей.

Химическое осаждение пленок сульфида кадмия проводили в системе $CdCl_2$–NH_3–NaOH–$(NH_2)_2CS$–H_2O [15]. Исходными растворами для приготовления реакционных смесей служили: 0.23 М раствор хлорида кадмия $CdCl_2$, 10.7 М раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$; 4.24 М раствор гидроксида натрия NaOH; 0.5 М раствор диамида тиоугольной кислоты $(NH_2)_2CS$. Исходные растворы готовили на дистиллированной воде. Образцы пленок CdS получали из реакционной смеси при следующих начальных концентрациях реагентов, моль/л: $[CdCl_2] = 0.005$, $[(NH_2)_2CS] = 0.025$, $[NH_3] = 1.50$, $[NaOH] = 0.074$. Пленки CdS получали при 294 и 325 K, варьируя время осаждения.

Кристаллическую структуру пленок сульфида кадмия изучали на дифрактометре Philips X'Pert методом скользящего рентгеновского пучка (СРП). Устоявшееся название этого метода в англоязычной литературе соответствует grazing incidence diffraction (GID). Все исследования проводили при использовании медной рентгеновской трубки мощностью 2.2 кВ. Дифрактометр имел встроенный фильтр на CuK_β-излучение. Спектры снимали при напряжении на трубке 40 кВ и силе тока 40 мА. Дифрактометр Philips X'Pert был оборудован двумя автоматическими щелями, управляемыми компьютером. Первая щель "divergence slit" располагалась между рентгеновской трубкой и образцом и ограничивала вертикальную расходимость рентгеновского пучка. Вторая щель "antiscattering slit" располагалась между образцом и детектором и обеспечивала детектирование дифрагированного пучка в узком интервале углов 2θ. Кроме того, дифрактометр был оснащен щелью, которая располагалась перед образцом и ограничивала горизонтальную расходимость первичного рентгеновского пучка. Для снижения фона в рентгеновских спектрах до ~0.33 импульса в секунду использовали вторичный графитовый монохроматор.

Дифрактометр Philips X'Pert устроен таким образом, что поверхность исследуемого образца во время съемки находится только в горизонтальном положении, а рентгеновская трубка и детектор вращаются вокруг оси, которая лежит в плоскости поверхности образца. Для съемки использовали пучок параллельных рентгеновских лучей шириной 20 мм, полученный с помощью параболического зеркала. Образцы пленок снимали под углом падения рентгеновских лучей $\omega = 0.025°$ в интервале углов $15° \le 2\theta \le 55°$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.1°$ и временем выдержки $\tau = 100$ с. Полуширина θ_R функции разрешения прибора, определенная в специальном эксперименте под углом падения рентгеновских лучей $\omega = 0.5°$ на порошке кремния, составила 0.5° (FWHM in 2θ).

Тонкие пленки сульфида кадмия осаждали на подложки из высокочистого монокристаллического кремния. Перед погружением в раствор подложки промывали хромовой смесью, водой, опускали в концентрированный раствор гидроксида натрия, затем промывали водой. Для того чтобы подложка не давала сигнала (дифракционных рефлексов) от кристаллической структуры, монокристалл кремния вырезали так, чтобы нормаль к его поверхности была под углом 4° к кристаллографическому направлению [001] кремния. Подложка из специально ориентированного монокристаллического кремния не давала фона во всем интервале углов съемки дифракционных спектров, за исключением слабого сигнала при $2\theta = 28.4°$ от рефлекса (111). Рефлексы (200) при 32.9° и (220) при 47.3°, рассчитанные для кубической решетки кремния с периодом, равным 0.54309 нм, вклада в спектр не давали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый анализ. При введении тиомочевины в щелочной раствор комплексной соли кадмия прозрачный раствор мутнеет за счет образования твердой фазы CdS в виде порошка в объеме рас-

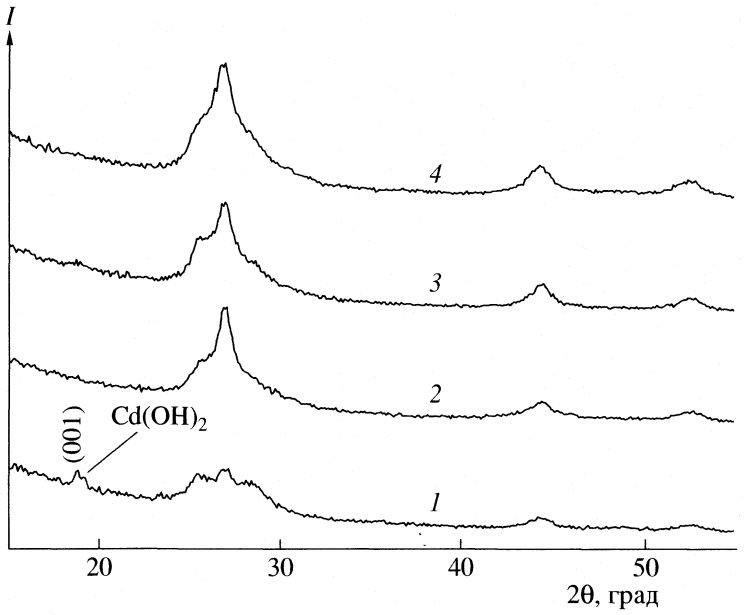


Рис. 1. Рентгено-дифракционные спектры пленок сульфида кадмия, полученных при 294 K и различном времени осаждения из реакционной смеси (*1* – 15, *2* – 30, *3* – 45, *4* – 1020 мин).

твора и тонкой пленки на поверхности подложки и стенках реакционного сосуда согласно уравнению реакции (2).

Расчет ионного состава раствора показал, что в системе "растворимая соль кадмия–аммиак–щелочь–вода" в интервале значений $12 < pH < 13$, в котором вели осаждение, в растворе преимущественно существуют комплексы $Cd(NH_3)_4^{2+}$ ($pK_н = 6.56$ [16]) и $Cd(NH_3)_5^{2+}$ ($pK_н = 6.26$ [16]), мольная доля которых практически не изменяется в указанном интервале pH.

Известно, что все растворимые соли кадмия склонны к гидролизу, в результате которого образуются труднорастворимые кислородсодержащие соединения, например гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$. Как показывает термодинамический расчет, для условий реакции образования сульфида кадмия, выбранных в данной работе, возможность образования гидроксида кадмия реализуется. Результаты термодинамического анализа ионных равновесий подтверждаются экспериментально.

Готовили реакционную смесь указанного выше состава без добавления тиомочевины при 294 K, в которую помещали кремниевую подложку на 240 мин. Опыт проводили с целью установления возможности образования гидроксида кадмия при заданных концентрациях реагентов в отсутствие сульфидизатора. Пленка гидроксида кадмия была получена. Гидроксид кадмия образуется практически мгновенно в начальный момент времени на этапе добавления щелочи в результате взаимодействия свободных, не связанных в аммин-

ные комплексы ионов кадмия и гидроксид-ионов. Время образования сульфида кадмия в зависимости от температуры и начальных концентраций реагентов составляет от нескольких десятков минут до нескольких часов, поскольку процесс образования сульфида кадмия лимитируется реакцией гидролиза тиомочевины

$$N_2H_4CS \longrightarrow H_2S + H_2NCN \qquad (3)$$

и диссоциацией слабой кислоты

$$H_2S = 2H^+ + S^{2-}. \qquad (4)$$

На рис. 1 приведены рентгеновские спектры пленок сульфида кадмия, образовавшихся через различные промежутки времени при 294 K одних и тех же начальных концентрациях компонентов. На спектрах видны пять рефлексов при $2\theta = 25$, 27, 28.5, 44, 52 град. Интенсивность рефлексов при $2\theta = 28.5$, 44 и 52 град с течением времени возрастает, в то время как рефлексов при $2\theta = 25$ и 27 град практически не изменяется. Из рис. 1 также видно, что через 15 мин от начала реакции пленка помимо сульфида кадмия содержит и гидроксид кадмия. Однако уже через 30 мин от начала синтеза пленки содержание других фаз, кроме сульфида кадмия, не фиксируется экспериментом (рис. 1).

Этот экспериментальный факт можно объяснить двумя возможными причинами: 1) поскольку показатель произведения растворимости сульфида кадмия ($pK_{sp} = 26.10$ [16]) намного превышает произведение растворимости свежеосажденного гидроксида кадмия ($pK_{sp} = 13.66$ [16]) , то в процес-

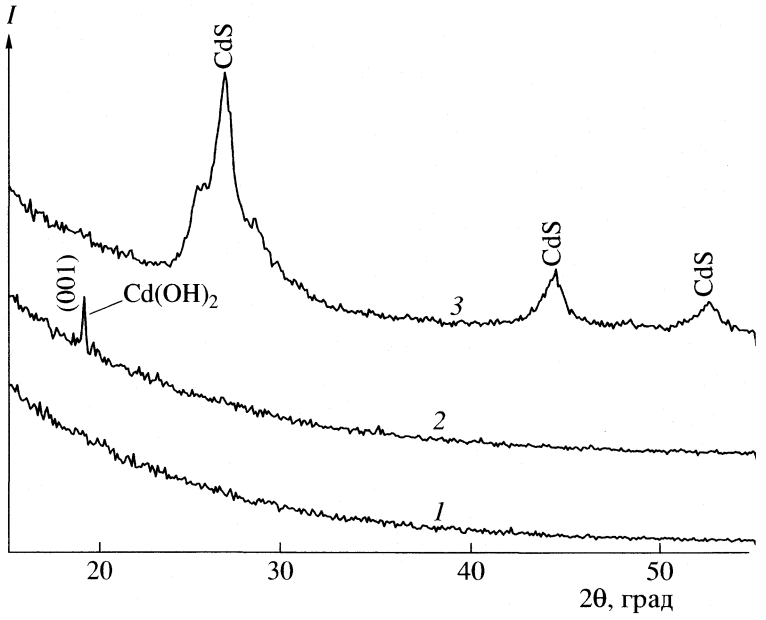


Рис. 2. Рентгено-дифракционные спектры образцов, полученных при T = 325 K при различном времени осаждения (*1* – 2, *2* – 3, *3* – 5 мин) из реакционной смеси.

се синтеза менее растворимый гидроксид кадмия превращается в сульфид; 2) в начале реакции на подложку осаждается гидроксид кадмия, который затем покрывается пленкой сульфида кадмия. Однако как показали проведенные исследования пленок CdS методом Брегга–Брентано, гидроксид кадмия присутствует в пленках в течение всего процесса синтеза, что свидетельствует в пользу второй причины.

При повышении температуры скорость реакции возрастает. Мы исследовали пленки сульфида кадмия, полученные на начальных этапах синтеза при температуре 325 K. Результаты оказались аналогичны полученным при 294 K. Через 2 мин от момента начала реакции наличие пленки на подложке не зафиксировано, через 3 мин появляется пленка гидроксида кадмия, а через 5 мин фиксируется пленка, состоящая только из сульфида кадмия (рис. 2).

Распределение частиц (мас. %), формирующих пленки сульфида кадмия, по размерам (d)

d, нм	15	30	45	1020	15	30	45	1020
	вюрцит				сфалерит			
5	97.5	62.3	63.8	67.9	0	15.2	14.8	6.6
7	0	0	0	0	0	0	0.0	12.2
10	0	0	0	0	0	12.2	14.0	10.3
20	0	0	0	0	2.0	5.9	2.5	0.1
50	0.3	0	0.3	0	0.2	4.4	4.6	2.9

Примечание. Пленки CdS получены при T = 294 K и различном времени осаждения (τ = 15, 20, 45 и 1020 мин) из реакционной смеси.

Полученные результаты согласуются с существующей гипотезой [17, 18] о том, что пленки сульфида кадмия образуются в так называемой "гидроокисной области", т.е. в области концентраций свободных ионов Cd^{2+} и OH^-, при которых возможно образование $Cd(OH)_2$, и подтверждают мнение, что гидроксид кадмия – промежуточной слой между подложкой и сульфидной пленкой, удерживающий пленку на подложке. Гидроксид кадмия присутствует и в объеме раствора в течение всего процесса синтеза, что подтверждается присутствием $Cd(OH)_2$ в порошке, нападавшем на подложку образца пленки, полученной при времени осаждения 1020 мин (рис. 3).

Кристаллическая структура. Для описания полученных дифракционных спектров (рис. 4) использовали программное приложение TOPAS. Анализ кристаллической структуры дал следующие результаты. Некоторые частицы, образующие тонкие пленки сульфида кадмия, имеют гексагональную, а некоторые – кубическую структуру (см. таблицу). В серии экспериментов при 294 K к 15-й минуте реакции 97% всех частиц, формирующих пленку имеют гексагональную структуру типа $B4$. Однако уже при ≥30 мин число частиц, имеющих гексагональную структуру, снижается до 60–70%. Остальные частицы имеют кубическую структуру типа $B3$. Наличие в образцах частиц кубической структуры с различными размерами свидетельствует о неравновесности процесса осаждения и неравновесности структуры полученных пленок сульфида кадмия.

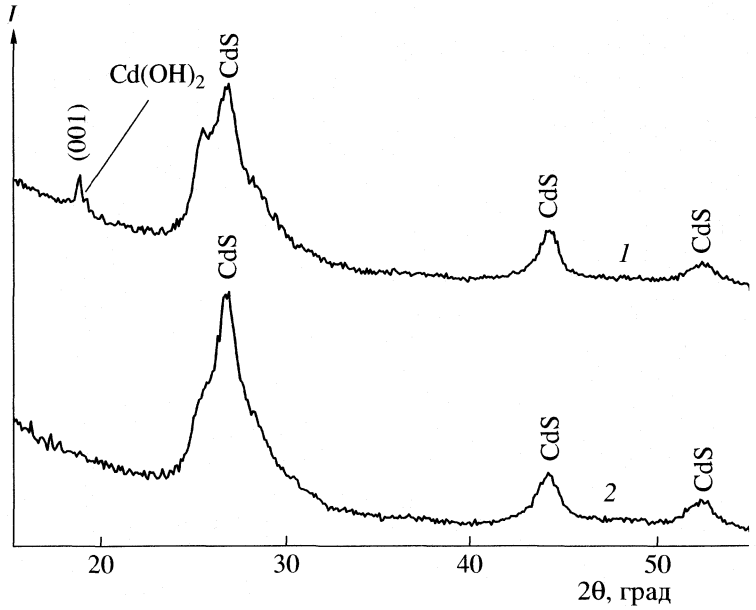


Рис. 3. Рентгено-дифракционные спектры пленки (*1*) и порошка (*2*). Осаждение при 294 K в течение 1020 мин.

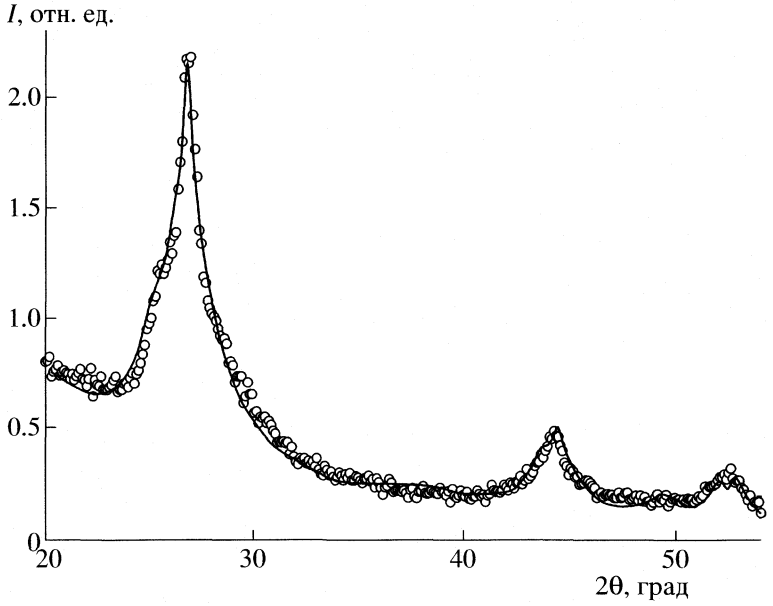


Рис. 4. Аппроксимация рентгено-дифракционного спектра пленки CdS с помощью программного приложения TOPAS. Осаждение при 294 K в течение 30 мин.

Особенно интересный экспериментальный факт заключается в том, что размер частиц практически не меняется со временем, а толщина пленки растет за счет увеличения количества частиц на ней. Это может происходить, например, если нанометровые частицы, образуясь в растворе, оседают на подложке и затем прекращают свой рост.

В таблице приведены подгоночные параметры при описании рентгено-дифракционных спектров. Точность определения содержания частиц каждого размера в каждой фазе составляет несколько мас. %.

Таким образом, метод химического осаждения прост и доступен для быстрого получения нанокристаллических пленок сульфида кадмия. В данной работе впервые установлено, что размер областей когерентного рассеяния в пленках химически осажденного сульфида кадмия не увеличивается со временем осаждения. Регулировать

толщину пленки можно, меняя время осаждения. До сих пор точно не ясна роль гидроксида кадмия в формировании пленки сульфида кадмия. Выяснение механизма формирования пленок при химическом осаждении – сложная задача, требующая дальнейших экспериментов.

Авторы благодарны А.А. Урицкой за помощь в проведении эксперимента и ценные замечания при обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК 6939-2006-03 и проекта Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук № 4-2Р.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yeh Chin-Yu, Lu Z.W., Froyen S., Zunger A.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 16. P. 10086.
2. *Stevenson A.W., Milanko M., Barnea Z.* // Acta Crystallogr. 1984. Sec. B 40. P. 521.
3. *Zhao Xue-Shu, Schroeder J., Bilodeau T.G., Hwa Luu-Gen* // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 2. P. 1257.
4. *Багаев Е.В., Журавлев К.С., Свешникова Л.Л. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 11. С. 1358.
5. *Zelaya-Angel O., de L. Castillo-Alvarado F. , Avendañ o-López J.* et al. // Solid State Commun. 1997. V. 104. № 3. P. 161.
6. *de Melo O., Hernandez L., Zelaya-Angel O. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 10. P. 1278.
7. *Nakanishi T., Ito K.* // Solar Energy Mater. Solar Cells. 1994. V. 35. P. 171.
8. *Кожевникова Н.С., Курлов А.С., Урицкая А.А., Ремпель А.А.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. Приложение. С. 156.
9. *Преображенская Т.Ю., Юсупов Р.А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 3. С. 724.
10. *Китаев Г.А., Урицкая А.А., Ятлова Л.Е.* Миролюбов В.Р. // Журн. прикл. химии. 1994. Т. 67. № 10. С. 1612.
11. *Ятлова Л.Е., Китаев Г.А.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Т. 12. № 6. С. 709.
12. *Китаев Г.А., Урицкая А.А.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 569.
13. *Китаев Г.А., Макурин Ю.Н., Двойнин В.И.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 12. С. 3074.
14. *Урицкая А.А., Китаев Г.А., Белова Н.С.* // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 5. С. 864.
15. *Rempel A.A., Kozhevnikova N.S., Van den Berghe S. et al.* // Phys. Stat. Solidi (b). 2005. V. 242. № 7. R61.
16. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
17. *Китаев Г.А., Урицкая А.А., Мокрушин С.Г.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 8. С. 2065.
18. *O'Braien P., Saeed T.* // J. Crystal Growth. 1996. V. 158. № 4. P. 497.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 893–899

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.7+536.42+541.123+541.183+544.3

СОРБЦИЯ МЕТАНА И ЭТАНА В ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СМОЛАХ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ОБЛАСТИ ЗАКОНА ГЕНРИ

© 2007 г. А. Н. Дмитриевский*, Н. А. Скибицкая*, А. Н. Вульфсон*, Л. А. Зекель**, А. А. Прибылов***

*Российская академия наук, Институт проблем нефти и газа, Москва

**ФГУП "Институт горючих ископаемых", Москва

***Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: a.dmitrievsky@ipng.ru, vulfson@ipng.ru, pribylov@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 23.03.2006 г.

Теоретически и экспериментально исследовано поглощение метана и этана высокомолекулярными смолами, входящими в состав нефтегазоконденсатных месторождений. Предложена оригинальная методика определения физико-химических параметров смолы и построения изотерм адсорбции основных составляющих природного газа высокомолекулярной смолой. Теоретическая часть работы построена по аналогии с задачей о растворении газа в жидкости. Для описания сорбции газов на смоле в сверхкритическом температурном диапазоне использована модель разбавленного раствора Вант-Гоффа. На основании развитого подхода предложен новый эффективный термодинамический метод расчета растворимости компонентов природного газа в смолах в диапазоне сверхкритических температур и давлений, соответствующих условиям практической добычи газа.

При сочетании особых геологических условий карбонатные резервуары газоконденсатных месторождений содержат высокомолекулярные соединения (ВМС) [1–4], при этом общее количество ВМС сопоставимо с запасами газа и конденсата в пласте. Как показали проведенные исследования, высокомолекулярные компоненты могут сорбировать (растворять и удерживать в себе) большие объемы углеводородных газов (метан, этан и др.) и конденсата. Наличие гигантских ресурсов ВМС, обладающих высокой сорбционной способностью, высвобождает при растворении высокомолекулярного сырья огромное количество газа и конденсата. В результате возникают следующие гидротермодинамические эффекты: увеличение давления в пласте, ретроградное испарение и фазовый переход ранее выпавшего конденсата в паровую фазу. Реализация этих процессов увеличивает общее количество газа в резервуаре и позволяет скорректировать оценку общих запасов газа в сторону увеличения. Подобное технологическое воздействие на пласт открывает уникальную возможность управления фазовым состоянием углеводородов за счет смещения локального фазового равновесия.

В настоящей работе теоретически и экспериментально исследовано поглощение метана и этана высокомолекулярными смолами, входящими в состав нефтегазоконденсатных месторождений. Развитый подход позволяет предложить новый эффективный метод расчета растворимости газов в сверхкритических условиях, обобщающий [5] и отличный от метода VLE[1] и его модификаций (подробнее см. [6, 7]).

Физико-химические параметры смолы

Для получения образца смолы использовали пробы вынесенных из пласта вместе с газом и конденсатом органо-минеральных асфальто-смоло-парафиновых отложений (АСПО). Метод выделения высокомолекулярной смолы из АСПО ОНГКМ аналогичен методам выделения смол из тяжелых нефтей или продуктов их переработки [8, 9]. Полученная таким методом смола имела плотность 0.94 г/см^3 и температуру размягчения 90°C.

Молекулярную массу смолы определяли гельхроматографическим методом на приборе Bruker LC 21. Хроматографическое разделение 1%-ного раствора смолы в толуоле проводили на эксклюзивной колонке. В качестве детектора использовали рефрактометр. Согласно выполненным измерениям, средняя молекулярная масса смолы составляет $M_1 = 1659$.

[1] VLE – аббревиатура от английских слов Vapor Liquid Equilibrium. Метод VLE, использующий модель регулярного раствора Гильдебранда, эффективен при описании растворимости газов в докритических температурных условиях.

Измерение сорбции газов на смоле

В экспериментах по сорбции газов исходную смолу помещали в стеклянную ампулу с двумя боковыми отверстиями и затем вакуумировали при 373 K. Конечная масса смолы составляла 1.499 г. Ампулу закрывали тефлоновой пробкой и нагревали в горизонтальном положении для равномерного распределения смолы по внутренней поверхности. Затем ампулу со смолой помещали в металлический адсорбер объемно-весовой установки [1, 2, 10], где и происходил процесс вакуумирования при 343 K в течение 3 ч. Процесс измерения изотермы поглощения газа смолой заключался в подаче газов в адсорбер при определенном давлении и в измерении кинетики процесса поглощения до наступления равновесия. В течение всего периода установления равновесия осуществляли контроль за изменением массы по показаниям аналитических весов установки и изменением давления по показаниям манометров.

Изучение кинетики сорбции газа смолой показало, что с ростом давления газа увеличивается время, необходимое для достижения состояния равновесия в системе. Поэтому в процессе снятия изотерм адсорбции и десорбции газа на смоле время контакта фаз в зависимости от выбранного давления составляло ~10–100 ч. В частности, равновесие метана со смолой достигалось за время от 15 ч до нескольких суток, тогда как равновесие этана со смолой достигалось за 8–10 ч.

Вычисление мольно-весовой концентрации сорбированных газов на смоле ($[\hat{c}\,]$ = ммоль/г) при фиксированной температуре и равновесном давлении производили по уравнению:

$$\hat{c} = (m_g - \rho_g V_a) \times 10^3 / M_g m_1. \quad (1)$$

Здесь m_1 – масса смолы; m_g – масса газа, поступившая в адсорбер с сорбентом и фиксируемая весами установки; M_g – молекулярная масса газа, ρ_g – плотность газа при условиях сорбции, V_a – объем, доступный для молекул газа.

В экспериментах по растворению газов в смоле точность поддержания температуры образца составляла ±0.1 K. Давление свободной газовой фазы определяли двумя манометрами: весовым и эталонным манометром Бурдона, что обеспечивало измерение давления с точностью ±0.1%. Измерение массы растворенного газа осуществляли с точность до 0.4 мг, что обеспечивало точность измерения концентрации не хуже 7%.

Критические значения температуры и давления для метана и этана составляют T_c = 190.7 K, p_c = 45.8 атм и T_c = 305.4 K, p_c = 48.2 атм соответственно. В экспериментах использовали баллоны с газообразным метаном, в которых давление газа составляло 300 атм и баллоны с жидким этаном, в которых давление паров составляло 40–45 атм. Эти отличия в физических свойствах газов накладывают определенные ограничения на диапазон давлений, при которых измеряли изотермы адсорбции и десорбции.

Уравнения состояния свободной газовой фазы

В качестве уравнения состояния реальных газов метанового ряда в сверхкритическом температурном диапазоне $T > T_c$ целесообразно использовать вириальное разложение по степеням давления

$$pv_g/RT = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3, \quad (2)$$

где T – температура, p – давление, v_g – молярный объем, R – универсальная газовая постоянная; 1, B', C' и D' – вириальные коэффициенты.

Для описания метана в диапазоне давлений $0 < p < 6p_c$ необходимо использовать все четыре вириальных коэффициента. Для описания этана в диапазоне давлений $0 < p < p_c$ достаточно ограничиться тремя. Соотношение (2) известно как "берлинское" вириальное разложение (см., например, [11]). Второй и третий коэффициенты вириального разложения (2), т.е. функции $B'(T)$, $C'(T)$, удобно выразить через другие функции $B(T)$ и $C(T)$ с помощью соотношений

$$B'(T) = \frac{B(T)}{RT}, \quad C'(T) = \frac{C(T) - B^2(T)}{(RT)^2}. \quad (3)$$

В соответствии с [11, 12], параметры $B(T)$ и $C(T)$ – второй и третий коэффициенты "лейденского" вириального разложения по обратным степеням молярного объема

$$pv_g/RT = 1 + B(T)/v_g + C(T)/v_g^2 + D(T)/v_g^3. \quad (4)$$

В настоящей работе для вычисления второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения (4) для неполярных газов использовано линейное разложение [13], включающее фактор ацентричности ω. При этом

$$B(T) = \frac{RT_c}{p_c}(B^{(0)} + \omega B^{(1)}),$$
$$C(T) = \left(\frac{RT_c}{p_c}\right)^2 (C^{(0)} + \omega C^{(1)}). \quad (5)$$

Здесь коэффициенты разложения по степеням фактора ацентричности $B^{(0)}$, $C^{(0)}$, $B^{(1)}$, $C^{(1)}$ – заданные функции температуры. Фактор ацентричности ω известен для широкого круга веществ и приведен в таблицах [14].

Вычисление коэффициентов $B^{(0)}$, $C^{(0)}$, $B^{(1)}$, $C^{(1)}$ было выполнено в соответствии с [7]. Пусть $T_r = T/T_c$ – безразмерная температура, тогда для второго вириального коэффициента

$$B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8},$$
$$B^{(1)} = 0.0637 - \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8}. \quad (6)$$

Соответственно, для третьего вириального коэффициента

$$C^{(0)} = 0.01407 + \frac{0.02432}{T_r^{2.8}} - \frac{0.00313}{T_r^{10.5}},$$
$$C^{(1)} = -0.02676 + \frac{0.01770}{T_r^{2.8}} + \frac{0.040}{T_r^3} + \frac{0.003}{T_r^6} - \frac{0.00228}{T_r^{10.5}}. \quad (7)$$

Четвертый вириальный коэффициент $D'(T)$ для метана подбирался так, чтобы минимизировать погрешность вычисления сжимаемости $Z = pv_g/RT$, согласно (2), по отношению к сжимаемости, рассчитанной по наиболее полному уравнению состояния WBRS (см. [15, 16]). Значения вириальных коэффициентов для метана и этана представлены в таблице.

Пусть $\varphi_g(T, p)$ – молярная энергия Гиббса чистого газа, идентичная его химическому потенциалу; p_0 – фиксированное значение давления. Тогда в условиях изотермии при фиксированном значении T имеем

$$\varphi_g(T, p) - \varphi_g(T, p_0) = \int_{p_0}^{p} v_g dp. \quad (8)$$

Определим также летучесть чистого газа $f(T, p)$, полагая, что

$$\ln\frac{f(T, p)}{f(T, p_0)} = \frac{\varphi_g(T, p) - \varphi_g(T, p_0)}{RT},$$
$$\lim_{p\to 0}\frac{f(T, p)}{p} = 1. \quad (9)$$

Подстановка (2) в (9) с учетом (8) приводит к равенству

$$f(T, p) = p\exp\left[B'(T)p + \frac{1}{2}C'(T)p^2 + \frac{1}{3}D'(T)p^3\right]. \quad (10)$$

Соотношение (10) представляет явное выражение летучести Льюиса для чистого газа с вириальным уравнением состояния (2) (см. [12]).

Уравнения состояния компонентов газового раствора и модель растворения газа

Пусть v_l – молярный объем смолы. В диапазоне температур и давлений практической добычи газа без ограничения общности можно считать, что молярный объем смолы не зависит ни от температуры, ни от давления, т.е. v_l = const. Пусть N_l и N_{gs} – число молей смолы и газа, растворенного в смоле. Введем концентрацию растворенного газа $c = N_{gs}/N_l$. Учитывая высокую растворимость газа в смоле, используем приближение Планка, полагая, что объем раствора V_s аддитивно складывается из объема растворителя и объема растворенного вещества, так что

$$V_s = N_l v_l + N_{gs} v_{g0} = N_l v_l\left(1 + \frac{v_{g0}}{v_l}c\right) = N_l v_l(1 + \delta c), \quad (11)$$
$$\delta = \frac{v_{g0}}{v_l},$$

где v_{g0} – кажущийся молярный объем растворенного газа Льюиса [17], примерно равный молярному объему сжиженного газа и представленный в таблицах [18]; $\delta \geq 0$ – известный постоянный параметр, возникающий вследствие увеличения объема раствора при смешении и выражающий отношение объемов растворимого вещества и растворителя.

Пусть v_{gs} – молярный объем растворенного газа. Учитывая, что молекулы растворенного газа занимают весь предоставленный им объем раствора V_s, получим

$$v_{gs} = \frac{V_s}{N_{gs}} = \frac{N_l v_l + N_{gs} v_{g0}}{N_{gs}} = \frac{v_l}{c}(1 + \delta c). \quad (12)$$

Широкий класс истинных бинарных смесей ограниченной концентрации может быть описан в рамках обобщенной модели раствора Вант-Гоффа. В соответствии с подходом Мак-Милана–Майера [19], осмотическое давление растворенного вещества π^* определяется вириальным уравнением состояния

Значения вириальных коэффициентов в зависимости от температуры для метана и этана

T, K	$-B' \times 10^3$, атм$^{-1}$	$C' \times 10^6$, атм$^{-2}$	$D' \times 10^9$, атм$^{-3}$	$-B' \times 10^3$, атм$^{-1}$	$-C' \times 10^6$, атм$^{-2}$
	Метан			Этан	
303.1	1.63870	1.19319	13.5	7.30720	3.66328
323.1	1.27810	1.59506	8.5	5.96857	2.21203
343.1	0.99319	1.74688	5.5	4.91570	1.32497

$$\pi^* \frac{v_1}{RT} = c\Phi(c), \quad \Phi(c) = 1 + \varepsilon_1 c + \varepsilon_2 c^2 + \ldots, \quad (13)$$

где $\Phi(c)$ – осмотический коэффициент; ε_i – вириальные коэффициенты разложения.

Таким образом, растворенные вещества в растворах Вант-Гоффа ограниченной концентрации описываются уравнениями

$$v_{gs} = \frac{v_1}{c}(1 + \delta c), \quad \frac{\pi^* v_1}{RT} = c\Phi(c). \quad (14)$$

Следуя теории "свободного пространства" [20], рассмотрим одну из простейших форм уравнения (14), полагая, что $\Phi(c) = (1 + \delta c)^{-1}$. Тогда

$$v_{gs} = \frac{v_1}{c}(1 + \delta c), \quad \frac{\pi^* v_1}{RT} = \frac{c}{(1 + \delta c)}. \quad (15)$$

Уравнения (15) допускают достаточно ясную физическую интерпретацию. В самом деле, из (15) с учетом (12) следует, что

$$\pi^* v_{gs}/RT = 1; \quad \pi^* V_s = N_{gs} RT. \quad (16)$$

В условиях (15) молекулы газа, растворенного в жидкости, ведут себя подобно идеальному газу. В случае $\delta = 0$ соотношение (15) переходит в классическое уравнение Вант-Гоффа. При этом, согласно [21], соотношение (15) – одна из лучших модификаций этого уравнения для разбавленных растворов.

В разбавленных растворах Вант-Гоффа (15), (16) химический потенциал компонента малой концентрации идентичен энергии Гиббса идеального газа. Пусть $\varphi_{gs} = \varphi_{gs}(T, \pi^*)$ – энергия Гиббса газа растворенного в смоле. В условиях изотермии при фиксированном значении T, с учетом имеем (15), (16)

$$\varphi_{gs}(T, \pi^*) - \varphi_{gs}(T, \pi_0^*) = \int_{\pi_0^*}^{\pi^*} v_{gs} d\pi^* = \\ = RT \ln \frac{\pi^*}{\pi_0^*} = RT \ln \left\{ \frac{c}{1 + \delta c} \frac{1 + \delta c_0}{c_0} \right\}, \quad (17)$$

где $\pi_0^* = \pi_0^*(T)$ – величина осмотического давления при фиксированном внешнем давлении газа на смолу p_0; $c_0 = c(T, p_0)$ – концентрация газа при осмотическом давлении $\pi_0^*(T)$.

Фазовое равновесие и термодинамическая форма закона Генри

Концентрацию растворенного газа будем определять из термодинамического условия фазового равновесия между свободным газом и газом, растворенным в смоле. Приравнивая соответствующие химические потенциалы, найдем

$$\varphi_{gs}(T, \pi^*) = \varphi_g(T, p). \quad (18)$$

Аналогичное равенство имеет место и при $p = p_0$. Вычитая полученное равенство из (18), в соответствии с [22], получим

$$\varphi_{gs}(T, \pi^*) - \varphi_{gs}(T, \pi_0^*) = \varphi_g(T, p) - \varphi_g(T, p_0). \quad (19)$$

Откуда на основании (17) и (9) следует

$$\ln \left\{ \frac{c}{1 + \delta c} \frac{1 + \delta c_0}{c_0} \right\} = \ln \frac{f(T, p)}{f(T, p_0)}, \quad (20)$$

где $c_0 = c(T, p_0)$ – концентрация газа при осмотическом давлении $\pi_0^*(T)$.

Преобразуем соотношение (20) и вычислим предел от полученного равенства при $p_0 \longrightarrow 0$, тогда

$$\lim_{p_0 \to 0} \left\{ \frac{f(T, p_0)}{c(T, p_0)} [1 + \delta c(T, p_0)] \right\} = \\ = \frac{f(T, p)}{c}(1 + \delta c). \quad (21)$$

Не опираясь на конкретные формы уравнений состояния свободных газов и газовых растворов, определим параметр Генри $H(T)$ полагая, что

$$H(T) = \lim_{p \to 0} \frac{p}{c(T, p)}. \quad (22)$$

Используя определение летучести (9) и учитывая, что $\lim_{p \to 0} f(T, p)/p = 1$ и $\lim_{p \to 0} c(T, p) = 0$, получим окончательное выражение термодинамической формы закона Генри для растворимости газа (15) в высокомолекулярной смоле

$$H(T) \frac{c}{1 + \delta c} = f(T, p). \quad (23)$$

В приближении малых давлений, при $\delta c \ll 1$, $f(T, p) \approx p$ соотношение (23) переходит в классическую форму закона Генри. В приближении $\delta = 0$, сохраняющем объем при растворении, соотношение (23) переходит в эмпирическую форму закона Генри в области высоких давлений, предложенную в [5] для растворимости газов в воде. Однако для растворителей подобных ВМС, интенсивно сорбирующих газы, множитель $1 + \delta c$, соответствующий приближению аддитивного увеличения объема при растворении, оказывает существенное влияние. Таким образом, (23) следует рассматривать как естественное обобщение известного уравнения [5] за счет учета индивидуальных объемных характеристик растворимого вещества и растворителя.

Заметим, что для вычисления летучести в правой части термодинамической формы закона Генри (23) можно использовать любые достаточно точные уравнения состояния свободного газа. Однако при обработке экспериментальных изотерм растворения $c = c(p)$ для метана и этана в диапазоне практической добычи газа, наиболее удобно вириальное уравнение состояния (2).

Температурную зависимость параметра Генри $H(T)$ следует аппроксимировать, используя соотношение Шредера. В соответствии с [18], будем считать, что

$$\ln H(T) = \ln H(T_0) + \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \qquad (24)$$

где $L = \text{const}$ – молярная теплота растворения газа в смоле. При заданных параметрах $H(T_0)$ и L/RT_0 уравнения (23), (24) представляют двухпараметрическую форму закона Генри, характеризующую растворимость газа в смоле в сверхкритическом температурном интервале и реальном диапазоне изменения давлений, соответствующих начальным и текущим пластовым условиям на газоконденсатных месторождениях в процессе добычи газа.

Определение параметров закона Генри по измерениям растворимости газов при нормальном давлении

Для того, чтобы при обработке экспериментальных данных избежать возможных погрешностей, связанных с определением молекулярной массы смолы, целесообразно перейти к следующим переменным:

$$\hat{c} = 10^{-3} M_1^{-1} c, \quad \hat{H} = 10^3 M_1 H, \quad \hat{\delta} = 10^3 M_g \rho_l / \rho_{g0}, \qquad (25)$$

где ρ_l и ρ_{g0} – плотности смолы и сжиженного газа соответственно. Подстановка (25) в (23), (24) приводит к соотношениям

$$\hat{H}(T)\frac{\hat{c}}{1 + \hat{\delta}\hat{c}} = f(T, p), \qquad \ln \hat{H}(T) = \ln \hat{H}(T_0) + \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right). \qquad (26)$$

Пусть $p_0 = 1$ атм – стандартная величина давления. Тогда из (26) следует, что

$$\hat{H}(T)\frac{\hat{c}(T, p_0)}{1 + \hat{\delta}\hat{c}(T, p_0)} = f(T, p_0). \qquad (27)$$

Практически без ограничения общности можно считать, что

$$\hat{H}(T)\hat{c}(T, p_0) = p_0. \qquad (28)$$

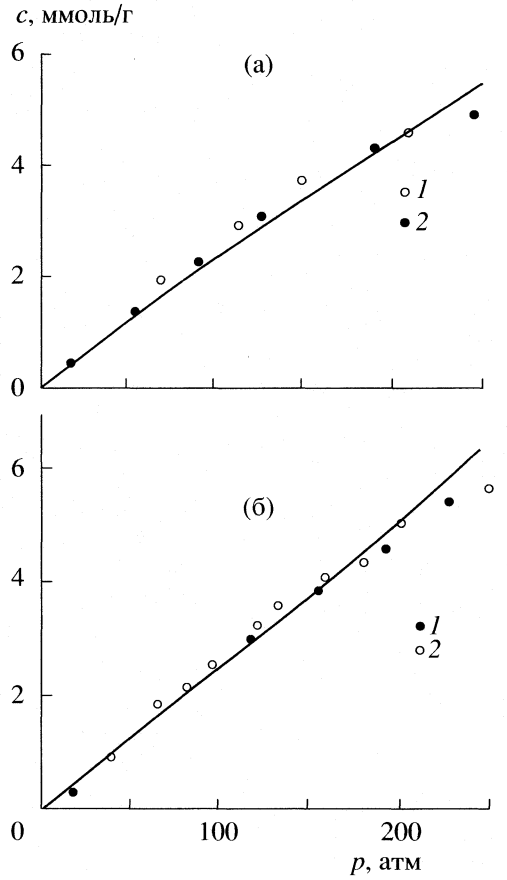


Рис. 1. Сопоставление термодинамической модели (линия) и экспериментальных данных по адсорбции (*1*) и десорбции (*2*) метана при 303 (а) и 343 К (б).

При $T = T_0$ равенство (28) позволяет определить величину $\hat{H}(T_0)$ по измеренной концентрации $\hat{c}(T_0, p_0)$. Дифференцируя равенство (28) по температуре T, с учетом (26) получим

$$\frac{d}{dT}\ln \hat{c}(T, p_0) = -\frac{d}{dT}\ln \hat{H}(T) = -\frac{L}{RT^2}. \qquad (29)$$

Соотношение (29) для растворимости газа представляет собой известное уравнение Шредера, откуда и вытекает обоснование формулы (24). Подставляя в (29) известные из эксперимента значения концентрации $\hat{c}(T, p_0)$ при различных температурах, определим величину L/RT_0 с помощью конечно-разностного дифференцирования.

Сопоставление с результатами экспериментов

В экспериментах с метаном CH_4 давление изменялось в диапазоне $0 < p < 250$ атм. При фиксированной температуре экспериментальные изотермы сорбции и десорбции метана на смоле строились отдельно. Результаты измерений, представленные на рис. 1, указывают на отсутствие термодинамического гистерезиса при адсорбции газа на смоле.

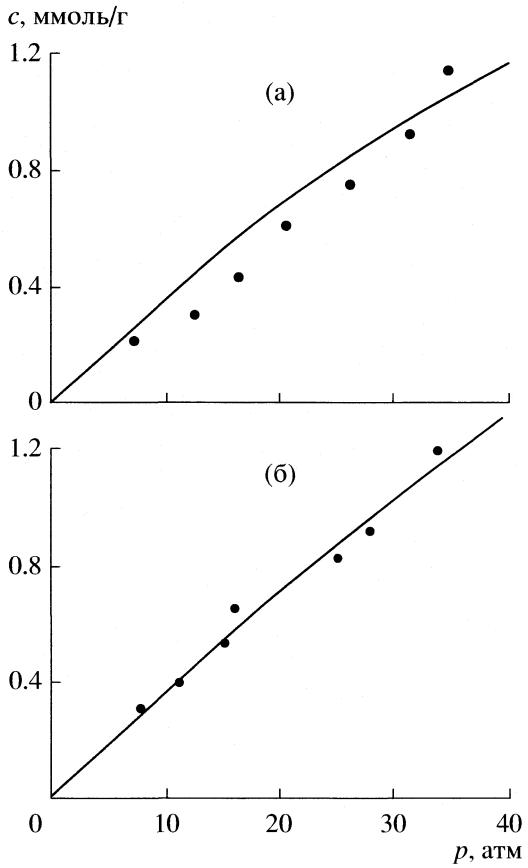


Рис. 2. Сопоставление термодинамической модели (линия) и экспериментальных данных по адсорбции этана при 303 (а) и 343 K (б).

В экспериментах была установлена крайне высокая способность высокомолекулярных смол сорбировать природные газы. Так, в частности, при нормальных условиях (T = 303 K и p = 1 атм) растворимость метана в смоле на три порядка превосходит растворимость метана в воде. Максимальное поглощение метана смолой наблюдалось при T = 343 K и p = 250 атм и составляло $\hat{c}$ = = 5.639 ммоль/г или 0.09 г/г. Таким образом, при тех же условиях 1 т смолы поглощает 126.3 м^3 метана. Лабораторные измерения указывают также на увеличение растворимости метана в смоле с ростом температуры, что соответствует положительной величине теплоты растворения.

При T_0 = 303 K по данным измерений были определены значения параметров $\hat{H}(T_0)$ = 40 ммоль$^{-1}$ г · · атм, $L/RT_0 = 3.3 \times 10^{-3}$. Теоретические кривые, соответствующие двухпараметрической форме закона Генри с заданными параметрами также изображены на рис. 1. Результаты сопоставления убедительно демонстрируют корректность предложенного термодинамического описания в сверхкритической температурной области.

В экспериментах с этаном давление изменялось в диапазоне $0 < p < 40$ атм. Результаты измерений по сорбции этана на смоле, представлены на рис. 2 точками. При одних и тех же давлениях и температурах этан растворяется в смоле в ~1.5 раза интенсивнее, чем метан. Лабораторные измерения указывают также на увеличение растворимости этана в смоле с ростом температуры, что соответствует положительной величине теплоты растворения.

При T_0 = 323 K по данным измерений были определены значения параметров $\hat{H}(T_0)$ = 26.3 ммоль$^{-1}$ г · · атм, $L/RT_0 = 3.1 \times 10^{-3}$. Теоретические кривые, соответствующие двухпараметрической форме закона Генри с заданными параметрами также изображены на рис. 2. Заметим, что изотерма T = 303 K лежит в докритической области. Результаты сопоставления убедительно демонстрируют корректность предложенного термодинамического описания в сверхкритической температурной области. Вопросы об использовании предложенного метода в докритической температурной области требуют дополнительного изучения.

Таким образом, выполненные эксперименты и их термодинамическая интерпретация позволяют рассматривать высокомолекулярные смолы как растворители, обладающие чрезвычайно высокой способностью сорбировать природные газы. Не вызывает сомнений, что этот физико-химический эффект может быть положен в основу некоторых технологических методов воздействия на пласт с целью увеличения его газоотдачи.

При растворении метана и этана в исследованном диапазоне сверхкритических температур высокомолекулярные смолы характеризуются положительной теплотой растворения. Подобный эффект наблюдается и при сорбции природных газов в воде, правда, при более высоких значениях температур (подробнее см. [18]).

Глубокая аналогия поставленной задачи с задачей о растворимости газа в жидкости позволяет построить термодинамическую форму закона Генри, адекватно описывающую данные по растворимости природных газов в смолах в диапазоне температур и давлений, соответствующих условиям добычи газа на месторождениях.

Авторы выражают признательность О.Ю. Баталину, О.О. Бородину за ряд конструктивных обсуждений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Зекель Л.А. и др.* // Химия твердого топлива. 2006. № 2. С. 47.
2. *Дмитриевский А.Н., Прибылов А.А., Скибицкая Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1250.

3. *Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Кузьмин В.А. и др.* // Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. Сб. статей. Вып. 2. М.: Геос, 2002. С. 143.
4. *Скибицкая Н.А., Яковлева О.П., Григорьев Г.А. и др.* // Геология нефти и газа. 1997. № 12. С. 13.
5. *Weibe R., Gaddy W.L., Heins G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V. 55. P. 94.
6. *Van Ness H.C., Abbott M.M.* Classical thermodynamics of non-electrolyte solutions with application to phase equilibria. N.Y.: Mc. Graw Hill. Book Company, 1982. 482 p.
7. *Уэлес С.М.* Фазовые равновесия в химических технологиях. М.: Мир, 1989. Ч. 1. 301 с.
8. *Сергиенко С.Р, Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. М.: Наука, 1979. 270 с.
9. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. 171 с.
10. *Прибылов Ан.А., Прибылов Ал.А.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1469.
11. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во Иностр. лит., 1961. 939 с.
12. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
13. *Pitzer K.S., Curl R.F.* (Jr.) // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2369.
14. *Рид.* Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 702 с.
15. *Benedict M., Webb G.B., Rubin L.C.* // Chem. Eng. Progress. 1951. V. 47. № 8. P. 419.
16. *Starling K.E.* Fluid Thermodinamic. Properties for Light Hydrocorbon Systems. Texas: Culf Publishing Company, 1973.
17. *Льюис Г., Рендалл М.* Химическая термодинамика. Л.: ОНТИ Химтеориздат, 1936. 532 с.
18. *Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде. М.: Недра, 1991. 170 с.
19. *McMillan W.G., Mayer J.E.* // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
20. *Мелвин-Хьюз Э.М.* Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 520 с.
21. *Бродский А.И.* Физическая химия. М.; Л.: Госхимиздат, 1948. 998 с.
22. *Вульфсон А.Н., Бородин О.О.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 900–901

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.11

МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ РТУТИ(II) НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ КУ-2-8

© 2007 г. Е. А. Зауэр

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zea@vstu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2006 г.

Микрокалориметрическим методом исследована термокинетика сорбции ионов ртути (II) из ацетатного раствора сильнокислотным катионитом КУ-2-8. Определены суммарная теплота сорбции и ее зависимость от степени заполнения катионита.

Сорбция широко используется для разделения и концентрирования элементов. Среди методов исследования сорбционных процессов на ионитах наиболее информативным является микрокалориметрический [1, 2]. В ряде работ методом калориметрии изучены кинетика и механизм сорбции. В большинстве из них изучена сорбция ионов 3*d*-металлов (в основном меди, никеля и кобальта [1–7], реже цинка [6, 8, 9] и марганца [9, 10]) на фосфорсодержащих катионитах (КФ-1, КФ-7, КРФ-5п, КРФ-2п, СФ-5 и др.) и амфолитах (АНКФ-1, АНКФ-80-7п, АНКФВ-80-7п) [1–6], карбоксильных катионитах (КБ-2, КБ-2э, КБ-4, КМТ) [7–11] и сульфокатионите КУ-2 [12].

Исследованы в основном нитратные и сульфатные растворы. В то же время в работе [6] отмечено значительное влияние коионов на теплоту сорбции ионов переходных металлов. Авторы работы, кроме нитратных и сульфатных растворов, исследовали энергетику сорбции ионов кобальта, меди и никеля из их фторидных, бромидных и хлоридных растворов.

В данной работе микрокалориметрическим методом исследована сорбция ионов ртути(II) из ее ацетатного раствора сульфокатионитом КУ-2 × 8.

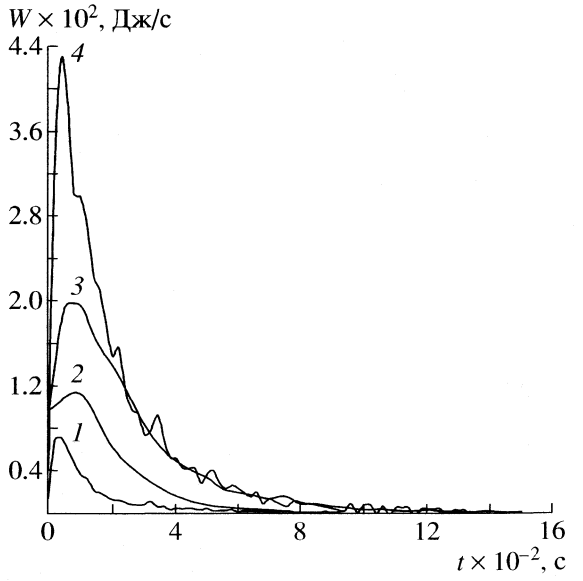
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Раствор ртути(II) готовили из ее ацетата и стандартизовали методом ацидиметрического титрования [13]. Катионит КУ-2 × 8 в водородной форме готовили согласно [14]. Кинетику сорбции изучали микрокалориметрическим методом [15] на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-2М при 30°С. Навеску сухого катионита КУ-2 помещали в толстостенную стеклянную ампулу. Аликвотную часть (0.35 мл) раствора, содержащего ртуть(II), заливали в стеклянную ампулу с дном в форме тонкостенного шарика. С помощью специального приспособления обе ампулы вводили в калориметрическую ячейку и термостатировали. По окончании термостатирования тонкостенную ампулу разбивали и с помощью самописца фиксировали термокинетическую кривую процесса сорбции.

Количество сорбированной ртути определяли ацидиметрическим титрованием по разности между ее концентрацией в растворе до начала и после завершения сорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке представлены термокинетические кривые сорбции воды и ртути на сульфокатионите КУ-2. Все исследованные сорбционные процессы идут с выделением тепла. Характер кривых



Термокинетические кривые сорбции на КУ-2; *1* – H_2O, *2* – 0.56 н. раствор $HgSO_4$, *3* и *4* – 0.446 н. раствор $Hg(CH_3COO)_2$; масса навески катионита: *1–3* – 0.139, *4* – 0.278 г.

одинаковый. Максимум тепловыделения наблюдается через 40–100 с от начала сорбции. Причиной последующего уменьшения интенсивности теплового потока может быть необходимость диффузии сорбируемых ионов в глубь зерна, которая сопряжена с дополнительными затратами энергии.

Термокинетическая кривая сорбции воды катионитом (кривая *1*), снятая для оценки ее вклада в энергетику ионного обмена ртути на КУ-2, носит экзотермический характер. Однако величина фиксируемого тепловыделения на единицу массы катионита (6.80 Дж/г) в 6.4 раза меньше, чем при сорбции из раствора ацетата ртути (42.8 Дж/г), и в ~3 раза меньше, чем при сорбции из сульфата ртути (20.0 Дж/г). Длительность сорбции воды составляет ~600 с.

При сорбции ртути из ацетатного раствора экзотермичность суммарного процесса возрастает (кривая *4*), так как ионы водорода, выделившиеся в результате реакции ионного обмена на катионообменнике КУ-2

$$2RSO_3H + Hg^{2+} \longrightarrow (RSO_3)_2Hg + 2H^+,$$

образуют с ацетат-ионами раствора слабую уксусную кислоту

$$2CH_3COO^- + 2H^+ \longrightarrow 2CH_3COOH.$$

А эта реакция, как известно, является экзотермической ($\Delta H = -487.0$ кДж/моль) [16].

С ростом степени заполнения катионита от 17.4 (кривая *4*) до 33.4% (кривая *3*) тепловыделение уменьшается. Объяснить это можно тем, что увеличивается доля ртути, сорбция которой идет за счет функциональных групп, расположенных не на поверхности, а внутри гранул ионообменника. Подход к этим группам затруднен и требует дополнительных затрат энергии, что и выражается в потере экзотермичности. Суммарный тепловой эффект уменьшается при этом в 1.4 раза (таблица). Длительность сорбции при разной степени заполнения ионита одинакова и составляет ~10^3 с.

Сравнение энергетики сорбции ртути на сульфокатионите КУ-2 из ацетатного и сульфатного растворов (кривые *2* и *3*) показывает, что степень заполнения для последнего выше (40.8%), и соответственно в 2.7 раза меньше количество выделившегося тепла (см. таблицу). Причиной такого резкого снижения тепловыделения является не только увеличение степени заполнения ионита, но и то, что при сорбции из сульфатных растворов (по сравнению с ацетатными) исчезает экзотермическая составляющая, связанная с образованием уксусной кислоты. Длительность сорбции из сульфатных растворов меньше, чем из ацетатных, и составляет ~600 с.

Суммарный тепловой эффект (Q, кДж/моль) сорбции на КУ-2 (θ – степень заполнения ионита)

Сорбат	θ, %	Q
$Hg(CH_3COO)_2$	17.9	58.1
	33.4	42.2
$HgSO_4$	40.8	15.8

Таким образом, исследована термокинетика сорбции ртути(II) на сульфокатионите КУ-2 из ацетатных и сульфатных растворов. Показано, что сорбция ртути сопровождается тепловыделением, величина которого уменьшается с ростом степени заполнения катионита. Энергетика сорбции из ацетатных растворов существенно отличается от энергетики сорбции из сульфатных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копылова В.Д., Вальдман А.И., Бойко Э.Т. и др.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 4. С. 899.
2. *Копылова В.Д., Вальдман А.И., Бойко Э.Т. и др.* // Там же. 1984. Т. 58. № 1. С. 167.
3. *Гаджиев С.Н., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н., Кертман С.В.* // Там же. 1986. Т. 60. № 11. С. 2848.
4. *Амелин А.Н., Гаджиев С.Н., Кертман С.В., Лейкин Ю.А.* // Там же. 1987. Т. 61. № 5. С. 1426.
5. *Кертман С.В., Балакин В.М., Выдрина Т.С. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 11. С. 3136.
6. *Кертман С.В., Кертман Г.М., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н.* // Там же. 1996. Т. 70. № 3. С. 522.
7. *Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И. и др.* // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 3007.
8. *Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И., Портных Н.В.* // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 7. С. 1539.
9. *Колобов П.Ю., Амелин А.Н.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46(2). С. 160.
10. *Колобов П.Ю., Копылова В.Д., Амелин А.Н.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 906.
11. *Копылова В.Д., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Астапов А.В.* // Там же. 2001. Т. 75. № 5. С. 810.
12. *Перелыгин В.М., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Кертман С.В.* // Там же. 1992. Т. 66. № 7. С. 1956.
13. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч. 2. М.: Химия, 1969. С. 962.
14. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов / Под ред. В.Б. Алесковского. Л.: Химия, 1988. 323 с.
15. *Кальве Э., Прат А.* Микрокалориметрия. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 477 с.
16. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. С.Пб.: Химия, 1994. С. 208.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 902–908

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183. 536:658

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА

© 2007 г. Б. В. Кузнецов*, С. Н. Ланин*, Т. А. Рахманова*, В. В. Смирнов*, М. В. Цодиков**, Д. В. Тарасова**

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

**Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

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

Поступила в редакцию 27.03.2006 г.

На слоистом кремнеземе, полученном удалением металлов из природного минерала – вермикулита – измерены изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции паров воды, *н*-гептана, триэтиламина и метанола при 303 K, а также изотермы адсорбции азота при 77 K. Установлено, что количество адсорбционных центров и их энергетические характеристики близки к таковым на поверхности обычных кремнеземов. Показано, что отличие слоистого кремнезема от традиционных состоит в том, что изотермы и кривые дифференциальных теплот адсорбции имеют протяженные десорбционные ветви, что позволяет отнести исследованные объекты к ограниченно набухающим сорбентам.

Слоистые силикаты из группы гидрослюд, в частности – вермикулит – находят широкое применение в строительстве, производстве теплоизолирующих материалов и сорбентов и детально изучены методами адсорбции [1], деформации при адсорбции [2], калориметрии [3, 4], рентгеноструктурного анализа [5, 6]; их свойства проанализированы в ряде обзоров [7, 8]. Ранее было показано, что удаление из вермикулита катионов металлов путем обработки кислотами позволяет получить оригинальный материал, представляющий собой практически чистый кремнезем с весьма высокой удельной поверхностью, обладающий, в отличие от традиционных кремнеземов, метастабильной слоистой структурой [9, 10].

Слоистый кремнезем представляет интерес для использования в качестве сорбента и носителя для катализаторов. Однако сорбционные свойства его изучены недостаточно. Получены лишь дифференциальные теплоты адсорбции для низших алканов (C_1–C_4) [10]. В настоящей работе сорбционные свойства слоистого кремнезема исследованы с использованием адсорбционно-калориметрического метода, позволяющего одновременно на одном и том же образце получить как концентрационные, так и энергетические характеристики адсорбционных центров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изотермы и дифференциальные теплоты адсорбции паров воды, *н*-гептана, триэтиламина и метанола при 303 K измеряли на адсорбционной вакуумной установке с капиллярной микробюреткой для дозирования легкокипящих жидкостей (сорбатов) [11], совмещенной с дифференциальным калориметром ДАК-1-1 (ЭЗНП, г. Черноголовка). Интегратор калориметра заменен АЦП-платой, установленной в персональный компьютер и работающей под управлением системы сбора и обработки хроматографических данных МультиХром (версия 1.52m). Изотермы адсорбции азота на образцах слоистого кремнезема при 77 K измеряли на электромагнитных вакуумных весах по методике [11].

В качестве объектов исследования использованы два типа образцов деметаллизированного вермикулита. Первый – слоистый кремнезем, полученный отмывкой вспученного природного вермикулита от металлов. Отмывка производилась по методике [12] сначала избыточным количеством 5% соляной кислоты, а затем смесью 40%-тных серной и азотной кислот. Полученный сорбент представлял собой рыхлый порошок с насыпной плотностью 0.15 г/см^3 и удельной поверхностью 320 ± 30 м^2/г. Для опытов по адсорбции и приготовления гранулированного образца сорбента (второй тип) выбрали фракцию 0.05–0.20 мм. Грануляцию порошка вермикулита осуществляли методом экструзии. Порошок смешивали со связующим, растирали в ступке до достижения пластичного состояния и формовали через фильеру. Гранулы сушили при комнатной температуре в течение суток, после чего в сушильном шкафу при 100°C (1 ч) и прокаливали на воздухе при 300, 350 и 450°C (1 ч). В качестве связующего использовали 4 мас. % водный раствор крахмала. В ходе сушки при комнатной температуре содержание воды (вместе с крахмалом) снижалась от 48–50 до 10–11 мас. %, при 100°C – до 5–7 мас. %, при 300°C – до 1.0–1.5 мас. %, и лишь при 450°C крахмал полностью выгорал. Удельная поверхность прокаленных экструдатов практически не отличалась от величины $S_{уд}$ исходного порошка и

составила в среднем 340 м^2/г. Оба типа образцов перед адсорбционными измерениями в течение 40 ч вакуумировали при 473 K до давления 0.003 мм рт.ст. Регенерацию производили при тех же условиях. Далее эти образцы называются порошкообразный и гранулированный соответственно. Адсорбаты: бидистиллят воды, свежеперегнанные триэтиламин (ТЭА) и метанол, *н*-гептан "для хроматографии" освобождали от растворенных газов многократным вакуумированием при температуре кипения азота (77 K) и последующим нагреванием до температуры ~20°, а затем дозировали из капиллярной микробюретки. Значения теплот конденсации рассчитаны по уравнению Клаузиса-Клайперона. Значения насыщенного пара рассчитывали по уравнению Антуана.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция азота. Изотермы адсорбции азота на порошкообразном и гранулированном слоистых кремнеземах при 77 K представлены на рис. 1, на вставке – спрямленные в координатах уравнения БЭТ [13] начальные участки (p = 0–30 мм рт. ст.) этих же изотерм. Как видно из рис. 1, удовлетворительное спрямление изотермы имеет место лишь в интервале p/p_s = 0.015–0.095. Оценочный расчет удельной поверхности ($S_{уд}$) слоистого кремнезема с помощью полученных уравнений (рис. 1):

для порошкообразного

$$(p/p_s)/[a(1 - p/p_s)] = 0.3206(p/p_s) + 0.0049, \quad (1)$$

для гранулированного

$$(p/p_s)/[a(1 - p/p_s)] = 0.3083(p/p_s) + 0.0033, \quad (2)$$

где a – адсорбция азота, ммоль/г; p/p_s – относительное давление азота; p_s – давление насыщенных паров азота (при температуре измерения), мм рт. ст. и уравнения:

$$S_{уд} = a_m N_A \omega_m, \quad (3)$$

где a_m – емкость мономолекулярного слоя, моль/г; N_A – число Авагадро, моль$^{-1}$; ω_m – площадь занимаемая молекулой адсорбата в мономолекулярном слое на поверхности адсорбента, м^2. Значение a_m рассчитывается из коэффициентов уравнений (1) и (2) и тогда значения удельной поверхности порошкообразного и гранулированного образцов равны 3, 15 и 300 м^2/г соответственно. Таким образом, при гранулировании $S_{уд}$ меняется мало.

Адсорбция воды. Изотерма адсорбции воды на порошкообразном слоистом кремнеземе в сопоставлении с изотермами на силикагелях КСК-2-150 и КСК-2-900, предварительно вакуумированных при 423 и 1173 K и имеющих удельную поверхность (по азоту) 330 и 275 м^2/г соответственно

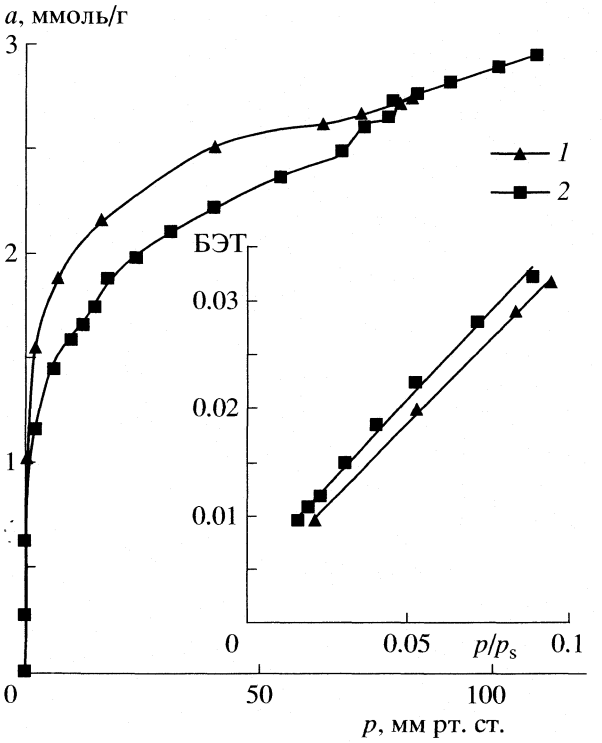


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 K на порошкообразном (*1*) и гранулированном (*2*) слоистом кремнеземе. На вкладке: спрямление этих изотерм в координатах уравнения БЭТ.

[14], представлена на рис. 2. Выбор вышеуказанных кремнеземов как образцов сравнения обусловлен их близостью к слоистым кремнеземам по природе и структурным характеристикам, а также тем, что строение поверхности этих силикагелей детально изучено в работах школы А.В. Киселева [15–17]. Начальная часть изотермы адсорбции воды (до p/p_s = 0.3) на порошкообразном сорбенте находится, как видно из рис. 2, в промежуточном положении по отношению к изотермам адсорбции воды на силикагелях. Известно [18], что вид изотермы адсорбции на кремнеземах зависит от условий предварительного нагрева образца в вакууме (термического дегидроксилирования), т.е. от числа гидроксильных групп на единице поверхности (α_{OH}).

В работе [18] предложено оценивать концентрацию свободных гидроксильных групп на поверхности исследуемого сорбента по соотношению значений адсорбции триэтиламина при p/p_s = = 0.02 на исследуемом сорбенте и образце сравнения (сорбенте с известной поверхностной концентрацией свободных гидроксильных групп (α_{OH}). Концентрация свободных гидроксильных групп на поверхности силикагеля, вакуумированного при 423 K (КСК-2-150), равно, согласно [18], 3.4 мкмоль/м^2. Если предположить, что молекулы воды образуют водородную связь только со

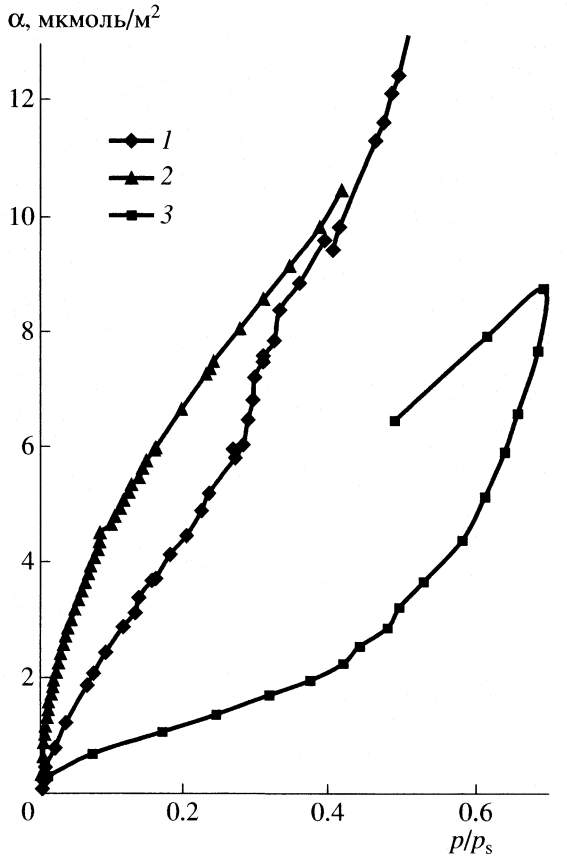


Рис. 2. Начальный участок изотермы адсорбции воды на порошкообразном слоистом кремнеземе (*1*) в сравнении с изотермами воды на КСК-2-150 [14] (*2*) и КСК-2-900 [14] (*3*).

свободными гидроксильными группами, то из соотношений величин адсорбции (при $p/p_s = 0.02$) на КСК-2-150, порошкообразном слоистом кремнеземе и КСК-2-900 можно оценить значения их как 3.4, 1.3, и 0.6 мкмоль/м^2 соответственно. Это значит, что на начальном этапе адсорбции воды на слоистом кремнеземе только ~40% свободных гидроксильных групп доступно для адсорбции воды.

Однако изотерма адсорбции воды на слоистом кремнеземе – ступенчатая (рис. 2). При $p/p_s = 0.28$ адсорбция начинает резко увеличиваться и уже при $p/p_s = 0.33$ изотерма для слоистого кремнезема приближается к изотерме адсорбции воды на КСК-2-150, содержащем максимально возможное количество свободных гидроксильных групп на единице поверхности. От $p/p_s > 0.28$ изотерма адсорбции воды начинает подниматься круто вверх (рис. 3а), а на кривой зависимости дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбированной воды (рис. 3б) наблюдается сначала спад значений теплот адсорбции до заполнений $\alpha = 5$ мкмоль/м^2, а затем подъем. Имеет место резкое изменение значений дифференциальных теплот адсорбции, что говорит о различии характера адсорбционных центров, участвующих в образовании адсорбционных комплексов.

По-видимому, уменьшение теплоты обусловлено затратой энергии на проникновение первых молекул воды в межслоевые пространства, где затем образуется жидкая фаза. В этой области наблюдается резкий подъем изотермы, а на кривой теплот появляется небольшой, размытый максимум, близкий к теплоте конденсации воды (L = = 44.1 кДж/моль). Важной особенностью кинетики адсорбции является увеличение времени достижения адсорбционного равновесия по мере увеличения количества адсорбированной на слоистом кремнеземе воды. При относительных давлениях $p/p_s > 0.7$ время установления адсорбционного равновесия (квази-равновесного состояния) достигает 4.5–5 ч, тогда как в начале изотермы

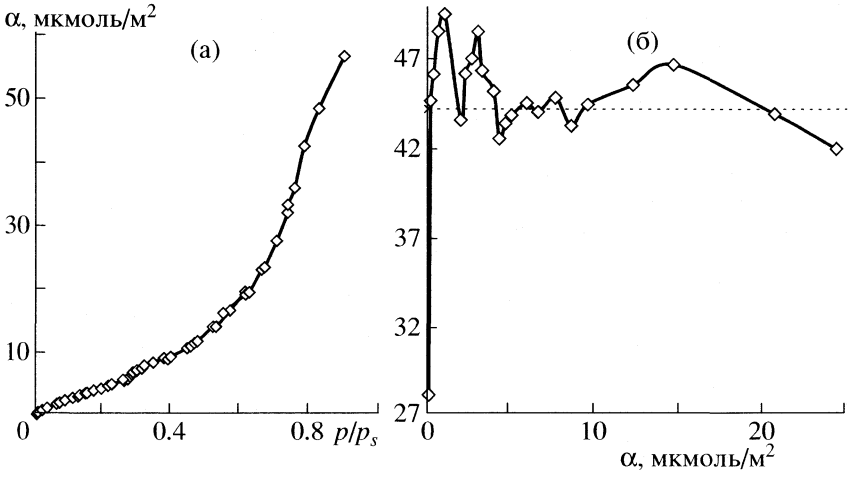


Рис. 3. Изотерма (а) и зависимость дифференциальных теплот адсорбции воды от ее поверхностной концентрации (б) на порошкообразном слоистом кремнеземе. Здесь и далее горизонтальный пунктир – теплота конденсации сорбата при 303 K.

для установления равновесия достаточно 1.5–2 ч. Предложенный в [2] механизм проникновения воды в межслоевые пространства вермикулита, содержащего обменные катионы натрия, кальция и бария, предполагает деформацию сорбента. Есть основание предполагать, что и в нашем случае в результате проникновения воды в межслойные пространства происходит постепенное увеличение объема (набухание) адсорбента.

Отметим, что при адсорбции воды на вермикулите, содержащем ионы металлов, на изотермах адсорбции воды отчетливо проявляются ступени при относительном давлении 0.1–0.9 [3]. В этом же интервале наблюдаются два или три максимума на кривых зависимости дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбированной воды [3]. Теплоты адсорбции в первом максимуме составляют ~200 кДж/моль для вермикулита с ионами натрия и 120 кДж/моль для вермикулита с ионами бария, причем эти максимумы фиксируются при адсорбции воды, равной 0.12 и 0.7 ммоль/г соответственно. Нами зафиксированы (рис. 3б) два очень небольших (~50 кДж/моль) максимума, положение которых на кривой зависимости дифференциальных теплот адсорбции от заполнения поверхности не слишком сильно отличается от положения указанных выше максимумов (0.3 и 0.95 ммоль/г, или 1 и 3 мкмоль/м^2 соответственно). Можно предположить, что эти максимумы отражают взаимодействие воды со следовыми количествами ионов металлов. Наличие максимумов на кривых зависимостей дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбированной воды и низкая (всего 27 кДж/моль) начальная теплота адсорбции свидетельствуют о локализации этих примесных ионов в межслоевом пространстве. Такого рода зависимости дифференциальных теплот от адсорбции воды наблюдали в [19] на калиевых формах цеолита X. Авторы [19] объясняют волнообразный характер кривых смещением обменных катионов. Смещение катионов из одних полостей цеолита в другие отмечено также авторами [19, 20] при гидратации и дегидратации образцов цеолита X. По-видимому, смещение катионов металлов в процессе их гидратации может происходить и в нашем случае.

Адсорбция триэтиламина. Кривая дифференциальных теплот адсорбции триэтиламина на порошкообразном слоистом кремнеземе хорошо совпадает с аналогичной кривой (рис. 4) адсорбции ТЭА на силикагеле КСК-2-200 [16]. Это значит, что число свободных гидроксильных групп на поверхности силикагеля и слоистого кремнезема, участвующих в адсорбции триэтиламина, приблизительно одинаково и составляет в точке перегиба участка *ab* кривых ~3 мкмоль ОН/м^2 [18]. Энергия адсорбции триэтиламина на таких центрах ~80 кДж/моль. На гранулированном сорбенте центров адсорбции с энергией ~80 кДж/моль

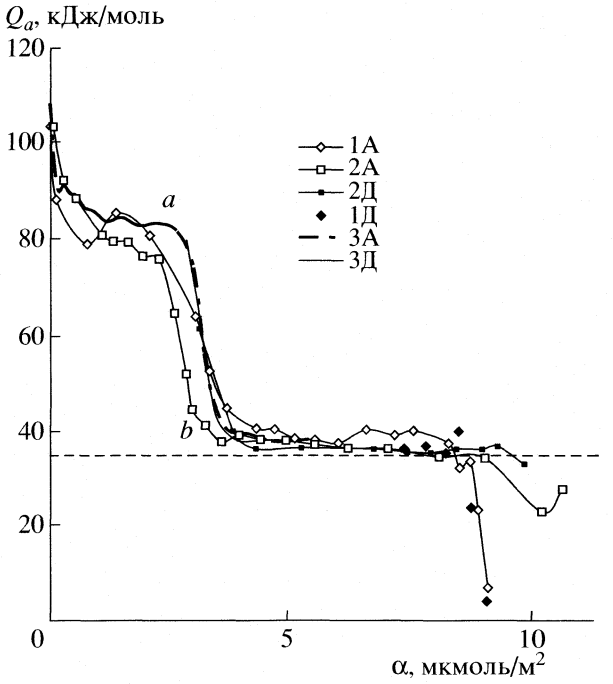


Рис. 4. Дифференциальные теплоты адсорбции (А) и десорбции (Д) триэтиламина на порошкообразном (1А и 1Д) и гранулированном (2А и 2Д) слоистых кремнеземах и на силикагеле КСК-2-200 (3А и 3Д).

становится примерно на 13% меньше, чем на силикагеле и порошкообразном аналоге. Изотермы адсорбции, отнесенные к единице поверхности (рис. 5), отличаются от изотермы адсорбции триэтиламина на силикагеле не более, чем на 10% вплоть до относительных давлений $p/p_s = 0.4$. Для гранулированного сорбента это отклонение отрицательно (рис. 5). Десорбционная ветвь изотермы адсорбции на порошкообразном образце при больших давлениях совпадает с адсорбционной, а затем на изотерме появляется небольшой гистерезис. Такая форма гистерезиса характерна для адсорбентов с микропорами, что отличает слоистый кремнезем от широкопористого силикагеля КСК-2-200. Согласно [10], объем микропор в слоистом кремнеземе, полученном в соответствии с выбранной методикой, составляет ~0.1 см^3/г или ~30% суммарного объема пор. Поэтому полученный результат представляется естественным.

Адсорбция н-гептана. Форма адсорбционных изотерм *н*-гептана на порошкообразном и гранулированном образцах близка к линейной до $p/p_s = 0.6$. После первого цикла измерений гранулированный образец легко регенерируется (вакуум, 473 K): адсорбционные ветви практически совпадают (рис. 6, ветви 2А и 3А). Однако после выдержки образца при давлении, близком к давлению насыщенного пара, в течение длительного времени (свыше 100 ч), относительное давление *н*-гептана снижается до $p/p_s = 0.8$, после чего предельная адсорбция увели-

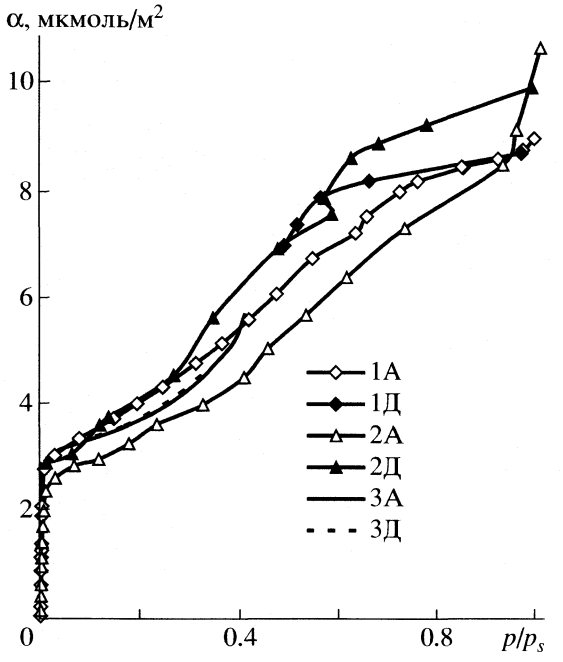


Рис. 5. Изотермы адсорбции (А) и десорбции (Д) триэтиламина на порошкообразном (1А и 1Д) и гранулированном (2А и 2Д) слоистых кремнеземах и на силикагеле КСК-2-200 (3А и 3Д) [12].

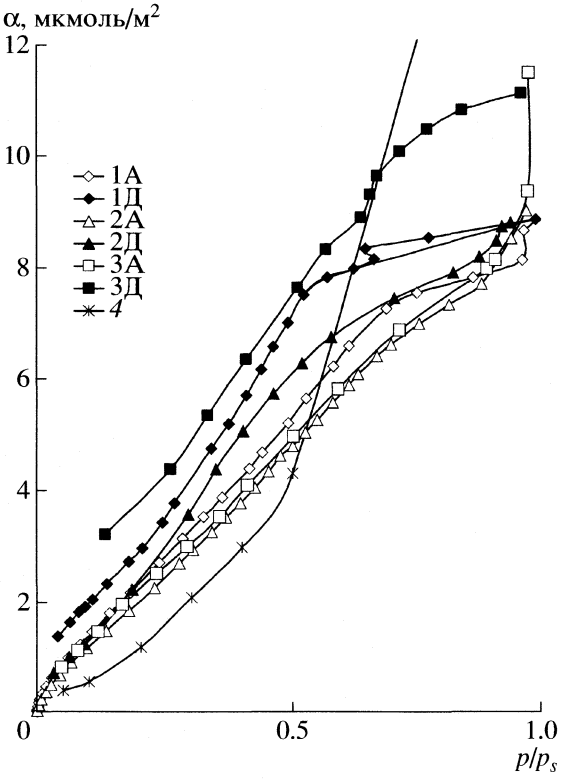


Рис. 6. Изотермы адсорбции (А) и десорбции (Д) *н*-гептана на порошкообразном (1А и 1Д, 1 серия; 2А и 2Д, 2 серия) и гранулированном (3А и 3Д) слоистом кремнеземе; *4* – изотерма *н*-гептана на силикагеле КСК-2-200 [22].

чивается с 9 до 11.5 мкмоль/м^2 сразу на 2.5 мкмоль/м^2 (т.е. приблизительно на 30%). Подобное явление наблюдали [21] при адсорбции воды на осажденных сажевых аэрозолях, когда адсорбция при выдержке образца в насыщенных парах ~120 ч увеличивалась в 3.5 раза. Это явление мы связываем с набуханием. Ввиду того, что на преодоление взаимодействий между слоями слюдоподобного кремнезема требуется затрата энергии, значительная часть кривых зависимости дифференциальных теплот адсорбции *н*-гептана от величины адсорбции лежит ниже теплоты его конденсации, которая при 303 K равна 36.9 кДж/моль (рис. 7). То же самое мы наблюдаем и в случае адсорбции воды (рис. 3б). В этом проявляется основное отличие слоистого кремнезема от силикагелей. Изотерма адсорбции *н*-гептана на силикагеле КСК-2 [22] (рис. 6) резко поднимается вверх, начиная с $p/p_s = 0.5$, что характерно для капиллярной конденсации. По сравнению со слоистым кремнеземом, в порах которого капиллярной конденсации не происходит, предельный адсорбционный объем для силикагеля в 1.8–2.3 раза выше (рис. 6, 7, таблица). Слоистый кремнезем ведет себя как набухающий сорбент с лабильными межслоевыми пространствами, где нет опоры для образования менисков, обычный – как типичный сорбент с жестким скелетом.

Адсорбция метанола. На рис. 8а представлена изотерма адсорбции метанола на гранулированном слоистом кремнеземе. Как видно из рис. 8а, гистерезисная петля имеет вид, характерный для набухающих сорбентов [23], а значительная часть кривой зависимости дифференциальных теплот адсорбции от количества адсорбированного метанола (рис. 8б) и здесь лежит ниже теплоты конденсации, аналогично тому, как это имеет место при адсорбции *н*-гептана и воды. Как мы уже отмечали, это свидетельствует о набухании сорбента. На рис. 8 представлены также литературные данные [24] по адсорбции метанола на кремнеземах: аэросилах с удельной поверхностью 45 и 136 м^2/г и белой саже (s = 30 м^2/г). При относительных давлениях, не превышающих 0.4, изотермы адсорбции метанола на этих кремнеземах обратимы и практически совпадают с адсорбционной ветвью изотермы метанола на слоистом кремнеземе. Однако кривая теплот адсорбции на кремнеземах лежит приблизительно на 10 кДж/моль выше кривой теплот на слоистом кремнеземе. По-видимому, в последнем случае, как и для *н*-гептана затрата энергии на проникновение метанола между слоями снижает суммарную величину теплоты адсорбции уже в начале заполнения.

Полученные результаты показывают, что слоистый кремнезем, будучи близким к силикагелям по энергии адсорбционных центров, имеет существенное отличие – он относится к ограниченно

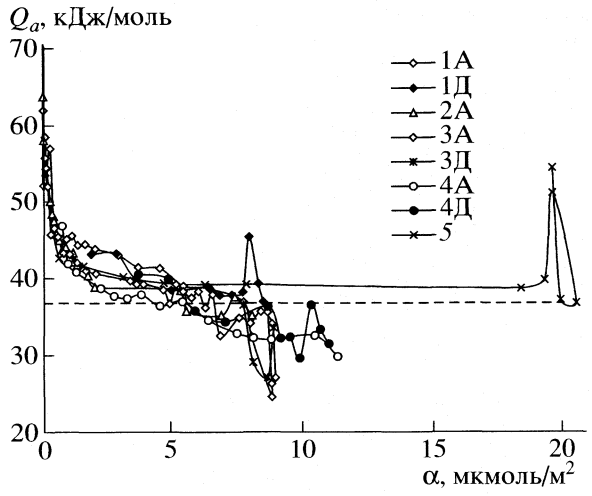


Рис. 7. Дифференциальные теплоты адсорбции (А) и десорбции (Д) *н*-гептана на порошкообразном (1А и 1Д, 2А и 2Д) и гранулированном (3А и 3Д, 4А и 4Д) слоистом кремнеземе; *5* – теплота адсорбции *н*-гептана на силикагеле КСК-2-200 [22].

набухающим при адсорбции сорбентам. Наиболее заметны эффекты набухания для гранулированного сорбента. Это особенно хорошо видно по изотермам *н*-гептана и метанола, и по кривым дифференциальных теплот адсорбции этих адсорбатов. Данные о предельной адсорбции (при $p/p_s = 1$) различных веществ представлены в таблице. Они также согласуются с представлениями о набухании слоистых кремнеземов в исследованных в работе адсорбционных системах.

Из таблицы видно, что предельная адсорбционная емкость гранулированного образца по *н*-гептану и триэтиламину больше, чем порошкообразного сорбента, и заметно увеличивается в результате выдержки образца в насыщенных парах *н*-гептана.

Полученные данные показывают, что слоистый кремнезем по своим адсорбционным характеристикам не уступает силикагелям. Учитывая особенности этого адсорбента, в частности – склонность к сильному удерживанию ионов некоторых переходных металлов [3], слоистый кремнезём представляет, по нашему мнению, значительный интерес для использования в качестве сорбента и носителя для гетерогенных катализаторов, а также решения современной проблемы структурной организации нанореакторов с использованием межплоскостных полостей слоистой матрицы [25–27]. В работе с полученными на его основе системами следует, конечно, учитывать его специфические свойства как ограниченно набухающего сорбента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-08035офи).

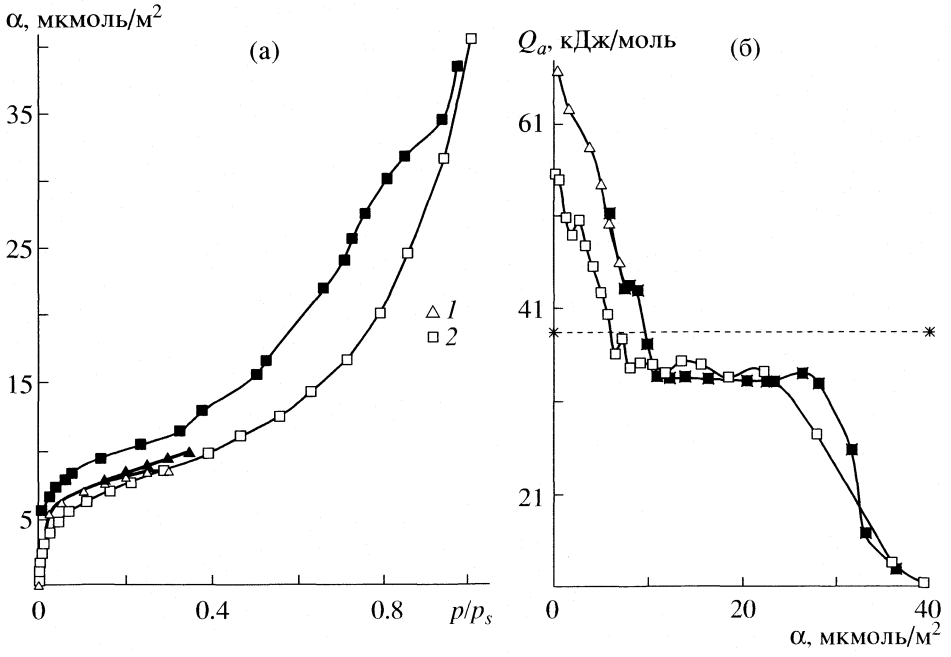


Рис. 8. Изотерма (а) и дифференциальные теплоты адсорбции (б) метанола: *1* – на кремнеземах (белая сажа, аэросилы) [24]; *2* – на гранулированном слоистом кремнеземе; пунктир – теплота конденсации метанола.

Характеристики адсорбции на слоистом кремнеземе и теплоты конденсации сорбатов при 303 K

Сорбат	L, кДж/моль	a	α	V	a	α	V
		Порошкообразный (S = 315 м^2/г)			Гранулированный (S = 300 м^2/г)		
Вода	44.1	19.2	60.9	0.35	–	–	–
Метанол	38.3	–	–	–	10.9	32.7	0.45
Триэтиламин	34.7	2.8	9.0	0.40	3.2	9.6	0.45
н-Гептан	36.9	2.8	8.8		2.7 (3.5)	9.0 (10.5)	

Обозначения: L – теплота конденсации; a – предельная адсорбция, ммоль/г; V – адсорбционный объем, см^3/г; α, мкмоль/м^2; в скобках – после выдержки в парах свыше 100 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Валицкая В.М., Поляков В.Е.* // Коллоидн. журн. 1967. Т. 29. № 4. С. 565.
2. *Твардовский А.В., Фомкин А.А., Тарасевич Ю.И. и др.* // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1992. № 1. С. 34.
3. *Поляков В.Е., Полякова И.Г., Тарасевич Ю.И.* // Коллоидн. журн. 1982. Т. 44. С. 795.
4. *Полякова И.Г., Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И.* // Теорет. и эксперимент. химия. 1986. Т. 22. № 1. С. 91.
5. *Alcover J.F., Gatineau L.* // Clay Miner. 1980. V. 15. № 1. P. 25.
6. *Rausell-Colom J.A., Fernandez J.M.* // Ibid. 1980. V. 15. № 1. P. 37
7. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.
8. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
9. *Белик Ф., Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* // Укр. хим. журн. 1969. Т. 35, С. 90.
10. *Цодиков М.В., Кацобашвили Я.Р., Передерий М.А., Чистяков Б.З.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1237.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
12. *Тарасова Д.В.* Способ получения сорбента. А.с. № 1042794. СССР // Б.И. 1983. № 35.
13. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
14. *Джигит О.М., Киселев А.В., Муттик Г.Г.* // Коллоидн. журн. 1961. Т. 23. № 5. С. 553.
15. *Давыдов В.Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В.* // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. С. 2058.
16. *Давыдов В.Я., Киселев А.В.* Кузнецов Б.В. // Там же. 1970. Т. 44. № 1. С. 1.
17. *Журавлев Л.Т., Киселев А.В.* // Там же. 1965. Т. 39. С. 453.
18. *Kiselev A.V., Kuznetsov B.V., Lanin S.N.* // J. Coll. Inter. Sci. 1979. V. 69. № 1. P. 148
19. *Dzihgit O.M., Kiselev A.V., Rahmanova T.A., Zhdanov S.P.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1979. V. 75. № 12. P. 2662.
20. *Mortier W.J., Bosmans H.J., Uytterhoeven J.B.* // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. S. 650.
21. *Кузнецов Б.В., Рахманова Т.А., Зубарева Н.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 9. С. 1625.
22. *Исирикян А.А., Киселев А.В.* // Там же. 1957. Т. 31. № 9. С. 2127.
23. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
24. *Бабкин И. Ю., Киселев А.В.* // Журн. физ. химии. 1963. Т. 37. № 1. С. 228.
25. *Цодиков М.В., Кацобашвили Я.Р., Корнеева Г.А. и др.* // Способ очистки газа от пентакарбонила железа. № 1039534. СССР // Б.И. 1983. № 33.
26. *Matveev V.V., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P. et al.* // Hyperfine Interaction. 1990. 56. P. 1707.
27. *Цодиков М.В., Сливинский Е.В., Максимов Ю.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. 12. С. 2666.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 909–914

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183/.183.7:544.72, 544.723

ОСОБЕННОСТИ ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА, ПРОМОТИРОВАННОГО ФОСФАТАМИ

© 2007 г. Н. В. Дорофеева*, А. С. Князев**, Н. И. Радишевская*, А. Н. Саланов***, Л. П. Шиляева**, Н. Н. Судакова**, О. В. Водянкина**

*Томский политехнический университет, Научный аналитический центр

**Томский государственный университет

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

E-mail: vodyankina_o@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Методом температурно-программированной десорбции изучено взаимодействие кислорода с поверхностью промотированного фосфорсодержащими соединениями поликристаллического серебряного катализатора. Показано, что введение фосфорсодержащего промотора приводит к упрочнению связи кислорода с поверхностью катализатора с образованием преимущественно высокотемпературных форм адсорбированного кислорода. Методом ИК-спектроскопии изучен химический состав активной поверхности серебра на различных этапах ее формирования. Под действием температуры и восстановителя в слое промотора полифосфатной структуры обнаружено появление частиц серебра, принимающих участие в формировании активных центров поверхности катализатора.

Каталитическое окисление органических соединений является важнейшим способом получения продуктов химической и нефтегазовой промышленности. Так, для получения глиоксаля наиболее перспективным способом является парофазное окисление этиленгликоля на серебряных и медных катализаторах [1, 2]. В связи с высокой реакционной способностью этиленгликоля, его окисление в глиоксаль сопровождается образованием большого количества побочных продуктов: гликолиевого альдегида, ацетальдегида, формальдегида, гликолевой кислоты и др. Направление превращения этиленгликоля на серебре зависит от форм адсорбированного кислорода, образующихся на поверхности и в объеме катализатора [3]. Разнообразие форм кислорода связано с "биографией" катализатора, его дефектностью, химическим составом поверхности и объема (примеси).

В работах [4, 5] установлено, что более активно и селективно, чем серебро, проявляет себя в процессе окисления этиленгликоля серебряный катализатор, промотированный соединениями фосфора. При введении промотора на стадии синтеза на поверхности катализатора образуется новая фаза, которая меняет характер взаимодействия кислорода с катализатором и каталитические свойства системы. Авторами [6, 7] в условиях высокого вакуума были исследованы модельные системы промотированных фосфатами серебряных катализаторов (Ag-фольга, фосфат серебра). На поверхности Ag-фольги, покрытой полифосфатной пленкой, при адсорбции кислорода было зафиксировано появление структур типа Ag_xO_y, образующихся при взаимодействии газофазного кислорода с кластерами серебра, распределенными в слое промотора и ответственными за селективное окисление спиртов.

Целью настоящей работы является исследование состояний адсорбированного кислорода на поверхности промотированного фосфорсодержащими соединениями поликристаллического серебряного катализатора и влияния на них высокой температуры и восстановительной среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован метод температурно-программированной десорбции (ТПД), позволяющий оценить типы адсорбционных центров поверхности и относительную прочность связи молекул адсорбата с катализатором. Для изучения взаимодействия кислорода с поверхностью непромотированного и промотированного фосфором серебряного катализаторов использовали хроматографическую проточную термодесорбционную установку (детектор – катарометр, газ-носитель – гелий) [3].

Образец массивного Ag-катализатора представляет собой нитевидные кристаллы, полученные электролизом расплава $AgNO_3$ в открытой электролизной ванне с вращающимся катодом (T = 543–560 K, 32–34 мас. % $AgNO_3$ в расплаве KNO_3–$NaNO_3$) в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН [8]. Чистота образца составляет 99.9985%.

Введение промотора на поверхность образца производилось путем его обработки разбавленной фосфорной кислотой с последующей сушкой при 333 K в течение 1 ч в атмосфере воздуха и

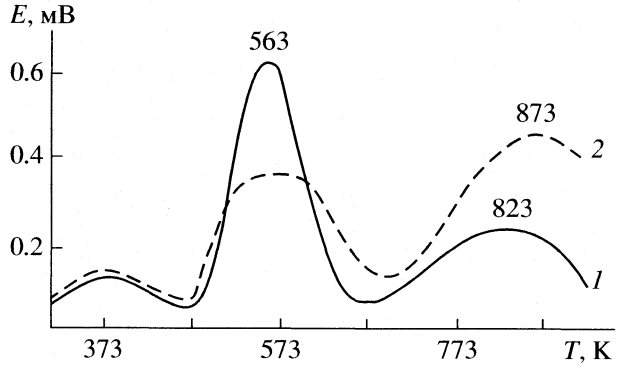


Рис. 1. ТПД-спектры кислорода с поверхности поликристаллического Ag-катализатора: *1*, *2* – последовательные обработки катализатора в потоке O_2 со скоростью 30 мл/мин при $T_{адс}$ = 473 K в течение 15 мин.

прокаливанием при 873 K в течение 3 ч в токе гелия. Количество промотора в образце катализатора после прокаливания составило 1.2–1.5 мас. %. Для корректного сопоставления результатов термодесорбционных экспериментов перед каждым циклом образец отжигался в токе гелия в интервале температур 293–923 K с целью очистки поверхности от примесей воды, CO_2 и O_2.

Адсорбцию кислорода на непромотированном и промотированном образцах проводили в изотермическом режиме при 473, 573, 673 K, варьируя время обработки в интервалах от 1 до 15 мин для первого образца и от 1 до 180 мин для второго, и в режиме охлаждения от 673 до 293 K в потоке очищенного кислорода в течение 1 ч. Скорость подачи кислорода – 30 мл/мин. Десорбционные спектры записывали при нагреве образца со скоростью 10 K/мин от 293 до 923 K.

Обработка промотированного катализатора этиленгликолем проводилась путем импульсного введения реагента в количестве 1.1×10^{-3} моль при температуре 473 K. После очистки поверхности катализатора от избытка этиленгликоля и продуктов его превращения проводилась адсорбция кислорода при охлаждении образца от 673 до 293 K в течение 1 ч.

Морфология поверхности непромотированного и фосфорсодержащего катализаторов изучена методом РЭМ на автоэмиссионном высоковакуумном растровом электронном микроскопе BS-350 (Tesla) с энергией первичного электронного пучка 16 кВ. Для улучшения контрастности полученных снимков на их поверхность наносилась пленка золота толщиной 0.05 мкм.

Химический состав поверхности промотированного катализатора исследован методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре с фурье-преобразованием Thermo NIKOLET 5700. Спектры получены на приставке диффузного отражения в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$. Образцы катализатора смешивались с KBr марки "ос. ч." в соотношении 3 мас. % образца к 97% KBr. В качестве фона снимали спектр KBr.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адсорбция кислорода на поверхности поликристаллического серебряного катализатора изучена при $T_{адс}$ = 473 и 673 K. Из полученных данных (рис. 1, *1*) видно, что спектры ТПД кислорода содержат три пика десорбции O_2 (рис. 1): первый пик с T_{max} = 370 K соответствует кислороду физически адсорбированному на поверхности серебра; пики с T_{max} = 563 и 823 K связаны с десорбцией кислорода при разложении поверхностного оксида Ag_2^sO и кислорода, глубоко растворенного в кристаллической решетке серебра соответственно [3].

Анализ ТПД-спектров *1* и *2* (рис. 1) показал, что при последовательной обработке поверхности образца кислородом количество атомарно-адсорбированного кислорода (Ag_2^sO) снижается, а количество высокотемпературного кислорода растет. Наблюдаемые эффекты связаны с перестройкой поверхности серебра под действием кислорода и высокой температуры, как это было показано при изучении взаимодействия кислорода с поверхностью поликристаллической Ag-фольги [9].

Следует отметить, что наряду со снижением площади пика оксидоподобного кислорода, наблюдается расширение границ десорбции в сторону более высоких температур. Это может быть связано со структурным характером адсорбции кислорода, в результате которого появляется новая форма адсорбции кислорода – O_α [10]. Появление O_α-формы наблюдается только при длительном взаимодействии кислорода с поликристаллическими серебряными катализаторами и совершенно не характерно для монокристаллов серебра и Ag-фольги. При повышении температуры адсорбции O_2 на поверхности серебра форма оксидоподобного атомарно-адсорбированного кислорода практически не образуется.

Таким образом, при изучении взаимодействия кислорода с поверхностью исходного Ag-катализатора обнаружено образование четырех форм десорбции кислорода: физически адсорбированного, атомарно-адсорбированных форм Ag_2^sO и O_α, а также глубоко растворенного в кристаллической решетке серебра.

Введение фосфорсодержащих соединений на поверхность серебра должно существенным образом изменить характер взаимодействия кислорода с промотированным катализатором. Для изучения протекающих процессов под действием промотирующей добавки морфология и химический состав поверхности серебра исследованы методами растровой электронной микроскопии и ИК-спектроскопии диффузного отражения.

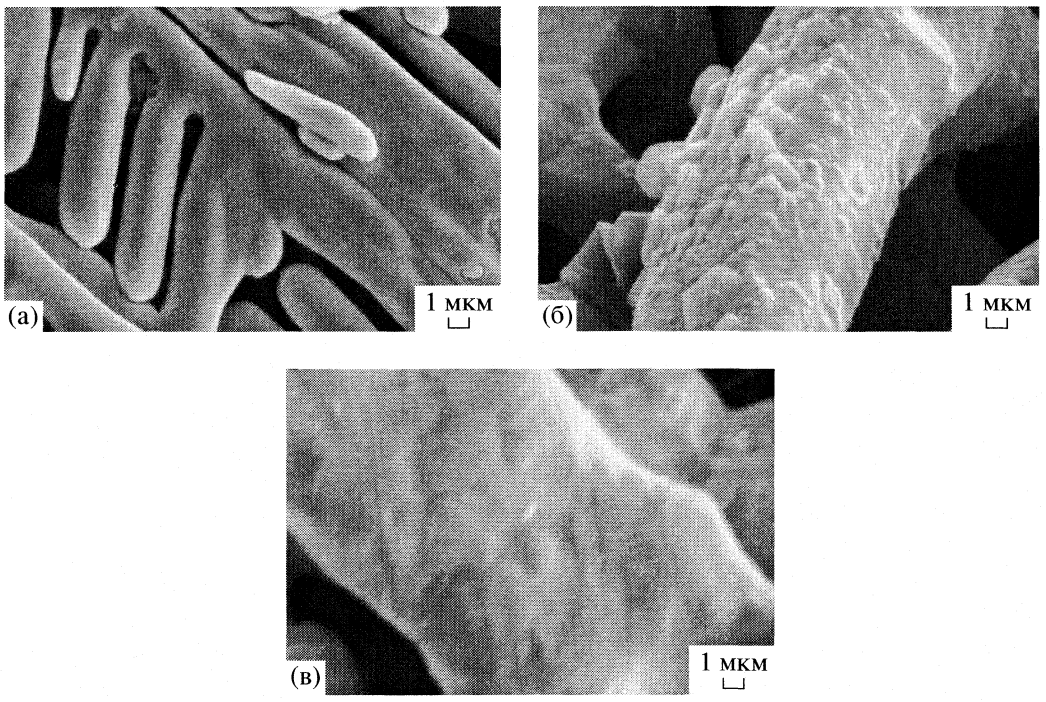


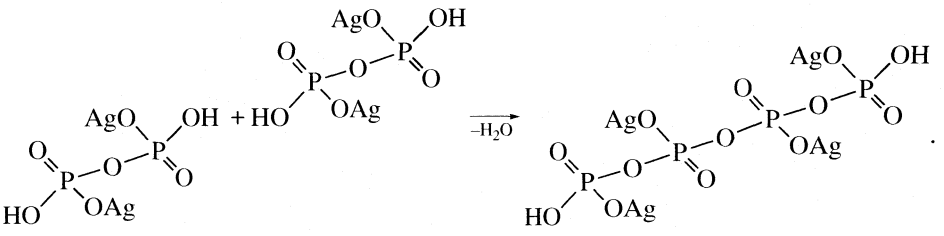
Рис. 2. Электронные фотографии поверхности серебряных образцов: а – исходный Ag-катализатор, полученный электролизом $AgNO_3$, б – серебро, обработанное H_3PO_4, просушенное при 333 K в течение 1 ч, в – образец (б), прокаленный при температуре 923 K в течение 3 ч.

Методом РЭМ изучено влияние промотора на морфологию поверхности серебра. Изменения, которые претерпевает поверхность кристаллов серебра при обработке фосфорной кислотой и последующих температурных обработках, представлены на рис. 2. Исходный Ag-катализатор (рис. 2а) представляет собой вытянутые частицы с гладкой поверхностью. После взаимодействия с раствором фосфорной кислоты на поверхности образца появляются пластинчатые кристаллы (рис. 2б), представляющие собой смесь гидрофосфатов серебра, как это будет показано ниже методом ИК-спектроскопии. При повышении температуры до 923 K кристаллы плавятся с образованием пленки (рис. 2в), толщина которой составляет ~35–40 Å [6].

В ИК-спектре свежепромотированного, высушенного при 333 K катализатора (рис. 3, *1*) присутствуют преимущественно полосы поглощения (п.п.), характерные для AgH_2PO_4, валентные и деформационные колебания связей которого проявляются при 1196.1, 1071.5, 970, и 501 $см^{-1}$. Однако наличие интенсивной п.п. при 859.6 $см^{-1}$ не исключает присутствие примеси Ag_2HPO_4 [11–13]. Широкая п. п. с максимумом при 3454.3 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям ν (–OH) адсорбированной воды.

Длительное воздействие высокой температуры в процессе прокаливания промотированного образца в потоке гелия (873 K, 3 ч) приводит к формированию новой структуры (рис. 3, *2*), содержащей полифосфатные связи, в смеси фосфатов. Это подтверждается появлением новых п.п., относящихся к валентным и деформационным колебаниям связей ν (P–O–P) при 792.7 $см^{-1}$ и δ (P–O–P) при 619 $см^{-1}$ [12]. Формирование полифосфата на поверхности катализатора под действием высоких температур зафиксировано в [6] методом РФЭС.

Образование полифосфатов в слое промотора происходит по реакции:



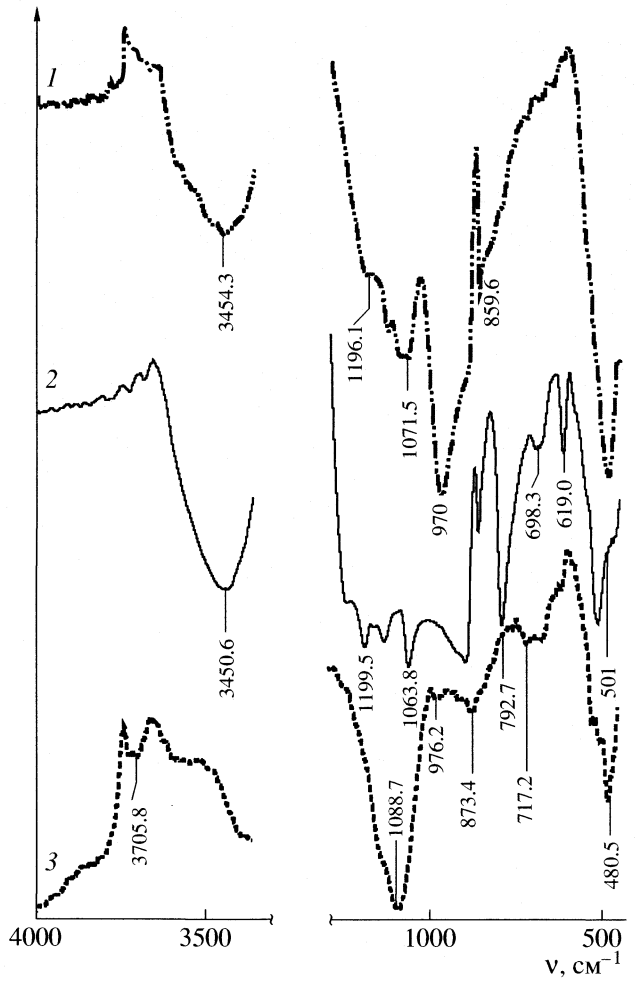


Рис. 3. ИК-спектры, полученные от поверхности промотированного катализатора: *1* – просушенного при 333 K, *2* – прокаленного при 873 K в течение 3 ч в атмосфере гелия, *3* – после многоступенчатой высокотемпературной обработки в кислороде при 873 K в течение 12 ч.

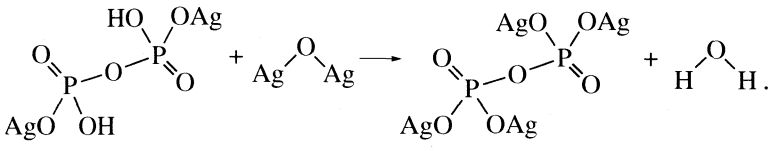
Появление на поверхности катализатора полифосфатного слоя приводит к изменению характера взаимодействия газофазного кислорода с катализатором, что отражается в ТПД-спектре O_2.

Адсорбция кислорода на поверхности Ag, обработанного H_3PO_4, просушенного при 473 K и прокаленного при 873 K, изучена при изменении $T_{адс}$ от 473 до 673 K и при охлаждении от 673 до 293 K в течение 1 ч. Полученные результаты представлены на рис. 4. Установлено, что на поверхности свежепромотированного катализатора кислород не адсорбируется. По литературным данным известно [14], что в структуре фосфатов диффузия кислорода маловероятна, на основании чего, можно сделать вывод, что слой промотора полностью покрывает поверхность серебряного катализатора, не аккумулируя кислород.

Последовательная обработка поверхности промотированного образца кислородом (до 12 ч) при 673 K (рис. 4, *1*) приводит к появлению двух пиков десорбирующегося кислорода с T_{max} = 813 и 893 K, которые, согласно литературным данным [9], могут быть отнесены к O_β- и O_γ-формам кислорода, растворенного в объеме кристаллической решетке и сегрегированного в приповерхностных плотноупакованных слоях серебра.

Известно, что фосфат серебра не разлагается с выделением кислорода [15]. Появление высокотемпературных пиков десорбции O_2 связано с образованием в поверхностном полифосфатном слое наночастиц Ag, формирующихся за счет диффузии ионов Ag^+ через слой промотора из объема к поверхности катализатора с последующим их взаимодействием с газофазным кислородом [6, 7]. Возможность диффузии ионов Ag^+ в структуре сложных фосфатных систем – ионселективных мембран – широко обсуждалось в ряде работ [16–18]. Также следует отметить тот факт, что серебро способно растворяться в фосфатной структуре в количествах, значительно превышающих стехиометрические, распределяясь в виде отдельных частиц, кластеров и атомов. Повышенное содержание серебра в слое промотора обнаружено нами ранее при изучении химического состава поверхности промотированной фосфатами Ag-фольги методом РФЭС [6].

Исчезновение из ТПД-спектра (рис. 4) пика кислорода, образующегося при разложении Ag_2^sO (T_{max} = 563 K на рис. 1, спектры *1*, *2*), связано с присутствием полифосфатного слоя промотора, способного взаимодействовать с оксидом серебра по реакции [6]:



Таким образом, происходит "растворение" Ag_2^sO-структур в слое промотора, и в ТПД-спектре не наблюдается пик десорбции оксидоподобного кислорода с поверхности промотированного серебряного катализатора. Это является причиной повышенной селективности промотированного фосфором серебра, обнаруженной в [5], поскольку известно, что наличие на поверхности катализатора центров Ag_2O приводит к глубокому окислению этиленгликоля.

ИК-спектр промотированного катализатора, прошедшего многостадийную высокотемпературную обработку в потоке кислорода (873 K, 12 ч), представлен на рис. 3, спектр *3*. П.п. колебаний связей при 1088.7, 976.2, 717.2, 480.5 $см^{-1}$ говорят о наличии на поверхности катализатора ортофосфата серебра – Ag_3PO_4 [11, 12]. П.п. при 873.4 указывает на примесное содержание гидрофосфата серебра. П.п. при 3705.8 $см^{-1}$ соответствует группам (OH), координированным металлическими частицами серебра [19].

Таким образом, введение промотора в систему приводит к формированию на поверхности катализатора новой фазы – фосфата серебра с включениями частиц восстановленного металла. Данная система характеризуется отличными от серебра свойствами и ТПД-спектры кислорода с поверхности такого катализатора заметно отличаются от ТПД-спектров O_2 с поверхности массивного серебра: весь кислород, десорбирующийся с фосфорпромотированного образца, является высокотемпературным (T_{max} = 813 и 893 K). Благодаря ионной проводимости полифосфатного слоя, способного предоставлять ионы серебра для формирования кластеров и одновременно растворять Ag_2^sO, поверхностная структура катализатора под действием окислителя и высоких температур практически не подвергается изменениям.

Однако в условиях каталитического процесса катализатор подвергается воздействию как окислителя (O_2), так и восстановителей ($C_2H_6O_2$, H_2, $C_2H_2O_2$), содержащихся в реакционной смеси. В связи с этим изучалось взаимодействие кислорода с поверхностью промотированного катализатора, предварительно восстановленного с помощью импульса этиленгликоля.

Спектры ТПД кислорода, полученные от поверхности предварительно восстановленного этиленгликолем промотированного катализатора, представлены на рис. 4, спектры *2*, *3*. Восстановление поверхности промотированного образца проводилось путем импульсного введения этиленгликоля в количестве 1.1×10^{-3} моль в термодесорбционный

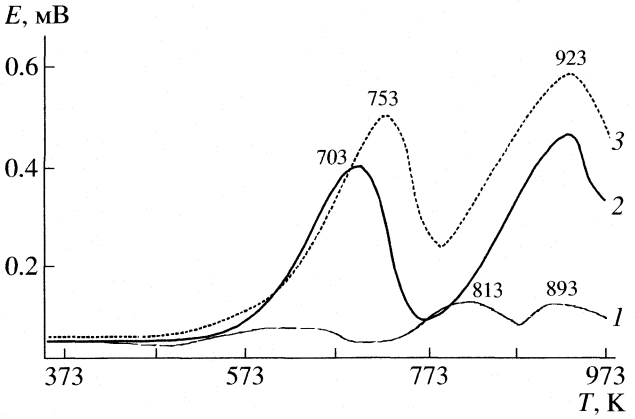
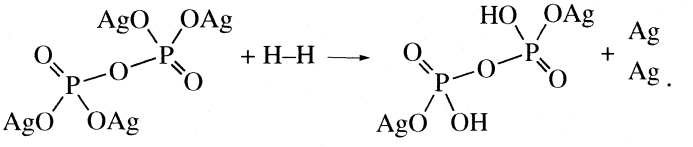


Рис. 4. ТПД-спектры кислорода с поверхности промотированного Ag-катализатора: *1* – обработка в потоке O_2 при 873 K в течение 12 ч; *2*, *3* – после предварительного восстановления поверхности импульсом этиленгликоля обработка образца в потоке O_2 в режиме охлаждения от 873 до 298 K.

реактор с последующей очисткой поверхности катализатора обработкой в потоке газа-носителя в режиме ТПД. Далее восстановленная поверхность образца обрабатывалась в потоке O_2 при охлаждении от 673 до 293 K в течение 1 ч.

Полученные после импульсного восстановления поверхности промотированного серебра и адсорбции кислорода ТПД-спектры характеризуются наличием двух интенсивных пиков O_2 с T_{max} при 753 и 923 K, связанных с десорбцией O_α- и O_β-форм кислорода. Последовательная обработка поверхности восстановленного образца кислородом приводит к смещению температур десорбции O_2 (рис. 4, спектр *3*) в высокотемпературную область. Наблюдаемый эффект может быть связан с реструктуризацией поверхности промотированного катализатора под действием импульса восстановителя, при этом незначительно меняется энергия связи кислорода с образцом.

Под действием этиленгликоля часть серебра, находящегося в составе фосфата, восстанавливается по реакции:



Количество металлических частиц серебра, сформированных под действием восстановителя, превышает количество частиц, сформированных в результате высокотемпературной обработки промотированного катализатора, что подтверждается сравнением интенсивности полученных ТПД-спектров O_2 от поверхности свежепромотированного образца и частично восстановленного образца (рис. 4, спектры *1* и *2* соответственно). Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при оптимальном соотношении окислитель/восстановитель промотированный фосфатными структурами серебряный катализатор будет активно работать длительное время.

Таким образом, методом температурно-программированной десорбции показано, что на поверхности поликристаллического серебряного катализатора присутствует несколько форм кислорода. Доминирующей формой является атомарно адсорбированный оксидоподобный кислород – Ag_2^sO, участвующий в процессах глубокого окисления этиленгликоля. Ведение промотирующей добавки приводит к упрочнению энергии связи кислорода с поверхностью серебра, о чем свидетельствует повышение температуры максимумов десорбционных пиков кислорода. На поверхности промотированного серебряного катализатора обнаружены формы высокотемпературного кислорода O_α и O_β, ответственные за селективное превращение этиленгликоля в глиоксаль.

Изучение изменений морфологии и химического состава поверхности серебряного катализатора под действием промотора методами РЭМ и ИК-спектроскопии показало, что под воздействием кислорода и температуры на поверхности промотированного катализатора через стадию образования полифосфатных структур формируется слой ортофосфата серебра. Обнаружено, что в слое промотора под действием температуры появляются металлические Ag-частицы. Импульсное восстановление приводит к значительному увеличению на поверхности катализатора количества частиц восстановленного серебра, стабилизированных фосфатным слоем. Взаимодействие промотированного катализатора с кислородом, благодаря высокой реакционной способности фосфатного слоя, не приводит к появлению поверхностных оксидных структур, участвующих в неселективном окислении этиленгликоля, но, одновременно, наблюдается десорбция высокотемпературного кислорода, ответственного за селективное превращение этиленгликоля в глиоксаль.

Работа выполнена при поддержке Ведомственной научной программы "Развитие потенциала высшей школы" (грант № ур.05.01.399), совета по грантам Фонда Президента РФ (№ МК-1571.2005.3), а также при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК02.442.11.7298).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. и др.* // Хим. пром-сть. 1997. № 12. С. 802.
2. *Gallezot P., Tretjak S., Christidis V. et al.* // J. Catal. 1993. V. 142. № 2. P. 729.
3. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н., Изатулина Г.А.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 521.
4. *Deng J.F., Wang J., Xu X.* // Catalysis Letters. 1996. V. 36. P. 207.
5. *Князев А.С., Сушкова Е.В., Водянкина О.В. и др.* // Нефтехимия. 2003. № 6. Т. 43. С. 454.
6. *Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В., Кощеев С.В., Курина Л.Н.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 1. С. 153.
7. *Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В. и др.* // Там же. 2005. Т. 46. № 1. С. 161.
8. *Самойленко В.Н., Петров Л.А., Боронин А.И. и др.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1759.
9. *Nagy A.J., Mestl G., Herein D. et al.* // J. Catal. 1999. V. 182. P. 417.
10. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Судакова Н.Н.* // Поверхность (физика, химия, механика). 1998. № 11. С. 107.
11. *Баличева Т.Г., Лобанева О.А.* Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. Л.: Изд. Лен. ун-та, 1983. 118 с.
12. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 415 с.
13. Атлас ИК-спектров фосфатов. Ортофосфаты. М.: Наука, 1981.
14. *Фромм Е., Гебхарт Е.* Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 712 с.
15. *Лепилина Р.Г., Смирнов Н.М.* Термограммы неорганических фосфатных соединений. Л.: Наука, 1984. С. 263.
16. *Syutkin V.M., Tolkatchev V.A.* // Chemical Physics. 1996. V. 212. № 1. P. 149.
17. *Cutroni M., Mandanici A., MustarellI P., Tomasi C., Federico M. I* // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 307–310. № 5. P. 963.
18. *Matic A., Swenson J., Borjesson L. et al.* // Physics B. 1999. V. 266. № 1. P. 69.
19. Современные физические методы в геохимии / Под ред. В.Ф. Барабанова. Л.: Изд. Лен. ун-та, 1990. С. 389.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 915–918

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:547.211:539.104

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ *н*-ГЕКСАНА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

© 2007 г. Н. Н. Гаджиева, А. Н. Римиханова, А. А. Гарибов

Национальная академия наук Азербайджана,
Институт радиационных проблем, Баку
E-mail: nushaba6@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2006 г.

Методом ИК-отражательно-абсорбционной спектроскопии изучены закономерности радиационно-стимулированной адсорбции *н*-гексана на поверхности алюминия. Установлено, что при действии γ-квантов центры адсорбции *н*-гексана на поверхности алюминия при комнатной температуре возникают по молекулярному и диссоциативному механизмам. Исследована кинетика адсорбции *н*-гексана в системе Al–*н*-гексан, в области $5 \le D_\gamma \le 25$ кГр обнаружена его активированная диссоциативная хемосорбция, сопровождающаяся образованием алюминийалкилов и поверхностных гидридов. Предложен возможный механизм процесса.

Изучение кинетики и механизма взаимодействия углеводородов с металлами представляет научный и практический интерес в радиационно-гетерогенном катализе. Применение различных металлов с активированной поверхностью ускоряет радиационно-химическое разложение парафинов и увеличивает эффективность получения водорода экологически чистым способом радиолиза углеводородов. При этом поверхностная адсорбция парафинов существенно влияет на ход радиационно-гетерогенного процесса разложения и тем самым на выход продуктов радиолиза. Некоторые особенности взаимодействия и активации парафинов на поверхности металлов рассмотрены в ряде теоретических и экспериментальных работ [1–4]. Однако до настоящего времени вопросы, связанные с протеканием радиационных процессов в гетерогенной системе металл–углеводород изучены недостаточно [5–7]. Поэтому в настоящей работе экспериментально исследованы закономерности радиационно-стимулированной адсорбции *н*-гексана на поверхности алюминия, полученные методом инфракрасной отражательно-абсорбционной спектроскопии (ОАС), уже зарекомендовавшим себя как перспективный метод зондирования при изучении адсорбатов на поверхности металлов [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали металлические пластинки алюминия размерами $20 \times 10 \times 2$ мм^3, полученные путем поэтапного прессования гранул Al цилиндрической формы диаметром 3 мм, высотой 6 мм марки АД-00 с помощью специальной пресс-формы, предназначенной для оптических исследований [9]. Гранулы Al помещали между двумя полированными основаниями и спрессовывали при давлениях 200, 400 и 600 кг/см^2 с выдержкой 20 мин при соответствующих давлениях. Изготовленные этим способом пластинки Al имели гладкую полированную поверхность с R = = 0.80–0.85 в ИК-диапазоне длин волн (λ = 15–2.2 мкм) [10].

С целью исключения примесных загрязнений образцы очищали растворителями (этиловым спиртом, ацетоном) и промывали дистиллированной водой. Затем образцы предварительно высушивали при комнатной температуре в среде инертного газа (Ar). Для полной очистки от органических загрязнений и дегидроксилирования поверхности алюминия образцы помещали в кварцевые ячейки и дополнительно проводили вакуумную термообработку при 673 K и $p = 10^{-5}$ Па в течение 6 ч [10].

В качестве адсорбата использовали ненасыщенные пары *н*-гексана марки "х.ч.", из которого удаляли посторонние газы многократным вымораживанием их в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Чистоту *н*-гексана проверяли хроматографическим методом. Адсорбцию *н*-C_6H_{14} проводили при комнатной температуре по методике [11].

Образцы алюминия облучали γ-квантами ^{60}Co мощностью дозы dD/dt = 1.03 Гр с$^{-1}$. При этом поглощенная доза, определенная ферросульфатным дозиметром составляла D_γ = 0.5–40 кГр.

ИК-спектры отражения при падении линейно-поляризованного излучения на образец под углом ϕ = 10° измеряли на спектрофотометре "Specord 71 IR" в области 4000–650 см$^{-1}$ при комнатной температуре. С этой целью нами была разработа-

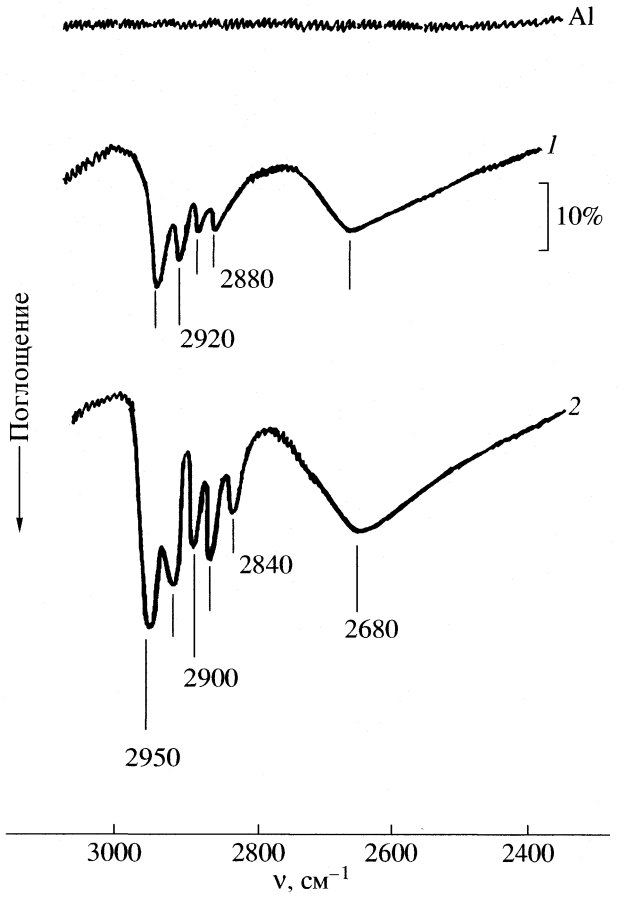


Рис. 1. ИК-спектры поглощения *н*-гексана, адсорбированного на поверхности алюминия; исходного (*1*) и γ-облученного (*2*) при D_γ = 10 кГр, T = 300 K, p = 20 Па.

на и изготовлена кварцевая ячейка с окошком из CaF_2, позволяющая получать спектры адсорбированного *н*-гексана и следить за изменениями в результате его разложения под действием γ-излучения. При перекрывании полос проводили разложение суммарного контура на индивидуальные компоненты по методике [12]. Для ОАС оптические плотности полос поглощения определяются как

$$D = -\lg(R/R_0),$$

где R_0 и R – коэффициенты отражения от чистого металла и металла с адсорбатом соответственно [8]. По формуле (1) рассчитывали оптические плотности D и D_0 полос валентных колебаний C–H и Al–H адсорбированного *н*-гексана (D_0 – оптическая плотность в исходном образце, D – в обработанных образцах) и определяли их соотношения D/D_0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектры поглощения *н*-гексана, адсорбированного на дегидроксилированной поверхности алюминия, в области валентных колебаний C–H при комнатной температуре представлены на рис. 1 (кривая *1*). Видно, что адсорбция *н*-гексана на поверхности алюминия сопровождается появлением ряда полос поглощения (п.п.): узких – при ν_{max} = 2950 и 2920 см$^{-1}$, слабых – при 2900 и 2880 см$^{-1}$ и интенсивной широкой – при 2680 см$^{-1}$. Узкие полосы близки по положению к полосам, характерным для ν(CH) в спектрах *н*-C_6H_{14} в газовой фазе [13], что позволяет отнести их к физически адсорбированному *н*-гексану. Асимметричная широкая полоса с максимумом при 2680 см$^{-1}$ отнесена к колебанию одной из C–H-связей в молекуле *н*-C_6H_{14}, возмущенной поверхностными центрами алюминия. Необычно низкая частота колебаний, а также сравнительно большие интенсивность и ширина свидетельствуют о сильном возмущении молекул *н*-гексана при адсорбции. Комплекс, к которому относится эта п.п., нестабилен и разрушается вакуумированием при комнатной температуре. Это позволяет отнести эту полосу к *н*-гексану, адсорбированному в молекулярной форме.

Образование молекулярного комплекса теоретически доказано в рамках неэмпирического квантово-химического расчета профиля потенциальной энергии диссоциативной адсорбции метана на поверхности Ni и экспериментально установлено при изучении его адсорбции на металлических поверхностях (Fe, Ni, Pt) [2, 13].

Слабые п.п. с максимумами при 2900 и 2880 см$^{-1}$ свидетельствуют о незначительной диссоциативной адсорбции *н*-гексана на поверхности Al, что связано с еще более низкими, чем для H-связанных комплексов, концентрациями таких форм, особенно при низкой (комнатной) температуре взаимодействия.

При изучении адсорбции *н*-гексана на предварительно γ-облученных образцах алюминия нами установлено, что, начиная с определенных значений дозы облучения (D_γ = 5 кГр), при комнатной температуре наблюдается сильная диссоциативная хемосорбция (рис. 1, кривая *2*). Она происходит в результате взаимодействия *н*-гексана с поверхностно-активными центрами, образовавшимися под действием γ-квантов в алюминии. Об этом свидетельствуют увеличение и перераспределение интенсивностей п.п. при 2900 и 2880 см$^{-1}$, а также появление в ИК-спектре новой п.п. с максимумом при 2840 см$^{-1}$. Наблюдаемые полосы поглощения, по-видимому, относятся к валентным колебаниям C–H-связей фрагментов CH_3, C_2H_5 и др., связанных с алюминием (алюминийалкилам) [14–16].

Протекание диссоциативной адсорбции подтверждается также появлением в ИК-спектре (рис. 2) в области 2000–1700 см$^{-1}$ полос с частотами 1920, 1830 и 1760 см$^{-1}$, которые относятся к

связям Al–H поверхностных гидридов алюминия [16–18]. Образование гидридов при взаимодействии *н*-гексана с алюминием согласуется с гидридным механизмом взаимодействия металлов с углеводородами [19], согласно которому, в первой стадии реакции после ориентации молекул *н*-гексана на поверхности алюминия и взаимной поляризации молекулярных и атомных слоев на границе раздела фаз алюминий-*н*-гексан происходит образование новой химической связи металл–водород, и на поверхности металла возникает новое химическое соединение гидрид. Образование трех различных типов гидридов связано с различными координационными числами координационно-ненасыщенного атома алюминия [18, 20]. В зависимости от дозы облучения происходит перераспределение интенсивностей этих полос.

С целью выявления спектро-кинетических закономерностей радиационно-стимулированной адсорбции *н*-гексана на поверхности алюминия изучены кинетические кривые адсорбции, т.е. зависимости изменений относительных оптических плотностей D/D_0 полос молекулярно и диссоциативно адсорбированных форм *н*-гексана от поглощенной дозы γ-облучения, которые приведены на рис. 3а. Видно, что кинетическая особенность радиационно-стимулированной хемосорбции состоит из определенного начального индукционного периода при $D_\gamma \le 5$ кГр, (связанного с залечиванием биографических дефектов), линейной области при $2 \le D_\gamma \le 25$ кГр (обусловленной генерацией адсорбционно-активных центров и адсорбцией на этих центрах дополнительных молекул *н*-C_6H_{14}), а также из стационарной области насыщения при $D_\gamma > 25$ кГр. По-видимому, под действием γ-излучения в алюминии происходит генерация новых активных поверхностных состояний, плотность которых с увеличением дозы γ-излучения в алюминии растет, увеличивается и вероятность взаимодействия их с адсорбированными молекулами *н*-гексана, что обусловливает их диссоциацию. В то же время кинетическая кривая молекулярно адсорбированного *н*-гексана характеризуется двумя областями: в области $5 \le D_\gamma \le 10$ кГр наблюдается образование, а при $D_\gamma > 10$ кГр – происходит распад молекулярного Н-комплекса (рис. 3а, кривая *2*). Наличие активированной диссоциативной хемосорбции в области $5 \le D_\gamma \le 25$ кГр подтверждается также ходом кинетической кривой, полученной для поверхностных гидридов алюминия (рис. 3б).

Таким образом, в области поглощенной дозы $5 \le D_\gamma \le 25$ кГр обнаруживается активированная диссоциативная хемосорбция, которая объясняется как увеличением числа центров активированной адсорбции за счет поверхностно возбужденных состояний алюминия с увеличением дозы γ-излучения, так и разложением Н-связанных комплексов в результате передачи энергии возбуждения к молекулам *н*-гексана. Активированная адсорбция *н*-гексана наблюдалась также на поверхности никеля [21], а согласно [2], диссоциативная адсорбция метана на металлах обычно носит активированный характер.

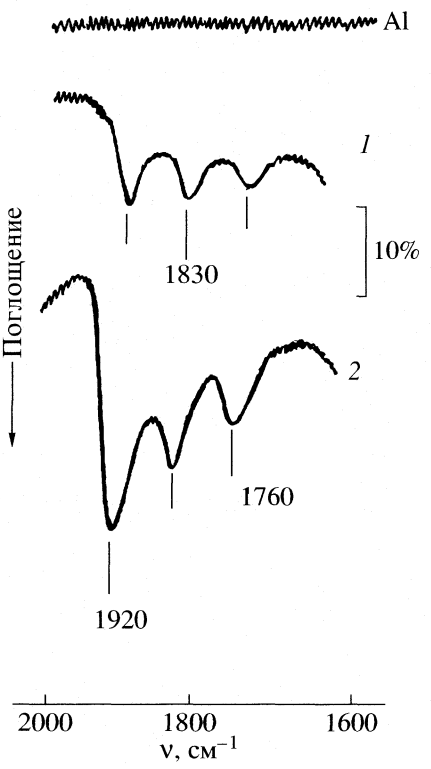


Рис. 2. ИК-спектры поверхностных гидридов алюминия, возникающих в результате адсорбции *н*-гексана на поверхности Al при $D_\gamma = 5$ (*1*) и 10 кГр (*2*).

Полученные ИК-спектроскопические данные позволяют сделать вывод, что под действием γ-квантов происходит радиационно-стимулированная адсорбция *н*-гексана на поверхности алюминия. Механизм данного процесса можно представить следующим образом: под действием γ-излучения на поверхности Al образуются активные состояния S* (ионы, координационно-ненасыщенные атомы, локализованные заряды и т.д.) и из нее выходит вторичное электронное излучение ($e_{вт}$):

$$Al \xrightarrow{\gamma} S^*, e_{вт}.$$

Взаимодействие с *н*-гексаном приводит к возбуждению молекул *н*-C_6H_{14}:

$$н\text{-}C_{16}H_{14} \xrightarrow[S^*]{e_{вт}} н\text{-}C_6H_{14}^* \text{ (адс.)},$$

где *н*-$C_6H_{14}^*$ (адс.) – возбужденное адсорбированное состояние молекул *н*-гексана.

На поверхностно-активных состояниях S* возбуждение молекул *н*-гексана осуществляется через стадии комплексообразования с дальнейшей передачей энергии возбуждения комплекса к мо-

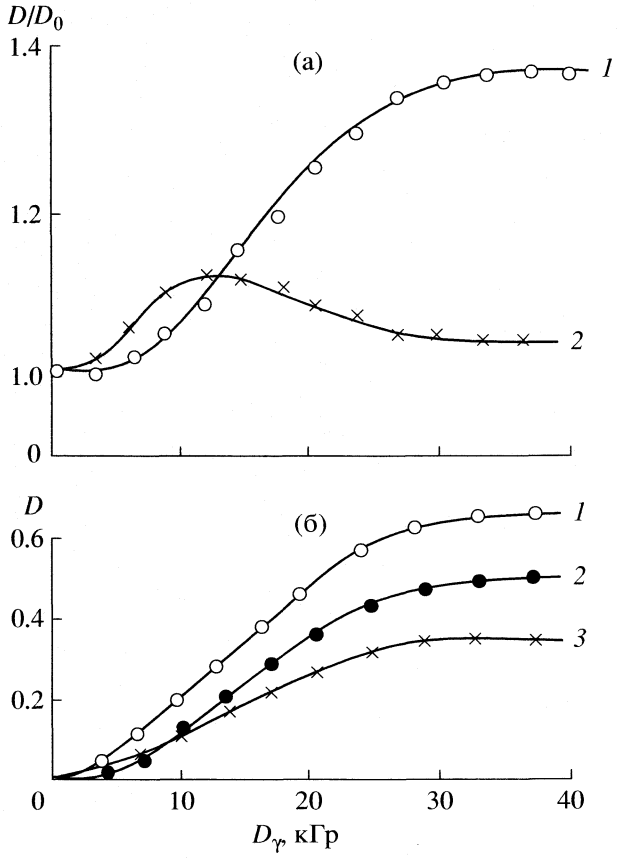


Рис. 3. Зависимости от поглощенной дозы γ-облучения в системе Al–адсорбированный *н*-гексан относительных оптических плотностей полос молекулярно (*1*) и диссоциативно (*2*) адсорбированного *н*-гексана (а) и оптических плотностей полос поглощения поверхностных гидридов алюминия (б): ν_{max} = 2680 (*1*а), 2880 (*2*а), 1920 (*1*б), 1830 (*2*б) и 1760 $см^{-1}$ (*3*б).

лекулам *н*-C_6H_{14}. Затем распад возбужденных молекул *н*-гексана сопровождается образованием промежуточных (H, CH, CH_2, CH_3, C_2H_5) продуктов разложения. Промежуточные активные продукты разложения могут взаимодействовать с поверхностно-активными состояниями алюминия и образовывать его гидриды и алкилы.

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров *н*-гексана, адсорбированного на поверхности γ-облученных образцов алюминия, сделан вывод о комплексообразовании с сильным возмущением связи С–Н (молекулярная форма адсорбции) и о возможности протекания диссоциативной адсорбции с образованием алюминийалкилов и поверхностных гидридов. В области поглощенной дозы $2 \le D_\gamma \le 25$ кГр обнаружена активированная диссоциативная адсорбция, обусловленная как увеличением числа поверхностно-активных центров, образовавшихся под действием γ-квантов в алюминии, так и разрушением молекулярных комплексов, являющихся переходным состоянием в адсорбционных процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нечаев Е.А.* Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Вища школа, 1989. 144 с.
2. *Авдеев В.И., Жидомиров Г.М.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 2. С. 225.
3. *Brand J.L., Arena M.V., Deckert A.A. et al.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 8. P. 5136.
4. *Кислюк М.У.* // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 246.
5. *Кабакчи С.А., Будаев М.А., Ковалевич О.М.* // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. С. 295.
6. *Гаджиева Н.Н., Римиханова А.Н.* // Тез. докл. IV Баховской конф. по радиационной химии. Москва, 1–3 июня 2005. С. 31.
7. *Gadzhieva N. N., Rimikhanova A. N.,Garibov A.A.* // Abstracts. The 3d Int. Conf. "Ecological Chemistry 2005". 20–21 May 2005. Chisinau. Moldova, 2005. P. 94.
8. *Hollins P., Pritchard J.* "Vibration spectroscopy of absorbates" / Ed. by R.F. Willis. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer Verlag, 1980. P. 125.
9. *Гаджиева Н.Н* // Докл. Межд. конф. "Физико-химические процессы в неорганических материалах" (ФХП-9). Кемерово. 22–25 сентября. 2004. С. 505.
10. *Gadzhieva N.N.* // Proc. 2nd Int. Conf. on Technical and Physical Problems in Power Engineering (TPE-2004). 6–8 September. 2004. Tabriz-Iran. P. 502.
11. *Гаджиева Н.Н.* // Журн. прикл. спектр. 2005. Т. 72. № 4. С. 440.
12. *Miyata H., Fujii Y., Jnni S., Kubokawa V.* // Appl. Spectr. 1986. V. 40. № 8. P. 1177.
13. *Luntz A.C., Harris J.* // Surf. Sci. 1991. V. 258. P. 397.
14. *Свердлов А.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. С. 95.
15. *Hara M., Domen K., Onishi T., Nozoye H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95 (1). P. 6.
16. *Hara M., Domen K., Nozoye H.* // Surf. Sci. 1991. V. 242. P. 459.
17. *Hara M., Domen K., Kato M. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1990. P. 1717.
18. *Давыдов А. А., Буднева А. А.* // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 781.
19. *Корсакс У.А., Филимонов В.Н., Локенбах А.К. и др.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1978. № 2. С. 245.
20. *Гаджиева Н.Н.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 43.
21. *Псху З.В., Караева Е.И., Ягодовский В.Д.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 7. С. 1339.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 919–922

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 544.27:539.22

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АНИЗОТРОПИИ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ ЖИДКИХ *н*-АЛКАНОВ И *н*-СПИРТОВ

© 2007 г. О. В. Шуваева

Тульский государственный университет

E-mail: shuvaeva9@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.03.2006 г.

Применен фотоэлектроколориметрический анализ для определения светорассеяния жидкостей в электрическом поле высокой напряженности, с помощью которого по формуле Рэлея рассчитаны значения молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов и *н*-спиртов для различных длин волн.

Электрофизические и оптические свойства веществ являются важным источником информации об их структуре. Наиболее исследованы газы и разбавленные растворы, наименее – чистые жидкости, в частности полярные и сильно полярные благодаря наличию собственного ненулевого дипольного момента и способности к ассоциации [1].

Молекулярная анизотропия поляризуемости является важной оптической характеристикой жидкостей, в том числе растворителей, поскольку она отвечает за растворимость в них различных веществ. Но вследствие трудностей аппаратурного характера величины молекулярной анизотропии поляризуемости, измеренные методом молекулярного рассеяния света и с помощью эффекта Керра в работах разных авторов различаются на 30–40% [2, 3].

Задача данной работы – разработка методики расчета молекулярной анизотропии поляризуемости для чистых жидкостей (в том числе сильноассоциированных), которая позволит получать приемлемые результаты вне зависимости от величины собственных дипольных моментов и характера симметрии их молекул.

В качестве объектов исследования выбраны представители гомологических рядов *н*-алканов (*н*-нонан, *н*-декан, *н*-ундекан, *н*-додекан) и *н*-спиртов (пропанол-1, бутанол-1, пентанол-1, гексанол-1), наиболее широко используемые в качестве растворителей [3].

Предлагаемая методика расчета молекулярной анизотропии поляризуемости выбранных жидкостей, включает в себя следующие этапы:

1) исследование светопропускания T, % жидких *н*-алканов и *н*-спиртов при воздействии на них электрического поля высокой напряженности в зависимости от длины волны света λ, объема жидкостей V, напряженности электрического поля E, угла наблюдения θ;

2) измерение коэффициентов рассеяния Рэлея $R_{90,\,ор}$ для рассеяния света на флуктуациях ориентации под углом 90° к направлению наблюдения;

3) расчет молекулярной анизотропии поляризуемости γ^2 по формуле Рэлея;

4) построение регрессионных уравнений для расчета молекулярной анизотропии поляризуемости γ^2 жидких *н*-алканов и *н*-спиртов в гомологических рядах в зависимости от числа атомов углерода в молекулах и длины волны света.

Исследование светопропускания осуществлялось на установке, схема которой изображена на рисунке. Ниже указаны параметры проведенного

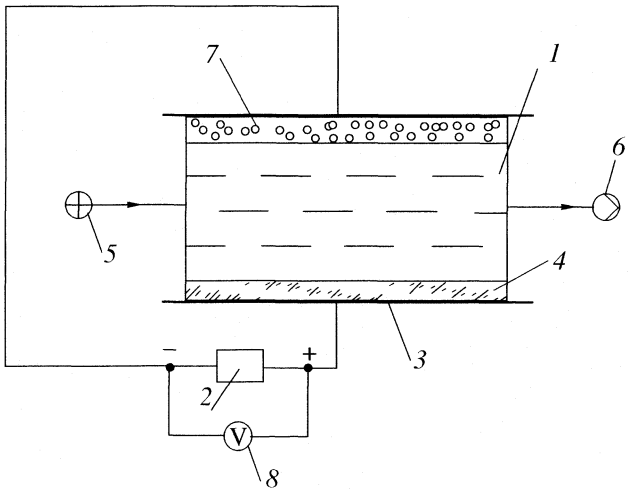


Схема электродного устройства для воздействия на жидкости электрического поля: *1* – кювета с жидкостью (оргстекло), *2* – высоковольтный источник напряжения, *3* – электроды, *4* – диэлектрическое днище кюветы, *5* – источник света, *6* – фотодатчик, *7* – парогазовая прослойка, *8* – киловольтметр.

Таблица 1. Коэффициент Рэлея ($R_{90,ор} \times 10^{-6}$, $м^{-1}$) для различных длин волн фотоэлектроколориметра (λ, нм). Обобщенные результаты эксперимента

Жидкость	λ = 750	λ = 670	λ = 590	λ = 540	λ = 490
н-Нонан	0.8365	1.4016	2.2014	3.3426	4.6963
н-Декан	0.9980	1.5043	2.7151	3.9625	5.6136
н-Ундекан	1.1521	1.8345	3.0893	4.4762	6.3107
н-Додекан	1.3135	2.0767	3.4856	4.5129	7.0445
Пропанол-1	–	–	6.0172	8.6589	13.0617
Бутанол-1	–	0.5944	1.0053	1.4529	2.1867
Пентанол-1	–	0.8494	1.5336	2.3482	3.3956
Гексанол-1	0.7045	1.1447	1.9813	2.9279	4.5180

эксперимента: размер потенциалзадающих электродов $l \times b = 10 \times 10$ см; напряжение на выходе источника высокого напряжения – 10 ± 0.5 кВ; погрешность измерения светопропускания фотоэлектроколориметром КФК-2 – 0.05%; температура исследуемых жидкостей в ходе эксперимента – 20 ± 0.5°C; длины волн источника света фотоэлектроколориметра – 490, 540, 590, 670, 750 нм; напряженность поля, действовавшего на жидкости в процессе проведения эксперимента – 222.2 кВ/м.

Светопропускание жидкостей характеризовалось в процентах по отношению к исходному его значению, когда внешнее воздействие не осуществлялось, и которое составляло 100% по шкале концентрационного колориметра. Концентрационный колориметр КФК-2, с помощью которого измерялось светопропускание жидкостей, модернизован введением плоских медных электродов *3*, позволяющих создавать электрическое поле от высоковольтного источника напряжения *2*. Обеспечено исключение возможности пробоя жидкости за счет применения диэлектрического днища ячейки *4* и парогазовой прослойки *7*. Напряжение на выходе источника высокого напряжения контролировалось с помощью киловольтметра *8* типа С-196. Электрическое поле воздействовало на жидкости в пределах трехслойного конденсатора "парогазовый слой – жидкость – диэлектрическое днище", что позволило исключить процессы электролиза, электрофореза, анодного растворения электродов в жидкостях [4]. Нагревание жидкостей исключалось за счет времени проведения эксперимента. Критическое время $t_{кр}$ определялось из условия, что температура жидкостей в ходе эксперимента не должна повышаться более чем на 1 K. Таким образом, критическое время в ходе эксперимента составило $t_{кр} = 60$ мин.

В [5] показано, что в результате действия электрического поля на жидкие *н*-алканы и *н*-спирты их светопропускание уменьшается. Доказан факт уменьшения светопропускания за счет рассеяния света по механизму Рэлея (интенсивность рассеянного света оказалась прямо пропорциональной объему жидкостей, обратно пропорциональной четвертой степени длины волны, а диаграммы Ми имели вид эллипсов, вытянутых по оси *X*), измерены коэффициенты Рэлея ($R_{90,ор}$). Обобщенные результаты эксперимента приведены в табл. 1.

Величины молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов и *н*-спиртов по данным о светорассеянии жидкостей в электрическом поле высокой напряженности рассчитаны с помощью формулы Рэлея [5]:

$$\gamma^2 = (R_{90,ор} - QN_1a_\xi^2)/QN_1, \qquad (1)$$

Таблица 2. Сравнение опытных ($\gamma^2_{эксп}$ для длин волн фотоэлектроколориметра λ, нм) и справочных (γ^2) величин молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов и *н*-спиртов

Жидкость	$\gamma^2_{эксп} \times 10^{60}$, $м^6$					$\gamma^2 \times 10^{60}$, $м^6$ [6]
	λ = 750	λ = 670	λ = 590	λ = 540	λ = 490	
н-Нонан	7.6	8.9	9.0	8.5	9.1	7.9; 8.85
н-Декан	10.2	10.4	11.0	12.2	12.3	12.3; 10.3
н-Ундекан	10.1	11.6	10.3	12.0	15.9	15.2; 12.4
н-Додекан	9.6	10.6	11.5	13.8	16.8	18.2; 14.4
Пропанол-1	–	–	1.2	1.1	1.3	1.3
Бутанол-1	–	1.7	1.9	2.1	2.4	–
Пентанол-1	–	3.4	3.4	3.5	3.7	–
Гексанол-1	4.0	4.9	5.0	5.2	5.3	–

где $Q = \frac{104\pi^4}{45\lambda^4}\left(\frac{n^2+2}{3}\right)^4$, $R_{90,\,ор}$ – коэффициент Рэлея для рассеяния света на флуктуациях ориентации под углом 90° к направлению наблюдения, N_1 – число частиц в м^3, n – показатель преломления жидкости, a_ξ – средняя поляризуемость молекулы, λ – длина волны света.

Результаты расчета молекулярной анизотропии поляризуемости по формуле (1) приведены в табл. 2, где они сравниваются со справочными величинами молекулярной анизотропии поляризуемости [6].

Исходя из экспериментальных величин молекулярной анизотропии поляризуемости $\gamma^2_{эксп}$ *н*-алканов и *н*-спиртов методом наименьших квадратов построены зависимости $\gamma^2 = f(N_C)$, где N_C – число атомов углерода в молекулах *н*-алканов и *н*-спиртов. Уравнения регрессии имели вид линейной зависимости

$$\gamma_i^2 = (k_l N_C + k_m) \times 10^{-60}, \qquad (2)$$

где $l = 1$, $m = 2$ для *н*-алканов и $l = 3$, $m = 4$ для *н*-спиртов. Коэффициенты уравнений регрессии представлены в табл. 3.

Аналогичным образом построены зависимости $\gamma^2 = f(\lambda^4)$. Уравнения регрессии также имели вид линейной зависимости

$$\gamma_i^2 = (k_1\lambda^4 + k_2) \times 10^{-60}. \qquad (3)$$

Коэффициенты уравнений регрессии (3) приведены в табл. 4.

В табл. 5 проведено сравнение теоретических величин молекулярной анизотропии поляризуемости из работы [7] и рассчитанных по формуле (2) величин молекулярной анизотропии поляризуемости. Погрешность составила 31–67%. Это связано, прежде всего, с тем, что значения теоретических величин молекулярной анизотропии поляризуемости сильно завышены вследствие приближенности формул, используемых автором для их расчета.

Эффективность предлагаемой методики расчета молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов и *н*-спиртов подтверждается тем, что при сравнении величин молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов, рассчитанных по предлагаемой в данной работе схеме, со справочными значениями этой величины из работы [6], погрешность $\Delta = (\gamma^2/\gamma^2_{эксп}) \times 100\%$ составила 3.4–26.0%. Для спиртов погрешность Δ составила 1.2–14.0% (табл. 6, 7). Это связано с тем, что при расчете молекулярной анизотропии поляризуемости в данной работе не учитывалась изомерия, возможность образования комплексов, тот факт, что, по мере нарастания молекулярной

Таблица 3. Величины коэффициентов уравнения регрессии (2) для жидких *н*-алканов и *н*-спиртов

λ, нм	k_1	k_2	k_3	k_4
	н-алканы		*н*-спирты	
750	1.09	–1.49	–	–
670	0.49	4.89	1.61	–4.68
590	0.75	2.75	1.27	–2.84
540	1.57	–4.86	1.59	–4.01
490	–	–	1.32	–2.76

Таблица 4. Величины коэффициентов уравнения регрессии (3) для жидких *н*-алканов и *н*-спиртов

Жидкость	$-k_1$	k_2
н-Нонан	0.46	9.55
н-Декан	1.52	14.28
н-Ундекан	0.85	12.54
н-Додекан	2.36	16.15
Пропанол-1	0.19	1.35
Бутанол-1	0.40	2.49
Пентанол-1	0.15	3.68
Гексанол-1	0.23	5.34

Таблица 5. Сравнение рассчитанных по формуле (2) γ^2 и теоретических $\gamma^2_{теор}$ величин молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов для $\lambda = 546$ нм

н-Алканы	$\gamma^2_{теор} \times 10^{60}$, м^6 [7]	$\gamma^2 \times 10^{60}$, м^6	Δ, %
н-Пентан	4.37	2.99	31
н-Гексан	6.83	4.56	33
н-Гептан	9.84	6.13	38
н-Октан	13.4	7.70	43
н-Нонан	17.5	9.27	47
н-Декан	22.1	10.84	51
н-Ундекан	27.3	12.41	55
н-Додекан	33.1	13.98	58
н-Тридекан	39.4	15.55	61
н-Тетрадекан	46.2	17.12	63
н-Пентадекан	53.6	18.69	65
н-Гексадекан	61.5	20.26	67

Таблица 6. Сравнение рассчитанных по формуле (2) γ^2 и теоретических $\gamma^2_{теор}$ величин молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-спиртов

н-Спирты	$\gamma^2_{теор} \times 10^{60}$, м^6 [7]	$\gamma^2 \times 10^{60}$, м^6	Δ, %
Гептанол-1	10.24	7.12	30
Октанол-1	13.69	8.71	36

Таблица 7. Сравнение величин молекулярной анизотропии поляризуемости $\gamma^2_{теор}$ *н*-алканов, рассчитанных по формуле (3) и экспериментальных величин $\gamma^2_{эксп}$ [6]

Жидкость	$\gamma^2_{эксп} \times 10^{60}$, м^6	$\gamma^2_{теор} \times 10^{60}$, м^6	Δ, %	$\gamma^2_{эксп} \times 10^{60}$, м^6	$\gamma^2_{теор} \times 10^{60}$, м^6	Δ, %
	λ = 633 нм			λ = 694 нм		
н-Нонан	8.50	8.81	3.4	7.90	8.48	6.8
н-Декан	10.70	11.84	9.3	10.40	10.75	3.3
н-Ундекан	12.4	11.19	9.8	9.31	10.58	12.0
н-Додекан	14.4	12.36	14.0	10.80	10.67	1.2

массы, возможно нарушение линейности молекул *н*-алканов. Тем не менее такая погрешность может считаться приемлемой, поскольку предложенные ранее схемы расчета молекулярной анизотропии поляризуемости [2, 7] имели погрешность, достигающую 30–65%.

Таким образом, предложена методика расчета молекулярной анизотропии поляризуемости жидких *н*-алканов и *н*-спиртов на основании данных о светорассеянии в электрическом поле высокой напряженности с помощью формулы Рэлея. Развита схема расчета молекулярной анизотропии поляризуемости для различных длин волн и в зависимости от числа атомов углерода в молекулах *н*-алканов и *н*-спиртов, что позволяет использовать эту схему, не обращаясь к трудоемкому эксперименту. Учет эффектов изомеризации, образования комплексов в будущем может привести к лучшей сходимости экспериментальных и расчетных значений молекулярной анизотропии поляризуемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Краснов К.С.* Физическая химия в 2-х томах. Т. 1. М.: Высшая школа, 1998. 748 с.
2. *Годжаев Н.М.* Оптика. М.: Высшая школа, 1977. 432 с.
3. *Верещагин А.Н.* Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 176 с.
4. *Шуваева О.В.* Оптико-поляризационные эффекты в жидких диэлектриках при действии электрического поля высокой напряженности: Дис. ... канд. техн. наук. Тула: ТГУ, 2004.
5. *Красиков Н.Н., Шуваева О.В.* // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 6. С. 1133.
6. *Верещагин А.Н.* Характеристики анизотропии поляризуемости молекул. Справочник. М.: Наука, 1982. 250 с.
7. *Вукс М.Ф.* Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: ЛГУ, 1984. 334 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 923–929

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.113:541.49

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АНТИМИКРОБНОГО ПРЕПАРАТА НОРФЛОКСАЦИНА С АНТИОПУХОЛЕВЫМИ АНТИБИОТИКАМИ АНТРАЦИКЛИНОВОЙ СЕРИИ

© 2007 г. М. П. Евстигнеев*, К. А. Рыбакова*, Д. Б. Дэвис**

*Севастопольский национальный технический университет, Украина

E-mail: max_evstigneev@mail.ru

**Беркбек колледж Лондонского университета, Великобритания

Поступила в редакцию 28.03.2006 г.

Методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии исследовано комплексообразование в растворе антимикробного агента норфлоксацина (NOR) с антиопухолевыми антрациклиновыми антибиотиками – дауномицином (DAU) и ногаламицином (NOG). На основании концентрационных и температурных зависимостей химических сдвигов протонов взаимодействующих молекул получены значения равновесных констант и термодинамические параметры (энтальпия и энтропия) гетероассоциации антибиотиков. Показано, что NOR взаимодействует в водном растворе с DAU/NOG с образованием стопочных гетерокомплексов с параллельной ориентацией хромофоров молекул. Сделан вывод, что существование подобных взаимодействий в растворе необходимо учитывать при совместном использовании антрациклинов и хинолонов в комбинированной химиотерапии, оно может давать вклад в наблюдаемый медико-биологический синергизм действия этих антибиотиков.

Норфлоксацин (NOR) является представителем фторхинолоновой группы антибиотиков, которые обладают выраженным бактерицидным действием и находят широкое применение в клинической практике. NOR характеризуется оптимальной фармакокинетикой, высокой биодоступностью, хорошей переносимостью и высокой активностью по отношению к возбудителям, резистентным к другим противомикробным средствам [1, 2]. Как и для других антибиотиков фторхинолоновой серии, противомикробное действие норфлоксацина объясняется специфическим ингибированием гиразы ДНК – топоизомеразы II бактериального типа, которая раскручивает суперспирализованную ДНК перед началом репликации и транскрипции, что приводит к прекращению размножения микроорганизма [3, 4].

Хинолоновые антибиотики проявляют ярко выраженный синергизм при использовании совместно с другими препаратами. Фторхинолоны могут взаимодействовать с метилксантинами (кофеин, теофиллин), увеличивая продолжительность их действия и усиливая токсические эффекты. Результаты проведенных к настоящему времени исследований свидетельствуют о значительном эффекте ингибирования хинолоновыми антибиотиками процессов метаболизма ксантинов в организме [5]. Известно, что хинолоновые препараты также способны проявлять синергизм действия и с антрациклиновыми антиопухолевыми антибиотиками [6, 7]. При этом фторхинолоны демонстрируют существенную цитотоксичность, зависящую от времени и дозы экспозиции, что является весомым основанием для использования хинолонов в комбинированной противораковой химиотерапии.

В настоящее время отсутствует четкое понимание механизмов и причин экспериментально наблюдаемого медико-биологического эффекта при использовании ароматических препаратов в комбинации. Сложность интерпретации синергизма лекарственных соединений заключается, во-первых, в том, что молекулярные мишени их действия в клетке могут быть различными и не всегда однозначно определенными, а во-вторых, механизм действия каждого из препаратов в отдельности, как правило, не является до конца выясненным. Ярким примером тому может служить группа наиболее хорошо исследованных антрациклиновых антибиотиков, для которых как минимум два существенно различных механизма предлагаются в качестве базовых для объяснения антиопухолевой активности: интеркаляция в ДНК и формирование свободных радикалов [8–10]. Вместе с тем попытки интерпретировать синергизм антибиотиков в некоторых отдельных случаях имеют место.

Ранее было показано, что ароматические молекулы антибиотиков могут взаимодействовать между собой в растворе и образовывать гетерокомплексы вследствие планарности структуры хромофора ароматических молекул, обусловливающей эффективное стэкинг-взаимодействие между ними в комплексе [11]. Таким образом, в

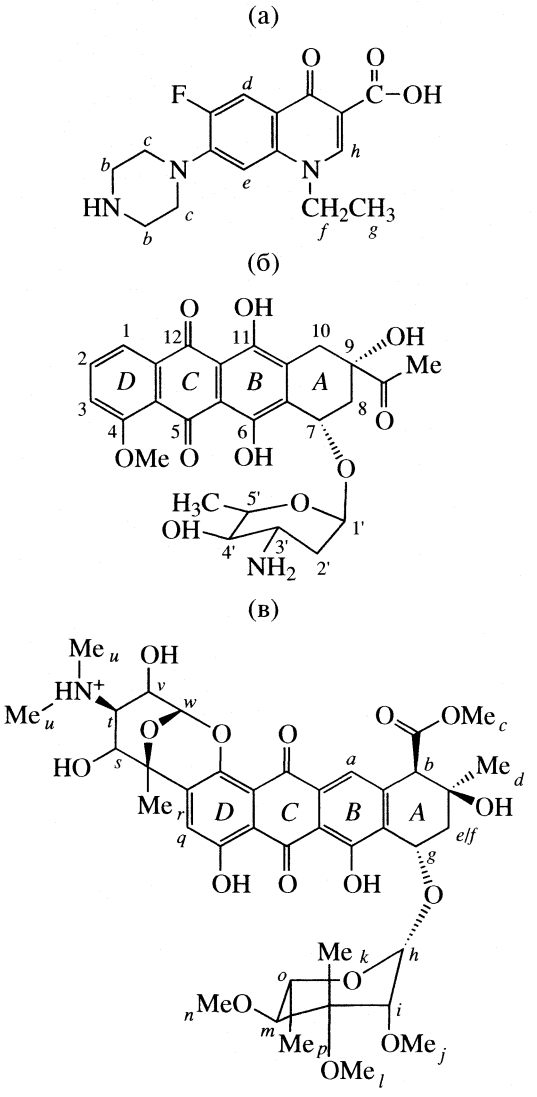


Рис. 1. Структурные формулы молекул антибиотиков норфлоксацина (а), дауномицина (б) и ногаламицина (в).

качестве одного из возможных молекулярных механизмов, дающих вклад в синергетический биологический эффект применения ароматических антибиотиков в комбинации можно предположить механизм комплексообразования препаратов в физиологической среде (гетероассоциация), приводящий к изменению эффективных концентраций агрегатов молекул в организме и тем самым влияющий на их биологическое действие.

Можно ожидать как минимум два биологически значимых последствия такого взаимодействия. Во-первых, скорость метаболической активации/деактивации в биологической жидкости может существенно изменяться по сравнению с кинетикой трансформации свободного антибиотика в физиологическом растворе. Ранее подобный механизм был предложен для интерпретации уменьшения токсичности доксорубицина и некоторых ароматических канцерогенов в присутствии ароматического витамина рибофлавина [12, 13]. Во-вторых, скорость абсорбции различных препаратов сразу после введения в организм может изменяться вследствие взаимодействия между ними. Так как NOR и антрациклины содержат плоский ароматический хромофор, можно предположить, что NOR также способен к формированию комплексов с антрациклиновыми антибиотиками. Это может давать вклад в наблюдаемый медико-биологический синергизм совместного использования норфлоксацина и антрациклинов.

В настоящей работе методом ^{1}H ЯМР-спектроскопии (500 МГц) исследована гетероассоциация ароматического антибактериального препарата норфлоксацина с противоопухолевыми антибиотиками антрациклиновой группы – дауномицином (DAU) и ногаламицином (NOG) в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Антибиотики норфлоксацин (“Sigma”), дауномицин (“Fluka”) и ногаламицин (“Sigma”) (рис. 1) растворяли в D_2O с изотопной чистотой 99.95% (“Sigma”) и лиофилизовали. Растворы готовили путем добавления взвешенного количества образца в дейтерированном 0.1 М фосфатном буфере (pD 7.1), содержащем 10^{-4} моль/л EDTA. ^{1}H ЯМР 1М- и 2М-спектры измерены на спектрометре “Bruker DRX” с резонансной частотой 500 МГц. Концентрационные измерения протонных химических сдвигов молекул в смешанных растворах DAU–NOR и NOG–NOR выполняли при фиксированной концентрации NOR (0.804 мМ в DAU–NOR-эксперименте и 0.402 мМ в NOG–NOR-эксперименте) и варьируемых концентрациях DAU и NOG (рис. 2) Температурные зависимости химических сдвигов протонов молекул во всех экспериментах измеряли в диапазоне температур от 278 до 348 K (рис. 2). Химический сдвиг определяли относительно (2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислоты), в качестве внутреннего стандарта использовали бромид тетраметиламмония. Двумерные спектры гомоядерной корреляционной ^{1}H ЯМР-спектроскопии (2M-TOCSY и 2M-ROESY) использовали для полного отнесения сигналов необменивающихся протонов взаимодействующих молекул. Методика приготовления образцов и проведения экспериментов описана в [14].

Построение наиболее вероятных структур гетерокомплексов исследованных молекулярных систем производили с учетом водного окружения методами молекулярной механики с использованием программы XPLOR [15]. Топологию и параметризацию атом-атомных взаимодействий

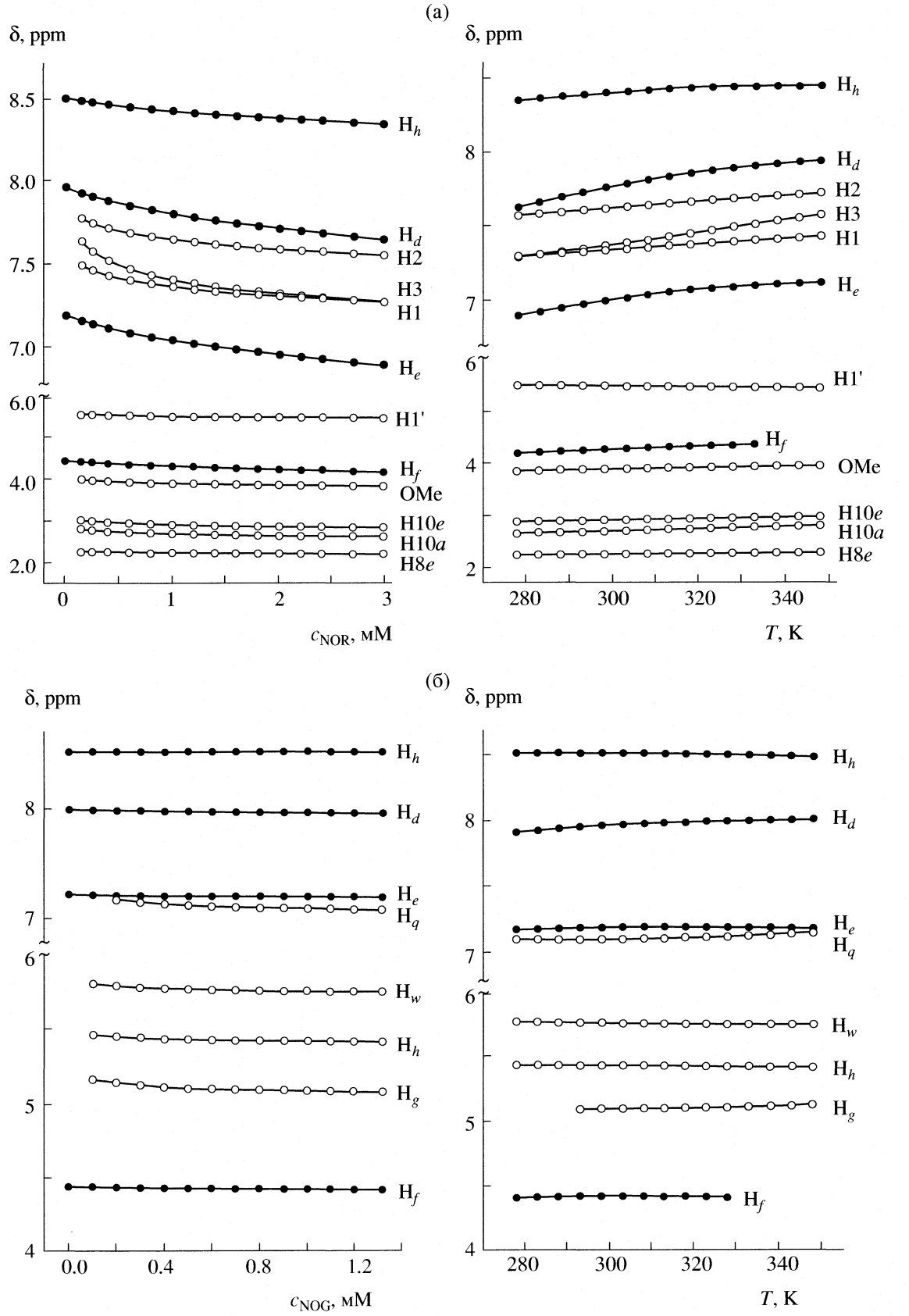


Рис. 2. Концентрационные и температурные зависимости химических сдвигов протонов взаимодействующих молекул в системах DAU–NOR (а) и NOG–NOR (б).

Таблица 1. Параметры (ppm) гетероассоциации норфлоксацина (Y) с антрациклиновыми антибиотиками DAU и NOG (X) в 0.1 M Na-фосфатном буфере, pD 7.1

H_Y	δ_{mY}	δ_{CY}	H_X	δ_{mX}	δ_{CX}
X = DAU, T = 298 K					
H_h	8.53	8.37	H2	7.77	7.27
H_d	8.01	7.75	H1	7.83	7.71
H_e	7.24	7.09	H3	7.55	7.41
H_f	4.45	4.14	H1'	5.52	5.55
			OMe	4.02	3.91
			H10*e*	3.05	3.03
			H10*a*	2.81	2.83
			H8*e*	2.28	2.29
X = NOG, T = 303 K					
H_h	8.53	8.45	H_a	7.53	7.49
H_d	8.01	7.78	H_q	7.28	7.31
H_e	7.24	7.01	H_w	5.81	5.86
H_f	4.45	4.27	H_h	5.48	5.50
			H_g	5.22	5.19

Таблица 2. Термодинамические параметры гетероассоциации NOR с антибиотиками DAU и NOG в 0.1 M Na-фосфатном буфере, pD 7.1

i	K_i, л/моль	$-\Delta H_i$, кДж/моль	$-\Delta S_i$, Дж/(моль K)
X = DAU, 298 K			
X	720 ± 130	34 ± 6	60 ± 15
Y	130 ± 14	18.9 ± 3.6	22 ± 5
C	460 ± 68	28.3 ± 1.9	44 ± 3
X = NOG, 303 K			
X	5900 ± 1200	30.1 ± 4.0	27 ± 4
Y	120 ± 12	18.9 ± 3.6	22 ± 5
C	760 ± 280	23.0 ± 2.1	20 ± 3

выполняли на основании кристаллических структур исследуемых молекул из банка данных PDB [16]. Методика построения структур подробно описана в работе [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модель для анализа экспериментальных данных ЯМР

Для анализа экспериментальных данных использовали модель гетероассоциации молекул [14], в которой учитывается динамическое равновесие двух взаимодействующих ароматических компонентов X (DAU/NOG) и Y (NOR), включающее образование бесконечномерных самоассоциатов, а также гетероассоциатов различного типа, согласно следующей схеме реакций в растворе:

$$X_1 + X_i \xleftrightarrow{K_X} X_{i+1}, \quad (1а)$$

$$Y_1 + Y_j \xleftrightarrow{K_Y} Y_{j+1}, \quad (1б)$$

$$X_i + Y_j \xleftrightarrow{K_C} X_iY_j, \quad (1в)$$

$$Y_jX_i + Y_l \xleftrightarrow{K_C} Y_jX_iY_l, \quad (1г)$$

$$X_k + Y_jX_i \xleftrightarrow{K_C} X_iY_jX_k, \quad (1д)$$

где i, j, l, k – количество однотипных молекул в агрегатах. Так как равновесная константа самоассоциации норфлоксацина при T = 303 K (K_{NOR} = = 120 M^{-1} [17]) существенно меньше, чем K_X для NOG при той же температуре (K_{NOG} = 5900 M^{-1} [18]), то вероятность образования гетерокомплексов $X_kY_jX_i$ очень мала, и, следовательно, реакцией (1д) в этом случае можно пренебречь [19]. Тогда закон сохранения масс для такой системы имеет вид:

Таблица 3. Расчетное экранирование ($\Delta\delta_i$) протонов антрациклиновых антибиотиков DAU и NOG (X) в составе 1 : 1-гетерокомплексов с норфлоксацином (Y)

H_X	$\Delta\delta_X$	H_X	$\Delta\delta_X$	H_Y	$\Delta\delta_Y$	H_X	$\Delta\delta_X$	H_Y	$\Delta\delta_Y$
X = DAU						X = NOG			
H2	0.12	OM*e*	0.11	H_h	0.16	H_a	0.04	H_h	0.08
H1	0.50	H10*e*	0.02	H_d	0.26	H_q	–0.03	H_d	0.23
H3	0.14	H10*a*	–0.02	H_e	0.15	H_w	–0.07	H_e	0.23
H1'	–0.03	H8*e*	–0.01	H_f	0.31	H_h	–0.02	H_f	0.18
						H_g	0.04		

$$x_0 = \frac{x_1}{(1-K_X x_1)^2}\left[1 + K_C\frac{y_1}{1-K_Y y_1} + \frac{K_C^2}{2}\frac{y_1^2}{(1-K_Y y_1)^2}\right],$$

$$\delta_X = \frac{x_1}{x_0}\left[\delta_{mX}\left(2(1+K_X x_1) - \frac{1}{(1-K_X x_1)^2}\right) + \right.$$
$$+ 2\delta_{dX}\left(\frac{1}{(1-K_X x_1)^2} - 1 - K_X x_1\right) + \qquad (2)$$
$$\left. + \delta_{CX}\frac{K_C y_1}{(1-K_X x_1)^2(1-K_Y y_1)}\left(1 + \frac{K_C y_1}{2(1-K_Y y_1)}\right)\right],$$

где x_1 (или y_1) – концентрации мономеров X и Y соответственно; K_X, K_Y – равновесные константы самоассоциации X и Y; δ_{mX} и δ_{CX} – предельный и индуцированный в комплексе 1 : 1 протонный химический сдвиг соответственно.

В модели (2) параметры K_X (или K_Y), δ_{mX} (или δ_{mY}), δ_{dX} (или δ_{dY}) известны из ранее проведенных экспериментов по самоассоциации исследуемых веществ [17, 18]. Термодинамические параметры гетероассоциации – энтальпия ΔH_C и энтропия ΔS_C – определяются из температурных кривых (рис. 2) с использованием соотношения Вант-Гоффа [19, 20]:

$$K(T) = \exp(\Delta S/R - \Delta H/RT). \qquad (3)$$

Расчетные параметры гетероассоциации NOR–DAU/NOG приведены в табл. 1, 2.

Анализ расчетных структур 1 : 1 гетерокомплексов антибиотика с витаминами

Из рис. 2 следует, что при увеличении концентрации DAU и NOG наблюдается смещение резонансов протонов NOR в область более сильного поля, как это обычно имеет место при образовании стопочных гетероассоциатов ароматических молекул в растворе [11, 14, 19, 20]. Однако двумерные ROESY-спектры смешанных растворов NOR и DAU/NOG не содержали межмолекулярных кросс-пиков даже при максимальных концентрациях растворенных компонентов, что может быть связано с относительно невысокой константой гетероассоциации антибиотиков [14, 17, 19].

Для расчета наиболее вероятных структур 1 : 1-комплексов DAU–NOR и NOG–NOR в водном растворе были использованы полученные значения химических сдвигов δ_C для протонов молекул (табл. 1). Взаимное расположение молекул в гетероассоциатах было установлено на основе расчетных значений индуцированных химических сдвигов протонов молекул антибиотиков $\Delta\delta = \delta_m - \delta_C$ (табл. 3) и далее использовано в качестве начального приближения для расчета структур методом молекулярного моделирования.

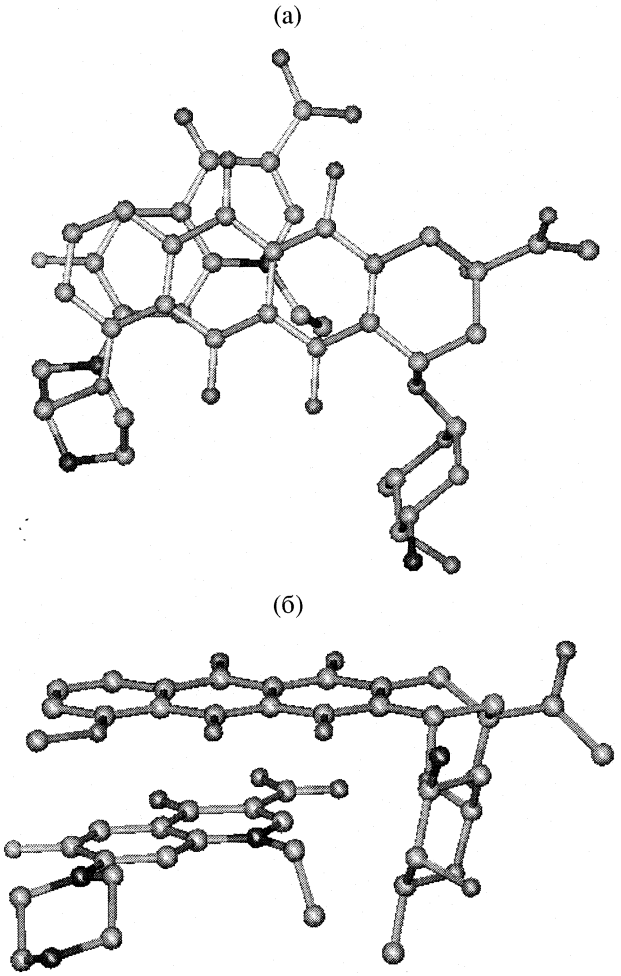


Рис. 3. Пространственная структура 1 : 1-гетерокомплекса DAU–NOR: а – вид сверху, показывающий взаимное расположение плоскостей хромофоров молекул в гетерокомплексе; б – вид на комплекс сбоку.

Как следует из табл. 3, в комплексе DAU–NOR протоны H1, H2 и H3, а также OCH_3 DAU и H_d, H_e, H_f, H_h NOR претерпевают значительное экранирование в отличие от протонов H1', H10*a*, H8*e*, которые деэкранированы, что однозначно свидетельствует о расположении хромофора NOR над кольцами *C*–*D* DAU, причем бензоидное кольцо NOR находится вблизи кольца *D* дауномицина (рис. 3).

Экранирование протонов H_a, H_g (NOG), H_h, H_d, H_e, H_f (NOR) и деэкранирование H_q, H_w, H_h (NOG) в комплексе NOG–NOR также позволяет сделать вывод о наиболее вероятной посадке молекулы NOR в области двух центральных колец NOG так, что бензоидное кольцо NOR оказывается под кольцом *C* хромофора NOG (рис. 4). Следует отметить, что в обоих 1 : 1-гетерокомплексах невозможно расположение молекулы NOR над плоскостью антрациклиновых хромофоров антибиотиков вследствие значительных стерических препятствий, со-

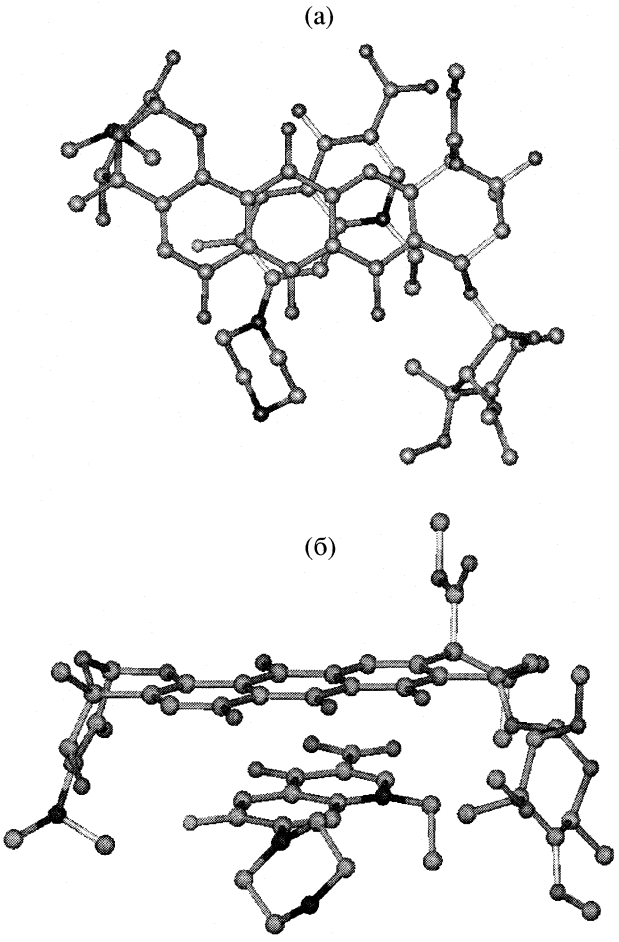


Рис. 4. Пространственная структура 1 : 1-гетерокомплекса NOG–NOR; обозначения см. рис. 3.

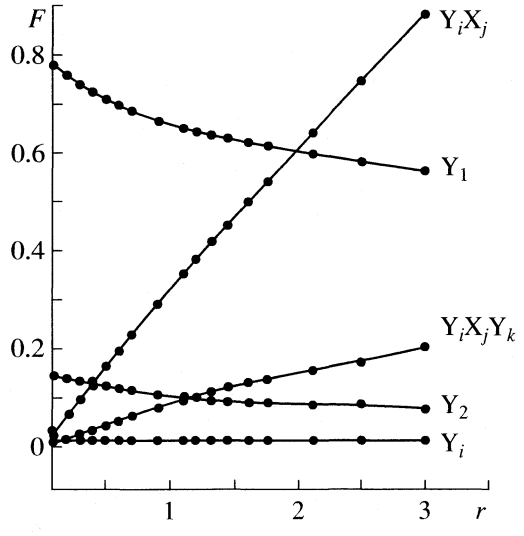


Рис. 5. Расчетные зависимости относительного содержания различных типов комплексов в смешанном растворе NOG–NOR (c_{NOR} = 1 мМ, T = 303 K).

здаваемых объемными боковыми цепочками DAU и NOG.

Структуры, изображенные на рис. 3, 4, соответствуют как значениям индуцированных химических сдвигов $\Delta\delta$, так и минимуму потенциальной энергии, достигаемому при расчете структур гетерокомплексов методом молекулярного моделирования. В целом, 1 : 1-комплексы антибиотиков характеризуются параллельным стэкингом хромофоров с расстоянием ~0.34 нм между ними.

Анализ параметров гетероассоциации

Сравнительно высокие отрицательные значения энтальпии и энтропии реакций гетероассоциации DAU–NOR и NOG–NOR (табл. 2) свидетельствуют о преимущественной стабилизации гетерокомплексов в растворе за счет стэкинг-взаимодействий хромофоров ароматических молекул, включающих в себя как дисперсионные взаимодействия ароматических токов молекул в комплексе, так и гидрофобные взаимодействия хромофоров при образовании агрегата [21].

Из табл. 2 следует, что равновесные константы K_C и термодинамические параметры ΔH_C, ΔS_C гетероассоциации DAU–NOR и NOG–NOR принимают промежуточные значения по отношению к соответствующим параметрам самоассоциации взаимодействующих молекул, однако, в системе DAU–NOR величина энтальпии и энтропии реакции существенно выше, чем для комплекса NOG–NOR. Поскольку структура гетерокомплекса DAU–NOR, определенная методом молекулярного моделирования (рис. 3) не предполагает возможности образования межмолекулярной водородной связи между молекулами этих антибиотиков, то полученный результат может объясняться дополнительным гидрофобным вкладом в стабилизацию комплекса NOG–NOR по сравнению с комплексом DAU–NOR, что проявляется также в более высокой константе гетероассоциации NOG с NOR. Ранее повышенная гидрофобность NOG была также отмечена в исследованиях самоассоциации антрациклиновых антибиотиков [18].

На основании известных из (2) выражений для мольных долей различных агрегатов в смешанном растворе было рассчитано относительное содержание различных типов комплексов в растворе при использованных в эксперименте концентрациях антрациклинов и фиксированной концентрации NOR 1 мМ. На рис. 5 в качестве примера приведены графики для системы NOG–NOR. Зависимость относительного содержания различных типов комплексов NOR от концентрации ногаламицина указывает на то, что в растворе имеет место достаточно сложное динамическое равновесие различных молекулярных комплексов. С повышением концентрации NOG содержание ассоциа-

тов X_iY_j и $Y_iX_jY_l$ монотонно возрастает, что сопровождается уменьшением концентрации всех остальных агрегатов NOR в смешанном растворе. Вклад гетерокомплексов в суммарное равновесие становится доминирующим при соотношении концентраций NOG/NOR, равном 2 : 1.

Таким образом, антимикробный препарат норфлоксацин способен взаимодействовать в водном растворе с противоопухолевыми антрациклиновыми антибиотиками с образованием стопочных гетерокомплексов с параллельной ориентацией хромофоров молекул. Существование подобных взаимодействий в растворе может давать вклад в наблюдаемый медико-биологический синергизм действия этих антибиотиков и его необходимо учитывать при совместном использовании антрациклинов и хинолонов в комбинированной химиотерапии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Christian J.S.* // Obstetrics and Gynecology. 1996. V. 3. P. 87.
2. *Appelbaum P.C., Hunter P.A.* // Int. J. Antimicrob. Agents. 2000. V. 16. P. 5.
3. *Shen L.L., Kohlbrenner W.E., Weigl D., Baranowski J.* // J. Biol. Chem. 1989. V. 264. P. 2973.
4. *Shen L.L.* // Adv. Pharmacol. 1994. V. 29A. P. 285.
5. *Staib A.H., Stille W., Deitlein G. et al.* // Drugs. 1987. V. 34. P. 170.
6. *Norris M.D., Madafiglio J., Gilbert J. et al.* // Medical and Pediatric Oncology. 2001. V. 36. P. 177.
7. *Kamat A.M., deHaven J.I., Lamm D.L.* // Obstetrics and Gynecology. 1999. V. 54. P. 56.
8. *Arcamone F., Penco S.* Anthracyclines and Antracenedione – based Anticancer Agents / Ed. by J.W. Lown. N.Y.: Elsevier, 1988. 43 p.
9. *Hortobagyi G.N.* // Drugs. 1997. V. 54. P. 1.
10. *Pullman B.* // Advances in Drug Research. 1989. V. 18. P. 1.
11. *Veselkov A.N., Evstigneev M.P., Rozvadovskaya A.O. et al.* // J. Mol. Struct. 2004. V. 701. P. 31.
12. *Ramu A., Mehta M.M., Liu J. et al.* // Cancer Chemother. Pharmacol. 2000. V. 46. P. 449.
13. *Wood A.W., Sayer J.M., Newmark H.L. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1982. V. 79. P. 5122.
14. *Davies D.B., Veselkov D.A., Djimant L.N., Veselkov A.N.* // Eur. Biophys. J. 2001. V. 30. P. 354.
15. *Brunger A.T.* X-PLOR, a System for X-PLOR Crystallography and NMR. Yale Univ. Press, 1992.
16. *Berman H.M., Westbrook J., Feng Z. et al.* // Nucleic Acids Res. 2000. V. 28. P. 235.
17. *Evstigneev M.P., Rybakova K.A., Davies D.B.* // Biophys. Chem. 2006. V. 121. P. 84.
18. *Итон Р.Дж., Веселков Д.А., Барановский С.Ф. и др.* // Хим. физика. 2000. Т. 19. С. 98.
19. *Davies D.B., Veselkov D.A., Veselkov A.N.* // Mol. Phys. 1999. V. 97. P. 439.
20. *Veselkov A.N., Evstigneev M.P., Veselkov D.A., Davies D.B.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 2252.
21. *Ross P.D., Subramanian S.* // Biochemistry. 1981 V. 20. P. 3096.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 930–935

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ β-ГАЛАКТОЗИДАЗ

© 2007 г. О. М. Полторак, Е. С. Чухрай, О. С. Пилипенко, Л. Ф. Атякшева, А. Е. Берегалов

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

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

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Проведено сравнение аминокислотных последовательностей β-галактозидазы из *E. coli* и еще четырех β-галактозидаз микроорганизмов, отобранных из 11, проанализированных на первом этапе. Показано, что функциональные аминокислотные остатки в каталитическом домене и лигандное окружение катионов магния сохраняются во всех пяти последовательностях. Методом нуклеофильного конкурирования исследован механизм каталитического действия β-галактозидаз из *E. coli* и *K. lactis*. Показано, что механизм действия нуклеофильных агентов кинетически одинаков для обоих ферментов: присутствие метанола или бутандиолов влияет на стадию дегалактозилирования; присутствие катионов магния увеличивает активность обеих β-галактозидаз; механизм термоинактивации β-галактозидаз из *K. lactis* и *E. coli* различен.

β-Галактозидаза (КФ 3.2.1.23) – гидролитический фермент, отщепляющий концевые остатки β-D-галактозы в β-галактозидах. β-Галактозидазы, выделенные из различных источников, относят к семействам 1, 2, 35 и 42 гликозил-гидролаз. В основе классификации на семейства лежит информация о последовательности аминокислотных остатков в молекуле фермента: в семейство объединяют гомологичные белки, степень идентичности которых превышает 30% [1]. В настоящее время известны аминокислотные последовательности ~50 β-галактозидаз из различных источников, около половины из них принадлежат к семейству 2 гликозил-гидролаз. Пространственная структура четырех β-галактозидаз исследована методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Один из этих ферментов – бактериальная β-галактозидаза из *Escherichia coli* – принадлежит к семейству 2. В соответствии с РСА-данными [2], β-галактозидаза из *E. coli* представляет собой плоский гомотетрамер, молекулярная масса каждого протомера 116 кД. В растворе тетрамер может диссоциировать на составляющие его структуры [3]. Семейство 2 гликозил-гидролаз объединяет в основном бактериальные β-галактозидазы, к этому семейству принадлежит также и дрожжевая β-галактозидаза *Kluyveromyces lactis*. Олигомерный состав β-галактозидазы из *K. lactis* исследован в работе [4]. Выделены тетра-, три-, ди- и мономеры фермента, причем каталитически активны только тетра- и димеры. Бактериальная β-галактозидаза из *E. coli* и дрожжевая β-галактозидаза из *K. lactis* – объекты экспериментального настоящего исследования.

Цель данной работы – провести с помощью известных компьютерных программ сравнение аминокислотных последовательностей в первичной структуре β-галактозидаз из различных источников с ферментом из *E. coli*, определить степень их идентичности в различных участках молекулы и, особенно, в строении активного центра; провести сравнительное исследование влияния различных факторов (катионов металлов, нуклеофильных агентов) на активность и механизм каталитического действия β-галактозидаз из *E. coli* и *K. lactis*; изучить основные закономерности термоинактивации β-галактозидазы из *K. lactis* и сравнить их с результатами проведенных ранее исследований для бактериального фермента из *E. coli*.

За последние годы накоплен значительный объем информации о структуре ферментов, принципах формирования активных центров и механизмах их действия. Эта информация сконцентрирована в различных базах данных, использованию которых для анализа ферментов и нахождения их активных центров посвящена обзорная статья [5]. По мере появления многочисленных баз данных, содержащих первичные структуры белков, стали появляться компьютерные программы, позволяющие проводить сравнение аминокислотных последовательностей белков. Результаты такого сравнения могут оказаться весьма информативными, поскольку первичная структура в значительной степени определяет третичную структуру белка и его физико-химические свойства. Множественное выравнивание белковых последовательностей с помощью таких программ позволяет выделить в них домены, проявляющие наибольшее сходство между собой. Одна из таких программ – AMPS

Таблица 1. Степени идентичности (%) аминокислотных последовательностей различных β-галактозидаз из семейств 2, 35, 42 и 1, полученные в результате попарного сравнения в программе AMPS

Источник фермента	2					35			*	42	1
	бактерии				дрожжи	грибы			бактерии		
	E. coli	*Kleb. pn.*	*Strep. th.*	*Therm. Th.*	*Kl. Lactis*	*Penicill sp.*	*Asp. niger*	*Xant. Man.*	*Leu. lactis*	*Therm A4*	*Sulf. so*
E. coli	100										
Kleb. pn.	59	100									
Strep. th.	34	33	100								
Therm. Th.	23	22	26	100							
Kl. Lactis	32	30	32	26	100						
Penicill. sp	13	14	12	20	13	100					
Asp. niger	13	12	13	20	14	68	100				
Xant. Man.	23	26	22	15	21	27	15	100			
Leu. lactis	38	35	50	16	34	22	23	15	100		
Therm. A4	26	26	22	15	23	23	23	17	15	100	
Sulf. so	27	28	25	18	24	28	26	17	15	18	100

* Эта β-галактозидаза не относится ни к одному из 99 семейств гликозил-гидролаз.

(Alignment of Multiple Protein Sequences) [6] – использована в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для попарного сравнения аминокислотных последовательностей из аннотированного банка данных было отобрано 11 β-галактозидаз из различных микроорганизмов (бактерии, грибы, дрожжи), относящиеся к различным семействам гликозилгидролаз. Результаты этого сравнения приведены в табл. 1.

В экспериментальном исследовании использованы бактериальная β-галактозидаза из *E. coli* и дрожжевая β-галактозидаза из *K. lactis*. Бактериальный фермент представлял собой лиофилизированный препарат (Sigma) с содержанием белка 80% и активностью 597 ед/мг. Дрожжевая β-галактозидаза из *K. lactis* фирмы "Novozyme Corp." – раствор фермента в глицерине, его активность 3000 ед/мл, содержание белка 20 мг/мл.

Для определения активности ферментов использовали синтетические субстраты – *о*- и *п*-нитрофенил-β-D-галактопиранозид (*о*-НФГ и *п*-НФГ) фирмы "Sigma". Продукты реакции гидролиза *о*- или *п*-нитрофенол определяли спектрофотометрически. Реакцию проводили в фосфатном буферном растворе, pH 7.5

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение аминокислотных последовательностей различных β-галактозидаз. В табл. 1 представлены результаты первого этапа множественного сравнения последовательностей в программе AMPS (попарное сравнение 11 β-галактозидаз различных микроорганизмов).

Результаты проведенного сравнения показали, что степень идентичности в пределах одного семейства составляет 20–30%. Высокая степень идентичности (≈60%) была получена при сравнении бактериальных ферментов из *E. coli* и *Klebsiella pneumoniae*. Эти ферменты существуют в виде тетрамеров с близкими молекулярными массами (116 и 117 кДа) [2, 7] и являются родственными белками, произошедшими от одного предшественника. Идентичность двух других бактериальных β-галактозидаз *Streptococcus thermophilus* и *Leuconostoc lactis* также высока и составляет 50%. Степень идентичности аминокислотных последовательностей β-галактозидаз грибного происхождения из *Penicillium sp.* и *Aspergilus niger* составляет 68%. Известно, что оба эти фермента существуют в форме активного мономера [8, 9]. Строение β-галактозидаз из *E. coli* и *Penicillium sp.* значительно отличается. По данным РСА фермент из *E. coli* – гомотетрамер [2], а фермент из *Penicillium sp.* [8] – мономер. Степень идентичности этих β-галактозидаз невелика и составляет всего 13%. Наибольший вклад в степень идентичности, по всей видимости, вносят третий и первый домены, выполняющие каталитическую функцию.

β-Галактозидаза дрожжевого происхождения (*K. lactis*) по степени идентичности аминокислотных последовательностей ближе к бактериальным, чем к грибным ферментам. У дрожжевой β-галактозидазы *K. lactis* и бактериальной *E. coli* помимо достаточно высокой степени идентично-

Таблица 2. Структура активной молекулы, число аминокислотных остатков в мономере (*N*) и молекулярная масса мономера (*M*, кДа) β-галактозидаз, исследованных на втором этапе анализа в программе AMPS

Источник фермента	Структура	*N*	*M*
E. coli	тетра- и димер	1023	116
Klebsiella pneumoniae	тетрамер	1034	118
Streptococcus thermophilus	тетра- и димер	1026	117
Leuconostoc lactis	димер	626	72
Kluyveromyces lactis	тетра- и димер	1025	118

Таблица 3. Параметры уравнения Михаэлиса–Ментен для реакций гидролиза *o*- и *n*-НФГ β-галактозидазами из *E. coli* и *K. lactis* (v_{max}, мкмоль/(мин мг Е))

Источник фермента	*o*-НФГ		*n*-НФГ	
	K_M, мМ	v_{max}	K_M, мМ	v_{max}
E. coli	0.1	5.0	0.06	1.9
K. lactis	1.4	1.9	3.2	28.6

сти и принадлежности к семейству 2 есть и другие общие свойства: у них близкие молекулярные массы мономеров (116 и 118 кДа), каталитически активными единицами обоих ферментов являются ди- и тетрамеры.

Для дальнейшего сравнения с β-галактозидазой *E. coli* из 10 ферментов, представленных в табл. 1, можно отобрать четыре, степень идентичности которых высока. Считается, что для корректного сравнения, которое учитывает биологические и химические свойства белков достаточно степени идентичности ~30% [6]. За основу сравнительного анализа принят порядковый номер аминокислотного остатка и схематичное изображение элементов вторичной структуры β-галактозидазы из *E. coli*. Выделены абсолютно идентичные участки и участки сравниваемых последовательностей белков, когда сходство с учетом свойств аминокислотных остатков превышает 50%. Структурные характеристики β-галактозидаз, исследованных на втором этапе, представлены в табл. 2.

Обнаружено, что в областях вторичных структур, образующих центральное ядро в молекуле β-галактозидазы из *E. coli*, наблюдается значительная гомология последовательностей других β-галактозидаз, возможно, свидетельствующая и о пространственном сходстве. Проведенный анализ позволяет по аналогии с ферментом из *E. coli* установить в других β-галактозидазах возможные функциональные аминокислотные остатки. Оказалось, что функциональные аминокислотные остатки в каталитическом домене сохраняются во всех последовательностях. В их число входят аминокислоты, являющиеся лигандами катионов магния в активном центре β-галактозидазы из *E. coli*. Можно предположить, что в активных центрах этих ферментов также присутствуют ионы магния, и их добавление к реакционной смеси будет влиять на активность фермента, как и в случае с ферментом из *E. coli* [10].

Для экспериментального сравнительного анализа активности и стабильности были выбраны бактериальная из *E. coli* и дрожжевая из *K. lactis* β-галактозидазы. На основе проведенного сравнения аминокислотных последовательностей можно предположить, что каталитически активными в молекуле дрожжевой β-галактозидазы *K. lactis* являются остатки Glu-482 и Glu-551, а потенциальными лигандами катионов магния – Glu-482, Glu-514, His-516. В молекуле β-галактозидазы из *E. coli* каталитически активные остатки – Glu-461 и Glu-537, а лиганды катиона магния – Glu-416, Glu-461 и His-418 [2]. При сравнении аминокислотных последовательностей обнаружено также, что области полипептидной цепи β-галактозидазы из *K. lactis*, которые в молекуле бактериального фермента из *E. coli* ответственны за образование четвертичной структуры, значительно отличаются. Особенно это касается фрагментов, участвующих в образовании межбелкового контакта, удаленного от активного центра, по которому предположительно происходит диссоциация тетрамеров β-галактозидазы из *E. coli* на димеры [11].

В табл. 3 приведены значения констант Михаэлиса и максимальных скоростей для реакций гидролиза двух синтетических субстратов β-галактозидазами из *E. coli* и *K. lactis*. Как видно, бактериальный фермент обладает большей активностью при гидролизе *o*-НФГ, а дрожжевой фермент – при гидролизе *n*-НФГ.

Влияние нуклеофильных агентов на активность β-галактозидазы из E. coli и K. lactis. Механизму действия β-галактозидазы соответствует трехстадийная схема с образованием двух промежуточных соединений $ES1 \equiv X_1$ и $ES2 \equiv X_2$ и двух продуктов реакции *o*(*n*)-нитрофенола и галактозы на второй и третьей стадии соответственно: $ROH = P_1$ и $Gal = P_2$.

$$E + S \overset{K_S}{\Leftrightarrows} X_1 \xrightarrow{k_2} X_2 \xrightarrow{k_3} E + P_2, \qquad (1)$$

$$\downarrow$$

$$P_1$$

здесь E – фермент (в данном случае β-галактозидаза), а S – субстрат реакции (в данном случае *o*- или *n*-НФГ). Эта схема детально проанализирована в работе [12].

На первой стадии происходит связывание субстрата ферментом и образуется фермент-субстратный комплекс X_1. На второй стадии в фермент-субстратном комплексе происходит перерас-

пределение связей, выделяется первый продукт реакции *о*- или *п*-нитрофенол, и образуется второе промежуточное соединение галактозил-фермент – стадия галактозилирования. На третьей стадии в реакцию вступают молекула воды, образуются свободный фермент и второй продукт реакции галактоза – стадия дегалактозилирования. Кинетические параметры этой схемы в стационарных условиях выражаются следующими уравнениями:

$$k_{кат} = k_2k_3/(k_2 + k_3), \quad (2)$$

$$K_M = K_Sk_3/(k_2 + k_3), \quad (3)$$

где k_2 и k_3 – константы скорости галактозилирования и дегалактозилирования соответственно, K_S – субстратная константа.

Один из методов исследования механизма каталитического действия ферментов в стационарных условиях основан на селективном воздействии определенных соединений (ингибиторов или активаторов) на отдельные стадии процесса. Поскольку помимо гидролиза β-галактозидаза участвует в реакциях *транс*-гликозилирования, то к исследованию этого фермента можно применить метод избирательного ускорения стадии дегалактозилирования в присутствии добавленных в среду нуклеофильных агентов, конкурирующих с молекулами воды. При этом схема механизма (1) принимает вид:

$$E + S \overset{K_S}{\Leftarrow\Rightarrow} X_1 \xrightarrow{k_2} X_2 \begin{cases} \xrightarrow{k_3'[H_2O]} E + P_2, \\ \xrightarrow{k_4[N]} E + P_3. \end{cases} \quad (4)$$

$$X_1 \rightarrow P_1$$

Если N – добавленный нуклеофил (например, спирт), то можно получить следующие выражения для каталитической константы и эффективной константы Михаэлиса в стационарных условиях:

$$k_{кат1} = \frac{k_2(k_3 + k_4[N])}{k_2 + k_3 + k_4[N]}, \quad (5)$$

$$K_M^{эф} = K_S\frac{k_3 + k_4[N]}{k_2 + k_3 + k_4[N]}, \quad (6)$$

где $k_{кат1}$ – каталитическая константа по первому продукту реакции.

Проведенное исследование показало, что параметры уравнения Михаэлиса–Ментен в присутствии метанола в реакционной смеси возрастали при использовании в качестве субстрата *о*-НФГ и не изменялись, если субстратом являлся *п*-НФГ. Полученные экспериментальные зависимости приведены на рис. 1 и 2. Каталитическая константа гидролиза *о*-НФГ ферментом из *E. coli* в диапазоне концентраций метанола 0–1 моль/л увеличивалась от 5.0 до 10.7 $с^{-1}$. В случае β-галактозидазы из *K. lactis* это увеличение менее значительно: от 1.9 до 3.4 $с^{-1}$. Поскольку спирты оказывают влияние на стадию дегалактозилирования, и в реакции с *о*-НФГ наблюдали активацию фермента, то можно утверждать, что при гидролизе этого субстрата скоростьопределяющей является стадия дегалактозилирования.

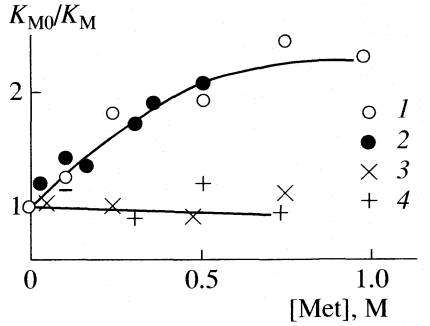


Рис. 1. Зависимости относительного изменения констант Михаэлиса реакций гидролиза *о*- (*1*, *2*) и *п*-НФГ (*3*, *4*) β-галактозидазами из *E. coli* (*1*, *3*) и из *K. lactis* (*2*, *4*) от концентрации метанола в реакционной смеси; K_{M0} и K_M – константа Михаэлиса в отсутствие и в присутствии метанола соответственно.

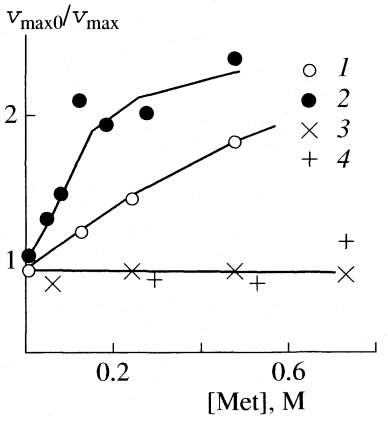


Рис. 2. Зависимости относительного увеличения максимальной скорости гидролиза *о*- (*1*, *2*) и *п*-НФГ (*3*, *4*) β-галактозидазами из *E. coli* (*1*, *3*) и из *K. lactis* (*2*, *4*) от концентрации метанола в реакционной смеси; v_{max0} и v_{max} – максимальная скорость в отсутствие и в присутствии метанола соответственно.

Кинетические параметры гидролиза *п*-НФГ не зависели от концентрации метанола в реакционной смеси для обеих исследованных β-галактозидаз (рис. 1 и 2). Этот результат подтверждает то, что в реакции гидролиза *п*-НФГ скоростьлимитирующей является стадия галактозилирования фермента ($k_2 \ll k_3$), на которую спирты не влияют. Согласно уравнениям (2), (3), в данном случае $k_{кат} = k_2$. Константа скорости гликозилирования для β-галактозидазы из *E. coli* составила 19.7 $с^{-1}$.

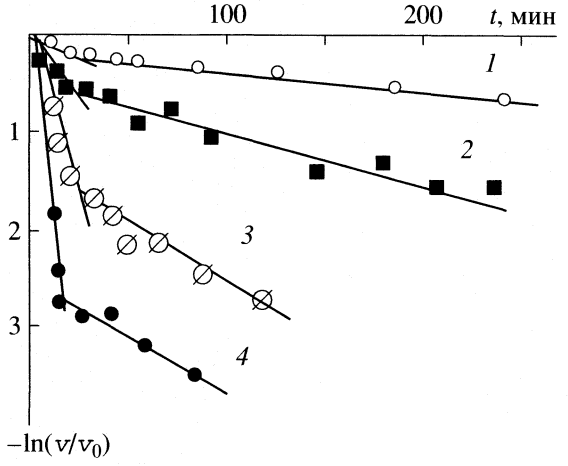


Рис. 3. Кинетические кривые термоинактивации β-галактозидазы из *K. lactis* при 25 (*1*), 30 (*2*), 35 (*3*) и 40°C (*4*).

Однотипность зависимостей, представленных на рис. 1 и 2, указывает на идентичность механизмов каталитического действия исследованных β-галактозидаз. Следовательно, предположения о близком сходстве строения активных центров β-галактозидаз из *E. coli* и *K. lactis*, сделанные по результатам сравнения аминокислотных последовательностей, верны. Обнаруженное нами отличие ферментов состоит в том, что бактериальный фермент обладает вдвое большим сродством к *п*-НФГ, а дрожжевой, наоборот, к *о*-НФГ (табл. 3).

Влияние бутандиолов на гидролиз о-НФГ дрожжевой β-галактозидазой. Влияние двухатомных спиртов на активность β-галактозидазы исследовали на примере бутандиола-1,4 и бутандиола-2,3. Наблюдали линейное увеличение кинетических параметров (K_M и v_{max}) реакции гидролиза *о*-НФГ дрожжевой β-галактозидазой. Максимальная активация происходила при 2%-ной концентрации бутандиолов в реакционной смеси и составляла 20 и 40% от исходной активности фермента соответственно для бутандиола-2,3 и бутандиола-1,4. Дальнейшее увеличение концентрации бутандиолов приводило к ингибированию активности фермента. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что, хотя двухатомные спирты и обладают большей нуклеофильностью, они активируют β-галактозидазу в меньшей степени, чем метанол.

Влияние катионов магния на активность β-галактозидазы. Присутствие катионов магния в реакционной смеси увеличивает активность бактериальной β-галактозидазы из *E. coli* [10]. В данной работе проведено исследование воздействия катионов магния на активность дрожжевой β-галактозидазы из *K. lactis*. Установлено, что активность β-галактозидазы из *K. lactis* в присутствии 0.1–1.0 мМ катионов магния в реакционной смеси в 1.5 раза выше, чем в их отсутствие. Влияние катионов магния на активность β-галактозидаз можно объяснить тем, что при растворении фермента происходит диссоциация катионов магния из активного центра. Переход магния из активного центра фермента в раствор приводит к его частичной обратимой инактивации. Добавление солей магния в реакционную смесь смещает равновесие диссоциации и восстанавливает активность фермента. Полученные данные о влиянии катионов магния на активность β-галактозидазы из *K. lactis* подтверждают правильность предположения о присутствии этого катиона в активном центре фермента из *K. lactis*, сделанного на основе результатов сравнения аминокислотных последовательностей различных β-галактозидаз (см. выше).

Термоинактивация β-галактозидазы из K. lactis. Термоинактивацию дрожжевой β-галактозидазы из *K. lactis* исследовали в интервале температур 25–40°C. Экспериментальные кинетические кривые представлены на рис. 3 в координатах уравнения первого порядка. На всех полученных зависимостях имеются точки "излома". Возможной причиной появления точек "излома" может быть диссоциативный механизм инактивации фермента, одним из критериев которого служит зависимость положения точки "излома" от начальной концентрации фермента. При термоинактивации дрожжевой β-галактозидазы разных концентраций положение точки "излома" (в координатах уравнения первого порядка) изменяется, т.е. основной критерий диссоциативного механизма не выполняется. Термоинактивация бактериального фермента в интервале температур 45–50°C, как было показано ранее [13], происходит по диссоциативному механизму.

Для характеристики скорости процесса термоинактивации β-галактозидазы из *K. lactis* использовали эффективные кинетические константы ($k_{1эф}$ и $k_{2эф}$), определенные из двух линейных участков кинетических зависимостей (рис. 3). Значения эффективных констант скорости ($k_{i\,эф}$, $с^{-1}$) термоинактивации β-галактозидазы из *K. lactis* при различных температурах приведены ниже:

t, °C	25	30	35	40
$k_{1эф} \times 10^{-3}$	0.3	0.5	1.6	2.4
$k_{2эф} \times 10^{-4}$	0.3	0.8	1.9	2.0

Как видно, значения $k_{1эф}$ приблизительно на порядок больше соответствующих значений $k_{2эф}$. Температурный коэффициент, полученный обработкой экспериментальных данных в координатах уравнения Аррениуса, составляет ~100 кДж/моль.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что механизмы термоинактива-

ции β-галактозидазы из *E. coli* и *K. lactis* различны. При инактивации бактериального фермента на первой стадии происходит обратимая диссоциация олигомеров белка. В случае дрожжевого фермента определение кинетического механизма термоинактивации требует более детального анализа с привлечением прямых физико-химических методов исследования ферментных систем. Различия в механизмах термоинактивации β-галактозидаз из *K. lactis* и из *E. coli* можно было ожидать на основании проведенного сравнения аминокислотных последовательностей этих ферментов. Наибольшие отличия обнаружены в строении фрагментов, участвующих в образовании межбелкового контакта, по которому происходит диссоциация тетрамеров β-галактозидазы из *E. coli* на димеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Henrissat B., Bairoch A.* // Biochem. J. 1996. V. 316. P. 695.
2. *Jacobson R.H., Zhang X.J., DuBose R.F., Matthews B.W.* // Nature. 1994. V. 369. P. 761.
3. *Gallagher C.N., Huber R.E.* // Biochemistry. 1997. V. 36. P. 1281.
4. *Becerra M., Cerdan E., Gonzalez Siso M. B.* // Biotechn. Techn. 1998. V. 12. P. 253.
5. *Варфоломеев С.Д., Гариев И.А., Упоров И.В.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 67.
6. *Barton G.J., Stenberg M.J.E.* // J. Mol. Biol. 1987. V. 198. P. 327.
7. *Buvinger W.E., Kiley M.* //J. Bacterian. 1985. V. 163. P. 850
8. *Rojas A.L., Nagem R.A.P., Neustroev K.N. et al.* // JMB. 2004. V. 343. P. 1281.
9. *Widmer F., Leuda J.L.* // Eur. J. Biochem. 1979. V. 100. № 2. P. 559.
10. *Case G.S., Sinnott M.L.* // Biochem. J. 1973. V. 133. P. 99.
11. *Poltorak O.M., Chuhkrai E.C., Atyaksheva L.F., Torshin I.Yu.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. Suppl. 3. P. 5559.
12. *Клёсов А.А., Березин И.В.* // Ферментативный катализ. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 109.
13. *Атякшева Л.Ф., Пилипенко О.С., Полторак О.М.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41. С. 95.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 936–942

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.72

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ КОВАРИАЦИОННОЙ ФУНКЦИИ СИЛЫ

© 2007 г. М. Г. Мерзляк, Т. Т. Мерзляк

Аахен, Германия

E-mail: mutmrk@t-online.de

Поступила в редакцию 26.06.2005 г.

Для броуновского движения молекул жидкости рассмотрены методы оптимизации использования статистической информации при расчете коэффициента диффузии. Выяснена связь различного рода ковариационных функций – перемещения молекулы, скорости и силы, действующей на молекулу. Предложен метод расчета оценки коэффициента диффузии на основе ковариационной функции силы, что позволяет сократить время моделирования движения молекул. Приведены примеры расчета коэффициентов диффузии ряда систем на основе предложенного метода.

В данной работе, продолжающей исследования, начатые в [1], предлагается метод оценки коэффициента диффузии на основе ковариационной функции сил, действующих на молекулы жидкости.

Коэффициент диффузии D определяется обычно в соответствии с выражением (2) [1], которое в одномерном случае, рассматриваемом ниже, имеет вид:

$$\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle = 2Dt, \qquad (1)$$

здесь $r(\tau)$ – траектория молекулы на интервале времени $0 \le \tau \le t$. Траектория $r(\tau)$ рассматривается как конкретная реализация случайного процесса; разность $(r(t) - r(0))$ представляет собой приращение процесса на интервале времени $(0, t)$. Без потери общности положим начальное значение равным $r(0) = 0$ и математическое ожидание равным $Mr(\tau) = 0$. Броуновское движение молекулы представляет собой гауссовский случайный процесс, но это свойство для последующих выводов не является необходимым. Дисперсия процесса в момент времени t равна $\sigma_r^2(t) = \langle r^2(t) \rangle = 2Dt$. По своему содержанию [2] выражение (1) непосредственно связано со сложившимся в последующем пониманием диффузии молекул как процесса с независимыми приращениями или винеровского процесса. В отличие от (1) выражение

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \rangle, \qquad (2)$$

(см. [3, 4]) для коэффициента диффузии D соответствует [1] броуновскому процессу движения молекул, когда приращения процесса $r(t)$ статистически зависимы при малой протяженности временных интервалов. График функции $D = D(t)$, (см. рис. 2 в [3] и приведенные ниже результаты для чистых жидкостей и смесей) в окрестности начала координат представляет собой прямую [1], выходящую под некоторым углом к оси абсцисс, и затем для достаточно больших значений t, бóльших некоторого t_0, переходит в прямую, параллельную оси абсцисс. Значение $D(t)$ при $t \ge t_0$ соответствует коэффициенту диффузии, а приращения процесса становятся статистически независимыми. При $t \ge t_0$ броуновский процесс может быть аппроксимирован винеровским процессом, и коэффициент диффузии рассчитывается в соответствии с (1). В этом выражении используются лишь два значения процесса $r(\tau)$ в крайних точках временного интервала $(0, t)$, и, таким образом, статистические характеристики процесса на ин-

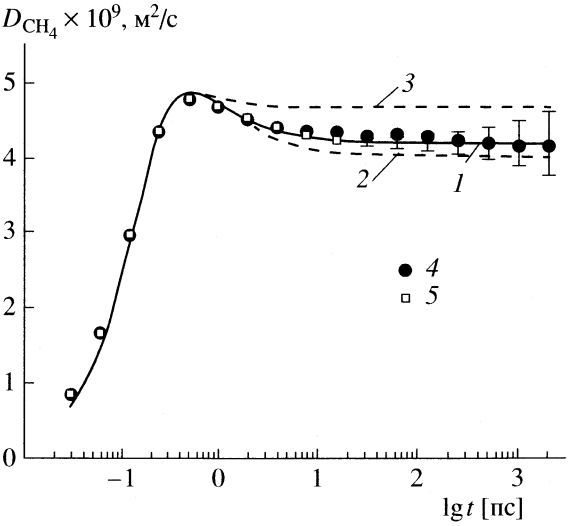


Рис. 1. Коэффициенты самодиффузии чистого метана, вычисленные в соответствии с (25) при различных протяженностях lt (*1* – 200, *2* – 332, *3* – 406) функции $K_\varphi(t_1, t_2)$ и полученные МД-моделированием на протяжении 2×10^6 (*4*) и 1.5×10^4 шагов (*5*).

тервале времени (0, t) исключены из расчета. В данной работе рассматриваются методы определения диффузионных коэффициентов, позволяющие рационально использовать имеющуюся информацию.

Представим приращение $r(t) - r(0)$ в виде суммы:

$$r(t) = \sum_{k=1}^{n} (r_{k+1} - r_k) = \sum_{k=1}^{n} \delta r_k,$$

здесь приращения $\delta r_k = r_{k+1} - r_k$, $r_k = r(t_k)$, $k = 1, \ldots, n$ – k-й интервал времени на отрезке (0, t). Будем считать, что все временные промежутки равны, и обозначим $\delta t = t_{k+1} - t_k = t/n$ для всех k.

Определим дисперсию случайной величины $r(t)$. Так как для всех $\tau \in (0, t)$ математическое ожидание $Mr(\tau) = 0$, имеем

$$M(r^2(t)) = \sum_{k=1}^{n}\sum_{l=1}^{n} M(\delta r_k \delta r_l). \qquad (3)$$

Для некоторого значения k обозначим сумму

$$\mu_k = \sum_{l=1}^{n} M(\delta r_k \delta r_l), \quad k = 1, 2, \ldots, n. \qquad (4)$$

Выражение (4) представляет собой сумму ковариационных моментов приращения δr_k со всеми остальными приращениями δr_l процесса, в том числе при $k = l$. Пусть теперь величина t временного интервала столь велика, что для некоторого k ковариационная функция для приращений в выражении (4) практически полностью укладывается на интервале (0, t). Более того, будем считать, что это условие выполнено для основной массы рассматриваемых интервалов δr_k. Тогда для таких интервалов величина μ_k не зависит от k для достаточно больших значений t и остается постоянной, так что $\mu = \mu_k$ для большей части k, кроме тех их значений, когда приращения δr_k принадлежат началу или концу временного интервала (0, t). Следовательно, для достаточно больших t имеем

$$M(r^2(t)) \cong n\mu, \qquad (5)$$

и, используя (3), (5), получим следующее выражение для коэффициента диффузии σ_r^2:

$$\sigma_r^2 \cong \frac{M(r^2(t))}{t} \cong \frac{\mu}{\delta t}, \qquad (6)$$

здесь (см. (1))

$$\sigma_r^2 = 2D, \qquad (7)$$

и равенство в выражении (6) тем точнее, чем больше t.

Смысл приведенного выше вывода выражения (6) очевиден – требуется взять достаточно большое значение n и такую продолжительность t траектории, чтобы все значения μ_k (4) для всех интервалов δr_k, лежащих в начале и конце траектории, можно было бы заменить на μ таким образом, чтобы эта замена несущественно отразилась на общей сумме (3). В этом случае выполняются соотношения (5) и (6).

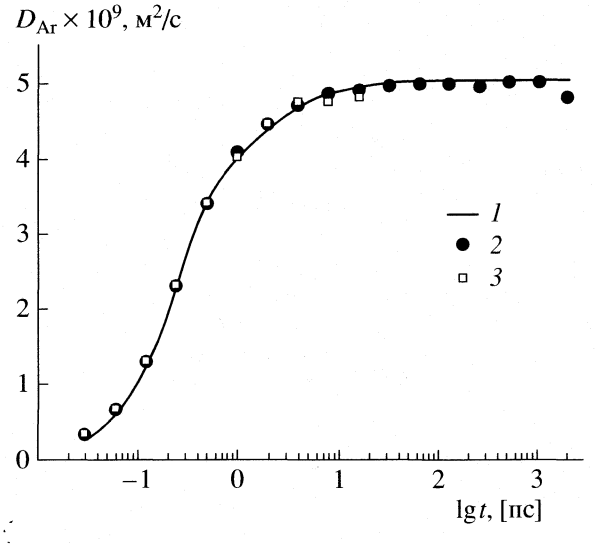


Рис. 2. Коэффициенты самодиффузии чистого аргона, вычисленные в соответствии с (25) при $lt = 400$ (*1*) и полученные МД-моделированием на протяжении 2×10^6 (*2*) и 1.5×10^4 шагов (*3*).

Поскольку случайная функция $r(\tau)$ броуновского движения молекулы дифференцируема ($dr(\tau) = v(\tau)d\tau$, здесь $v(\tau)$ – скорость молекулы в момент τ), перейдем к интегральному представлению коэффициента диффузии σ_r^2. Переходя в выражениях (3), (6) к пределу при $\delta t \longrightarrow 0$, получим

$$\sigma_r^2 = \int_0^t M(v(\tau)v(\tau_1))d\tau_1 \qquad (8)$$

для достаточно больших τ, t, так что $0 \ll \tau \ll t$. Так как $v(\tau)$ – стационарный случайный процесс, то, положив в (8) $\tau = 0$ и заменив τ_1 на τ, получим при больших t значение коэффициента диффузии в виде выражения Грина–Кубо [5]:

$$\sigma_r^2 = 2\int_0^\infty M(v(0)v(\tau))d\tau. \qquad (9)$$

Выражения (6), (8), (9) позволяют перейти, в отличие от (1), от фрагментов траекторий большой длительности к использованию всей информации относительно процесса $r(\tau)$, $0 \le \tau \le t$, что, в свою очередь, сокращает время моделирования для оценки коэффициента диффузии. Для этого

достаточно определить ковариационную функцию для приращений процесса $r(t)$ в выражении (4) или для скорости $v(\tau)$ в выражении (9). Имея в виду это свойство ковариационных функций, мы переходим теперь к изучению их взаимосвязи и той роли, которую они могут играть при расчете коэффициентов диффузии молекул.

Пусть $x(\tau)$, $\tau \geq 0$ – стационарный случайный процесс с математическим ожиданием $Mx(\tau) = 0$, обозначим через $K_x(t_1, t_2)$ его ковариационную функцию:

$$K_x(t_1, t_2) = M(x(t_1)x(t_2)), \quad t_1, t_2 \geq 0.$$

Рассмотрим случайную функцию

$$y(t) = \int_0^t x(\tau)d\tau, \tag{10}$$

полагая здесь начальное значение $y(0) = 0$. Математическое ожидание функции $y(t)$ равно $My(t) = 0$; ее ковариационная функция

$$K_y(t_1, t_2) = M(y(t_1)y(t_2)) = \int_0^{t_1}\int_0^{t_2} K_x(\tau_1, \tau_2)d\tau_1 d\tau_2. \tag{11}$$

Если $x(\tau)$ – гауссовский процесс, то $y(t)$ также гауссовский процесс, свойства которого определяются его ковариационной функцией (11).

Так как $x(\tau)$ – стационарный процесс, его ковариационная функция зависит от разности аргументов: $K_x(t_1, t_2) = K_x(|t_1 - t_2|)$. Для упрощения последующих математических выводов будем считать, что ковариационная функция ограничена во времени в следующем смысле: для некоторого $\Delta_t > 0$ ковариационная функция $K_x(t_1, t_2) = 0$, если разность $|t_1 - t_2| > \Delta_t$. Такое упрощение допустимо для эргодических процессов; условие эргодичности для гауссовского процесса означает, что его ковариационная функция $K_x(t_1, t_2) \longrightarrow 0$ при $|t_1 - t_2| \longrightarrow \infty$. Положим теперь $t_2 \geq t_1$. Для ограниченной ковариационной функции внутренний интеграл в выражении (11) существует; для всех $\Delta_t \leq \tau_1 \leq \min(t_1, t_2 - \Delta_t)$ он равен

$$\int_0^{t_2} K_x(\tau_1, \tau_2)d\tau_2 = C_x, \tag{12}$$

и ограничен для остальных значений τ_1:

$$\left|\int_0^{t_2} K_x(\tau_1, \tau_2)d\tau_2\right| \leq R. \tag{13}$$

Используя (12) и (13), получим, что при $t_2 \geq t_1$, и $t_1 \longrightarrow \infty$ сколь угодно точно выполняется равенство:

$$K_y(t_1, t_2) = C_x t_1. \tag{14}$$

Так же, как и выше, при $t_1 \geq t_2$ для больших значений t_2 имеем

$$K_y(t_1, t_2) = C_x t_2, \tag{15}$$

следовательно, обобщая выражения (14) и (15), получим

$$K_y(t_1, t_2) = C_x \min(t_1, t_2). \tag{16}$$

Выражение (16) соответствует [6] ковариационной функции винеровского процесса с коэффициентом диффузии $\sigma^2 = C_x$.

Таким образом, стационарный случайный процесс $x(\tau)$ с ковариационной функцией $K_x(t_1, t_2)$ порождает при интегрировании (10) винеровский процесс с коэффициентом диффузии σ_y^2, который, в соответствии с (14) (аналогично для выражения (15)), определяется следующим образом: при достаточно больших τ_1

$$\sigma_y^2 = \int_0^{\infty} K_x(\tau_1, \tau_2)d\tau_2. \tag{17}$$

Используем полученный выше результат для броуновского движения молекул. Имеем

$$r(t) = \int_0^t v(\tau)d\tau, \quad r_0 = 0,$$

где r_0 – начальное положение молекулы. Из приведенных выше выводов следует, что гауссовский процесс $v(\tau)$ с ковариационной функцией $K_v(t_1, t_2)$ порождает винеровский процесс $r(t)$, ковариационную функцию и коэффициент диффузии которого, используя выражения (11), (16), можем записать в виде:

$$K_r(t_1, t_2) = \int_0^{t_1}\int_0^{t_2} K_v(\tau_1, \tau_2)d\tau_1 d\tau_2 = \sigma_r^2 \min(t_1, t_2), \tag{18}$$

$$\sigma_r^2 = \int_0^{\infty} K_v(\tau_1, \tau_2)d\tau_2. \tag{19}$$

Найдем ковариационную функцию $K_v(t_1, t_2)$. Дифференциальное уравнение для скорости движения молекулы записывается в виде уравнения Ланжевена:

$$dv/dt = -av(t) + \varphi(t), \quad a > 0,$$

решение которого имеет вид:

$$v(t) = v_0 e^{-at} + e^{-at}\int_0^t e^{a\tau}\varphi(\tau)d\tau; \tag{20}$$

здесь ускорение $\varphi(\tau) = F(\tau)/m$, $F(\tau)$ – действующая на молекулу сила, m – масса, $v_0 = v(0)$ – начальная скорость молекулы. (При $a = 0$ скорость молекулы есть винеровский процесс [1], что невозможно, поскольку $v(t)$ – стационарный процесс.)

Ускорение $\varphi(\tau)$ представляет собой стационарный процесс с математическим ожиданием $M\varphi(\tau) = 0$, $\tau \geq 0$ и ковариационной функцией $K_\varphi(t_1, t_2)$. Корреляционные функции ускорения и силы совпадают, ковариационные функции отличаются множителем m^{-2}.

Будем считать, что значение процесса $v(t)$ в момент времени $t = 0$ фиксировано, т.е. равно v_0 с вероятностью 1 (например, $v_0 = 0$), тогда математическое ожидание $Mv(t) = v_0 e^{-at}$. Ковариационная функция $K_v(t_1, t_2)$ имеет вид:

$$K_v(t_1, t_2) = M((v(t_1) - Mv(t_1))(v(t_2) - Mv(t_2))) = \\ = e^{-a(t_1+t_2)} \int_0^{t_1}\int_0^{t_2} e^{a(\tau_1+\tau_2)} K_\varphi(\tau_1, \tau_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (21)$$

При больших t дисперсия скорости $v(t)$ не зависит от t и равна

$$\sigma_v^2 = K_v(t, t) = e^{-2at} \int_0^t\int_0^t e^{a(\tau_1+\tau_2)} K_\varphi(\tau_1, \tau_2)) d\tau_1 d\tau_2. \quad (22)$$

Дисперсия σ_v^2, при постоянной абсолютной температуре T жидкости может быть найдена в соответствии с распределением Максвелла для скоростей движения молекул. Ковариационная функция $K_\varphi(t_1, t_2)$ стационарного процесса $\varphi(t)$ может быть определена методами молекулярно-динамического (МД) моделирования. Тогда неизвестный коэффициент a находится из уравнения (22), после чего, в соответствии с (21), определяется $K_v(t_1, t_2)$ и далее с использованием (19) (или (9)) – искомый коэффициент диффузии σ_r^2 броуновского движения молекулы.

Мы можем теперь различным образом определить коэффициент диффузии σ_r^2, а именно, используя соотношение (6), если найдена ковариационная функция приращений процесса $r(t)$, или же, в соответствии с (18) для больших t, если известна функция $K_r(t, t)$, из выражения

$$\sigma_r^2(t) = K_r(t, t)/t. \quad (23)$$

Следует отметить, что поставленная ранее проблема, связанная с использованием информации на всем интервале $0 \leq \tau \leq t$ движения молекулы, сводится в конечном счете к нахождению ковариационной функции – или для процесса $r(\tau)$, или для скорости $v(\tau)$, или же для ускорения $\varphi(\tau)$. При этом все перечисленные ковариационные функции оказываются взаимосвязанными, а при больших значениях t броуновский процесс может быть аппроксимирован винеровским процессом, который имеет тот же коэффициент диффузии σ_r^2. Коэффициент диффузии процесса $r(t)$ может быть найден для больших t в соответствии с выражением (23). В том случае, если определена ковариационная функция скорости $K_v(t_1, t_2)$, коэффициент диффузии σ_r^2, находится в соответствии с (9). Однако наиболее рациональный подход состоит в привлечении к расчетам ковариационной функции $K_\varphi(t_1, t_2)$.

Действительно, из выражения (20) (и (21)) следует, что корреляционная (нормированная ковариационная) функция "расширяется" по оси времени при переходе от процесса $\varphi(t)$ к $v(t)$ (аналогично при переходе к $r(t)$), иначе говоря, процесс $\varphi(t)$ осциллирует быстрее, чем $v(t)$ (и тем более быстрее, чем $r(t)$). В таком случае необходимую оценку ковариационной функции $K_\varphi(t_1, t_2)$ можно получить быстрее, чем для ковариационной функции $K_v(t_1, t_2)$ (и соответственно $K_r(t_1, t_2)$), что позволит существенно сократить время моделирования диффузионного процесса.

Результаты расчетов[1], приведенные ниже, дают представление об эффективности применения предлагаемого математического аппарата. В качестве примера рассматриваются задачи определения коэффициентов самодиффузии в однокомпонентных чистых жидкостях (аргон и метан) и коэффициентов интрадиффузии в гомогенных двухкомпонентных жидких смесях (аргон–метан и аргон–криптон в соотношении 1 : 1 и 3 : 1 соответственно). Ковариационная функция скорости $K_v(t_1, t_2)$ в последующих расчетах определяется через ковариационную функцию ускорения $K_\varphi(\tau_1, \tau_2)$ в соответствии с выражением (21) следующим образом:

$$K_v(t_1, t_2) = e^{-a(t_1+t_2)} \int_0^{t_1}\int_0^{t_2} e^{a(\tau_1+\tau_2)} K_\varphi(\tau_1, \tau_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (24)$$

Функция $D(t)$ коэффициента диффузии определяется с использованием (7), (18) и (23) следующим образом:

$$D(t) = \frac{1}{2t} \int_0^t\int_0^t K_v(\tau_1, \tau_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (25)$$

Коэффициент диффузии D определяется из выражения (25) при больших значениях t. Коэффициент D может быть найден также из (7) и (19),

[1] Алгоритмы и программное обеспечение всего блока расчетов, включая расчет ковариационных функций K_φ, K_v, функции $D(t)$ коэффициента диффузии, разработаны авторами.

Таблица 1. Характеристики систем, моделируемых в данной работе

Система	$\sigma_{11}\times10^{10}$, м	$\sigma_{22}\times10^{10}$, м	$\sigma_{12}\times10^{10}$, м	ε_{11}/k, K	ε_{22}/k, K	ε_{12}/k, K	m_1, г/моль	m_2, г/моль	T, K	ρ, кг/м^3
Ar	3.504			117.7			39.948		110.5	1102.0
CH_4	3.730			147.95			16.043		110.5	415.42
Ar + CH_4	3.504	3.730	3.617	117.7	147.95	131.96	39.948	16.043	110.5	755.5
Ar + Kr	3.405	3.633	3.519	119.8	167.00	141.44	16.043	83.800	115.5	1528.4

Обозначения: k – постоянная Больцмана; σ, ε – параметры потенциала Леннард-Джонса.

или же из выражения (9), которое в данном случае запишется в виде:

$$D = \int_0^{t_v} K_v(\tau)d\tau, \qquad (26)$$

где $K_v(\tau) = M(v(0)v(\tau))$ – ковариационная функция скорости и t_v – протяженность ковариационной функции скорости; $K_v(\tau) = 0$ при всех $\tau \geq t_v$.

При расчете диффузионных коэффициентов ковариационная функция ускорения $K_\varphi(t_1, t_2)$ предполагается неизвестной, и чтобы получить ее оценку, используется статистика сил (объем статистической информации Q), действующих на каждую молекулу жидкости на каждом шаге МД-моделирования. С этой целью МД-моделирование рассматриваемых систем выполняется на коротком интервале времени (T_M = 15–20 тысяч временных шагов). В использованной программе МД-моделирования реализован алгоритм, изложенный в работе [7]. Моделируемые системы состояли из сферических частиц, взаимодействующих по потенциалу Леннард-Джонса (LJ):

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^{6}].$$

Используемые в моделировании параметры потенциала LJ (σ_{ii} и ε_{ii}) для чистых аргона и метана и эквимолярной смеси аргон–метан взяты из работы [3], для смеси аргон–криптон из работы [8]. Параметры потенциала для перекрестных взаимодействий σ_{ij} и ε_{ij} вычислялись по комбинационным правилам Лоренца–Бертело [7]

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2, \quad \varepsilon_{ij} = (\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj})^{1/2}.$$

МД-моделирование проводилось в кубической ячейке, содержащей 256 частиц, с периодическими граничными условиями. Сферический радиус действия потенциала LJ (cutoff distance [7]) был принят равным половине длины элементарной ячейки. Моделирование проводилось в *NTV*-ансамбле. Схемы приведения системы в состояние термодинамического равновесия и оценки функции диффузионных коэффициентов для различных временных интервалов изложены в работе [9]. Параметры потенциала LJ, масса частиц, температура и плотность системы, при которых было выполнено МД-моделирование, приведены в табл. 1.

После установления в системе термодинамического равновесия продолжительность времени моделирования составляла 15000 шагов для чистых жидкостей и смеси аргон–метан и 20000 шагов для смеси аргон–криптон. Для всех рассматриваемых систем шаг процедуры моделирования положен равным $\Delta = 3 \times 10^{-15}$ с. Значения коэффициентов диффузии $D^{MD}(t_i)$ в процессе МД-моделирования оцениваются по средним квадратам смещения частиц на временных интервалах t_i, i = = 1, 2, ... Длина минимального интервала для оценки коэффициента $D^{MD}(t_1)$ соответствует 10 временным шагам: $t_1 = 10\Delta$; для оценки каждого последующего значения $D^{MD}(t_i)$ временной интервал удваивается: $t_{i+1} = 2t_i$, i = 1, 2, ...

В качестве критерия для выбора протяженности lt ковариационной функции $K_\varphi(t_1, t_2)$ принят минимум суммы взвешенных квадратов отклонений (*SSD*) для первых десяти значений функции $D(t_i)$ (25) от соответствующих значений диффузионных коэффициентов $D^{MD}(t_i)$, i = 1, 2, ..., 10, полученных на коротком интервале моделирования T_M:

$$SSD = \sum_{i=1}^{10} p_i(D(t_i) - D^{MD}(t_i))^2,$$

с весами p_i, принятыми равными

$$p_i = n(t_i)/\sum_{i=1}^{10} n(t_i),$$

где $n(t_i)$ – число оценок коэффициента диффузии $D^{MD}(t_i)$. Необходимость введения весов обусловлена уменьшением статистики оценок диффузионных коэффициентов, получаемых МД-моделированием, по мере приближения к завершению процесса моделирования. В табл. 2 приведены значения сумм *SSD*, вычисленные для различных протяженностей lt ковариационной функции ускорения. В соответствии с данными табл. 2, протяженность ковариационных функций ускорения составляет ~200–500 временных шагов для всех рассматрива-

емых систем. Объем статистической информации Q для оценки ковариационной функции ускорения дан в табл. 2. Он изменялся в зависимости от числа частиц N и составил от 5×10^3 до 20×10^3 временных шагов.

После того, как функция $K_\varphi(t_1, t_2)$ определена, вычисляется ковариационная функция скорости (24), и затем функция $D(t)$ (25). При больших t значение функции $D(t)$ равно коэффициенту диффузии D, который также вычисляется в соответствии с (26). Верхний предел интегрирования t_v в интеграле (26) положен равным 2×10^3 шагов. В табл. 2 приведены значения $D(t_{17})$ функции $D(t)$ (25) при больших t ($t_{17} = 655360\Delta$) и диффузионного коэффициента D (26), вычисленные для протяженностей lt, соответствующих наименьшим значениям SSD. Оба значения, рассчитанные по ковариационной функции ускорения, практически совпадают, поскольку коэффициент диффузии D есть предел функции $D(t)$ при $t \longrightarrow \infty$.

На рис. 1–4 показаны графики функций коэффициента диффузии $D(t)$ (25) и для сравнения коэффициенты диффузии $D^{MD}(t_i)$, $i = 1, 2, \ldots$, рассчитанные при длительных временах моделирования (~(2–3) $\times 10^6$ временных шагов). На рис. 1 и 2 показаны результаты, полученные для чистых жидкостей, на рис. 3 и 4 – для однородных смесей.

На рис. 1 приведены графики функции коэффициента самодиффузии $D(t)$ для чистого метана, вычисленные при различной протяженности lt ковариационной функции ускорения $K_\varphi(t_1, t_2)$. Сплошная линия соответствует функции $D(t)$ при протяженности lt, равной 200 шагам, для которой сумма квадратов отклонений SSD минимальна; все другие значения протяженности ковариационной функции ускорения дают большие значения SSD. Вертикальные отрезки на рисунке указывают интервал возможных отклонений $(-2\sigma, +2\sigma)$ оценок коэффициента диффузии для винеровского процесса, соответствующего горизонтальному участку (плато) функции $D(t)$ [1, 6]:

$$\sigma = D(2/Nn)^{1/2},$$

здесь N – число молекул и $n = n(t_i)$ – число оценок коэффициента диффузии для рассматриваемого интервала времени t_i. Статистика сил для чистого метана, полученная на интервале 5×10^3 временных шагов, оказалась достаточной для корректной оценки функции $K_\varphi(t_1, t_2)$. Большинство значений коэффициентов диффузии $D^{MD}(t_i)$, оцененных в процессе однократного МД-моделирования длительностью в 2×10^6 шагов, в области плато лежат в пределах соответствующих интервалов $(-2\sigma, +2\sigma)$. Наряду с отмеченным выше совпадением значений $D(t_{17})$ и D, этот результат показывает, что применение в расчетах ковариационной функции ускорения позволяет получить значения

Таблица 2. Результаты расчета коэффициентов само- и интрадиффузии на основе ковариационной функции ускорения

lt	$SSD \times 10^{20}$, м^4/с^2	$D(t_{17}) \times 10^9$, м^2/с (25)	$D \times 10^9$, м^2/с (26)
CH_4, $N = 256$, $Q = 5000$			
200	1.9996376	4.19146	4.19114
332	2.0247584		
406	2.1176577		
450	2.1257665		
Ar, $N = 256$, $Q = 5000$			
350	0.3960428		
375	0.3945811		
400	0.3945097	5.04456	5.04528
450	0.4892914		
Ar + CH_4: Ar, $N = 128$, $Q = 10000$			
349	0.4019459	4.56055	4.56076
447	0.5589157		
525	0.4131757		
Ar + CH_4: CH_4, $N = 128$, $Q = 10000$			
193	0.2049279	4.37586	4.37568
222	0.2074250		
300	0.2604670		
Ar + Kr: Ar, $N = 192$, $Q = 20000$			
342	0.3492871		
355	0.3479278	3.90495	3.90505
364	0.3473834	3.85538	3.85544
432	0.4536559		
Ar + Kr: Kr, $N = 64$, $Q = 20000$			
410	0.1973617		
476	0.1669507	3.22776	3.22811
500	0.1746207		

Примечание. Величины Q и lt приведены в шагах, N – число частиц.

диффузионных коэффициентов с точностью, не меньшей, чем в процессе длительного МД-моделирования.

На рис. 2 приведен график функции $D(t)$ (25) для коэффициента самодиффузии чистого аргона. Так же, как и для метана, функция $D(t)$ с высокой точностью предсказывает значения коэффициента самодиффузии, полученные МД-моделированием в течение 2×10^6 временных шагов. Статистика сил, как и в первом случае, соответствует интервалу 5×10^3 временных шагов.

Графики функции $D(t)$ для коэффициентов интрадиффузии аргона и метана в смеси равной концентрации приведены на рис. 3. Объем данных для сил, действующих на молекулы каждого

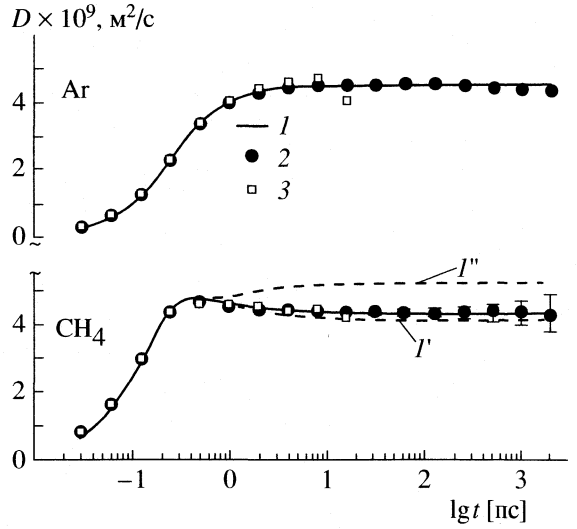


Рис. 3. Коэффициенты интрадиффузии компонентов эквимолярной гомогенной смеси Ar + CH_4, вычисленные в соответствии с (25) при различных lt (*1*–*1*") и полученные МД-моделированием на протяжении 3.2 × × 10^6 (*2*) и 1.5 × 10^4 шагов (*3*); Ar : lt = 349 (*1*), CH_4 : lt = = 193 (*1*), 222 (*1*') и 300 (*1*").

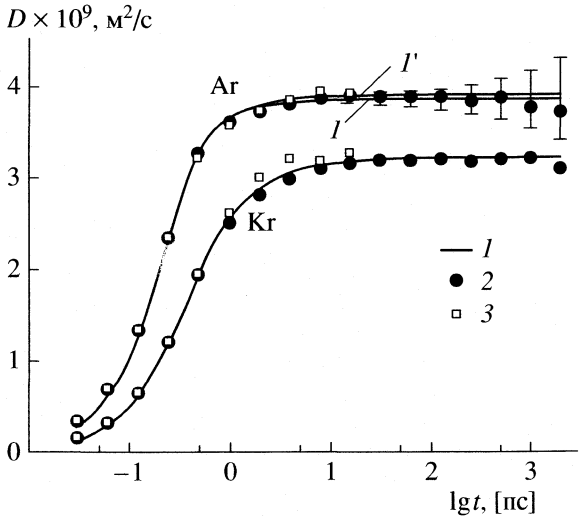


Рис. 4. Коэффициенты интрадиффузии компонентов гомогенной смеси Ar + Kr состава 3 : 1, вычисленные в соответствии с (25) при различных lt (*1*, *1*') и полученные МД-моделированием на протяжении 2 × 10^6 (*2*) и 2 × 10^4 шагов (*3*); Ar : lt = 364 (*1*) и 355 (*1*'); Kr : lt = 476 (*1*).

компонента, был принят вдвое большим, чем в случае чистой жидкости, и составил 10^4 временных шагов. Минимум *SSD* для метана соответствует протяженности ковариационной функции ускорения, равной 193 шагам (сплошная кривая). Как и в случае чистого метана, увеличение протяженности ковариационной функции ускорения, кривые *1*' и *1*", приводит к возрастанию *SSD*. Для обоих компонентов смеси в области плато наблюдается хорошее совпадение функции $D(t)$, определенной в соответствии с (25), и коэффициентов интрадиффузии, полученных МД-моделированием при длительных временах моделирования.

На рис. 4 приведены графики коэффициентов интрадиффузии для аргона и криптона в смеси в соотношении 3 : 1. Интервал данных для получения статистики сил, действующих на молекулы, принят для криптона и для аргона равным 2 × 10^4 шагам. Вместе с тем расчеты показали, что для аргона (N_{Ar} = 192) достаточен объем статистики, полученный на 5 × 10^3 шагах. Для аргона величины *SSD* оказались близкими для двух значений протяженности $K_\varphi(t_1, t_2)$ (табл. 2); графики функции $D(t)$ для обоих значений lt приведены на рис. 4 (кривые *1* и *1*'). Коэффициенты интрадиффузии $D(t)$ как для аргона, так и для криптона обнаруживают хорошее согласие в области плато с соответствующими коэффициентами интрадиффузии $D^{MD}(t_i)$, полученными МД-моделированием на протяжении 2 × 10^6 шагов.

Результаты проведенных расчетов подтверждают теоретический вывод данной работы – применение математического аппарата ковариационных функций и использование ковариационной функции ускорения (силы) позволяют существенно сократить время моделирования диффузионных процессов без потери точности оценивания диффузионных коэффициентов.

Авторы выражают свою благодарность Андреасу Пфеннигу (Рейн-Вестфальская техническая высшая школа, Аахен) за предоставленую возможность использовать программу МД-моделирования диффузионного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мерзляк М.Г.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. С. 1887.
2. *Einstein A.* // Ann. Phys. 1905. B. 17. S. 549.
3. *Merzliak T.* Pfenning A. // Molecular Simulation. 2004. V. 30. № 7. P. 459.
4. *Heyes D.M.* The Liquid State. Applications of Molecular Simulations. West Sussex, England, 1998.
5. *Allen M.P., Tidesley D.J.* Computer Simulation in Chemical Physics. Dortreht/Boston; London; Netherlande: Kluwer-Acad. Publ., 1993.
6. *Розанов Ю.А.* Теория вероятностей, случайные процессы и математическая статистика. М.: Наука, 1989.
7. *Allen M.P., Tidesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
8. *Jacussi G., Mc. Donald I.R.* // Physika. 1975. V. 80A. P. 607.
9. *Merzliak T., Bartusseck I., Stapf S. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2006. V. 245. № 2. P. 158.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 943–951

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 538.956.406:547.42

РАВНОВЕСНЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1,2-ЭТАНДИОЛА

© 2007 г. Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев

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

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

Поступила в редакцию 13.12.2005 г.

Данные о статической диэлектрической проницаемости (ε_s) 1,2-этандиола в интервале температур от 243 до 423 K проанализированы в рамках теории Онсагера–Кирквуда–Фрелиха. Анализ данных о дисперсии диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола выполнен с помощью эмпирических уравнений Дэвидсона–Коула, Фогеля–Фулчера–Таммана и молекулярно-кинетической теории Адама–Гиббса. Рассчитаны величины фактора корреляции g_{exp}, определены времена релаксации τ_{DC} и параметр распределения β. Установлено, что при изменении температуры от 243 до 453 K параметр β возрастал от 0.72 до 0.845 в отличие от более ранних исследований, в которых он не зависел от температуры. Для 1,2-этандиола найдены параметры уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана (T_{01} = 93.809 K, $\tau_{0VFT1} = 6.96 \times 10^{-14}$ с, $U^{\#}_{\infty VFT1}$ = 12.73 кДж/моль). Из уравнения Адама–Гиббса определено число молекул 1,2-этандиола, образующих область кооперативной перестройки: z^* = 3.1–2.4 в интервале 161–186 K и от z^* = 1.63–1.26 в интервале 243–453 K.

Равновесные и динамические диэлектрические свойства 1,2-этандиола изучены в широком диапазоне частот (1 кГц – 150 ГГц) и температур (243–453 K) [1–15]. В настоящей работе анализ равновесных диэлектрических свойств 1,2-этандиола выполнен в интервале температур от 293 до 423 K [1]. В рамках теории Онсагера–Кирквуда–Фрелиха (ОКФ) [14, 15] рассчитан фактор корреляции g_{exp}, который является мерой корреляции ориентаций дипольных моментов молекул μ_v:

$$g_{exp} = \frac{\langle \mu_g^2 \rangle}{\mu_v^2} = \frac{9V_m k_B T(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty D})(2\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty D})}{4\pi N_A \mu_v^2 \quad \varepsilon_s(\varepsilon_{\infty D} + 2)^2}, \quad (1)$$

где ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, $\langle \mu_g^2 \rangle$ – среднестатистический квадрат дипольного момента молекулы в жидкости, V_m – молярный объем, k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, T – температура, $\varepsilon_{\infty D}$ – деформационная диэлектрическая проницаемость.

Изменение среднестатистического квадрата дипольного момента молекулы $\langle \mu_g^2 \rangle$, равного

$$\langle \mu_g^2 \rangle = g\mu_v^2, \quad (2)$$

точно передает соответствующее изменение фактора корреляции g_{exp}, и с повышением температуры величина $\langle \mu_g^2 \rangle$ должна стремиться к μ_v^2. Как известно [1], значение $\langle \mu_g^2 \rangle$ 1,2-этандиола с ростом температуры уменьшается. Это позволяет полагать, что в 1,2-этандиоле существует ближний ориентационный порядок с тенденцией к параллельной ориентации дипольных моментов соседних молекул.

Построение геометрических моделей структуры многоатомных спиртов – сложная и пока нерешенная задача в отличие от двухмерных молекулярных моделей цепочечной ассоциации одноатомных спиртов со свободным [16] и заторможенным [1, 17] вращением вокруг межмолекулярных связей. Это связано с присутствием двух или трех гидроксильных групп в диолах [1–5] и триолах [12, 18], которые могут образовывать как внутри- (ВМС), так и межмолекулярные (ММС) водородные связи O–H…O. Поэтому в них могут образовываться, кроме линейных и разветвленных цепочек, пространственные сетчатые структуры (кластеры). От возможности образования ВМС зависит, в какой из конформаций (*транс-* или *гош-*) находятся молекулы в кластере и как изменяются их концентрации с ростом температуры.

Для молекулы 1,2-этандиола известны 27 конформационных минимумов [19, 20], но из соображений симметрии это число было снижено до 10, в пяти из которых *гош*-ориентация двух атомов кислорода O1 и O2 относительно связи C1–C2 обусловливает возможность образования ВМС [21–23]. Однако наиболее устойчивы из них в газовой фазе два *гош*-конформера [19, 21, 22], в которых свободная OH-группа находится в *транс-*

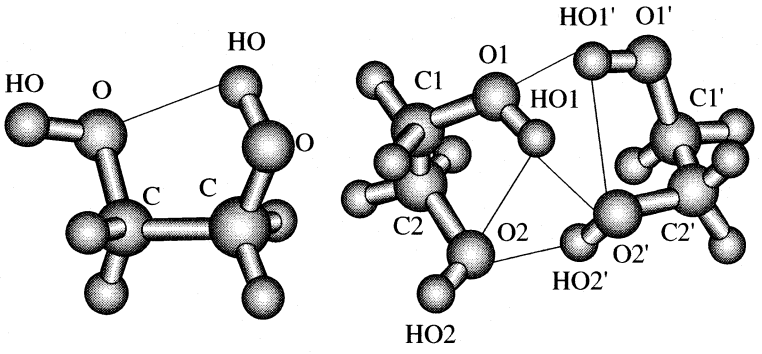


Рис. 1. Наиболее устойчивые конфигурации мономера (tGg^-) (T = 298 K) и димера 1,2-этандиола в газовой фазе, рассчитанные методом молекулярной динамики [23].

(tGg^-(T)) и *гош*-(gGg^-(G)) форме относительно связи C1–C2. Теоретический расчет методом молекулярной динамики (ММД) радиальной функции распределения при 298 K показывает [23], что каждая молекула 1,2-этандиола в жидкой фазе может имеет среднее координационное число $\bar{z} \leq 5$ молекул в первой координационной сфере. Общее число контактов атомов кислорода и водорода для жидкого 1,2-этандиола равно семи, включая две внутримолекулярные и пять межмолекулярных водородных связей, образующихся при взаимодействии с пятью соседними молекулами. Кроме того, расчеты конформеров ММД при 298 K [23] показали, что для изолированного мономера 1,2-этандиола наиболее устойчив tGg^- (рис. 1), хотя в чистой жидкости преобладает конформация gGg^-, не только как мономер, но и как димер. Наиболее стабильная конфигурация димера в газовой фазе состоит из *гош*-конформаций молекул, связанных бифуркатными ВМС и МВС, образующих циклическую структуру с $\mu_d \neq 0$ (рис. 1). Дипольный момент μ_{dg} более стабильного димера gGg^- – gGg^- равен 4.09 D, а для менее стабильного tGg^- – tGg^- значение μ_{dt} = 3.83 D. Эти димеры являются фрагментами сетчатой структуры и могут вносить вклад в диэлектрическую проницаемость ε_s жидкого 1,2-этандиола.

Как известно, в рамках ассоциативной (кластерной) модели жидкость рассматривают как смесь ассоциатов. В этом случае фактор корреляции g_{th} рассчитывается по уравнению [14, 15]:

$$g_{th} = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{c_p \mu_p^2}{c_0 \mu_v^2}, \qquad (3)$$

где $c_0 = 1000/V_m$ – мольно-объемная концентрация мономерных молекул, c_p – мольно-объемная концентрация ассоциата (кластера), μ_p – дипольный момент ассоциата (кластера), p – общее число молекул в ассоциате. В настоящее время для диолов и триолов расчет g_{th} невозможен, так как неизвестны ни c_p, ни p.

Динамические свойства 1,2-этандиола изучались многими авторами [1–13] в широком диапазоне частот (1 кГц – 150 ГГц) и температур (243–453). Данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon + i\varepsilon$, как правило, описывают одним из видов эмпирического уравнения Гавриляка–Нигами [24]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \varepsilon_s - \varepsilon_\infty / [1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta, \qquad (4)$$

где параметры α и β характеризуют функцию распределения времен релаксации, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, ε_∞ – высокочастотный предел области дисперсии. При $\alpha = 0$ и $\beta = 1$ уравнение (4) переходит в уравнение Дебая; при $\beta = 1$, $0 \leq \alpha < 1$ – в уравнение Коула–Коула; при $\alpha = 0$ и $0 < \beta \leq 1$ – в уравнение Дэвидсона–Коула (ДК) [25].

Как известно [2, 3, 5–7], выбор вида эмпирического уравнения (4) для описания дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$ зависит как от диапазона частот, так и от числа экспериментальных точек. В [2–4] дисперсия $\varepsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола описывалась уравнением Дебая с одним временем релаксации τ (0.1–25000 МГц). Авторы [5, 6] (2.113–3.85 ГГц) описали $\varepsilon^*(\omega)$ полуэмпирическим уравнением Коула–Коула с симметричным распределением τ и параметром распределения α на основании измерений на двух частотах.

В [7] дисперсия $\varepsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола при 302 K в диапазоне частот 300 МГц – 1.36 ГГц представлена уравнением скошенной дуги ДК с асимметричным распределением τ, которое является частным случаем уравнения (4) Гавриляка–Нигами [24]. Тот же способ описания использован в работах [1, 9] на основании измерений на трех (9–75 ГГц, 293–423 K) и 22 частотах (0.01–150 ГГц, 243–453 K) соответственно, в которых β = const в исследуемых интервалах частот и температур. Кроме того, зависимость $\lg\tau$ от $1/T$ для 1,2-этандиола

в интервале 293–423 K состояла из двух линейных участков: первый – от 293 до 343 K, второй – от 343 до 423 K [1].

Неаррениусовское поведение зависимости $\lg\tau$ от $1/T$ характерно не только для полимеров, но во многих случаях и для низкомолекулярных стеклующихся жидкостей, таких как сильно ассоциированные моно- и полиалканолы, в которых наблюдаются кооперативные явления [12, 14–18, 26, 27].

Цель данной работы – анализ равновесных диэлектрических свойств по данным о температурной зависимости фактора корреляции g_{exp} (1) в максимально широком интервале температур, а также изучение релаксационных свойств 1,2-этандиола, в частности, возможности описания температурной зависимости экспериментального времени релаксации τ_{exp} одним уравнением в области низких (в окрестности температуры стеклования T_g = 153 K) и высоких температур (близких к $T_{кип}$ = 471 K).

Анализ равновесных диэлектрических свойств 1,2-этандиола был выполнен в интервале температур от 243 до 453 K [1, 8–9, 11] на основании экспериментальных данных о величинах ε_s, которые описывались уравнением $\varepsilon_s = AT^{-1} - B$, где A = = 19.5908 и B = 24.8767. Фактор корреляции g_{exp} рассчитывался по уравнению (1). Для определения молярного объема V_m использовались экстраполированные из линейной зависимости ρ = = 1.1271 – 0.0007T данные о плотности в интервалах температур 243–253 и 263–453 K [11, 12].

Вакуумный дипольный момент недейтерированного 1,2-этандиола μ_v = 2.25 D [28, 29] близок к дипольному моменту *транс*-конформера μ_{VT} = = 2.28 D [19, 21] дейтерированного 1,2-этандиола, измеренного в газовой фазе методом Штарка.

Деформационная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\infty D}$ рассчитывалась по уравнению Клаузиуса–Мосотти:

$$\varepsilon_{\infty D} = (V_M + 2P_\infty)/(V_M - P_\infty), \qquad (5)$$

где деформационная поляризация P_∞ определялась по формуле:

$$P_\infty = 4P_\infty(\text{C–H}) + P_\infty(\text{C–C}) + 2P_\infty(\text{C–OH}) =$$

$$= 17.54 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1},$$

P_∞(C–H) = 1.70 см^3 моль$^{-1}$, P_∞(C–C) = 1.22 см^3 моль$^{-1}$, P_∞(C–OH) = 4.76 см^3 моль$^{-1}$ [30]. Поэтому найденные нами значения g_{exp} (табл. 1) в интервале 293–423 K отличались от результатов, полученных в [1] на 3–5%. Это связано с тем, что в [1] значение $\varepsilon_{\infty D} = 1.1n_D^2$.

Определенные сведения о структуре можно получить из температурной зависимости g_{exp}. Из сравнения температурных зависимостей g_{exp} для 1,2-этандиола, этанола [31] и глицерина [12, 32]

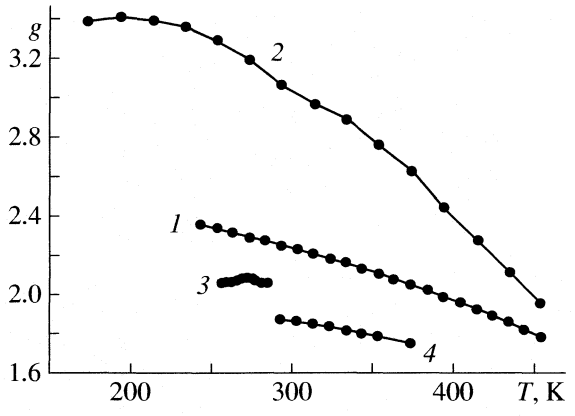


Рис. 2. Зависимости фактора корреляции g от температуры; *1* – 1,2-этандиол, *2* – этанол [31], *3* и *4* [12] – глицерин.

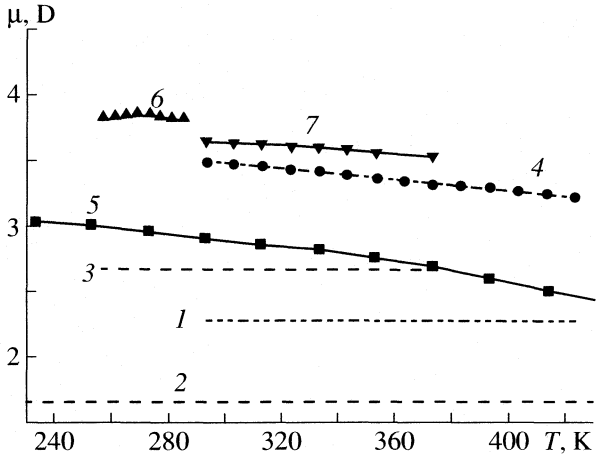


Рис. 3. Температурные зависимости дипольных моментов μ_v (*1–3*) и $\mu_g = \langle\mu_g^2\rangle^{1/2}$ (*4–6*): *1*, *4* – 1,2-этандиол; *2*, *5* – этанол; *3*, *6*, *7* – глицерин; *1*, *2* – данные [28], *3* – [23], *5* – [31], *7* – [12].

(рис. 2) видно, что для 1,2-этандиола значение g_{exp} изменяется медленнее с температурой, чем для этанола, но быстрее, чем для глицерина [12, 18].

С ростом температуры величина g_{exp}, как правило, должна стремиться к 1, т.е. к хаотическому взаимному расположению молекул [14]. В этом случае, согласно (2), $\langle\mu_g^2\rangle \longrightarrow$ к μ_v^2 (рис. 3). В этаноле даже при 433 K (т.е. выше $T_{кип}$) величина μ_g = = $(g\mu_v^2)^{1/2}$ = 2.42 D намного выше μ_v = 1.66 D (рис. 3), поскольку цепочечная структура полностью не разрушена, и среднее число молекул в ассоциате $\bar{p}$ = 4.1 [31]. Из сравнения $\mu_g(T)$ (рис. 3) следует, что структура ближнего ориентационного порядка в 1,2-этандиоле с ростом температуры разрушается медленнее, чем цепочечная структура в этаноле, но быстрее, чем пространственная структура

Таблица 1. Температурные зависимости ε_s, ε_∞, g (1), β, $\varepsilon_{\infty DC}$ (4), τ_{exp} и τ_{VFT} (9), $\Delta H^{\#}_{exp}$ (14), $\Delta H^{\#}_{VFT}$ (15), $U^{\#}_{VFT}$ (10), z^* (13) 1,2-этандиола при T_{01} = 93.809 K

T, K	ε_s	ε_∞	g	β	$\varepsilon_{\infty DC}$	τ_{exp}, с	τ_{VFT}, с	$\Delta H^{\#}_{exp}$	$\Delta H^{\#}_{VFT}$	$U^{\#}_{VFT}$	z^*
								кДж/моль			
243	55.74	2.44	2.36	0.720	3.68	19.8×10^{-10}	19.7×10^{-10}	31.70	33.73	20.72	1.63
253	52.56	2.43	2.34	0.740	3.69	9.81×10^{-10}	10.3×10^{-10}	30.69	32.12	20.22	1.59
263	49.61	2.42	2.32	0.760	3.70	5.35×10^{-10}	5.86×10^{-10}	29.74	30.73	19.77	1.55
273	46.88	2.40	2.30	0.770	3.72	3.63×10^{-10}	3.54×10^{-10}	28.87	29.52	19.38	1.52
283	44.35	2.39	2.28	0.785	3.73	2.40×10^{-10}	2.25×10^{-10}	28.05	28.46	19.03	1.50
293	41.99	2.38	2.25	0.795	3.75	1.64×10^{-10}	1.50×10^{-10}	27.29	27.52	18.71	1.47
303	39.78	2.36	2.23	0.802	3.77	1.09×10^{-10}	1.04×10^{-10}	26.57	26.68	18.43	1.45
313	37.71	2.35	2.21	0.811	3.78	7.56×10^{-11}	7.46×10^{-11}	25.90	25.94	18.17	1.43
323	35.78	2.34	2.18	0.818	3.80	5.46×10^{-11}	5.51×10^{-11}	25.27	25.26	17.93	1.41
333	33.95	2.33	2.16	0.822	3.82	4.08×10^{-11}	4.17×10^{-11}	24.68	24.65	17.71	1.39
343	32.24	2.32	2.13	0.826	3.84	3.15×10^{-11}	3.22×10^{-11}	24.12	24.10	17.51	1.38
353	30.62	2.30	2.10	0.829	3.86	2.49×10^{-11}	2.54×10^{-11}	23.59	23.60	17.33	1.36
363	29.09	2.29	2.07	0.832	3.88	2.00×10^{-11}	2.04×10^{-11}	23.09	23.13	17.16	1.35
373	27.65	2.28	2.05	0.834	3.90	1.64×10^{-11}	1.67×10^{-11}	22.62	22.71	17.00	1.34
383	26.27	2.27	2.02	0.836	3.93	1.37×10^{-11}	1.38×10^{-11}	22.17	22.31	16.85	1.32
393	24.97	2.26	1.98	0.838	3.96	1.16×10^{-11}	1.16×10^{-11}	21.74	21.95	16.71	1.31
403	23.74	2.24	1.95	0.840	4.00	9.90×10^{-12}	9.80×10^{-12}	21.33	21.61	16.58	1.30
413	22.56	2.23	1.92	0.841	4.05	8.60×10^{-12}	8.40×10^{-12}	20.95	21.30	16.46	1.29
423	21.44	2.22	1.89	0.842	4.11	7.50×10^{-12}	7.26×10^{-12}	20.58	21.01	16.35	1.28
433	20.37	2.21	1.85	0.843	4.18	6.30×10^{-12}	6.33×10^{-12}	20.22	20.73	16.24	1.28
443	19.35	2.20	1.82	0.844	4.25	5.30×10^{-12}	5.56×10^{-12}	19.89	20.48	16.14	1.27
453	18.37	2.19	1.78	0.845	4.35	4.90×10^{-12}	4.92×10^{-12}	19.56	20.24	16.05	1.26

в глицерине [12, 18]. Такое поведение g_{exp} и μ_g согласуется с данными малоуглового рентгеновского рассеяния [32], согласно которым, пространственная сетка водородных связей в 1,2-этандиоле более устойчива к росту температуры, чем у цепочечных алифатических спиртов [31, 32] и менее прочная по сравнению с глицерином, у которого три ОН-группы [25, 33] прочнее связаны внутри ассоциатов за счет МВС и ВМС, чем в низших алкандиолах. Как указано выше [23], фрагментами сетчатой структуры 1,2-этандиола являются димеры конформеров с высокими значениями μ_d (4.09–3.83 D), которые могут вносить вклад в ε_s жидкого 1,2-этандиола.

Кроме того, изучение ИК-спектров [34] показало, что в жидком 1,2-этандиоле образуется более стабильная объемная структура, в отличие от моноалканолов, где образуются цепочки, так как в диолах две ОН-группы одной молекулы взаимодействуют с ОН-группами двух разных молекул. Высокой стабильностью структуры диолов можно объяснить и очень низкую по сравнению со спиртами растворимость 1,2-этандиола в углеводородах, CCl_4 и его на порядок бóльшую вязкость [34].

Для многоатомных спиртов в [35] предлагается связать $\langle \mu_g^2 \rangle$ с мерой дипольной корреляции ОН-групп (S_R/N_D) соотношениями

$$\langle \mu_g^2 \rangle = 9kTS_R/4\pi N, \qquad (6)$$

где $N = N_A/V_m$ – численная плотность полярных молекул, S_R – диэлектрический инкремент, равный

$$S_R = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty D})(2\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty D})}{\varepsilon_s(\varepsilon_{\infty D} + 2)^2}. \qquad (7)$$

Численная плотность ОН-групп (N_D) зависит от их числа (n_{OH}) в молекуле

$$N_D = N_A n_{OH}/V_m. \qquad (8)$$

Сравнение зависимостей S_R/N_D от N_D [35, 36], рассчитанных по уравнениям (6–8) (рис. 4) показывает, что корреляция ориентаций μ_{vOH} в 1,2-этандиоле меньше, чем в этаноле, но выше, чем в глице-

рине. Несмотря на то, что в [35, 36] величина $\varepsilon_{\infty D}$ полагалась равной n_D^2, различия значений $\varepsilon_{\infty D}$ не влияют на характер зависимостей S_R/N_D от N_D для рассмотренных жидкостей.

Обработка данных о дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола [1] на частотах 9.375, 36.885 и 72.68 ГГц в интервале температур от 293 до 423 K и на частотах 35, 75 и 150 ГГц [9] в интервале температур от 243 до 453 K проводилась с помощью уравнения Дэвидсона–Коула [25]. Для интервала 293–423 K были использованы значения времен релаксации τ_{DC} из [1]. При каждой температуре с помощью метода наименьших квадратов, использующего алгоритм минимизации Брента [37], τ_{DC}, высокочастотный предел $\varepsilon_{\infty DC}$ области дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$ и параметр β определяли таким образом, чтобы погрешности $\delta\varepsilon'(\omega)$ и $\delta\varepsilon''(\omega)$ не превышали погрешности эксперимента 5%. Результаты расчетов представлены в табл. 2. С повышением температуры от 243 до 453 K параметр β возрастал от 0.72 до 0.845, в отличие от постоянных β, равных 0.8 [1] в интервале 293–423 K и 0.7 [9] в интервале 243–453 K.

Нелинейная температурная зависимость времени релаксации τ_{exp} 1,2-этандиола от обратной температуры $1/T$ для интервала 243–453 (рис. 5, кривая *1*) описывалась полиномом

$$\ln\tau_{exp} = -29.3865 + 0.6335T^{-1} + 0.4057T^{-2} - 0.00243T^{-3}$$

и уравнением Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ) [26, 27]:

$$\tau_{VFT} = \tau_{oVFT}\exp(U^{\#}_{VFT}/RT). \quad (9)$$

В отличие от уравнения Аррениуса энергия активации процесса диэлектрической релаксации $U^{\#}_{VFT}$ зависит от температуры:

$$U^{\#}_{VFT} = U^{\#}_{\infty VFT}T/(T - T_0), \quad (10)$$

здесь T_0 – температура, при которой $\tau_{VFT} \longrightarrow \infty$. Зависимость $\lg\tau_{VFT}$ от $1/(T - T_0)$ в этом случае будет линейной. Для 1,2-этандиола были найдены параметры $T_{01} = 93.809$ K, $\tau_{oVFT1} = 6.96 \times 10^{-14}$ с, $U^{\#}_{oVFT1} = 12.73$ кДж/моль. Значения τ_{VFT} описывают τ_{exp} с погрешностью $\delta\tau < 10\%$. Величины $U^{\#}_{VFT}$ приведены в табл. 1.

Анализируемый интервал температур 243–453 K значительно удален ($\Delta T = 90$–300) от температуры стеклования $T_g = 153$ K [38, 39], найденной методом диэлектрической спектроскопии и методом вибрационной эхо-динамики. Для расширения температурного интервала были использованы данные [38]. В этой работе времена релаксации τ_{VFT2} 1,2-этандиола в интервале 161–186 K [38], находящи-

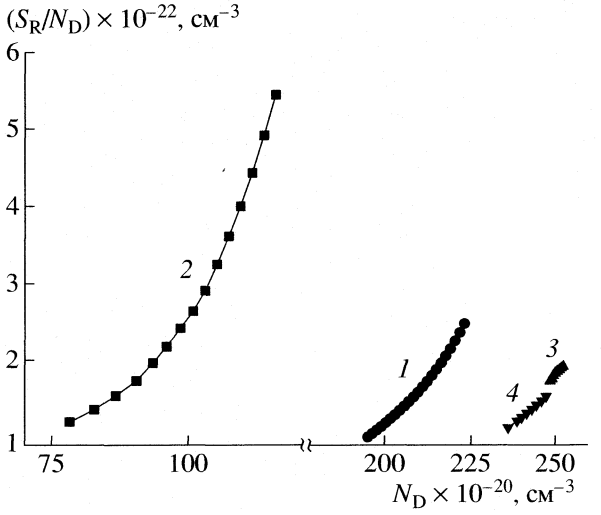


Рис. 4. Зависимости меры дипольной корреляции ОН-групп (S_R/N_D) от численной плотности ОН-групп (N_D); *1* – 1,2-этандиол; *2* – этанол [31]; *3*, *4* – глицерин; *4* – данные [12].

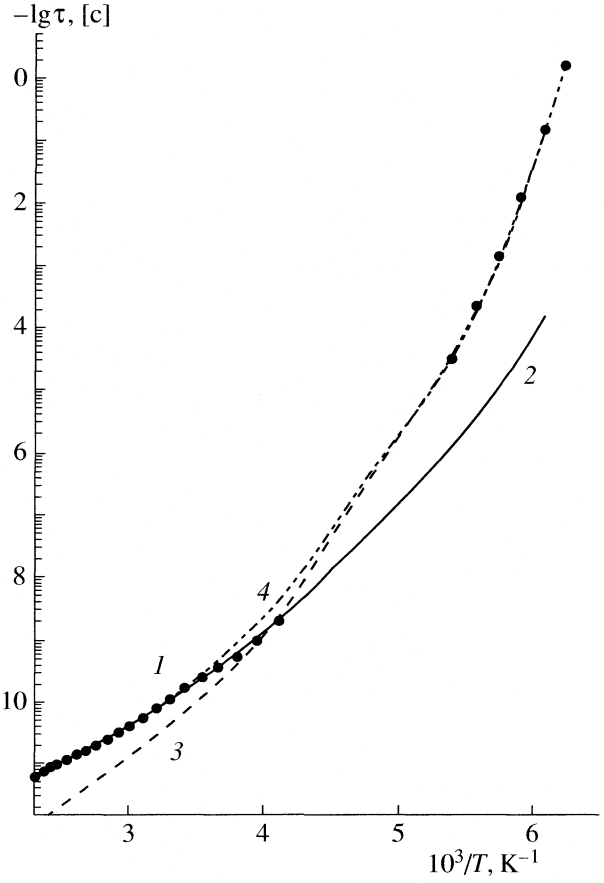


Рис. 5. Зависимости времени релаксации 1,2-этандиола от $1/T$: *1* – τ_{exp} и τ_{VFT}, *2* – $T_{01} = 93.81$ K, *3* – $T_{02} = 109$ K [38], *4* – $T_{03} = 115.226$ K.

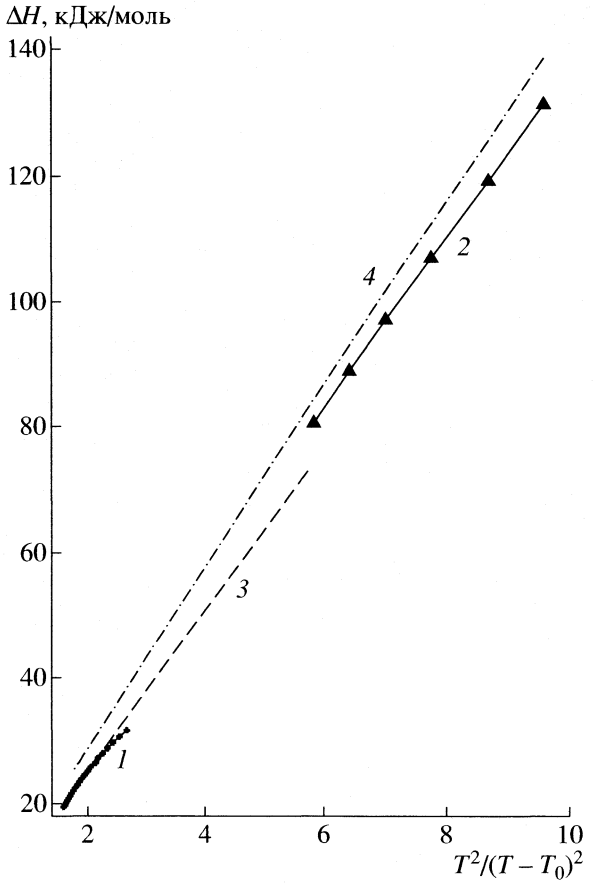


Рис. 6. Зависимости энтальпии активации $\Delta H^{\#}_{exp}$ (*1*, *2*) и $\Delta H^{\#}_{VFT}$ (*3*, *4*) 1,2-этандиола от $T^2/(T-T_0)^2$; *1*, *3* – T_{01} = 93.81 K; *2*, *4* – T_{02} = 109 K [38].

еся вблизи T_g (ΔT = 8–33), описывались уравнением ФФТ (9) с параметрами T_{02} = 109 K, $\tau_{0VFT2} = 5.0 \times 10^{-15}$ с, $U^{\#}_{\infty VFT2}$ = 14.48 кДж/моль. Рассчитанные значения τ_{VFT2} представлены в табл. 2. Из рис. 5 (кривая *3*) видно, что экстраполированные значения τ_{VFT2} с T_{02} = 109 K не согласуются с нашими данными, так как погрешности $\delta\tau$ изменяются от 10% при 243 K до 84% при 453 K. Отличия экстраполированных величин τ_{VFT1} по уравнению (9) в область температур 161–186 K достигают $\delta\tau$ = 96–100% от τ_{VFT2} рис. 5 (кривая *2*) и обусловлены более удаленным от T_g = 153 K интервалом температур (243–453 K).

Таблица 2. Температурные зависимости τ_{VFT} (9), $\Delta H^{\#}_{VFT}$ (15), $U^{\#}_{FT}$ (10), z^* (13) 1,2-этандиола при T_{01} = 109 K [38]

T, K	τ_{VFT}, с	$\Delta H^{\#}_{VFT}$, кДж/моль	$U^{\#}_{FT}$, кДж/моль	z^*
161	1.74	138.8	44.81	3.10
165	1.59×10^{-1}	125.7	42.64	2.95
170	1.24×10^{-2}	112.4	40.33	2.79
175	1.43×10^{-3}	101.8	38.37	2.65
180	2.23×10^{-4}	93.03	36.69	2.54
186	3.3×10^{-5}	84.46	34.96	2.42

После объединения τ_{exp} (243–423 K) и τ_{VFT2} (161–186 K) [38] и описания τ_{VFT3} во всем интервале температур (161–453 K) уравнением ФФТ (9) получены новые значения параметров: T_{03} = 115.226 K, $\tau_{0VFT3} = 6.01 \times 10^{-14}$ с, $U^{\#}_{\infty VFT3}$ = 11.796 кДж/моль. В интервалах 161–186 и 283–453 K значение ≤20%, а при 243–273 изменяется от 99 до 32% (рис. 5, кривая *4*). Таким образом, температурная зависимость τ_{exp} 1,2-этандиола в интервале температур 161–453 K не описывается одним набором параметров уравнения ФФТ (9): T_{03}, τ_{0VFT3}, $U^{\#}_{\infty VFT3}$.

По данным о временах релаксации τ_{exp} рассчитывалась кажущаяся энтальпия активации $\Delta H^{\#}_{exp}$ с помощью уравнения:

$$\Delta H^{\#}_{exp} = k[d(\ln\tau_{exp})/d(1/T)], \qquad (11)$$

зависимость которой от $1/T$ для интервала 243–453 K была нелинейной (рис. 6). Согласно уравнению ФФТ

$$\Delta H^{\#}_{VFT} = U^{\#}_{\infty} T^2/(T-T_0)^2, \qquad (12)$$

зависимость $\Delta H^{\#}$ от $[T/(T-T_0)]^2$ линейна. Различия между $\Delta H^{\#}_{VFT}$ и $\Delta H^{\#}_{exp}$ (табл. 1) для 1,2-этандиола в интервале 283–413 K составляют 0.4 кДж/моль (<2%), в области низких температур (243–273 K) – 2.0 кДж/моль (до 6%), высоких (423–453 K) – 0.7 кДж/моль (3%). Вероятно, для каждого из указанных интервалов температур характерны различные механизмы релаксации.

Для выяснения механизмов процессов диэлектрической релаксации были использованы результаты обработки дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола в виде дискретного спектра [1, 40]. Данные о дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$ в диапазоне частот от 0.15 до 89 ГГц только при 298 K [40] были представлены в виде суперпозиции трех релаксационных процессов дебаевского типа. В [1] из-за недостаточного числа экспериментальных частотных данных $\varepsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола были оценены параметры только для низкочастотной (НЧ) области дисперсии, но в широком интервале температур (20–150°C). Для анализируемого нами суммарного процесса определенное с помощью полинома время τ_{DC} = 145 пс (298 K) по порядку величины близко к τ_1 = 118 пс [40] к τ_1 = 105 пс [1] (298 K) для НЧ-области. Низкочастотная область вносит ос-

новной вклад в дисперсию, который равен A_1 = = 90.7% при 298 K [40] и 92.4–78.8% в интервале температур 303–423 K [1]. С понижением температуры от 293 до 161 K вклад НЧ-области в суммарный процесс диэлектрической релаксации будет возрастать от 90% и выше. Предполагаемым механизмом НЧ-области является кооперативная релаксация сетки водородных связей [40], обусловленная разрывом и образованием водородной связи между молекулами [41]. Вторая область дисперсии, вероятно, обусловлена разрывом Н-связи и переориентацией групп О–Н внутри кластеров и при 298 K характеризуется временем τ_2 = 14.3 пс и амплитудой A_2 = 6.0% [50]. Третья область малой амплитуды связана с вращательными колебаниями свободных О–Н-групп, параметры которой равны τ_3 = 1.82 пс и A_3 = 3.3% при 298 K [40].

Поскольку в 1,2-этандиоле преобладает НЧ-дисперсия $\varepsilon^*(\omega)$, то, следовательно, наблюдается в основном кооперативная релаксация [40]. Для выяснения механизмов процессов кооперативной перестройки структуры кластеров была использована молекулярно-кинетическая теория Адама–Гиббса, в которой неаррениусовское поведение τ_{AG} описывается уравнением [42, 43]:

$$\tau_{AG} = \tau_{0AG}\exp(z^*\Delta\mu/RT). \qquad (13)$$

Уравнение (13) показывает, что перестройки наименьших кооперативных областей включают минимальное число молекул $z^*(T)$, преодолевающих одновременно индивидуальные энергетические барьеры $\Delta\mu$, препятствующие кооперативной перестройке в кластерах. Равенство предэкспоненциальных членов $\tau_{0AG} = \tau_{0FFT}$ из уравнений (9), (13), предполагает равенство также и экспоненциальных членов [42, 43]:

$$U^{\#}_{\infty VFT}T/(T - T_0)RT = z^*\Delta\mu/RT. \qquad (14)$$

После подстановки $\Delta\mu = U^{\#}_{\infty VFT}$ из уравнения (10) в уравнение (14) имеем

$$z^*(T) = T/(T - T_0). \qquad (15)$$

Соответствующие каждому интервалу температур значения $z^*(T)$ приведены в табл. 2. Энергия активации в 1,2-этандиоле $z^*\Delta\mu_{AG}$ = 49.3 кДж/моль, z^* = 3.4 при T_g = 153 K, рассчитанная в [44], близка к найденной нами при 161 K: $U^{\#}_{VFT}$ = 44.81 кДж/моль и z^* = 3.1 (табл. 2).

Значение $z^*(T_g)$ = 3.4 [38, 43, 44] при T_g = 153 K для 1,2-этандиола близко к числам молекул в области кооперативной перестройки z^* (T_g = 97.25 K) = = 2.6–4.4 ($\bar{z}^*$ = 3.5) для этанола, z^* (T_g = 100 K) = 3.4 для *н*-пропанола и $z^*(T_g$ = 183 K) = 3.2 для глицерина [43, 44]. По порядку величины и по физическому смыслу $z^*(T_g)$ коррелирует с координационным числом $z \le 5$ в первой координационной сфере, определенным в [23] для 1,2-этандиола, также с $z_к$ = 4 – числом ближайших соседей в кристаллографической ячейке для 1,2-этандиола и глицерина [45]. Для *н*-алканолов, в частности метанола, изучение разными методами (ЯМР [46], неупругое рассеяние нейтронов [47, 48], рамановская [49] и ИК-спектроскопия [50], рассеяние рентгеновских лучей [51]), показывает, что в жидком метаноле образуются глобулы, содержащие в среднем 3.5 молекулы, т.е. каждая молекула окружена 3–4 молекулами.

При температуре стеклования число молекул в области кооперативной перестройки для этанола равно z^* (T_g = 97.25 K) = 2.6–4.4 ($\bar{z}^*$ = 3.5) [44]. Его структура описывается цепочечной моделью ассоциатов. При 233 K среднее число молекул в цепочке равно $\bar{n}$ = 68 [31], но в жидкой фазе в этом случае наблюдается распределение цепочек разной длины с целым числом молекул. При T_g число молекул в цепочках будет намного больше, чем при 233 K. Численная плотность ОН-групп в единице объема для этанола $N_D \sim 1.2 \times 10^{22}$ см$^{-3}$. Большие значения $\bar{n}$ и N_D указывают на большое число цепочек в единице объема. Малая величина z^* характеризует только один элементарный процесс кооперативной перестройки в цепочке. Если предположить, что при 233 K время релаксации *н*-этанола описывается уравнением (9) с теми же параметрами T_0 = 72 K и $U^{\#}_{\infty VFT}$ = 7.4 кДж/моль, то z^* (233 K) = 1.45. Среднее число молекул в цепочечном ассоциате $\bar{n}$ = 68 [31], а в области кооперативной перестройки участвует в среднем 1.45 молекул.

Как отмечалось выше, при T_g числа молекул, участвующих в кооперативной перестройке, для *н*-пропанола, 1,2-этандиола и глицерина практически совпадают, но энергетические индивидуальные барьеры тем больше, чем больше число ОН-групп в молекуле. Величины $U^{\#}_{\infty VFT}$ относятся как 7.4 : 14.5 : 20.6 (кДж/моль) = 1 : 2 : 2.8 для *н*-пропанола, 1,2-этандиола и глицерина соответственно. С использованием энергетических барьеров для одной молекулы $U^{\#}_{\infty VFT} = \Delta\mu_{AG}$ были рассчитаны энергии активации $U^{\#}_{VFT}(T_g) = z^*U^{\#}_{\infty VFT}$ диэлектрической релаксации, обусловленной разрывом и образованием Н-связи между молекулами [41] в процессе перестройки сетки Н-связей при T_g для тех же веществ. Отношения величин $U^{\#}_{VFT}$ (25.2 : 49.3 : 65.9 кДж/моль = 1 : 2 : 2.6) для пропанола, 1,2-этандиола [43] и глицерина, изменяются пропорционально числу ОН-групп в соответствующем алканоле, как и в случае $U^{\#}_{\infty VFT}$.

Для этандиола в интервале температур 243–453 K по теории Адама–Гиббса число молекул z^* понижается в пределах 1.63–1.26 (табл. 1) соответственно. Как отмечалось выше, энтальпия активации $\Delta H^{\#}_{exp}$ описывается уравнением ФФТ(11) [26, 27]. Выше 423 K энтальпии активации $\Delta H^{\#}_{exp} = \Delta H^{\#}_{VFT}$ (табл. 1) практически постоянны и равны в пределах погрешности опыта, что соответствует аррениусовскому поведению температурной зависимости времени релаксации. Поэтому, хотя $z^* > 1$ (1.28–1.26), но в этом интервале теория Адама–Гиббса не применима, и энтальпии активации $\Delta H^{\#}_{exp}$ и $\Delta H^{\#}_{VFT}$ соответствуют энтальпии активации одной H-связи $\Delta H^{\#}_{OH}$, равной энтальпии образования $\Delta H_{OH} = 20 \pm 4$ кДж/моль [52]. Хотя фактор корреляции g 1,2-этандиола (табл. 1) подтверждает вывод о существовании ассоциатов в интервале температур 423–453 K, структура кластеров, вероятно, перестраивается независимо от окружения, и разрывается не более одной H-связи.

Используя это предположение, можно оценить, какое число H-связей рвется и образуется при кооперативной перестройке $z_{OH} = \Delta H^{\#}_{VFT}/\Delta H^{\#}_{OH}$. В интервале температур 243–413 K, по теории Адама–Гиббса, число молекул z^* понижается от 1.63 до 1.29 соответственно, а значение z_{OH} изменяется от 1.7 до 1.07. При температуре стеклования величина $\Delta H^{\#}_{VFT}$ для пропанола, 1,2-этандиола [44] и глицерина равна 86, 168 и 211 кДж/моль (12), а соответствующие числа H-связей, участвующих в процессе кооперативной перестройки равны 4.3, 8.4 и 10. Для 1,2-этандиола в интервале температур от 161 до 186 K число молекул z^*, участвующих в элементарном процессе кооперативной перестройки, уменьшается от 3.1 до 2.42. По данным об энтальпиях активации $\Delta H^{\#}_{VFT}$, число разорванных H-связей z_{OH} уменьшается от 6.94 до 4.2.

Таким образом, анализ данных о статической диэлектрической проницаемости ε_s в интервале температур от 243 до 423 K в рамках теории Онсагера–Кирквуда–Фрелиха показал, что для 1,2-этандиола во всем изученном интервале температур значения фактора корреляции $g_{exp} \gg 1$ и находятся между значениями g_{exp} для этанола и глицерина. Можно полагать, что в 1,2-этандиоле основными фрагментами структуры являются как линейные и разветвленные цепочки, так и структуры типа пространственной сетки, причем их равновесные концентрации и степени ассоциации существенно зависят от температуры.

Поскольку молекула 1,2-этандиола может иметь большое число конформаций, можно полагать, что величина $\langle \mu_g^2 \rangle$ также должна зависеть от температуры. Это тоже должно вносить свой вклад в температурную зависимость g_{exp}. Данный вывод подтверждается нелинейной зависимостью τ_{exp} 1,2-этандиола от $1/T$, что, в свою очередь, объясняется кооперативными процессами, протекающими в 1,2-этандиоле. Дальнейшие численные исследования помогут ответить на поставленные вопросы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левин В.В., Подловченко Т.Л.* // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1973. Вып. 2. С. 27.
2. *Brot P.C., Magat M., Reinisch L.* // Kolloid. Z. 1953. B. 134. S. 101.
3. *Moriamez-Boulett M.* // Compt. Rend. Acad. Sci. 1958. V. 246. P. 2364.
4. *Tourky A.R., Rizk H.A., Elanwar J.M.* // Z. Phys. Chem. 1962. B. 31. S. 161.
5. *Koizumi N.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 625.
6. *Jamamuro H., Negita H., Kikuchi N.* // J. Science Hirosima Univ. 1953. V. A17. P. 263.
7. *Rao V.M.* // J. Science and Ind. Res. 1962. B 21. P. 523.
8. *Koizumi N., Hanai T.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1496.
9. *Vicq G., Bottreau A.M., Fornies-Marquina J.M.* // J. Mol. Liq. 1988. V. 38. P. 233.
10. *Akerlof G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 4130.
11. *Marchetti A., Preti C., Tagliarucchi M.* // J. Chem Eng. Data. 1991. V. 36. P. 365.
12. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М.: Изд-во стандартов, 1972. С. 115, 194.
13. *Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С.* Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988.
14. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
15. *Шахпаронов М.И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 352 с.
16. *Brot P.C.* // Ann. Phys. 1957. V. 2. P. 714.
17. *Дуров В.А.* Исследования строения, теплового движения и свойств жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 35.
18. *Gilchrist A., Earley J.E., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 1. P. 196.
19. *Oie T., Topol I.A., Burt S.K.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1121.
20. *Cramer C.J., Truhlar D.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 3892.
21. *Caminati W., Corbelli G.* // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 90. P. 572.
22. *Kristiansen P.-E., Marstokk K.-M.* // Acta Chem. Sci. 1984. V. A41. P. 403
23. *Oliveira O.V., Freitas L.S.G.* // J. Mol. Struct.: Theochem. 2005. V. 728. P. 179.
24. *Havriliak S., Jr., Negami S.* // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1966. V. 14. P. 89.

25. *Davidson D.V., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 12. P. 1484.
26. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 536 с.
27. *Бартенев Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 382 с.
28. *Wang Y.L.* // Z. Phys. Chem. 1940. B. 45. S. 323.
29. *Zahn C.T.* // Z. Phys. 1931. B. 33. S. 525.
30. *Левин В.В.* Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.
31. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
32. *Кузнецов В.В., Барбетова Л.П., Кротов В.С., Пименова Н.И.* // Тез. докл. IX Междунар. конф. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах". Плес. 28 июня – 2 июля 2004. С. 364.
33. *Зайчиков А.М., Левочкина Г.Н.* // Там же. С. 389.
34. *Гинзбург И.М., Стрелкова Л.Ф., Рагозина Т.Н.* // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 5. С. 1116.
35. *Lux A., Stockhausen M.* // Phys. Chem. Liq. 1993. V. 26. № 1. P. 67.
36. *Hanna F.F., Gestblom Bo, Soliman A.* // J. Mol. Liq. 2002. V. 95. P. 27.
37. *Форсайт Дж., Малькольм М., Моулер К.* Машинные методы математических вычислений. М.: Мир, 1980. С. 197.
38. *Angell C.A., Smith D.L.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3845.
39. *Takeda K., Murata K.,Yamashita S.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 231. P. 273.
40. *Schrodle S., Buchner R., Kunz W.* // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 6281.
41. *Wang F., Pottel R., Kaatze U.* // Ibid. 1997. V. 101. P. 922.
42. *Adam G., Gibbs J.H.* // J. Chem. Phys. V. 43. № 1. P. 139.
43. *Johari G.P* // Ibid. 2000. V. 112. № 20. P. 9958.
44. *Johari G.P., Kalinovskaya O.E., Vij J.K.* // Ibid. 2001. V. 114. № 10. P. 4634.
45. *Koningsveld van H.* // Rec. trav. chim. 1968. V. 87. № 3. P. 193.
46. *Cohen A.D., Reid C.* // J. Chem Phys. 1956. V. 25. P. 790.
47. *Sampson T.E., Carpenter J.M.* // Ibid. 1969. V. 51. № 12. P. 5543.
48. *Figueiredo Neto A.M., Vinhas L.A.* Atomic Motions in Solid and Liquid Methanol by Neutron Inelastic Scattering. Publicacio IPEN 2. Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares. Sao-Paulo, Brasil, 1979. 14 p.
49. *Khrishnan K.* // Proc. Indian Acad. Sci. 1961. V. 53A. P. 151.
50. *Falk M., Whalley E.* // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. № 5. P. 1554.
51. *Tauer K.J., Lipscomb W.N.* // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 606.
52. *Усачева Т.М., Шахпаронов М.И.* // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1980. Т. 12. С. 259.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 952–953

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.25

ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ ЯКР ^{79}Br ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ EBr_4 (E = C, Si, Ge, Sn) В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ $TiBr_4$ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ МАТРИЧНОГО КРИСТАЛЛА

© 2007 г. А. М. Раевский, В. М. Бурбело, Г. К. Семин

Российская академия наук,

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва

E-mail: ram@ineos.ac.ru, ram8mar@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2006 г.

Установлены и проанализированы различия в спектрах ЯКР ^{79}Br примесных молекул EBr_4 (E = C, Si, Ge. Sn) при фазовом переходе матричного кристалла $TiBr_4$. Оценено влияние дальних порядков окружения.

Изменения в спектрах ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) примесных молекул при фазовых переходах (ФП) кристаллической матрицы были впервые обнаружены при исследовании кристаллов твердых растворов в системе *n*-дибромбензол + *n*-дихлорбензол.[1] При ФП $\alpha \longrightarrow \beta \longrightarrow \gamma$ матричного кристалла *n*-$C_6H_4Cl_2$ были зафиксированы [1, 2] сдвиги частоты синглетного спектра ЯКР ^{79}Br примеси малой концентрации *n*-$C_6H_4Br_2$.

Изучение спектров ЯКР ^{35}Cl и ^{79}Br примесных молекул $EHal_4$ (E = C, Si, Ge, Sn; Hal = Cl, Br) в решетках матричных кристаллов $E'Hal_4$ (E' ≠ E; Hal = Cl, Br) показало, что спектры ЯКР примесных молекул повторяют многие (хотя и не все) особенности спектров ЯКР кристаллических матриц [3, 4]. В этой связи особый интерес имеет установление различий в спектрах ЯКР примесных молекул EBr_4 при ФП матричного кристалла, поскольку при этом можно определить не только изменения частот отдельных линий в мультиплетных спектрах ЯКР ^{79}Br, но и оценить сдвиг средних частот мультиплетов при ФП. Иными словами, можно установить, как влияет на спектры ЯКР ^{79}Br примесных молекул симметрия их ближнего окружения и дальние порядки окружения.

В качестве кристаллической матрицы был выбран тетрабромид титана $TiBr_4$. Известны структуры двух его модификаций – кубической [5], принадлежащей к структурному типу SnI_4, и моноклинной [6] (структурный тип $SnBr_4$). Их спектры ЯКР ^{79}Br можно наблюдать при 77 K [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все спектры ЯКР ^{79}Br измерены при 77 K на спектрометре ЯКР ИСШ-2-13 производства СКБ ИРЭ АН СССР [8]. Твердые растворы EBr_4 (E = C, Si, Ge, Sn) в матрице $TiBr_4$ приготавливали методом быстрого охлаждения расплава. Критерием образования твердых растворов служило появление "примесных" сателлитных линий в спектре ЯКР ^{79}Br матричного кристалла [1–4]. Концентрация примесей составляла 2.2–3.2 мол. %, что обеспечивало наблюдение достаточно узких линий ЯКР ^{79}Br примесных молекул в полученных поликристаллических образцах. Ошибка определения положения максимума спектральной линии не превышала 10 кГц.

Спектры ЯКР ^{79}Br примесных молекул EBr_4 (E = C, Si, Ge, Sn) в матрице $TiBr_4$ представлены в табл. 1. Спектры ЯКР ^{79}Br молекул $TiBr_4$ в собственной решетке и в кристаллических решетках $SiCl_4$, $GeCl_4$ и $SnBr_4$ приведены в табл. 2.

Таблица 1. Спектры ЯКР ^{79}Br (ν, МГц) примесных молекул EBr_4 (*E* = C, Si, Ge, Sn) в матричном кристалле $TiBr_4$ при 77 K

CBr_4	$SiBr_4$	$GeBr_4$	$TiBr_4$	$SnBr_4$
Кубическая модификация $TiBr_4$				
(323.56)	177.32	(211.65)	46.309	196.62
324.33	(177.42)	211.76	(47.127)	(197.06)
Моноклинная модификация $TiBr_4$				
322.61	176.64	210.37	46.943	195.17
323.42	177.54	211.87	47.060	197.34
323.81	177.54	211.93	47.454	197.43
324.40	177.94	212.29	47.999	197.57

Примечание. Спектры ЯКР ^{79}Br кубической и моноклинной модификаций $TiBr_4$ приведены для сравнения; в скобках – линии утроенной интенсивности.

[1] Эта система образует непрерывный ряд твердых растворов во всем диапазоне концентраций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В элементарной ячейке кристалла кубической структуры типа SnI_4 молекула $EHal_4$ расположена на оси третьего порядка, направление которой совпадает с направлением одной из связей Sn–I. В этом случае спектр ЯКР состоит из двух линий, одна из которых втрое интенсивнее другой. Для $TiBr_4$ в собственной решетке частота более интенсивной линии выше.

Примесные молекулы EBr_4 (E = C, Si, Ge, Sn) также имеют дублетные спектры ЯКР ^{79}Br с тем же соотношением интенсивностей линий, однако, вид спектров для разных E различен. В спектрах $SiBr_4$ и $SnBr_4$ более интенсивная линия имеет более высокую частоту, тогда как для CBr_4 и $GeBr_4$ порядок следования линий инвертирован (см. табл. 1).

Спектр ЯКР ^{79}Br матричного кристалла моноклинной модификации $TiBr_4$ (структурный тип $SnBr_4$) состоит из четырех линий равной интенсивности и отвечает общему положению молекулы в элементарной ячейке кристалла. Три линии сгруппированы в области низких частот, а четвертая сдвинута в сторону высоких частот.

Спектры примесных молекул тетрабромидов непереходных элементов IV группы также состоят из четырех линий равной интенсивности – одиночной низкочастотной линии и трех достаточно тесно расположенных линий в области высоких частот ("высокочастотный триплет"). Таким образом, имеет место инверсия расположения спектральных компонент по сравнению со спектром ЯКР ^{79}Br соединения переходного элемента – титана (табл. 1).

Интересной особенностью спектра ЯКР ^{79}Br примесных молекул $SiBr_4$ является слияние его внутренних компонент. Это означает, что молекула $SiBr_4$ расположена на плоскости симметрии, отсутствующей в матричном кристалле моноклинной модификации $TiBr_4$.

Для проверки того, не случайны ли наблюдаемые изменения, были дополнительно проанализированы измеренные ранее [3] спектры ЯКР ^{79}Br примесных молекул $TiBr_4$ в матричных кристаллах $SiCl_4$, $GeCl_4$ и Sn Br_4 (табл. 2). И в этих случаях средняя частота триплета $\bar{\nu}_t$ ниже частоты одиночной линии ν_s.

Для примесных молекул $TiBr_4$ в $SiCl_4$ и $GeCl_4$ также наблюдается [3] слияние внутренних компонент спектра ЯКР ^{79}Br. Таким образом, возможность определения элемента симметрии, отсутствующего в решетке матричного кристалла, вполне реальна.

Особый интерес представляет выяснение природы сдвига одиночной линии относительно высокочастотного триплета в спектрах ЯКР ^{79}Br примесных молекул тетрабромидов непереходных элементов IV группы. С этой целью для каждого спектра мы определили сдвиги частот $\Delta = \bar{\nu}_t - \nu_s$, отнесли значения Δ к средним частотам всего квадруплетного спектра ($\bar{\nu}$), и, сопоставив величины $\Delta/\bar{\nu}$ с эффективными коэффициентами плотной упаковки K [3, 4], получили линейную зависимость

$$\Delta/\bar{\nu} = (-3.0155 + 5.484) \pm 0.01\%,$$
$$n = 4, \quad r = 0.999.$$

Отсюда следует, что частотный сдвиг $\bar{\nu}_t - \nu_s$ определяется объемным фактором. Примечательно также, что средние частоты ЯКР ^{79}Br примесных молекул EBr_4 (E = Si, Ge, Sn) в решетках и кубической, и моноклинной модификаций $TiBr_4$ различаются лишь на 0.01–0.06% (см. табл. 1). Это свидетельствует о весьма малом вкладе дальних порядков окружения резонансных атомов брома в величины частот ЯКР.

Таблица 2. Спектры ЯКР ^{79}Br (ν, МГц) примесных молекул $TiBr_4$ в матричных кристаллах $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnBr_4$ и в собственной решетке при 77 K

$SiCl_4$	$GeCl_4$	$SnBr_4$	$TiBr_4$
46.62	46.58	47.104	46.943
47.02	47.17	47.628	47.060
47.02	47.17	47.976	47.454
47.87	48.14	48.889	47.999

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алымов И.М., Семин Г.К., Хоцянова Т.Л., Бабушкина Т.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2457.
2. *Алымов И.М., Семин Г.К., Хоцянова Т.Л.* // Там же. 1978. Т. 42. С. 2055.
3. *Semin G.K., Raevsky A.M., Kuznetsov S.I. et al.* // Z. Natufrorsch. 1992. B. 47a. S. 111.
4. *Raevsky A.M., Semin G.K., Khotsyanova T.L.* // Ibid. 1995. B. 50a. S. 606.
5. *Hassel O., Kringstad H.* // Z. Physik. Chem. 1932. B. B15. S. 274.
6. *Brand P., Schmidt J.* // Z. anorg. allg. Chem. 1966. B. 348. S. 257.
7. *Кузнецов С.И., Алымов И.М., Брюхова Е.В., Семин Г.К.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1975. Т. 39. С. 2523.
8. *Павлов Б.Н.* // Приборы и оборудование для научных исследований. М., 1983. С. 6–15.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 954–959

ДИСКУССИИ

ОБ ОШИБОЧНОМ "ОПЫТЕ" ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ

© 2007 г. Э. М. Галимов

Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва
E-mail: galimov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 02.06.2006 г.

В "Журнале физической химии" за 2003 год (Т. 77, № 8) опубликована статья А.Л. Бучаченко [1] "Обратимы ли химические превращения в фермент-субстратном комплексе? Опыт фракционирования изотопов в ферментативных реакциях". Статья представляет собой критический анализ моей гипотезы о микроскопической обратимости $ES \rightleftharpoons EP$ в фермент-субстратном комплексе ферментативной реакции, выдвинутой для объяснения феномена термодинамической упорядоченности распределения изотопов углерода в биомолекулах [2–4].

Статья А.Л. Бучаченко, как я покажу, ошибочна, но, чтобы понять смысл дискуссии в целом, следует напомнить следующее. Явление, о котором идет речь, состоит в обнаруженной мною в свое время корреляции между изотопным составом углерода ($\delta^{13}C$) биомолекул и величиной термодинамического изотопного фактора углерода ($\beta^{13}C$), стохастическое уравнение которого выглядит следующим образом:

$$\delta^{13}C_n - \delta^{13}C_0 = \kappa\left(\frac{\beta_n{}^{13}C}{\beta_0{}^{13}C} - 1\right) \times 10^3‰ \pm \Delta. \qquad (1)$$

Здесь индекс n относится к любому рассматриваемому соединению данной системы, а индекс 0 – к нормирующей величине, например, средней величине параметра для рассматриваемой системы. Несмотря на терминологическую специфичность и кажущуюся отсюда узко профессиональную ограниченность этого наблюдения, за ним стоит в действительности парадоксальное явление, имеющее, возможно, фундаментальное значение для понимания сущности живого.

Теоретически величина β представляет собой приведенное по числам симметрии отношение статсумм по состояниям изотопных форм соединения. В случае углерода это – основная ^{12}C-форма и ^{13}C-замещенная форма. Если некие соединения А и В находятся в состоянии изотопного равновесия, то соединение, характеризующееся более высоким значением β-фактора, содержит изотоп ^{13}C в более высокой концентрации. Мерой изотопного фракционирования является отношение соответствующих β-факторов: $\alpha_{A-B} = \beta_A/\beta_B$. Это относится и к внутримолекулярному фракционированию изотопов, если значения β-факторов, характеризующие ^{13}C-замещения в разных позициях молекулы, неодинаковы.

Экспериментально величина α определяется путем измерения изотопного состава δ-участников реакции: $\alpha_{A-B} = 1 + (\delta^{13}C_A - \delta^{13}C_B) \times 10^{-3}‰$. Поэтому наличие соответствия между $\beta^{13}C$ и $\delta^{13}C$ служит указанием на изотопный обмен и изотопное равновесие:

$$\delta^{13}C_A - \delta^{13}C_B = (\beta_A/\beta_B - 1) \times 10^3‰. \qquad (2)$$

Именно такого рода соответствие было обнаружено в соединениях биологического происхождения [2]. Присутствовало, правда, одно важное отличие. Корреляционная зависимость, установленная в эксперименте, содержала редуцирующий множитель κ, величина которого варьировала между 0.3 и 0.5 (сравни приведенные выше выражения (1) и (2)). Иначе говоря, наблюдаемое распределение изотопов не является равновесным, но подобно равновесному. Я назвал его термодинамически упорядоченным распределением изотопов в биологических системах.

Парадоксальность этой закономерности состояла в том, что невозможно представить изотопный обмен, а тем более равновесие изотопного обмена между сложными органическими соединениями. Структура и состав живых организмов представляются бесконечно далекими от равновесного состояния. Ничего странного поэтому нет в том, что А.Л. Бучаченко начинает статью с утверждения, что мои представления "не совместимы с понятием жизни как фундаментального явления" и берется это доказать.

Прежде чем перейти к анализу статьи А.Л. Бучаченко следует отметить, что разработанная и предложенная мною в 70–80-е годы концепция биологического фракционирования изотопов состояла из трех компонентов: 1) разработанного мною метода расчета β-факторов сложных органических соединений; 2) экспериментального ис-

следования распределения изотопов в биомолекулах и обнаружения факта существования корреляции $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$ в соединениях биологического происхождения; 3) теоретического анализа, объясняющего наблюдаемое явление. А.Л. Бучаченко молчаливо принимает первые две части, но не согласен с моим объяснением. Чтобы расставить все точки над i, следует упомянуть, что и первые две составные части концепции подвергались в свое время сомнению в устных дискуссиях и в литературе.

В начале 70-х годов еще не были развиты методы оценки приведенных отношений статсумм по состояниям изотопных форм сложных органических соединений. Для вычисления β-фактора требуется решение уравнения колебательного движения молекулы, которое громоздко и содержит неопределенности даже применительно к простым соединениям.

Поэтому в конце 60-х годов несколько сильных групп в разных странах искали способ приближенной оценки β-фактора, который не требовал бы полного решения колебательного уравнения. Я предложил метод, который назвал методом изотопических чисел связей. Оценка β-фактора производилась путем суммирования инкрементов (изотопических чисел связей L_j), зависящих от связи, образуемой данным атомом углерода с атомом партнером. При этом предполагалось, что эти инкременты трансферабельны и обладают свойствами аддитивности. Принципы локализации, аддитивности и трансферабельности присущи химической термодинамике, хотя справедливость их ограничена. Поэтому метод является оценочным. Это необходимо иметь в виду, хотя, для соединений углерода он оказался весьма эффективным. Например, в работе Дж. Бигеляйзена с соавторами [5] отмечалось: "Приведенные числовые примеры дополняют предшествующие теоретические подтверждения (ссылки [8, 18] в цитируемой работе) метода Галимова оценки величин $\ln(s/s^*)f$ для широкого спектра соединений углерода путем суммирования чисел связей" [5]. Это признание тем более ценно, что группа видного американского исследователя в области изотопной химии Дж. Бигеляйзена в то время сама работала над созданием приближенного метода оценки β-фактора (величины $(s/s^*)f$ в терминах, употреблявшихся в то время).

Как бы то ни было, очевидно, что погрешности метода, используемого для оценки β-фактора могут ухудшить проявление существующей зависимости, но не могут создать ее там, где ее нет. Понятно, что без создания метода изотопических чисел связей корреляцию $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$ нельзя было бы обнаружить.

Сомнения, связанные со второй частью концепции сводились к вопросу, не является ли обнаруженная корреляция случайностью? Насколько она значима и универсальна? После первоначального установления корреляции на весьма ограниченном числе существовавших тогда экспериментальных данных, в нашей лаборатории были предприняты обширные исследования изотопного состава биомолекул (например [6, 7]), существенно расширивших экспериментальную базу данных, в том числе путем проведения уникальных исследований внутримолекулярного распределения изотопов в молекуле хлорофилла и других соединениях. Эти исследования подтвердили, что $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$ корреляция является характерной особенностью биологических систем, проявляющейся в организмах разных таксонов и степени организованности, как на межмолекулярном, так и на внутримолекулярном уровне. Позже важную работу выполнили американские исследователи Мейншейн с соавторами [8], исследовавшие внутримолекулярное распределение изотопов в малате, выделенном из двух принципиально отличных по механизму фотосинтеза (Кальвинского и Хетч–Слековского) материалов. Они заключили, что в обоих случаях "содержание ^{13}C в отдельных атомах углерода яблочной кислоты из яблока и сорго увеличивается в соответствии с их β-факторами, как предсказано Галимовым" [8].

В то же время было установлено немало случаев, когда корреляция $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$ не проявлялась или была слабо выражена. К тому же, очевидная невозможность изотопного обмена углерода между многоатомными органическими соединениями, склоняла многих исследователей к утверждению, что в биологических системах не могут иметь место термодинамические изотопные эффекты. Но при этом оставались без объяснения не менее многочисленные случаи термодинамически упорядоченного распределения изотопов.

Предложенная мною гипотеза имела целью согласовать и объяснить следующие факты: 1) существование в биологических системах изотопного распределения углерода, подобного равновесному при невозможности прямого изотопного обмена в органических соединениях; 2) наличие $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$ корреляции в одних случаях и отсутствие – в других; 3) редуцированный характер соотношения $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$, т.е. наличие редуцированного множителя κ в корреляционных зависимостях $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$.

Я показал, что если принять условие микроскопической обратимости в фермент-субстратном комплексе ферментативной реакции (не равновесие, а обратимость!), то можно прийти к конечному выражению для кинетического изотопного эффекта (не термодинамического, а кинетического!) ферментативной реакции, которое описывает наблюдаемые факты.

А.Л. Бучаченко начинает критический анализ, как бы приняв выдвинутое мною условие обратимости в фермент-субстратном комплексе (см. (1) в [1]):

$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [SE \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} PE] \xrightarrow{k_3} P + E. \qquad (1\text{-Б})$$

К сожалению, сделанная автором [1] перемена обозначений осложняет сопоставление. Далее нумерация формул из работы А.Л. Бучаченко [1] отмечена буквой "Б", а из моей книги [3] – буквой "Г". Уравнение (1-Б) записано в [3] так:

$$S + E \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [SE \underset{k_b}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} PE] \xrightarrow{k_2} P + E. \qquad (5.21\text{-Г})$$

Иначе говоря k_2, k_{-2} и k_3 [3] соответствуют k_a, k_b и k_2 в [1].

В конечном счете, приняв условие отсутствия изотопного фракционирования на стадиях образования и распада фермент-субстратного комплекса, т.е. $k_{-1} = k^*_{-1}$ и $k_3 = k^*_3$, А.Л. Бучаченко приходит к следующему соотношению для изотопного эффекта:

$$\alpha = \frac{k^*_2[(k_{-1} + k_2)(k_3 + k_{-2}) - k_2k_{-2}]}{k_2[(k_{-1} + k^*_2)(k_3 + k^*_{-2}) - k^*_2k^*_{-2}]}. \qquad (7\text{-Б})$$

Как легко убедиться, это то же самое, что и выражение (5.37) в моей книге [3]:

$$\alpha_e = \frac{k_ak_1k^*_{-1}(1 + k^*_b/k^*_2 + k^*_a/k^*_{-1})}{k^*_ak^*_1k_{-1}(1 + k_b/k_2 + k_a/k_{-1})} \qquad (5.37\text{-Г})$$

при условиях, принятых Бучаченко. В данном случае: $k_{-1} = k^*_{-1}$ и $k_2 = k^*_2$. Обращенность возникает из-за того, что я определял α как k/k^*, а А.Л. Бучаченко как k^*/k. Тождественность полученных выражений пока лишь подтверждает справедливость выкладок, сделанных до этого места в обоих случаях.

Однако дальше А.Л. Бучаченко допускает ряд ошибок. Первая, пожалуй, формальная, но симптоматическая ошибка состоит в том, что он называет коэффициент α, определяемый выражением (7) в [1] "фундаментальной характеристикой изотопного эффекта, независимо от его происхождения – термодинамического или кинетического" [1, стр. 1453]. Это, конечно, не так. Величина α в (7-Б) есть отношение изотопных констант скоростей (3-Б) и (5-Б). Поэтому это – кинетический изотопный эффект. Точно также кинетическим изотопным эффектом, а не каким-либо иным, является изотопный эффект α_e в [3].

Вторая ошибка является принципиальной. А.Л. Бучаченко вводит условия равновесия в фермент-субстратном комплексе, которые он называет "строгими и физически точными" (стр. 1453, выражения (8а) и (8б) в [1]):

$$k_2 \gg k_{-1}, \quad k_{-2} \gg k_3, \qquad (8\text{а-Б})$$

$$k^*_{-2} \gg k_{-1}, \quad k^*_{-2} \gg k_3. \qquad (8\text{б-Б})$$

Не хочу отвлекаться на то, что условие (8б-Б) не является строгим, а возникает при принятом условии отсутствия изотопных эффектов на стадии образования и распада фермент-субстратного комплекса. Главное в том, что автор [1] исходит заведомо из условия равновесия ES $\rightleftharpoons$ EP (см. (8а-Б). Поэтому, приняв (8б-Б), он неизбежно приходит к равновесному изотопному эффекту ферментативной реакции в целом: $\alpha = {}^*K/K$ (11-Б), где K – константа равновесия, или, что то же самое, $\alpha = \beta_p/\beta_s$. Но это не имеет отношения к моей работе. Я вовсе не исхожу из равновесия ES $\rightleftharpoons$ EP.

В соответствии с гипотезой, изложенной в [3], реакция (5.21-Г) является стационарной (уже по этой причине – в целом неравновесной и однонаправленной!) с обратимостью (но не равновесием!) на стадии ES $\rightleftharpoons$ EP.

Выражение (5.37-Г) или, что то же самое, (7-Б) можно представить в виде:

$$\alpha_e = 1 + \frac{k_b/k_2}{1 + k_b/k_2 + k_a/k_{-1}}\left(\frac{\beta_s}{\beta_p} - 1\right) + \frac{1}{1 + k_b/k_2 + k_a/k_{-1}}\left(\frac{k^*_a}{k_a} - 1\right). \qquad (5.40\text{-Г})$$

Введя обозначение κ и λ множителей перед скобками, получим:

$$\alpha_e = 1 + \kappa(\beta_s/\beta_p - 1) + \lambda(k^*_a/k_a - 1). \qquad (5.43\text{-Г})$$

Подчеркнем еще раз, что изотопный эффект реакции это эффект – кинетический, так как он характеризует изотопное фракционирование в однонаправленной необратимой в целом реакции и определяется отношением изотопных констант скоростей $\alpha_e = k_e/k^*_e$ (5.36-Г). При этом оказывается, что выражение (5.43-Г) содержит члены, описывающие термодинамический изотопный эффект β_s/β_p (первая скобка) и кинетический изотопный эффект (вторая скобка).

Реально наблюдаемый изотопный эффект зависит от соотношения κ и λ, которые в свою очередь зависят от соотношения констант скоростей на отдельных стадиях ферментативной реакции. Посмотрим, какие возможны предельные случаи.

Если принять:

$$k_b \ll k_2 \quad \text{и} \quad k_a \ll k_{-1},$$

тогда: $\lambda = 1$ и $\kappa = 0$.

В этом случае изотопный эффект ферментативной реакции есть чисто кинетический изотоп-

ный эффект химического превращения в фермент-субстратном комплексе.

Если принять:

$$k_b \ll k_2 \quad \text{и} \quad k_a \gg k_{-1},$$

тогда: $\lambda = 0$ и $\kappa = 0$.

В этом случае – какой-либо изотопный эффект в ферментативной реакции просто отсутствует.

Если принять:

$$k_b \gg k_2 \quad \text{и} \quad k_a \gg k_{-1},$$

то $\lambda = 0$, а величина κ определяется множителем перед первой скобкой:

$$\kappa = \frac{k_b/k_2}{k_b/k_2 + k_a/k_{-1}}.$$

Видно, что κ всегда меньше единицы. В этом случае имеет место редуцированный термодинамический изотопный эффект. Именно он соответствует экспериментальным наблюдениям. В случаях, когда соотношение констант скоростей не является предельным, λ не обязательно равно нулю. Тогда возникает не прямая зависимость, а в большей или меньшей степени выраженная корреляция $\delta^{13}C$ и $\beta^{13}C$. Этот случай является достаточно общим и описывает фактически наблюдаемое термодинамически упорядоченное распределение изотопов в биологических системах.

Наконец, если принять:

$$k_b \gg k_2 \quad \text{и} \quad k_a \ll k_{-1},$$

то $\lambda = 0$ и $\kappa = 1$.

В этом случае – это чисто равновесный (термодинамический) изотопный эффект ферментативной реакции: $\alpha = \beta_p/\beta_s$. Это то условие, которое изначально принял А.Л. Бучаченко. Оно не отвечает рассматривавшейся мною модели.

Суть ошибки автора [1] состоит в том, что предложенное мною условие обратимости в фермент-субстратном комплексе он отождествил с условием равновесия. Последнее – лишь частный случай, который охватывается формулой (5.40-Г), так же как только в частном случае изотопное фракционирование в ферментативной реакции определяется чисто кинетическим изотопным эффектом химического превращения.

На этом можно было завершить дискуссию, как возникшую в результате заблуждения А.Л. Бучаченко в отношении сути моей модели. Последующие рассуждения в статье относительно ограниченности термодинамической модели относятся не ко мне, а к равновесной модели, которую автор [1] мне ошибочно приписывает. Так что, это – диалог Анатолия Леонидовича с самим собой. При этом нельзя не отметить ошибочное понимание А.Л. Бучаченко природы химической специфичности ферментов. Если бы ферментативный катализ сводился только к химической стадии, как утверждает А.Л. Бучаченко, не было бы стереоспецифичности ферментов. Бучаченко пишет: "Химическая специфичность ферментов – универсальное и широко известное явление в биологическом мире". Это правильно. Но химическая специфичность характерна для явлений катализа вообще, а стереоспецифичность является отличительным свойством ферментативного катализа. Относительно необъяснимости, с точки зрения А.Л. Бучаченко, обратных превращений PE ⟶ SE достаточно сказать, что мое предположение об обратимости между ES и переходным состоянием EP не более странно, чем общепринятое представление об обратимости между реагентом и его переходным состоянием в любой необратимой реакции.

В заключительной части А.Л. Бучаченко предлагает собственное объяснение. Кстати, он нигде не упоминает о моем авторстве в открытии самого явления термодинамически упорядоченного распределения изотопов в биосистемах. Читателю преподносится дело так, что я якобы предлагаю ошибочное, а А.Л. Бучаченко – правильное объяснение некой известной закономерности.

А.Л. Бучаченко пишет, что "изотопное фракционирование осуществляется в необратимой химической реакции SE ⟶ PE за счет кинетического изотопного эффекта. Создаваемое при этом изотопное распределение имитирует термодинамически равновесное" (стр. 1455). Фразеологически это почти действительно так. Я также говорю о необратимости реакции (но не стадии SE ⟶ PE), рассматриваю кинетический изотопный эффект и показываю, что он содержит термодинамический компонент (если угодно, можно употребить слово "имитирует"). Но автор [1] имеет в виду совершенно другое. Во-первых, он пытается объяснить *равновесное* распределение изотопов, в котором, как ему кажется, состоит обсуждаемая закономерность. Во-вторых, он пытается доказать, что кинетический изотопный эффект может имитировать термодинамический изотопный эффект в общем случае. Для этого сравнивается величина $\alpha_{[1]}$ в случае равновесия ES ⟷ EP:

$$\alpha_{[1]} = \frac{Q_{P^*E}Q_{SE}}{Q_{PE}Q_{S^*E}} \qquad (19\text{-Б})$$

с выражением для α в случае необратимого перехода ES ⟶ EP:

$$\alpha = \frac{Q_{P^*E^\#}Q_{SE}}{Q_{PE^\#}Q_{S^*E}}. \qquad (21\text{-Б})$$

Далее делается вывод, что "кинетический изотопный эффект в неравновесном химическом превращении SE ⟶ PE создает такое изотопное распределение, которое имитирует термодинами-

чески равновесное" [1, с. 1454]. Это, по мнению А.Л. Бучаченко, объясняется тем, что отношение (Q_{P*E}/Q_{PE}) близко, "почти тождественно" отношению ($Q_{P*E^{\#}}/Q_{PE^{\#}}$).

А.Л. Бучаченко полагает, что тождественность или, по крайней мере, близость этих отношений, – это общий случай, вообще, что это "хорошо известная наука" ([1], стр. 1454). Если бы это было так, то кинетические изотопные эффекты всегда были бы равны или близки к термодинамическим. Как известно, на самом деле, эти два типа изотопных эффектов в общем случае существенно различны по величине, часто противоположны по знаку, по-разному зависят от температуры.

На самом деле, как известно, в соответствии с теорией переходного состояния переходный комплекс находится в равновесии с реагентами. Тождество упомянутых выше отношений наступает в предельном случае, когда переходный комплекс близок к продуктам реакции, иначе говоря, когда реагенты находятся в равновесии с продуктами. Рассуждения А.Л. Бучаченко значат не более чем утверждение, что в равновесии распределение изотопов равновесно. Это совсем не то, что требуется объяснить, в частности, наличие редуцирующего множителя к в наблюдаемой зависимости $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$.

Неверно также утверждение, что "переходное состояние на координате низкоэнергетической ферментативной реакции лежит близко к продуктам, так что комплекс PE наследует почти без изменений свойства своего предшественника – переходного состояния $PE^{\#}$" ([1], стр. 1454). На самом деле "хорошо известная наука" утверждает обратное: "При атаке реагентом с высокой реакционной способностью переходное состояние стремится соответствовать *исходному* веществу; при атаке мало реакционноспособным реагентом переходное состояние стремится соответствовать конечному веществу" ([9], стр. 64). Процесс в ферментативной реакции, локализованный в фермент-субстратном комплексе, соответствует первому случаю.

Таким образом, А.Л. Бучаченко сначала ошибочно рассматривает экспериментально установленное термодинамически упорядоченное распределение изотопов, как изотопно-равновесное распределение, каковым оно не является, а затем пытается объяснить несуществующее изотопно-равновесное распределение на основе ошибочного представления о том, что кинетические изотопные эффекты имитируют термодинамические. Академик А.Л. Бучаченко – признанный специалист в области химической поляризации ядер. Однако его "опыт фракционирования изотопов в ферментативных реакциях" (см. заглавие его статьи) следует признать неудачным.

Я бы не хотел, однако, чтобы это утверждение рассматривалось как отрицание самой проблемы обратимости в фермент-субстратном комплексе.

Вопрос, поставленный А.Л. Бучаченко в заголовке его статьи [1]: "Обратимы ли химические превращения в фермент-субстратном комплексе" – правомерен и остается открытым. Доказал ли я существование обратимости в фермент-субстратном комплексе? Нет, не доказал. Я лишь показал, что, если это предположение принять, можно объяснить наблюдаемые факты – действительно объяснить, – включая случаи наличия и отсутствия $\delta^{13}C$–$\beta^{13}C$ корреляции и редуцированный характер этой зависимости. Доказал ли А.Л. Бучаченко, что подобная обратимость не существует? Нет, также не доказал.

Проверить существует ли обратимость переходного состояния $ES \rightleftharpoons EP$ можно только экспериментально. Любые логические построения здесь не имеют решающего значения, так как реакция $ES \underset{k_b}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} EP$, при том что в стационарном процессе $k_a > k_b$, всегда будет эквивалентна $ES \xrightarrow{\Delta k} EP$.

Если будет экспериментально доказано, например, с использованием фемтосекундной техники или иным образом, что обратимость отсутствует и есть какое-то иное объяснение, я буду удовлетворен тем фактом, что открытая мною закономерность, получила объяснение, пусть и отличное от того, которое предполагал я.

Если же будет доказано, что обратимость действительно имеет место, я надеюсь разделить лавры с экспериментатором, ибо полагаю, что обратимость процесса в ферментативной реакции является глубинным свойством биологической материи и, будучи экспериментально подтверждено, приобретает особое значение для понимания происхождения жизни.

А.Л. Бучаченко пишет, что мой "вывод не совместим с понятием жизни как фундаментального явления" ([1], стр. 1452). На самом деле я бы сказал, что обнаруженное мною фундаментальное явление не совместимо с бытующим представлением о жизни. Бытующее представление рассматривает химию жизни как совокупность сложных, далеких от равновесия процессов. Мое представление состоит в том, что химия жизни в своей основе представляет совокупность относительно простых реакций. В неравновесной термодинамике обратимые реакции рассматриваются как недалекие от равновесия реакции, на которые распространяются принципы линейной неравновесной термодинамики, в отличие от истинно необратимых нелинейных процессов. Крайне химически неравновесный облик и высокая организованность биологических процессов определяются не сложностью химических превращений, а согласованным действием системы ферментов, выработ-

танной эволюцией в течение миллиардов лет. Каждый из ферментов подобно рабочему на конвейере совершает простую операцию, а вместе, следуя заданной программе, они производят сложный агрегат. До тех пор пока мы рассматриваем *химический состав и строение* биомолекул, мы не можем отделить примитивность элементарных химических актов от высокой организованности и активности процессов, ведущих к их синтезу. Изотопия дает здесь уникальную возможность. Ферменты по своей природе не являются изотопно-специфичными. Ферменты строго специфичны к химическому строению и составу, в том числе стереоспецифичны. Но не существует ферментов, свойством которых был бы отбор определенных изотопных форм молекул. Поэтому именно в распределении изотопов в биомолекулах сквозь сложность организуемых системой ферментов биохимических процессов просвечивает простота вовлеченных в эти процессы элементарных химических актов. Эти элементарные химические акты обратимы и образуют стационарную (близкую к стационарной) систему. Как упомянуто выше, обратимость предполагает термодинамическую линейность, в частности справедливость соотношений Онзагера, в отличие от необратимых нелинейных процессов. В своей недавней монографии [10] я пытался показать, что имманентным свойством системы сопряженных стационарных реакций в линейной области является рождение упорядочения. В свою очередь нарастающее в ходе эволюции упорядочение является главной чертой жизни. Вот почему феномен жизни, на мой взгляд, сводится к химическим процессам, развивающимся между равновесием и нелинейностью, т.е. линейным неравновесным процессам. И вот почему доказательство обратимости элементарных химических актов, совершающихся под контролем ферментов, имеет столь принципиальное значение для понимания механизма эволюции жизни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бучаченко А.Л.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 8. С. 1451.
2. *Galimov E.M.* // Advances in Organic Geochemistry. Pergamon Press, 1973. P. 783.
3. *Галимов Э.М.* Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 1981. 243 с.
4. *Galimov E.M.* Biological Fractionation of Isotopes. N.Y. etc.: Academic Press Inc., 1985. P. 261.
5. *Bigeleisen J., Hom R.C., Ishida T.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3303.
6. *Галимов Э.М., Ширинский В.Г.* // Геохимия. 1975. Т. 4. С. 503.
7. *Богачева М.П., Галимов Э.М.* // Там же. 1979. Т. 7. С. 1166.
8. *Meinschein W.G., Hegeman G.D., Bromley B.W.* // 27th Intern. Geolog. Congress. 1984. V. 5. Section 10, 11. P. 345.
9. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. М.: Мир, 1974. С. 1132.
10. *Галимов Э.М.* Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: Едиториал УРСС, 2001. 256 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 5, с. 960.

ДИСКУССИИ

ОБ ИЗОТОПНОМ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ В ФЕРМЕНТАТИВНОЙ РЕАКЦИИ

© 2007 г. А. Л. Бучаченко

Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

E-mail: abuchach@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 10.07.2006 г.

Статья Э.М. Галимова [1] начинается с заявления об ошибочности моей статьи [2], хотя при дальнейшем изложении оказывается, что и кинетические схемы ферментативных реакций, и кинетические уравнения, и уравнения изотопного фракционирования правильны и подтверждаются выводами Галимова – это неизбежно. Но есть и расхождения в позициях обоих авторов. Э.М. Галимов вводит понятие "термодинамически упорядоченного распределения изотопов" в биомолекулах. Оно означает, что распределение изотопов контролируется термодинамикой фермент-субстратного комплекса. Но такой контроль может осуществляться только при условии, что превращение комплекса фермент–субстрат (ES) в комплекс фермент–продукт (EP) является и обратимым, и равновесным – другого не дано. Несовместимы утверждения о том, что равновесие $ES \rightleftharpoons EP$ в субстрат-ферментном комплексе не осуществляется, но изотопное распределение при этом оказывается "термодинамически упорядоченным" – в этом смысл моей статьи [2].

Обращение к теории переходного состояния ([1], с. 11) здесь и бесполезно, и бессмысленно. Это состояние – точка на вершине энергетической поверхности, реагирующая система проходит ее необратимо по инерции атомного движения, и потому переходное состояние никогда не находится в химическом равновесии с реагентами. Как статистическая система переходное состояние может быть в равновесии по внутренним, энергетическим степеням свободы с реагентами, наследовать его, но такое статистическое равновесие не имеет ничего общего с химическим равновесием. Совмещать эти понятия недопустимо.

Конечно, есть обратимо работающие ферменты (например, АТФ-синтетаза), но эта обратимость не имеет ничего общего с микрообратимостью превращений в фермент-субстратном комплексе. Если бы последняя имела место, большинство ферментативных реакций (в том числе и синтез АТФ) не могло бы осуществляться. Нельзя этого не понимать.

Автор согласен с Э.М. Галимовым в одном: равновесное (или близкое к нему) распределение изотопов остается во многом загадочным. За ним стоит, конечно, "ферментативная" память биомолекул о длинной цепочке их синтеза; изотопное распределение является своеобразным эхом такого синтеза и расшифровать его – задача серьезная, требующая высокого уровня профессионализма и в термодинамике, и в кинетике, и в знании механизмов биохимических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галимов Э.М.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 954.
2. *Бучаченко А.Л.* // Там же. 2003. Т. 77. С. 1451.

Сдано в набор 15.11.2006 г. Подписано к печати 12.03.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^1/_8$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 7.5 тыс. Уч.-изд. л. 24.9 Бум. л. 12.0
Тираж 307 экз. Зак. 128

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр "Наука", 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"
Отпечатано в ППП «Типография "Наука"», 121099, Москва, Шубинский пер., 6