ISSN 0044-4537

Том 81, Номер 6

Июнь 2007

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 81 № 6 2007 Июнь

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 6, 2007

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Энтальпии растворения воды, *о*-ксилола и тритона X-100 в изопропаноле
Д. В. Батов 967

Особенности фазового поведения многокомпонентных биазеотропных систем
Т. О. Мягкова, Т. В. Челюскина, А. К. Фролкова 971

Непараметрическое масштабное уравнение состояния для жидкостей
П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен 978

Термодинамические свойства фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$
Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, В. А. Рученин, С. Н. Титова, Е. А. Горина, Л. В. Калакутская, Г. А. Домрачев, А. М. Объедков, С. Ю. Кетков 985

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Синглетный кислород в гетерогенно-каталитических реакциях окисления бензола
Е. В. Бойков, М. В. Вишнецкая, А. Н. Емельянов, Ю. Н. Руфов, Н. В. Щербаков, И. С. Томский 993

Палладий на ультрадисперсном алмазе и активированном угле: связь структуры и активности в гидродехлорировании
С. А Качевский, Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, В. В. Лунин 998

Кинетические закономерности реакции окисления CO на оксиде WO_3, промотированном Pt или Pd
В. В. Лесняк, Е. В. Ищенко, И. Н. Гут, А. В. Яцимирский, О. Ю. Болдырева 1006

Взаимодействие озона с хлорбензолом
Т. А. Высоких, Т. В. Ягодовская, С. В. Савилов, В. В. Лунин 1010

Теоретическое исследование активации метана гомолептическими комплексами золота(III)
Д. А. Пичугина, А. Ф. Шестаков, Н. Е. Кузьменко 1015

Каталитическая активность металлических и нанесенных оксидных катализаторов в реакции разложения закиси азота
Т. П. Гайдей, А. И. Кокорин, Н. Пиллет, М. Е. Струкова, Э. С. Хаустова, Г. Г. Шмурак, Н. Т. Ярошенко 1028

Взаимодействие октасульфофенилтетрапиразинопорфиразината железа с гидроксил-ионом и цистеином
Е. В. Кудрик, В. Н. Шишкин, С. В. Макаров, М. В. Володарский 1034

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Использование концентрационной зависимости чисел гидратации для расчета энергии Гиббса и активности сильных электролитов
А. А. Зайцев, В. Н. Афанасьев 1039

Влияние температуры на тепловые эффекты кислотно-основного взаимодействия в водных растворах янтарной и винной кислот
Л. А. Кочергина, В. П. Васильев, Д. В. Крутов, О. Н. Крутова 1044

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-механические расчеты строения и колебательных спектров замещенных метилсиланов вида $CH_{3-n}Cl_nSiF_3$ (n = 0–3)

С. В. Синько, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин 1051

Волновая природа механизма протонной проводимости в активном центре карбоангидразы

А. Н. Исаев 1058

Оценка энергии активации реориентационного движения группы CCl_3 в кристаллах по данным ЯКР-спектроскопии

И. А. Кюнцель, В. А. Мокеева 1064

Изучение ксерогелей, функционализированных 3-меркаптопропильными группами, с помощью ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопии

Н. В. Столярчук, И. В. Мельник, Г. И. Добрянская, Ю. Л. Зуб, Б. Алонсо 1070

Неэмпирическая оценка условий ионизации воды и аморфного льда

Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов 1076

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Магнетокалорический эффект и теплоемкость ферримагнитных наносистем: высокодисперсный магнетит

В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова 1085

Фуллеренсодержащие фазы, получаемые из водных дисперсий наночастиц углерода

С. П. Рожков, В. В. Ковалевский, Н. Н. Рожкова 1089

Комплексы фуллерен–кремнезем для медицинской химии

Е. Ф. Шека 1097

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Адсорбционное равновесие на межфазовой границе металл/оксидный слой в реакциях окисления Ni, Cr и их сплавов

Ю. Я. Андреев 1106

Пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе амфифильного нитронилнитроксильного радикала

Т. А. Дуда, В. К. Хлесткин, Л. Л. Свешникова 1113

Количественные характеристики поверхностных активных центров сорбентов, полученных модифицированием каолинита хлорсиланами

Ю. В. Тищенко, И. В. Глазунова, Ю. Я. Филоненко, Г. А. Петухова 1118

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фоторефрактивные композиты ИК-диапазона на основе поливинилкарбазола и тетра-15-краун-5-фталоцианинатов рутения(II)

А. Д. Гришина, Ф. Ю. Коннов, Ю. Г. Горбунова, Ю. Ю. Енакиева, Л. Я. Перешивко, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. В. Ванников, А. Ю. Цивадзе 1122

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Диссоциация и каталитическая активность олигомерных форм β-галактозидаз

О. С. Пилипенко, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай 1130

Межмолекулярные взаимодействия в системе билирубин–соли желчных кислот–кремнезем

Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, О. В. Северинovская 1136

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Корреляция температурного коэффициента поверхностного натяжения и парциальной энтропии
В. Ф. Коливердов 1140

Области гомогенности манганитов неодима, самария и европия на воздухе
О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, Ю. В. Голиков 1144

Очистка криптоноксеноновой смеси от фторсодержащих газов
В. С. Адамов, В. А. Яткин 1147

ХРОНИКА

Анатолий Павлович Пурмаль (1927–2006) 1149

Михаил Михайлович Шульц (1919–2006) 1151

Contents

Vol. 81, No. 6, 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.

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

The Enthalpies of Solution of Water, *o*-Xylene, and Triton X-100 in Isopropanol
D. V. Batov 967

The Special Features of the Phase Behavior of Multicomponent Biazeotropic Systems
T. O. Myagkova, T. V. Chelyuskina, and A. K. Frolkova 971

A Nonparametric Scaling Equation of State for Liquids
P. P. Bezverkhii, V. G. Martynets, and E. V. Matizen 978

The Thermodynamic Properties of the $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ Fullerene Complex
N. N. Smirnova, A. V. Markin, V. A. Ruchenin, S. N. Titova, E. A. Gorina, L. V. Kalakutskaya, G. A. Domrachev, A. M. Ob''edkov, and S. Yu. Ketkov 985

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Singlet Oxygen in the Heterogeneous Catalytic Oxidation of Benzene
E. V. Boikov, M. V. Vishnetskaya, A. N. Emel'yanov, Yu. N. Rufov, N. V. Shcherbakov, and I. S. Tomskii 993

Palladium on Ultradisperse Diamond and Activated Carbon: the Relation between Structure and Activity in Hydrodechlorination
S. A. Kachevskii, E. V. Golubina, E. S. Lokteva, and V. V. Lunin 998

The Kinetic Patterns of CO Oxidation on WO_3 Promoted with Pt or Pd
V. V. Lesnyak, E. V. Ishchenko, I. N. Gut, A. V. Yatsimirskii, and O. Yu. Boldyreva 1006

The Interaction of Ozone with Chlorobenzene
T. A. Vysokikh, T. V. Yagodovskaya, S. V. Savilov, and V. V. Lunin 1010

A Theoretical Study of the Activation of Methane by Gold(III) Homoleptic Complexes
D. A. Pichugina, A. F. Shestakov, and N. E. Kuz'menko 1015

The Catalytic Activity of Metallic and Deposited Oxide Catalysts in the Decomposition of Nitrous Oxide
T. P. Gaidei, A. I. Kokorin, N. Pillet, M. E. Strukova, E. S. Khaustova, G. G. Shmurak, and N. T. Yaroshenko 1028

The Interaction of Iron Octasulfophenyltetrapyrazinoporphyrazinate with the Hydroxyl Ion and Cysteine
E. V. Kudrik, V. N. Shishkin, S. V. Makarov, and M. V. Volodarskii 1034

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

Use of the Concentration Dependences of Hydration Numbers for Calculating the Gibbs Energies and Activities of Strong Electrolytes
A. A. Zaitsev and V. N. Afanas'ev 1039

Influence of the Temperature on Heat Effects of Acid–Base Interactions in Aqueous Solutions of Succinic and Tartaric Acids
L. A. Kochergina, V. P. Vasil'ev, D. V. Krutov, and O. N. Krutova 1044

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Quantum-Mechanical Calculations of the Structure and Vibrational Spectra of $CH_{3-n}Cl_nSiF_3$ (n = 0–3) Substituted Methylsilanes

S. V. Sin'ko, G. M. Kuramshina, and Yu. A. Pentin 1051

The Wave Nature of the Protonic Conductivity Mechanism in the Active Center of Carboanhydrase

A. N. Isaev 1058

The Activation Energy of CCl_3 Group Reorientation Motion Estimated from the NQR Data

I. A. Kyuntsel' and V. A. Mokeeva 1064

A Magic Angle Spinning NMR Study of Xerogels Functionalized by 3-Mercaptopropyl Groups

N. V. Stolyarchuk, I. V. Mel'nik, G. I. Dobryanskaya, Yu. L. Zub, and B. Alonso 1070

Nonempirical Estimation of the Ionization Conditions of Water and Amorphous Ice

Yu. V. Novakovskaya and N. F. Stepanov 1076

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCLUSTERS AND NANOMATERIALS

The Magnetocaloric Effect and Heat Capacity of Ferrimagnetic Nanosystems: High-Dispersity Magnetite

V. V. Korolev, I. M. Aref'ev, and A. G. Ramazanova 1085

Fullerene-Containing Phases Obtained from Aqueous Dispersions of Carbon Nanoparticles

S. P. Rozhkov, V. V. Kovalevskii, and N. N. Rozhkova 1089

To fond memories of A.A. Chuiko is devoted
Fullerene–Silica Complexes for Medical Chemistry

E. F. Sheka 1097

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Adsorption Equilibrium at the Metal–Oxide Film Interface in the Oxidation Reactions of Ni, Cr, and Their Alloys

Yu. Ya. Andreev 1106

Langmuir–Blodgett Films on the Basis of an Amphiphilic Nitronylnitroxyl Radical

T. A. Duda, V. K. Khlestkin, L. L. Sveshnikova 1113

Quantitative Characteristics of Active Sites on the Surface of Sorbents Produced by the Modification of Kaolinite with Chlorosilanes

Yu. V. Tishchenko, I. V. Glasunova, Yu. Ya. Filonenko, and G. A. Petukhova 1118

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

Photorefractive IR-Range Composites on the Basis of Poly(vinyl carbazole) and Ruthenium(II) Tetra-15-Crown-5-Phthalocyanines

A. D. Grishina, F. Yu. Konnov, Yu. G. Gorbunova, Yu. Yu. Enakieva, L. Ya. Pereshivko, T. V. Krivenko, V. V. Savel'ev, A. V. Vannikov, and A. Yu. Tsivadze 1122

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

Dissociation and Catalytic Activity of Oligomer Forms of β-Galactosidases

O. S. Pilipenko, L. F Atyaksheva, O. M. Poltorak, and E. S. Chukhrai 1130

Intermolecular Interactions in the Bilirubin–Cholate–Silica System

N. N. Vlasova, L. P. Golovkova, and O. V. Severinovskaya 1136

SHORT COMMUNICATIONS

Correlation between the Temperature Coefficient of the Surface Tension and the Partial Entropy
V. F. Koliverdov 1140

Homogeneity Regions of Neodymium, Samarium, and Europium Manganites in Air
O. M. Fedorova, V. F. Balakirev, and Yu. V. Golikov 1144

Purification of Krypton–Xenon Mixture from Fluorine-Containing Gases
V. S. Adamov and V. A. Yatkin 1147

CHRONICLE

Anatolii Pavlovich Purmal' (1927–2006) 1149

Mikhail Mikhailovich Shul'th (1919–2006) 1151

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 967–970

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.355-122:54.145.2:536.653

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ ВОДЫ, *о*-КСИЛОЛА И ТРИТОНА Х-100 В ИЗОПРОПАНОЛЕ

© 2007 г. Д. В. Батов

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

Федеральное агентство по образованию РФ,
Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: batov@isuct.ru

Поступила в редакцию 16.02.2006 г.

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения воды, *о*-ксилола и тритона Х-100 в 2-пропаноле при 288.15, 298.15 и 313.15 K. С использованием полученных и литературных данных рассчитаны теплоемкости конденсации, растворения и сольватации исследованных неэлектролитов. Обсуждено влияние природы неэлектролитов и температуры на энтальпии неспецифической и специфической сольватации.

Как отмечалось авторами [1], исследований влияния температуры на энтальпии растворения, т.е. теплоемкости растворения проводится существенно меньше по сравнению с другими термодинамическими свойствами. Выбранные для исследования в настоящей работе неэлектролиты существенным образом различаются по своей химической природе, характеру межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, характером ассоциации и структурой в жидком состоянии. Исследованные жидкости при смешении образуют микроэмульсии [2]. Сольватация воды имеет специфический характер и сопровождается образованием водородных связей между молекулами воды и полярными молекулами растворителя.

Особый интерес к исследованию разбавленных растворов воды связан с проблемой влияния на свойства неводных растворителей содержащихся в них микропримесей воды. Сольватация неполярных молекул *о*-ксилола (1,2-диметилбензола) обусловлена универсальным межмолекулярным взаимодействием с растворителем. Тритон Х-100 (ТХ-100, *п*-1,1,3,3-тетраметилбутилфенокси-декаэтиленгликоль) относится к поверхностно-активным веществам, молекулы которых имеют дифильную природу. Политермическое изучение энтальпий сольватации указанных соединений направлено на выяснение влияния температуры на неспецифическую и специфическую сольватации неэлектролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали воду – бидистиллят (удельная проводимость 10^{-5} См/см), *о*-ксилол и изопропанол квалификации "ч", очищенные по методикам [3]. Содержание воды в органических растворителях контролировали титрованием реактивом Фишера [4]. Оно не превышало 0.03 в *о*-ксилоле и 0.09 мас. % в изопропаноле.

Интегральные теплоты растворения измеряли в калориметре ампульного типа переменной температуры с изотермической оболочкой и объемом реакционного сосуда 60 $см^3$ [5]. Термометрическая и тепловая чувствительности установки составляли соответственно 5×10^{-6} K и 5×10^{-3} Дж на мм шкалы регистрирующего прибора.

За стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{solv}H°$) соединений принимали средние арифметические величины тепловых эффектов растворения ($\Delta_{solv}H^m$) (табл. 1), так как различие между ними находится в пределах погрешности

Таблица 1. Интегральные энтальпии растворения соединений в изопропаноле (кДж/моль)

T, K	m	$\Delta_{soln}H^m$	m	$\Delta_{soln}H^m$	m	$\Delta_{soln}H^m$
	вода		*о*-ксилол		ТХ-100	
288.15	0.0731	0.96	0.0200	3.46	0.0026	24.37
	0.0830	1.01	0.0256	3.52	0.0026	25.26
	–	–	–	–	0.0038	24.80
298.15	0.0843	1.60	0.0246	4.09	0.0022	28.40
	–	–	0.0314	4.20	0.0027	29.24
	–	–	0.0351	4.17	–	–
313.15	0.1037	2.30	0.0168	5.50	0.0041	30.18
	0.1709	2.20	0.0213	5.55	0.0044	30.47

Обозначение: m – моляльность, моль растворенного вещества/1 кг растворителя.

Таблица 2. Стандартные энтальпии испарения и растворения соединений в изопропаноле (кДж/моль)

T, K	$\Delta_{soln}H°$	$\Delta_{vap}H°$	$\Delta_{soln}H°$	$\Delta_{vap}H°$	$\Delta_{soln}H°$
	вода		*o*-ксилол		ТХ-100
288.15	0.98 (0.03)	44.42	3.49 (0.04)	43.82	24.81 (0.44)
298.15	1.60	44.00	4.15 (0.06)	43.34	28.82 (0.59)
313.15	2.25 (0.07)	43.36	5.53 (0.03)	42.58	30.35 (0.18)

Примечание. В скобках указана стандартная ошибка аппроксимации. Молекулярные массы воды, *o*-ксилола и ТХ-100 равны 18.015, 106.167 и 646.800 г/моль соответственно.

эксперимента, которая, по нашим оценкам, не превышает 2%.

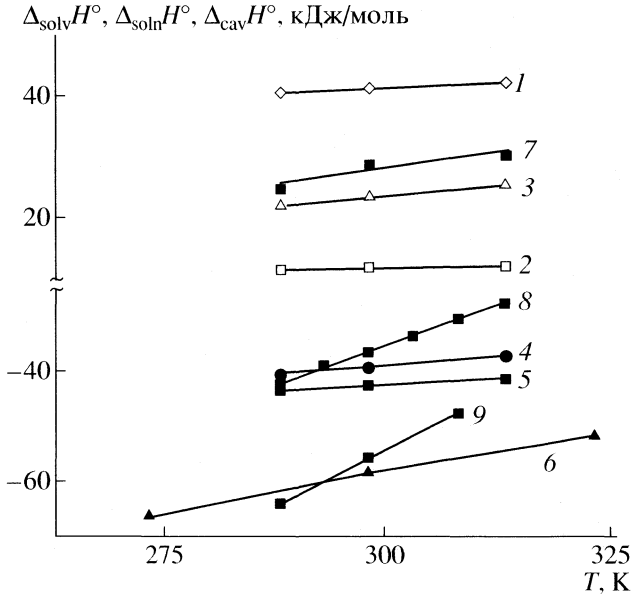
Полученная нами энтальпия растворения воды в изопропаноле при 298.15 K (табл. 2) хорошо согласуется с величиной 1.57 кДж/моль [6] и парциальной мольной энтальпией воды в предельно разбавленном растворе в изопропаноле (1.65 кДж/моль), рассчитанной по данным [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С использованием стандартных энтальпий растворения (табл. 2) и испарения [8] по уравнению (1) были рассчитаны энтальпии сольватации исследованных соединений изопропанолом:

$$\Delta_{solv}H° = \Delta_{soln}H° - \Delta_{vap}H°. \quad (1)$$

Зависимости величин $\Delta_{solv}H°$ от температуры приведены на рисунке. Там же для сравнения представлена температурная зависимость $\Delta_{solv}H°$ для изопропанола в воде, построенная по данным [1, 9].



Температурные зависимости энтальпий образования полости, соответствующей размеру молекулы *o*-ксилола (*1*) и воды (*2*) в изопропаноле, изопропанола в воде (*3*); энтальпий сольватации *o*-ксилола (*4*) и воды (*5*) в изопропаноле, изопропанола в воде (*6*); энтальпий растворения ТХ-100 в изопропаноле (*7*), монооктилового эфира тетраэтиленгликоля [$C_8H_{17}(OC_2H_4)_4OH$, C_8E_4] (*8*) и ТХ-100 (*9*) в воде.

Видно, что с ростом температуры сольватация соединений изопропанолом и гидратация изопропанола становятся менее экзотермичными. Такое влияние температуры на $\Delta_{solv}H°$ характерно для всех исследованных неэлектролитов в воде [1], электролитов и неэлектролитов в неводных растворителях различной химической природы и степени ассоциации [7, 10]. На рисунке приведены также температурные зависимости энтальпий образования полости в растворителе, рассчитанные в рамках теории масштабных частиц (SPT) в варианте Пьеротти [11] по формуле:

$$\Delta_{cav}H° = RT^2\frac{\alpha_{p,1}y}{(1-y)^3}\times \quad (2)$$
$$\times\left[(1-y)^2 + 3(1-y)\frac{\sigma_2}{\sigma_1} + 3(1+2y)\frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2}\right] + \frac{\pi}{6}PN_A\sigma_2^3,$$

где y – коэффициент упаковки молекул растворителя, который рассчитывается по соотношению:

$$y = \frac{\pi}{6}\sigma_1^3\frac{N_A}{V_1}. \quad (3)$$

В формулах (2) и (3) $N_A = 6.023\times10^{23}$ – число Авогадро; R = 8.314 Дж/(K моль) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; α_p – коэффициент термического расширения растворителя; σ – диаметр твердой сферы; V – молярный объем; P = 101325 Па – внешнее давление. Подстрочный индекс 1 – относится к растворителю, 2 – к растворенному веществу. Необходимые для расчета данные заимствованы из работ [8, 12]. За диаметр твердой сферы *o*-ксилола принимали соответствующее значение для толуола [12]. Температурную зависимость диаметров твердых сфер растворителя и растворенного вещества при расчете не учитывали. Авторами [13] показано, что расчеты при условии $\partial\sigma_1/\partial T = \partial\sigma_2/\partial T = 0$ и $\partial\sigma_1/\partial T \neq 0, \partial\sigma_2/\partial T \neq 0$ приводят к близким результатам, вероятно, вследствие компенсации в величине отношения диаметров.

Приблизительная параллельность зависимостей $\Delta_{solv}H° = f(T)$ и $\Delta_{cav}H° = f(T)$ для *o*-ксилола (*1* и *4*) и воды (*2* и *5*) в изопропаноле, а также изопропанола (*3* и *6*) в воде свидетельствует о том, что влияние температуры на энтальпии сольватации связано в основном с изменениями во взаимодействиях растворитель–растворитель при сольватации.

Таблица 3. Коэффициенты и регрессионные параметры уравнения (7)

Система	Свойство	$-\Delta H^\circ(\Theta)$, кДж/моль	$\Delta C_p^\circ(\Theta)$, кДж/(моль K)	R
2-PrOH–H_2O	$\Delta_{vap}H^\circ$	43.98 ± 0.1 (0.02)	0.043 ± 0.001	0.9997
	$\Delta_{solv}H^\circ$	42.44 ± 0.03 (0.05)	0.094 ± 0.003	0.9995
	$\Delta_{soln}H^\circ$	−1.54 ± 0.04 (0.07)	0.051 ± 0.004	0.9970
2-PrOH–*о*-ксилол	$\Delta_{vap}H^\circ$	43.31 ± 0.02 (0.03)	0.050 ± 0.002	0.9994
	$\Delta_{solv}H^\circ$	39.03 ± 0.11 (0.19)	0.134 ± 0.010	0.9969
	$\Delta_{soln}H^\circ$	−4.28 ± 0.09 (0.15)	0.084 ± 0.009	0.9944
2-PrOH–TX-100	$\Delta_{soln}H^\circ$	−27.71 ± 0.80 (1.37)	0.218 ± 0.078	0.9411
H_2O–2-PrOH	$\Delta_{vap}H^\circ$	45.02 ± 0.27 (0.50)	0.091 ± 0.010	0.9891
	$\Delta_{solv}H^\circ$	58.30 ± 0.20 (0.38)	0.305 ± 0.007	0.9994
	$\Delta_{soln}H^\circ$	13.28 ± 0.10 (0.19)	0.214 ± 0.004	0.9997
H_2O–TX-100	$\Delta_{soln}H^\circ$	55.61 ± 0.01 (0.02)	0.829 ± 0.001	0.9999
H_2O–C_8E_4	$\Delta_{soln}H^\circ$	36.13 ± 0.11 (0.26)	0.598 ± 0.013	0.9991

В скобках – стандартная ошибка аппроксимации, R – коэффициент корреляции. Здесь и в табл. 4 в названии системы первым указан растворитель.

Имеющиеся данные позволяют рассчитать теплоемкости сольватации ($\Delta_{solv}C_p^\circ$) и растворения ($\Delta_{soln}C_p^\circ$) соединений в исследованном температурном интервале по соотношениям:

$$\Delta_{solv}C_p^\circ = (\partial\Delta_{solv}H^\circ/\partial T)_p, \quad (4)$$

$$\Delta_{soln}C_p^\circ = (\partial\Delta_{soln}H^\circ/\partial T)_p. \quad (5)$$

Для жидкостей (наших объектов исследования) конденсация и испарение характеризуются энтальпиями, равными по величине, но противоположными по знаку: $\Delta_{cond}H^\circ = -\Delta_{vap}H^\circ$. Процесс конденсации можно рассматривать также как сольватацию молекул данного растворителя им самим, т.е. самосольватацию. В этом случае $\Delta_{soln}H^\circ = 0$, и с учетом формулы (1) получаем $\Delta_{solv}H^\circ = -\Delta_{vap}H^\circ = \Delta_{cond}H^\circ$. Таким образом, используя данные по энтальпиям испарения и соотношение (6), можно рассчитать теплоемкости конденсации (самосольватации) ($\Delta_{cond}C_p^\circ$) веществ:

$$\Delta_{cond}C_p^\circ = (-\Delta_{vap}H^\circ/\partial T)_p. \quad (6)$$

Для этого температурные зависимости энтальпий испарения, сольватации и растворения были аппроксимированы уравнениями вида [14]:

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(\Theta) + \Theta\Delta C_p^\circ(\Theta)(1 - \Theta/T). \quad (7)$$

Здесь $\Delta H^\circ(T) \equiv (\Delta_{vap}H^\circ, \Delta_{solv}H^\circ, \Delta_{soln}H^\circ)$, $\Delta H^\circ(\Theta)$ и $\Delta C_p^\circ(\Theta)$ – подгоночные параметры, имеющие физический смысл соответствующей энтальпии и теплоемкости при фиксированной температуре Θ.

Уравнение (7) следует из соотношения, предложенного в работе [15], для описания зависимости $\ln s = f(T)$. Апробация подобного рода зависимости $\Delta H^\circ = f(1/T)$, проведенная в работе [14], показала ее хорошую способность для описания температурной зависимости энтальпий растворения неэлектролитов, интерполяции и экстраполяции экспериментальных данных. Проведенный нами анализ показал, что уравнение (7) лучше описывает экспериментальные данные табл. 2 по сравнению с полиномом первой степени.

Коэффициенты и регрессионные параметры уравнений (7) представлены в табл. 3. В табл. 4 приведены теплоемкости конденсации, сольватации и растворения исследованных систем при различных температурах, рассчитанные по формуле, полученной дифференцированием выражения (7) по температуре:

$$\Delta C_p^\circ(T) = \Delta C_p^\circ(\Theta)\Theta^2/T^2. \quad (8)$$

Данные табл. 4 показывают, что теплоемкости конденсации (самосольватации) и сольватации в

Таблица 4. Теплоемкости конденсации, сольватации и растворения соединений в изопропаноле и воде, Дж/(моль K)

Система	Параметр	288.15 K	298.15 K	313.15 K
2-PrOH–H_2O	$\Delta_{cond}C_p^\circ$	46	43	39
	$\Delta_{solv}C_p^\circ$	101	94	85
	$\Delta_{soln}C_p^\circ$	55	51	46
2-PrOH–*о*-ксилол	$\Delta_{cond}C_p^\circ$	54	50	46
	$\Delta_{solv}C_p^\circ$	143	134	121
	$\Delta_{soln}C_p^\circ$	89	84	76
2-PrOH–TX-100	$\Delta_{soln}C_p^\circ$	233	218	197
H_2O–2-PrOH	$\Delta_{cond}C_p^\circ$	97	91	82
	$\Delta_{solv}C_p^\circ$	326	305	276
	$\Delta_{soln}C_p^\circ$	229	214	194
H_2O–TX-100	$\Delta_{soln}C_p^\circ$	888	829	752
H_2O–C_8E_4	$\Delta_{soln}C_p^\circ$	640	598	542

изопропаноле и воде положительны и увеличиваются с ростом размера молекул растворенных соединений. Это – закономерное изменение теплоемкости веществ при переходе из газообразного в жидкое состояние, связанное с изменением характера движения молекул. Однако, как известно, изменение C_p° представляет большие трудности при интерпретации по сравнению с C_V°, так как его величина связана не только со строением молекул, но и с вкладами, обусловленными объемным расширением и внутренним давлением. Данные [1] показывают, что значение $\Delta_{cond}C_V^\circ$ (49 Дж/(моль К)) для воды выше, чем для неполярных и полярных органических растворителей (за исключением формамида). Это вызвано конфигурационным вкладом, обусловленным интенсивным межмолекулярным взаимодействием донорно-акцепторной природы в ассоциированных жидкостях.

Близкие значения теплоемкостей конденсации и сольватации воды и *о*-ксилола в изопропаноле, вероятно, – следствие компенсации вкладов, связанных с ограничением движения молекул, теплового расширения и внутреннего давления. Отметим, что такая компенсация наблюдается в меньшей степени в случае, когда вода является растворителем. Показательны в этом плане большие значения $\Delta_{solv}C_p^\circ$ изопропанола в воде. Известно, что гидратация алканолов сопровождается образованием двух-трех Н-связей с водой [16]. Теплоемкость растворения $\Delta_{soln}C_p^\circ$ представляет разность теплоемкостей сольватации и конденсации растворенного вещества. Положительные значения $\Delta_{soln}C_p^\circ$ указывают на сильное межмолекулярное взаимодействие между растворенным веществом и растворителем.

В отличие от низкомолекулярных соединений температурная зависимость энтальпий растворения тритона Х-100 в изопропаноле существенно хуже описывается уравнением (7) (табл. 3). Можно отметить, что с увеличением температуры темп возрастания $\Delta_{soln}H^\circ$ уменьшается (рисунок). На рисунке приведены также температурные зависимости $\Delta_{soln}H^\circ$ ТХ-100 (данные [17]) и монооктилового эфира тетраэтиленгликоля, характеризующегося, как и ТХ-100, поверхностно-активными свойствами, в воде (данные [18]). Видно, что уменьшение экзотермичности процесса растворения ПАВ, как и низкомолекулярных неэлектролитов (рисунок), в воде превышает увеличение эндотермичности растворения в изопропаноле.

Приведенные в табл. 4 результаты свидетельствуют о том, что с ростом температуры теплоемкости конденсации, сольватации и растворения исследованных веществ незначительно уменьшаются. Такое поведение указанных теплоемкостей присуще как чистым жидкостям, так и большинству водных растворов. Следует отметить, что уменьшение теплоемкостей растворения вызвано в первую очередь уменьшением теплоемкости сольватации и наиболее характерно для водных растворов. Таким образом, влияние температуры на теплоемкости растворения, как и на энтальпии растворения, связано в основном с изменениями во взаимодействиях растворитель – растворитель при сольватации, а не с уменьшением теплоемкости чистых жидкостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
2. *Батов Д.В., Карцев В.Н., Штыкова Л.С.* Тез. докл. Всерос. научн. симп. по термохимии и калориметрии. Н. Новгород, 2004. С. 174.
3. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
4. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
5. *Манин Н.Г., Королев В.П., Крестов Г.А.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 6. С. 1301.
6. *Taylor E.L., Bertrand G.L.* // J. Solut. Chem. 1974. V. 3. № 6. P. 479.
7. *Белоусов В.П.* Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 256 с.
8. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
9. *Majer V., Svoboda V.* Blackwell Scientific Publications. Oxford, 1985. P. 300.
10. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М. Полторацкого. Л.: Химия, 1984. 304 с.
11. *Pierotti R.A.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 1. P. 281.
12. *Marcus Y.* Ion Solvation. N.Y.: Willey, 1985. 306 p.
13. *Kim J.I., Bruckl N.* // Z. Phys. Chem. N.F. 1978. Bd. 110. S. 197.
14. *Королев В.П.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1359.
15. *Benson B.B., Krause D.* (Jr.) // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 2. P. 689.
16. *Jorgensen W.L., Madura J.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 6. P. 1407.
17. *Anderson B., Olofsson G.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1988. V. 84. № 11. P. 4087.
18. *Ohta A., Takiue T., Ikeda N., Aratono M.* // J. Solut. Chem. 2001. V. 30. № 4. P. 335.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 971–977

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.3.123.3

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БИАЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ

© 2007 г. Т. О. Мягкова, Т. В. Челюскина, А. К. Фролкова

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

E-mail: pasys@yandex.ru; tmyagkova@rccf.ru

Поступила в редакцию 26.04.2006 г.

Получена математическая модель парожидкостного равновесия в системе бензол–перфторбензол–метилпропионат–диметилсульфоксид. Проведен анализ фазового поведения тройной биазеотропной составляющей в сечениях с постоянной концентрацией диметилсульфоксида. Осуществлен прогноз разделения трехкомпонентной смеси бензол–перфторбензол–метилпропионат, который подтвержден расчетом экстрактивной ректификации в присутствии диметилсульфоксида.

С азеотропией тесно связаны проблемы выделения целевых продуктов необходимого качества из многокомпонентных реакционных смесей, очистки веществ, регенерации растворителей. Большинство смесей органического синтеза – моноазеотропные системы. Однако в настоящее время возрастает интерес исследователей к явлению би- и триазеотропии, когда на элементе концентрационного симплекса содержатся два или три азеотропа. На данный момент экспериментально обнаружено 12 бинарных систем с двумя азеотропами [1–10], одна – с тремя [11]; предсказано и подтверждено вычислительным экспериментом наличие пяти тройных систем с двумя тройными азеотропами [12–15]. Известно, что пять бинарных биазеотропных систем, образованных карбоновой кислотой и бутиловым эфиром одноименной кислоты, являются составляющими промышленной смеси, образующейся в производстве высших жирных спиртов C_7–C_9 гидрогенизацией бутиловых эфиров кислот C_5–C_{13} [16].

Биазеотропные системы – весьма сложные и интересные объекты исследования. Близость температур кипения смесей во всем концентрационном симплексе, малое различие составов равновесных фаз и, как следствие, относительная летучесть компонентов α, близкая к единице, вызывают определенные трудности при постановке натурных экспериментов, при разделении таких смесей и моделировании фазового равновесия. В свою очередь, качество экспериментальных данных имеет большое значение, поскольку с ним непосредственно связана надежность этапа оценки параметров математических моделей. Выбор адекватной математической модели для расчетов фазовых равновесий и процессов разделения представляет собой отдельную задачу [17]. Поставленные проблемы взаимосвязаны и являются предметом данного систематического исследования.

По указанным выше причинам одним из методов разделения биазеотропных смесей с близкими свойствами компонентов можно рассматривать экстрактивную ректификацию в присутствии тяжелокипящих разделяющих агентов. Ранее нами были изучены закономерности разделения смеси бензол (Б) – перфторбензол (ПФБ) разного состава экстрактивной ректификацией при атмосферном и пониженном давлении с использованием в качестве разделяющего агента диметилсульфоксида (ДМСО) [18–20]. Снижение давления, с одной стороны, увеличивает селективность разделяющего агента, а с другой – исключает термическое разложение ДМСО, температура разложения которого равна 150°С.

Биазеотропия в системе Б–ПФБ моделировалась различными уравнениями (Вильсона, NRTL, UNIFAC), причем было достигнуто удовлетворительное количественное описание характеристик азеотропов и получена логически непротиворечивая картина их эволюции, соответствующая второму закону Вревского и экспериментальным азеотропным данным при давлениях 300, 500, 760 мм рт. ст. [1]. Последнее в определенной степени подтверждает корректность вычисли-

Таблица 1. Рассчитанные значения энергии межмолекулярного взаимодействия (ΔE, кДж/моль) в бинарных системах ДМСО–C_6X_6 (X = H, F), δ – отношение C_6X_6/ДМСО

δ	X = H	X = F
1 : 2	11.0	13.4
1 : 1	6.2	14.2
2 : 1	6.6	18.9

Таблица 2. Параметры уравнения Вильсона при p = 760 и 500 мм рт. ст.

Компонент 1	Компонент 2	λ_{12}	λ_{21}	λ_{12}	λ_{21}
		760 мм рт. ст.		500 мм рт. ст.	
Б	ПФБ	−445.561	1218.177	−446.3	1088.5
Б	ДМСО	108.137	871.833	121.78	836.74
ПФБ	ДМСО	218.43	30.217	−212.77	276.34
Б	МП	7.033	98.176	16.163	82.387
ПФБ	МП	7.854	−35.152	67.242	−86.895
ДМСО	МП	780.254	150.048	782.555	130.602

тельного эксперимента и его перспективность при изучении сложного фазового поведения и процесса разделения биазеотропных смесей в присутствии ДМСО, выбор которого был осуществлен на основе литературных данных и качественных представлений о межмолекулярном взаимодействии [21].

Как показал анализ хода линий постоянной относительной летучести (α-линии) в концентрационном симплексе, ДМСО увеличивает летучесть бензола относительно перфторбензола, что подтверждено независимым расчетом экстрактивной ректификации (ЭР) с использованием различных программных средств. Во всех режимах в дистилляте колонны ЭР выделялся бензол заданного качества. Авторы [22] на основе собственных экспериментальных данных делают иной вывод: в присутствии ДМСО увеличивается летучесть перфторбензола относительно бензола и прогнозируется его выделение в дистилляте колонны ЭР. В работе [22] отсутствует информация о чистоте используемых реактивов, что чрезвычайно важно для получения надежных экспериментальных данных; не описана методика натурного эксперимента. Опытные данные по парожидкостному равновесию системы Б–ПФБ–ДМСО получены в очень ограниченной области составов (14 точек, содержащих не более 10 мол. % ПФБ и не менее 60 мол. % ДМСО), что не позволяет корректно оценить изменение $\alpha_{Б–ПФБ}$ и селективность разделяющего агента при разных концентрациях ДМСО.

Кроме того, при описании характера межмолекулярных взаимодействий в системе и составов возможных молекулярных комплексов в тексте допущена ошибка. На наш взгляд, в этой части выводы авторов [22] противоречат их же данным [21]. Несомненно, считая физический эксперимент одним из критериев истинности теоретических посылок, мы относимся с осторожностью к приведенным данным и при дальнейшем исследовании предпочтение отдаем вычислительному эксперименту. Для убедительности этого шага нами дополнительно проведена оценка энергии межмолекулярного взаимодействия ДМСО с исходными компонентами (ΔE) с использованием квантово-химических расчетов[1]. Расчет проводился методом функционала плотности (PBE) в трехэкспонентном базисе по программе "Priroda", созданной в МГУ им. М.В. Ломоносова [23]. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Как видно из приведенных величин ΔE, молекула ДМСО образует более прочные комплексы с молекулой перфторбензола, что подтверждает результаты наших расчетов ЭР. ПФБ должен выделяться с ДМСО в виде кубового продукта.

Преимущества вычислительного эксперимента особенно заметны при решении задач большой размерности. К ним относится и моделирование фазовых равновесий в многокомпонентных сложных системах, и поиск оптимальных вариантов разделения, связанный с перебором различных структур схем, различных наборов режимных параметров.

Цель настоящей работы – изучение особенностей фазового поведения тройной смеси бензол–перфторбензол–метилпропионат (МП) в присутствии ДМСО и ее разделения экстрактивной ректификацией. Моделирование парожидкостного равновесия и расчет ЭР осуществляли на ЭВМ с применением проблемно-ориентированного комплекса Chem. Cad. 5.2.0 и уравнения Вильсона.

Малые параметры уравнения Вильсона для бинарных составляющих системы Б–ПФБ–МП–ДМСО оценены при двух давлениях: 500 и 760 мм рт. ст. (табл. 2). Оценка параметров при пониженном давлении вызвана необходимостью моделирования условий ЭР, предотвращающих разложение ДМСО. Проведено моделирование парожидкостного равновесия в четырехкомпонентной системе и ее тройных составляющих (~150 точек). На рис. 1 показан качественный ход дистилляционных линий на развертке концентрационного тетраэдра и сепаратрических многообразий в симплексе. Как видно,

[1] Авторы выражают благодарность Р.С. Шамсиеву за сотрудничество.

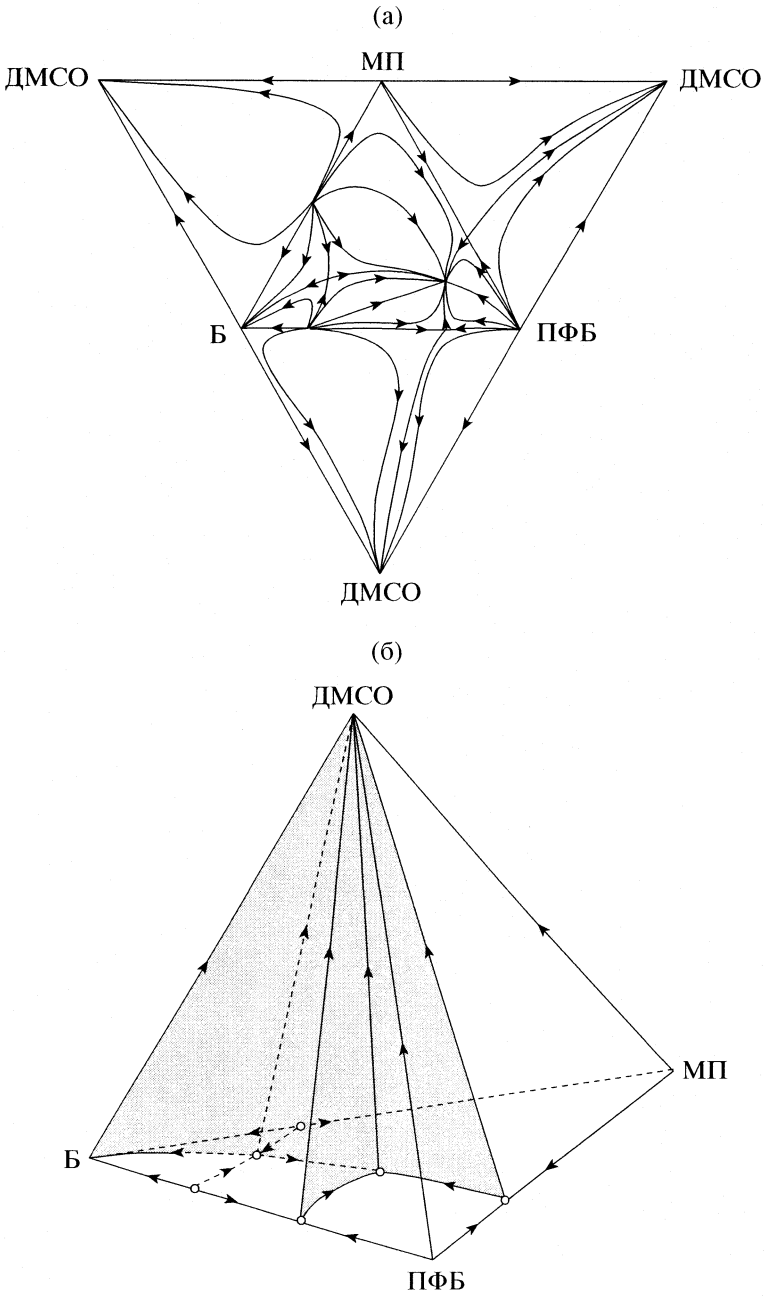


Рис. 1. Качественный ход дистилляционных линий на развертке концентрационного симплекса системы Б–ПФБ–МП–ДМСО (а) и сепаратрических многообразий в тетраэдре (б).

исходная тройная система Б–ПФБ–МП имеет два тройных азеотропа, бинарную биазеотропную составляющую Б–ПФБ [12] и две бинарные моноазеотропные составляющие Б–МП, ПФБ–МП.

Во всех тройных составляющих четырехкомпонентной системы выделено положение единичных *K*- и α-линий. Для базовой трехкомпонентной смеси Б–ПФБ–МП дополнительно построено поле изотермо-изобар (рис. 2). Приведенные диаграммы позволяют локализовать составы тройных азеотропов в тройной составляющей Б–ПФБ–МП. Структура фазовой диаграммы, качественный ход различных α-многообразий и изотермо-изобар сохраняются при двух рассмотренных давлениях.

Проведем дальнейший анализ фазового поведения системы в сечениях тетраэдра с постоянной концентрацией ДМСО (0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 мол. доли). Для каждого сечения получены массивы данных по парожидкостному равновесию четырехкомпонентной системы и с использованием относительных долей исходных компонентов в жидкой

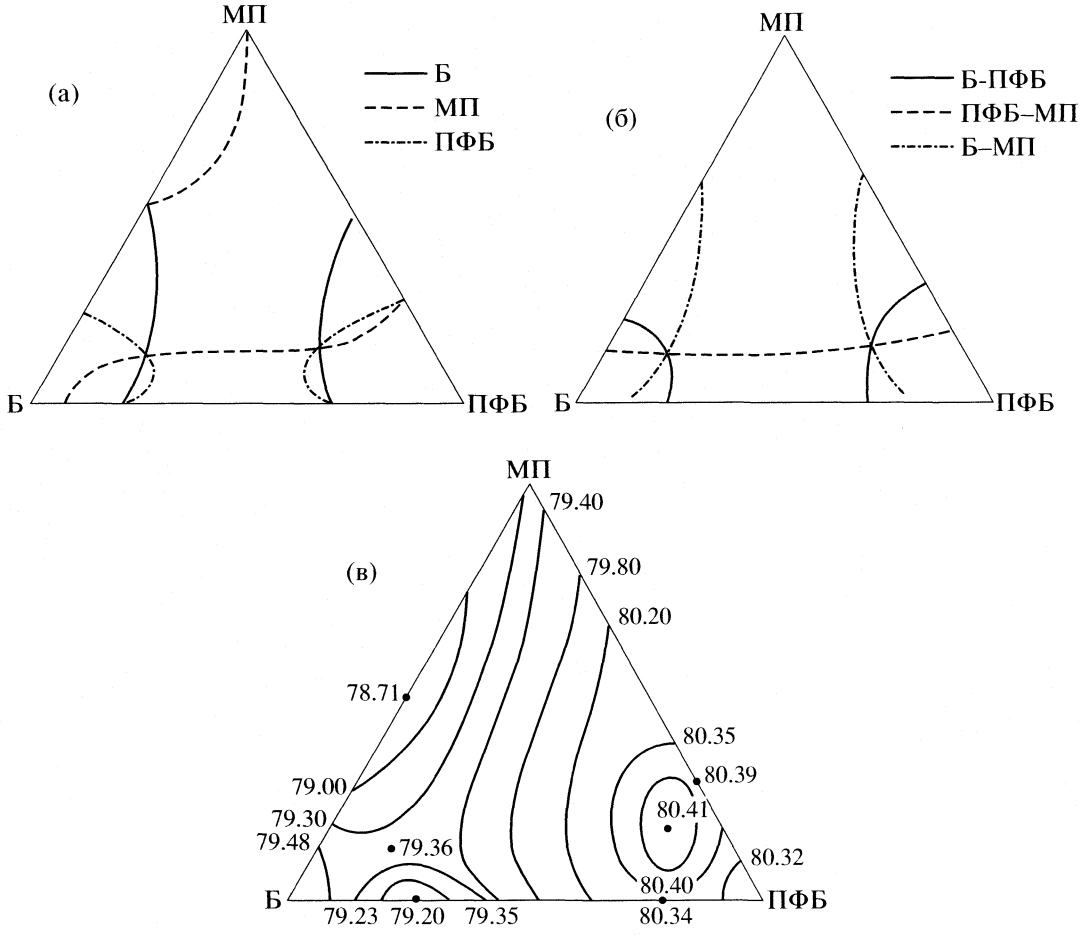


Рис. 2. Ход единичных *K*- (а), α-линий (б) и изотермо-изобар (в) в базовой трехкомпонентной смеси Б–ПФБ–МП при 760 мм рт. ст.

фазе (X_1, X_2, X_3) построены соответствующие диаграммы хода единичных α-линий. По данным парожидкостного равновесия в тройных составляющих построены единичные α-линии на гранях тетраэдра. На всех элементах концентрационного симплекса размерности 2 (грани и сечения тетраэдра) α-линии являются следами α-поверхностей, формирующихся в тетраэдре и определяющих результаты экстрактивной ректификации. В итоге была получена общая картина качественного хода α-поверхностей в концентрационном симплексе четырехкомпонентной системы, показанная на рис. 3 (пунктирами на рисунке показаны возможные следы поверхностей $\alpha_{ij} = 1$ при бесконечном разбавлении $x_i = 0$ и/или $x_j = 0$).

При добавлении нелетучего компонента к исходной системе каждая особая точка базового симплекса породит единичное α-многообразие в производном симплексе и на его границе. Все эти многообразия образуют сложную структуру единичных α-многообразий разной кратности [24]. Если сечение с постоянной концентрацией неле-

Таблица 3. Статические параметры колонн экстрактивной ректификации, работающих при 760 и 500 мм рт. ст.

p, мм рт. ст.	β	R	x_1	x_2	x_3	t_d, °C	x_1	x_2	x_4	t_w, °C
			дистиллят				кубовый остаток			
760	1 : 5	3	0.4990	0.0012	0.4998	78.73	0.0002	0.0739	0.9259	160.46
500	1 : 4	3	0.4974	0.0027	0.4999	66.21	0.0004	0.0905	0.9091	139.39

Обозначения: β – отношение питание : разделяющий компонент; R – флегмовое число; x_1, x_2, x_3 и x_4 – соответственно содержание Б, ПФБ, МП и ДМСО, мол. доли; t_d и t_w – температуры дистиллята и кубового остатка.

тучего компонента пересекает все единичные многообразия, то структура векторного поля нод жидкость–пар в сечении повторяет векторное поле нод базового симплекса. Здесь при пересечении любого единичного α-многообразия реализуется условие $\mathbf{y} = \mathbf{X}$, где $\mathbf{y}$ и $\mathbf{X}$ – векторы составов паровой и жидкой фаз, и в сечении появляется псевдоазеотроп соответствующей компонентности. *Псевдоазеотропом* называется точка, в которой относительный состав летучих компонентов в жидкой фазе (X_i) равен абсолютному составу этих же компонентов в паровой фазе (y_i). В четырехкомпонентной системе псевдоазеотроп является точкой пересечения единичного α-многообразия кратности не выше $n - 2$ и сечения производного концентрационного симплекса. Различие обычного азеотропа и псевдоазеотропа состоит в том, что в особых точках базового симплекса выполняются условия: $\mathbf{y} = \mathbf{x}$, $\mathbf{grad}\,T = 0$, а в особых точках сечения $\mathbf{y} = \mathbf{X}$, но $\mathbf{grad}\,T \neq 0$ [25].

На рис. 4 показана эволюция псевдоазеотропов при изменении концентрации ДМСО. Эта информация наглядно позволяет оценить возможность разделения смеси Б–ПФБ–МП экстрактивной ректификацией. Как показывает анализ данных по парожидкостному равновесию, ДМСО в одинаковой степени увеличивает летучесть Б и МП относительно ПФБ, и эта пара компонентов трудноразделима, что видно и из рис. 4. Точка бинарного псевдоазеотропа Б–МП сохраняется при достаточно высокой концентрации ДМСО, исчезая только в сечении $x_{\text{ДМСО}} = 0.67$ мол. доли.

Таким образом, в присутствии ДМСО происходит одновременное отделение бензола и метилпропионата от перфторбензола, что подтверждено расчетом ЭР. В то же время тенденция изменения состава псевдоазеотропа бензол–метилпропионат (рис. 4) указывает на теоретическую возможность разделения этой пары компонентов при больших расходах ДМСО, однако его селективность, близкая к 1, делает такое разделение практически неосуществимым.

Нами проведены расчетные исследования более 30 различных режимов экстрактивной ректификации при 760 мм рт. ст. При закрепленном числе теоретических тарелок, равном 50, выполнена серия расчетов. Исходная смесь Б–ПФБ–МП эквимолярного состава подавалась на 30-ю тарелку, а разделяющий агент – на 10-ю (нумерация тарелок велась с верха колонны). Изменяя количества питания и разделяющего агента и флегмовое число, мы подобрали оптимальный режим разделения смеси. Процесс был ориентирован на получение дистиллята (смеси Б–МП) с содержанием ПФБ не более 0.5 мол. %. Требуемое качество дистиллата достигнуто при отношении питания к разделяющему агенту 1 : 5 и флегмовом числе, равном 3. Однако температура кубового остатка

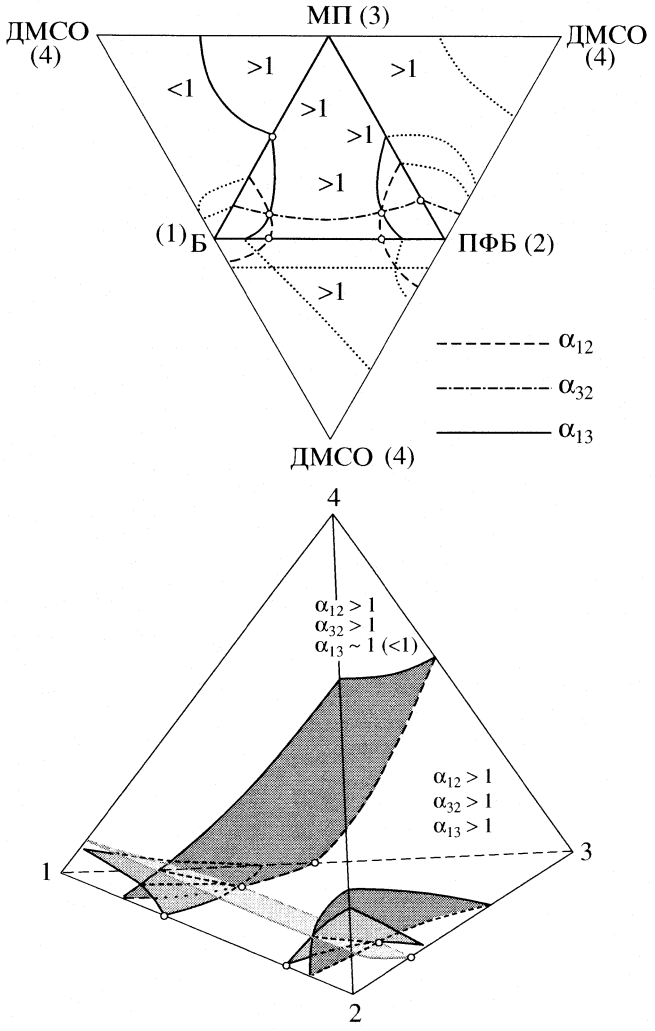


Рис. 3. Качественный ход α-многообразий на развертке и в концентрационном тетраэдре системы Б–ПФБ–МП–ДМСО.

в выбранном режиме превышает температуру разложения ДМСО (табл. 3). Для того чтобы избежать разложения разделяющего агента, были определены статические параметры колонны ЭР, работающей при 500 мм рт. ст. Как видно из табл. 3, поставленная задача выполнена в режиме, где отношение питания к разделяющему агенту составляет 1 : 4, флегмовое число равно 3, при этом температура кубового остатка ниже 150°C.

Так как летучесть бензола и метилпропионата увеличивается в одинаковой степени, разделение этой пары компонентов ЭР в технологически приемлемом диапазоне параметров невозможно, что и показали проведенные нами расчеты. Дальнейшее разделение смеси Б–МП является самостоятельной задачей.

Таким образом, с использованием вычислительного эксперимента и современных программных средств впервые проведен полный термодинамико-

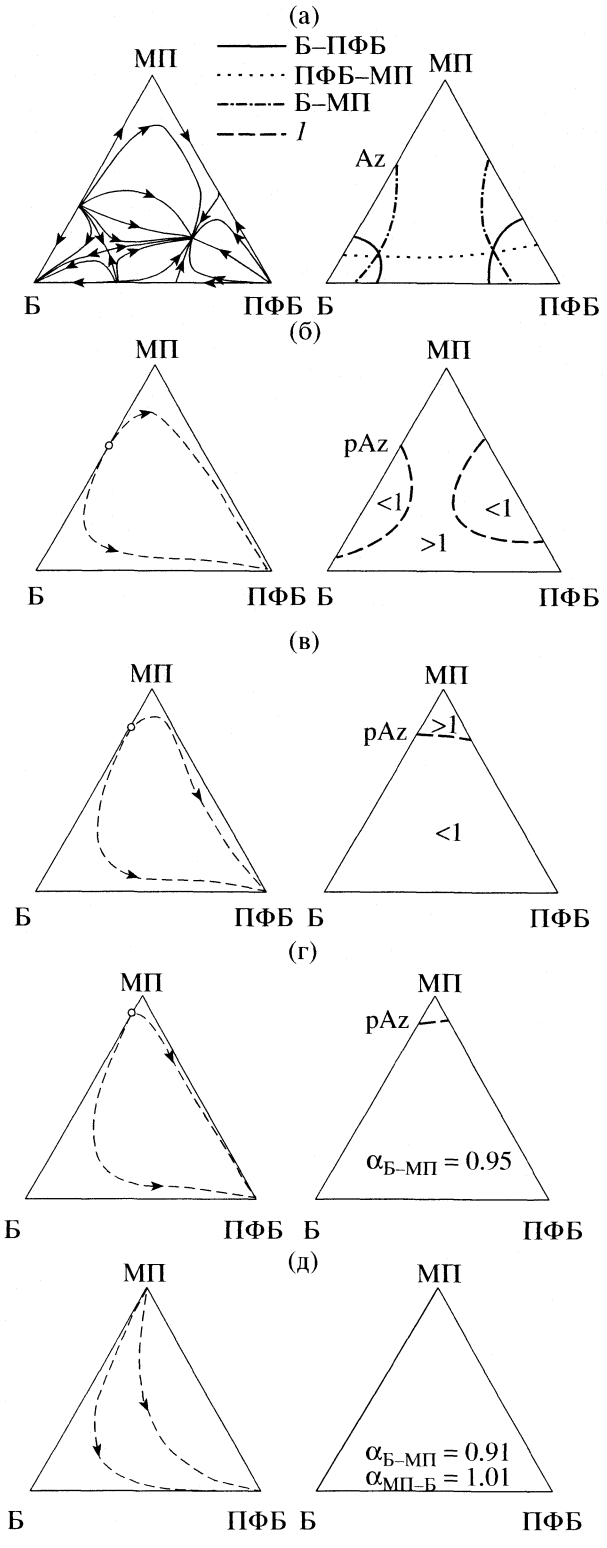


Рис. 4. Эволюция бинарного псевдоазеотропа Б–МП (p = 760 мм рт. ст.); слева – ход дистилляционных линий, справа – ход α-линий; *1* – ход единичной линии $a_{Б–МП}$ в сечениях; Az – азеотроп, pAz – псевдоазеотроп; $x_{ДМСО}$ = 0 (а), 0.2 (б), 0.4 (в), 0.6 (г) и 0.8 (д); $x_Б^{Az}$ = 0.47 (а), $x_Б^{pAz}$ = 0.37 (б), 0.24 (в), 0.07 (г).

топологический анализ сложной четырехкомпонентной системы и изучено поведение биазеотропной тройной составляющей в сечениях с постоянной концентрацией практически нелетучего разделяющего агента, а также показана возможность разделения трехкомпонентной смеси с двумя тройными азеотропами экстрактивной ректификацией.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32958).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коган И.В., Морачевский А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45. № 8. С. 1888.
2. *Aucejo A., Monton J.B., Munoz R., Wisniak J.* // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. № 1. P. 21.
3. *Srivastava R., Smith B.D.* // Ibid. 1985. V. 30. № 3. P. 308.
4. *Chai Kao C.-P., Paulaitis M.E., Yokozeki A.* // Fluid Phase Equilibria. 1997. V. 127. P. 191.
5. *Burguet M.C., Monton J.B., Munoz R. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 1191.
6. *Шутова Г.В.* Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1992.
7. *Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 832.
8. *Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А.* // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 1. С. 171.
9. *Chai Kao C.-P., Miller R.N., Sturgis J.F.* // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 229.
10. *Нисельсон Л.А., Третьякова К.В., Тюрин В.И.* // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 11. С. 3063.
11. *Нисельсон Л.А., Астахова Г.О.* // Докл. АН СССР. 1970. Т. 192. № 6. С. 1311.
12. *Челюскина Т.В.* Термодинамико-топологический анализ трехкомпонентных систем с двумя тройными азеотропами: Дис. ... канд. тех. наук. М.: МИТХТ, 2001.
13. *Челюскина Т.В., Кушнер Т.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1324.
14. *Челюскина Т.В., Кушнер Т.М.* // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 369.
15. *Кушнер Т.М., Малых Г.Б.* // Там же. 2003. Т. 77. № 11. С. 2084.
16. *Локтев С.М., Клименко В.Л., Камзолкин В.В. и др.* // Высшие жирные спирты. М.: Химия, 1970. 328 с.
17. *Ключиков С. К., Фролкова А.К.* // Тез. докладов первой научно-технической конференции молодых ученых "Наукоемкие химические технологии". М.: МИТХТ, 2005.
18. *Челюскина Т.В., Мягкова Т.О., Фролкова А.К.* Матер. // VIII Междунар. научн.-техн. конф. по проблемам наукоемких химических технологий "Наукоемкие химические технологии-2002". Уфа: Гос. издат. научн.-техн. лит. "Реактив", 2002. С. 20.

19. *Челюскина Т.В., Ермакова М.В., Фролкова А.К.* // Участие молодых ученых, инженеров и педагогов в разработке и реализации инновационных технологий: Сб. научн. докл. IV Междунар. научно-практ. конф. М.: МГИУ, 2003.
20. *Челюскина Т.В., Фролкова А.К.* Тез. докл. X Междунар. научн.-техн. конф. "Наукоемкие химические технологии-2004". Волгоград, 7–10 сентября 2004 г. Т. 1. Волгоград: Волгоградский гос. техн. ун-т, 2004. С. 96.
21. *Зарецкий М.И.* // Рос. хим. журн. 1998. Т. 42. № 6. С. 9.
22. *Зарецкий М.И., Чартов Э.М., Русак В.В., Елкин В.В.* // Химическая технология. 2004. № 5. С. 9.
23. *Laikov D.N.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281 P. 151.
24. *Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К.* // ТОХТ. 2004. Т. 38. № 2. С. 163.
25. *Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К.* // Там же. 2004. Т. 38. № 4. С. 384.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 978–984

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.44:536.63:536.71

НЕПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ МАСШТАБНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ЖИДКОСТЕЙ

© 2007 г. П. П. Безверхий, В. Г. Мартынец, Э. В. Матизен

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск
E-mail: mart@che.nsk.su

Поступила в редакцию 28.04.2006 г.

Предложено новое непараметрическое масштабное уравнение состояния, адекватно описывающее p–ρ–T-данные и теплоемкости жидкостей вблизи критических точек парообразования. Уравнение получено с использованием S-спинодали и перемешивания скейлинговских полей как первое приближение (без учета асимметричных и неасимптотических членов). Аппроксимацией новым уравнением данных по ^4He, C_2H_4 и H_2O в критической области показано, что оно правильно описывает критическое поведение термодинамических функций, включая изохорную теплоемкость, не только в асимптотической, но и в достаточно широкой по плотности области критической точки. Предлагаемое уравнение состояния описывает p–ρ–T-данные с той же погрешностью, что и параметрическое уравнение состояния Скофилда, однако новое уравнение лучше передает поведение теплоемкости и значительно проще в применении. В отличие от уравнения Скофилда новое уравнение позволяет определить спинодаль из условия $(\partial p/\partial v)_T = 0$ при $T < T_c$, как и в классических уравнениях состояния.

В настоящее время поведение вещества в окрестности критической точки наиболее адекватно описывает теория масштабной инвариантности (скэйлинг). Для описания симметричных систем, таких, например, как модель Изинга, Гриффитсом [1] было предложено уравнение состояния (УС) в виде:

$$h_1 = \mathrm{sign}(A_1)|A_1|^{\delta} f(\tau/|A_1|^{1/\beta}), \qquad (1)$$

здесь h_1 – обобщенное упорядочивающее поле, A_1 – сопряженная с ним плотность, τ – приведенная температура, δ и β – критические индексы. В уравнение (1) входит масштабная функция f, для которой известны лишь асимптотики на выделенных линиях. Ее вид был рассчитан [2, 3] методом ε-разложения в теории ренорм-группы. Однако вид этот сложен и малопригоден для обработки экспериментальных данных. Поэтому были предложены разные интерполяции f, которые также не дали удобное УС для практического описания критической области. Наиболее удачная интерполяция для f предложена Скофилдом [4, 5], на ее основе получены различные параметрические УС. Модификации этих уравнений, учитывающие поправки на неасимптотическое поведение и асимметрию реальных жидкостей, расширили область применения скэйлинга [6, 7], одновременно усложнив их вид. Поэтому по-прежнему остается вопрос о выборе достаточно простого вида скэйлинговской функции f. В этой работе мы преследовали цель получить простое непараметрическое масштабное УС, пригодное для описания как p–ρ–T-данных, так и теплоемкости в критической области. Введение неасимптотических поправок к нашему уравнению, очевидно, возможно, но не является принципиальным, и может стать предметом дальнейшего исследования.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Чтобы получить УС для жидкости, мы, воспользовавшись идеей псевдоспинодальной гипотезы [8, 9], предположили, что уравнение (1), содержащее функцию f, должно иметь форму, аналогичную предложенной нами ранее в качестве нулевого приближения [10], но включать бинодаль и S-спинодаль (кривую расходимости обобщенной восприимчивости $(\partial A_2/\partial h_2)_{h_1}$, расположенную в лабильной области) в явном виде:

$$h_1 = mA_1|A_1|^{\delta-1} + kA_1[(h_2 - h_p)^{\gamma} - (h_b - h_p)^{\gamma} - |h_b|^{\gamma}], \qquad (2)$$

где

$$h_b = -q|A_1|^{1/\beta}, \quad h_p = -q_p|A_1|^{1/\beta}. \qquad (3)$$

В уравнениях (2), (3) h_2 – обобщенное неупорядочивающее поле, h_1 и A_1 – обобщенное упорядочивающее поле и сопряженная с ним обобщенная плотность; γ, β и δ – критические индексы; m, k – системно-зависимые константы, h_b – значения h_2 на пограничной кривой, h_p – значения h_2 на S-спинодали, q и q_p – коэффициенты пограничной кривой и S-спинодали. Очевидно, что выражение (2) является однородной функцией параметров h_2 и $|A_1|^{1/\beta}$ порядка $\gamma + \beta$. Пограничная кривая находит-

ся из условия $h_1 = 0$, приводящего к зависимости (3) для $h_2 = h_b$ со значением $q = (m/k)^{1/\gamma}$. Коэффициент q_p для S-спинодали будет определен ниже. Спинодаль (кривая, ограничивающая область лабильных состояний) $h_s = -q_s|A_1|^{1/\beta}$, находится из обычного определения $(\partial h_1/\partial A_1) = 0$ при $h_2 = \text{const}$. Отношение q_s/q находится путем численного решения нелинейного уравнения

$$(y - q_s/q)^{\gamma-1}(y\delta - q_s/q) = \delta(y-1)^{\gamma}, \qquad (4)$$

при известном значении отношения $y = q_p/q$.

Перейти к описанию критической точки жидкости можно с помощью преобразований Покровского [11] ("перемешивание" скейлинговских полей). В качестве поля h_1 выберем отклонение химического потенциала μ от его значения μ_c в критической точке. Используя алгебру флуктуирующих величин, представим $\mu - \mu_c$ в виде линейной комбинации полей h_1, h_2 и сопряженных им плотностей A_1, A_2 симметричной системы. Ограничиваясь двумя, наиболее сильно флуктуирующими величинами, имеем

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\rho} &= A_1 + bA_2, \quad \sigma = A_2 + aA_1, \\ h_1 &= \eta + a\tau, \quad h_2 = \tau + b\eta, \end{aligned} \qquad (5)$$

где $\Delta\tilde{\rho} = (\rho - \rho_c)/\rho_c$, $\tau = (T - T_c)/T_c$, ρ – плотность, T – температура, $\eta = (\mu - \mu_c)(\rho_c/p_c)$, $\sigma = (s - s_c)(T_c/p_c)$, p – давление, s – энтропия единицы объема, индекс "c" отмечает критическое значение величины, a и b – константы, определяющие величину "перемешивания".

Масштабная теория, которой удовлетворяет уравнение (1), предполагает асимптотические степенные законы поведения различных термодинамических свойств вдоль критической изохоры (с амплитудами Γ_0^+, A_0^+), вдоль критической изотермы ($\pm D_0$) и вдоль кривой сосуществования фаз (с амплитудами Γ_0^-, A_0^-, $\pm B_0$). Для жидкостей эти асимптотические законы имеют вид [6]:

$$\begin{aligned} \eta &= (\mu - \mu_c)\rho_c/p_c = \pm D_0|\Delta\tilde{\rho}|^{\delta}[1 + \ldots], \\ \chi &= (\partial\Delta\tilde{\rho}/\partial\eta)_\tau = \Gamma_0^{\pm}|\tau|^{-\gamma}[1 + \ldots], \\ T_c^2\rho C_V/Tp_c &= (\partial\sigma/\partial\tau)_\rho = A_0^{\pm}|\tau|^{-\alpha}[1 + \ldots], \\ \Delta\tilde{\rho} &= \pm B_0|\tau|^{\beta}[1 + \ldots]. \end{aligned} \qquad (6)$$

Амплитуды D_0, $\Gamma_0^{\pm}$, $A_0^{\pm}$, B_0 являются системно-зависимыми коэффициентами, но некоторые их отношения универсальны (см., например, [6]). Теоретические значения для универсальных отношений критических амплитуд трехмерной модели Изинга приведены в табл. 1. Для восприимчивости χ из (2) мы получили универсальное отношение

Таблица 1. Универсальные отношения критических амплитуд масштабной теории для трехмерной модели Изинга (I), непараметрических УС (2), (17), (19) – II и параметрических УС (23), (26) – III при $\gamma = 1.239$, $\beta = 0.3255$, $\alpha = 0.110$

Отношение	I	II	III
Γ_0^+/Γ_0^-	4.95 ± 0.15	4.95	4.86
A_0^+/A_0^-	0.523 ± 0.009	0.502	1.119
$\Gamma_0^+ D_0 B_0^{\delta-1}$	1.57 ± 0.23	1.670	1.685
$\alpha A_0^+ \Gamma_0^+/B_0^2$	0.0581 ± 0.001	0.021	0.056

$$\Gamma_0^+/\Gamma_0^- = \gamma(q_p/q - 1)^{\gamma-1}/\beta, \qquad (7)$$

позволяющее определить $q_p/q = 4.0015$ по теоретическому значению $\Gamma_0^+/\Gamma_0^- = 4.95$ и критическим показателям для трехмерной модели Изинга (см. табл. 1). Заметим, что q_p/q является универсальным отношением, как и Γ_0^+/Γ_0^-. Это отмечено авторами [12, 13], которые предлагают $B_p/B_0 = 0.68 \pm 0.02$ или $q_p/q = 3.27 \pm 0.3$ ($B_0 = 1/q^{\beta}$ при $\beta = 0.3255$), что неплохо соответствует определенному из (7) значению q_p/q для трехмерной модели Изинга.

Используя (2), получим УС, связывающее измеряемые величины p, ρ и T. Дифференциал $dp = \rho d\mu + sdT$ в безразмерных переменных имеет вид:

$$d\pi = (1 + \Delta\tilde{\rho})d\eta + (\sigma + s_cT_c/p_c)d\tau, \qquad (8)$$

или, переходя с помощью (5) к переменным симметричной модели,

$$d\pi = \left(\frac{1 - bM}{1 - ab} + A_1\right)dh_1 + \left(\frac{M - a}{1 - ab} + A_2\right)dh_2. \qquad (9)$$

Здесь $\pi = (p - p_c)/p_c$, $M \equiv s_cT_c/p_c$. В первом приближении в (9) можно положить $b = 0$, поскольку член с b отвечает за сингулярность диаметра пограничной кривой [11] и дает несущественную для наших целей поправку к давлению. Тогда

$$d\pi = (1 + A_1)dh_1 + (M - a + A_2)dh_2. \qquad (10)$$

Продифференцировав (2) по h_1 и h_2, найдем неявные выражения для $(\partial A_1/\partial h_2)_{h_1}$ и $(\partial A_1/\partial h_1)_{h_2}$. Используя полноту дифференциала $d\Phi = A_1dh_1 + A_2dh_2$, получим

$$\left(\frac{\partial A_2}{\partial h_1}\right)_{h_2} = -k\gamma(h_2 - h_p)^{\gamma-1}A_1\left(\frac{\partial A_1}{\partial h_1}\right)_{h_2}. \quad (11)$$

Проинтегрировав выражение (11) при постоянном значении h_2, находим

$$A_2 = -k\gamma\int A_1(h_2 + q_p|A_1|^{1/\beta})^{\gamma-1}dA_1 + \varphi_1(h_2), \quad (12)$$

где $\varphi_1(h_2)$ – неизвестная функция поля h_2, отражающая вклад регулярной части A_2. К сожалению, интеграл в (12) не выражается в элементарных функциях. Однако, разложив подынтегральную функцию в ряд, учитывая члены первого порядка (при $h_2, A_1 \ll 1$ и при $q_p|A_1|^{1/\beta} \ll h_2$) и интегрируя, мы получили выражение для A_2. Окончательно, переходя с помощью (5) к переменным реальной жидкости с учетом $b = 0$, для A_2 имеем

$$A_2 \approx -\frac{k\gamma\beta\tau^{2\beta-1}}{q_p^{2\beta}}(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta})^{\gamma} \times \times\left[-\frac{1}{\gamma} + \frac{2\beta-1}{\gamma+1}(1 + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}/\tau)\right] + C_1\tau, \quad (13)$$

где для регулярной функции φ_1 выбран простейший вид $\varphi_1(\tau) = C_1\tau$, C_1 – подгоночная константа. Из (13) получается асимптотический вид A_2 на критической изохоре:

$$A_2(\tau, \Delta\tilde{\rho} = 0) = C_s\tau^{1-\alpha} + C_1\tau, \quad (14)$$

где $C_s = k\beta(2\gamma + 1 - 2\beta\gamma)/(\gamma + 1)q_p^{2\beta}$, q_p – коэффициент S-спинодали $\tau_p = -q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}$, определяемой из (3), (7). Для приведенной энтропии из (5) и (12) получаем

$$\sigma = -k\gamma\int\Delta\tilde{\rho}(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta})^{\gamma-1}d\Delta\tilde{\rho} + a\Delta\tilde{\rho} + C_1\tau. \quad (15)$$

Находя из (2) dh_1 с учетом $q = (m/k)^{1/\gamma}$ и подставляя в уравнение (10) выражения A_1, A_2 и h_2 из (5), (12) и полагая в первом приближении $b = 0$, для дифференциала давления получаем

$$d\pi = (1 + \Delta\tilde{\rho})\{-k\delta(q_p - q)^{\gamma}\Delta\tilde{\rho}^{\delta-1} + k(\tau - \tau_p)^{\gamma} + + kq_p(\gamma/\beta)\Delta\tilde{\rho}^{1/\beta}(\tau - \tau_p)^{\gamma-1}\}d\Delta\tilde{\rho} + + [k\gamma(1 + \Delta\tilde{\rho})\Delta\tilde{\rho}(\tau - \tau_p)^{\gamma-1} + M - a - - k\gamma\int\Delta\tilde{\rho}(\tau - \tau_p)^{\gamma-1}d\Delta\tilde{\rho} + C_1\tau]d\tau. \quad (16)$$

Интегрируя первый член (16) по $\Delta\tilde{\rho}$ от 0 до $\Delta\tilde{\rho}$ при $\tau = \text{const}$, а второй член – по τ от 0 до τ при $\Delta\tilde{\rho} = 0$ ($d\pi$, как и $d\Phi$, является полным дифференциалом), имеем для давления

$$\pi = -k(q_p - q)^{\gamma}\Delta\tilde{\rho}|\Delta\tilde{\rho}|^{\delta-1}\left(1 + \frac{\delta}{1+\delta}\Delta\tilde{\rho}\right) + + k(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta})^{\gamma}(\Delta\tilde{\rho} + \Delta\tilde{\rho}^2) - - k\int_0^{\Delta\tilde{\rho}} x(\tau + q_p|x|^{1/\beta})^{\gamma}dx + (M - a)\tau + + C_s\tau^{2-\alpha}/(2 - \alpha) + C_1\tau^2/2. \quad (17)$$

Применение УС (17) неудобно при аппроксимациях p–ρ–T-данных из-за наличия в нем интеграла. Однако разложив подынтегральное выражение в (17) по малой величине $q_p|x|^{1/\beta}/\tau$ и учитывая, что интеграл на нижнем пределе есть $C_s\tau^{(2-\alpha)}/(2-\alpha)$, получаем первое приближение непараметрического УС, удобное для аппроксимации p–τ–T-данных:

$$\pi = -k(q_p - q)^{\gamma}\Delta\tilde{\rho}|\Delta\tilde{\rho}|^{\delta-1}\left(1 + \frac{\delta}{1+\delta}\Delta\tilde{\rho}\right) + + k(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta})^{\gamma}(\Delta\tilde{\rho} + \Delta\tilde{\rho}^2) - - k\tau|\tau|^{\gamma-1}\Delta\tilde{\rho}^2\left(\frac{1}{2} + \frac{\gamma\beta}{1+2\beta}\frac{q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}}{\tau}\right) + + (M - a)\tau + C_1\tau^2/2. \quad (18)$$

Коэффициенты $q_p = 4.0015q$ и q в (18) выражаются через исходные константы m, k и критические индексы. Отметим, что уравнение (18) содержит всего три подгоночных константы. Как показывает эксперимент в критической области ^{4}He, давление на критической изохоре с точностью до погрешности измерений прямо пропорционально τ. Поэтому при аппроксимации p–ρ–T-данных последним членом в (18) можно пренебречь. Однако при вычислении температурных производных от p следует пользоваться исходным УС (17).

Выражение для теплоемкости C_V на изохоре получаем из уравнения (15):

$$C_V = \frac{Tp_c}{T_c^2\rho}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\tau}\right)_{\rho} = = \frac{p_cT}{T_c^2\rho}[-k\gamma(\gamma-1)\int(\tau + q_p|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta})^{\gamma-2}\Delta\tilde{\rho}d\Delta\tilde{\rho} + C_1]. \quad (19)$$

Отметим, что выражение для C_V (19) регулярно при переходе от $\tau > 0$ к $\tau < 0$ при движении по некритической изохоре к пограничной кривой. Особенности в поведении теплоемкости имеются в критической точке и на S-спинодали, расположенной в лабильной области, ограниченной обычной спинодалью. Теплоемкость C_V имеет правильные асимптотики (см. табл. 2), в согласии с [14]. Подчеркнем, что уравнения (15), (18), (19) описывают поведение реальной жидкости в критической области без учета неасимптотических поправок.

Таблица 2. Асимптотическое поведение теплоемкости C_v на выделенных кривых по непараметрическому УС и по уравнению Скофилда (численные оценки даны для гелия-4)

Кривая	Уравнения (15), (19)	Уравнения Скофилда (26)
$\Delta\tilde{\rho} = 0, \tau > 0$	$\frac{\beta k}{q_p^{2\beta}}\gamma(\gamma-1)\left[\frac{1}{\gamma-1} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(n-2\beta)!}{n!(\gamma+n-1)}\right]\tau^{-\alpha} + C_1 = 2.333\tau^{-\alpha} + C_1$	$\frac{Ag\gamma(\gamma-1)}{2B^2\alpha}\tau^{-\alpha} = 5.597\tau^{-\alpha}$
$\tau = 0$	$\frac{k\gamma(\gamma-1)\beta}{\alpha}q_p^{\gamma-2}\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} + C_1 = 4.049\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} + C_1$	$\frac{Ag\gamma(\gamma-1)}{2B^2\alpha}\left(\frac{B}{g}\right)^{-\alpha/\beta}\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} = 5.123\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta}$
Бинодаль $\tau = \tau_b$	$\frac{k\gamma(\gamma-1)\beta}{\alpha(q_p/q-1)^{2-\gamma}}q^{\gamma-2}\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} + C_1 = 5.040\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} + C_1 = 4.641\lvert\tau\rvert^{-\alpha} + C_1$	$\frac{Ag\gamma(\gamma-1)}{2B^2\alpha}g^{\alpha/\beta}\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} = 5.398\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} = 5.002\lvert\tau\rvert^{-\alpha}$
Спинодаль (20)/кривая излома (24)	$\frac{k\gamma(\gamma-1)\beta}{\alpha(q_p-q_s)^{2-\gamma}}\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} + C_1$ или $\frac{k\gamma(\gamma-1)\beta q_s^{\alpha}}{\alpha(q_p-q_s)^{2-\gamma}}\lvert\tau\rvert^{-\alpha} + C_1 = 8.327\lvert\tau\rvert^{-\alpha} + C_1$	$\frac{Ag\gamma(\gamma-1)g^{\alpha/\beta}}{2B^2\alpha}\left(\frac{\gamma}{\gamma-2\beta}\right)^{\alpha/2\beta}\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta} = 6.123\lvert\Delta\tilde{\rho}\rvert^{-\alpha/\beta}$ или $5.994\lvert\tau\rvert^{-\alpha}$

Изотермы уравнения (17) непрерывны в области расслоения, что позволяет, используя классическое определение $(\partial\pi/\partial\Delta\tilde{\rho})_\tau = 0$, получить спинодаль:

$$\tau = -q_s|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}, \quad q_s = 2.4196q, \tag{20}$$

где q_s определено из (4) численным решением уравнения при $y = q_p/q = 4.0015$. Спинодаль (20) для УС (17), (18) является симметричной, как и бинодаль ($\tau = \tau_b$):

$$\tau = -q|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}, \quad q = (m/k)^{1/\gamma}. \tag{21}$$

Как уже отмечалось, в (5) члены, пропорциональные b, отвечают за асимметрию и "сингулярность прямолинейного диаметра". Учитывая эти члены на пограничной кривой ($h_1 = 0$), из уравнений (3), (5) и (13) получаем в первом приближении:

$$\begin{aligned}\rho_ж - \rho_г &= 2\rho_c(k/m)^{1/(\delta-1)}|\tau|^{\beta},\\ \rho_ж + \rho_г &= 2\rho_c - 2b\rho_c C_s|\tau|^{1-\alpha}.\end{aligned} \tag{22}$$

Эти выражения соответствуют теоретическим результатам [11].

Полученное УС (18) мы сравнили с параметрическим масштабным уравнением Скофилда [4, 5], которое, как ранее показал наш опыт [7], наиболее адекватно описывает термодинамические свойства жидкости. Для $p(\rho, T)$ мы получили, преобразуя это уравнение с помощью (5) и пренебрегая, как и в (10), членами с b, параметрический вид [7, 15]:

$$\begin{aligned}\pi &= (M-a)\tau + Ar^{\gamma+\beta}(\theta-\theta^3) +\\ &+ Agr^{2-\alpha}(z_0 + z_2\theta^2 + z_4\theta^4),\\ \tau &= r(1-B^2\theta^2), \quad \Delta\tilde{\rho} = gr^{\beta}\theta,\end{aligned} \tag{23}$$

где A и g – феноменологические коэффициенты, $B^2 = (\gamma-2\beta)/[\gamma(1-2\beta)]$, $z_0 = \gamma(\gamma-1)/[2B^2\alpha(1-\alpha)(2-\alpha)]$, $z_2 = [B^2\alpha(2\gamma+2\beta-1)-\gamma+2\beta]/[2B^2\alpha(1-\alpha)]$, $z_4 = (\gamma+\beta-3/2)/\alpha$.

Изотермы УС (23) при $\theta = \pm(\gamma/(\gamma-2\beta))^{1/2}$ и $\tau < 0$ имеют так называемые "точки излома", образующие в координатах $\Delta\tilde{\rho} - \tau$ кривую – аналог классической спинодали:

$$\tau = -\left(\frac{\gamma-2\beta}{\gamma g^2}\right)^{1/2\beta}\frac{2\beta}{1-2\beta}|\Delta\tilde{\rho}|^{1/\beta}. \tag{24}$$

Бинодаль для уравнения (23) получается при отрицательных τ и $\theta = \pm 1$:

$$\rho_ж - \rho_г = 2\rho_c g(1/|1-B^2|)|\tau|^{\beta}. \tag{25}$$

Для теплоемкости из уравнения (23) получается следующее выражение:

$$C_V = \frac{p_c T}{\rho T_c^2}\frac{Ag\gamma(\gamma-1)}{2B^2\alpha}r^{-\alpha}. \tag{26}$$

Таблица 3. Подгоночные параметры, стандартные отклонения и область аппроксимации при описании p–ρ–T-данных непараметрическим уравнением (18) состояния и параметрическим уравнением Скофилда (23) для трех жидкостей

Параметр	^{4}He	C_2H_4	H_2O
Уравнение (18)			
m	2.966	0.6506	0.8030
k	7.506	16.569	14.190
$M-a$	3.922	5.930	7.270
Δf, %	0.18	0.47	0.46
Уравнение (23)			
A	6.293	13.638	13.041
g	0.8985	1.079	1.057
$M-a$	3.880	5.794	7.085
Δf, %	0.17	0.52	0.65
$\Delta\tilde{\rho}$	$-0.45 \le \Delta\tilde{\rho} \le 0.37$	$-0.23 \le \Delta\tilde{\rho} \le 0.39$	$\Delta\tilde{\rho} \le 0.3$

Для сравнения в табл. 2 даны асимптотические выражения для C_V, получаемые из уравнений (19) и (26), на критической изохоре, критической изотерме, бинодали и спинодали.

Параметрическое УС Скофилда (23) мы использовали для сравнения с полученным нами уравнением (18). Сравнение проводилось для трех жидкостей: гелия-4 [16], воды [17–19] и этилена [20]. Среднеквадратичные погрешности параметров уравнений состояния (в том числе критических индексов) сильно коррелированны. Поэтому для адекватного сравнения разных УС значения критических индексов для ^{4}He, H_2O и C_2H_4 взяты из трехмерной модели Изинга [6]: $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, $\delta = (\gamma + \beta)/\beta = 4.806$.

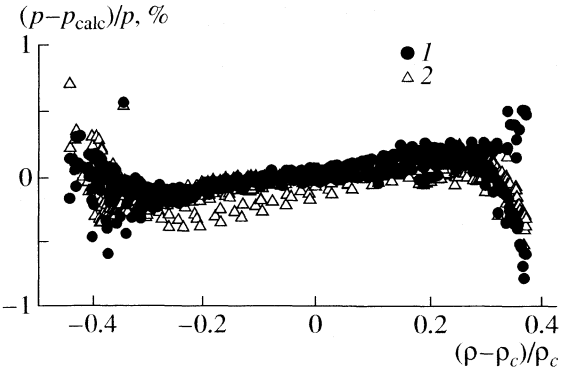


Рис. 1. Отклонения экспериментальных значений давления от расчетных значений для ^{4}He; *1* – по предлагаемому уравнению (18), *2* – по уравнению Скофилда (23).

РЕЗУЛЬТАТЫ АППРОКСИМАЦИИ

Для нахождения трех подгоночных констант УС применялись стандартный метод наименьших квадратов (для линейных систем нормальных уравнений) и метод конфигураций (для нелинейных уравнений).

Как показала аппроксимация экспериментальных p–ρ–T-данных, наибольший вклад в среднеквадратичную ошибку Δf вносят точки, далекие от ρ_c, что свидетельствует о необходимости учета асимметричных и неасимптотических членов в УС. При уменьшении интервала плотностей разброс данных относительно уравнений (18) и (23) становится сопоставимым. Подгоночные параметры, стандартные отклонения и область аппроксимации при описании p–ρ–T-данных непараметрическим уравнением состояния и параметрическим уравнением Скофилда для трех жидкостей приведены в табл. 3.

На рис. 1 приведены полученные результаты для гелия. Графики для воды и этилена имеют аналогичный вид. Результаты аппроксимации показывают, что уравнение (18) в малом интервале плотностей ($0.8 < \rho/\rho_c < 1.2$) описывает эксперимент даже лучше, чем УС Скофилда (23). Средний разброс данных в указанном интервале относительно уравнений сравним с погрешностью измерений. Из рис. 1 также видно, что разброс растет с удалением от критической точки для всех уравнений. Это неудивительно, так как масштабные УС являются асимптотическими. Для лучшего описания эксперимента требуются неасимптотические поправки, а также соединение ("сшивка") масштабного уравнения с регулярным уравнением, например, с вириальным УС (см. [6]). Аппроксимация такими уравнениями дает меньшую погрешность, что естественно, поскольку вводятся дополнительные подгоночные параметры. В данной работе мы не использовали разложения Ландау или других поправок. Наша цель – показать преимущества применения нового вида уравнения для представления данных в критической области.

При всех аппроксимациях, как отмечалось выше, член $C_1\tau^2/2$ в (18) оказался несущественным и был отброшен. Наше уравнение с подгоночными константами m, k, M-a (табл. 3) для ^{4}He дает всего $\Delta f = 405$ Па (3.04 Торр) или 0.18% в достаточно широком интервале значений ρ и T. Бинодаль (21), рассчитанная по этим константам, совпадает (в пределах до 4%) с данными [16] в критической области, и хорошо согласуется с пограничной кривой ^{4}He из [21] вдали от критической точки. На рис. 2 приведено описание имеющихся данных по бинодали [16, 22] расчетными кривыми (21), (25) в критической области гелия. Отличие бинодалей (21) и (25) не более чем 5.4%. Однако спинодаль (20) нового уравнения (17) заметно отличается от "кривой излома изотерм" (24) – см. рис. 2.

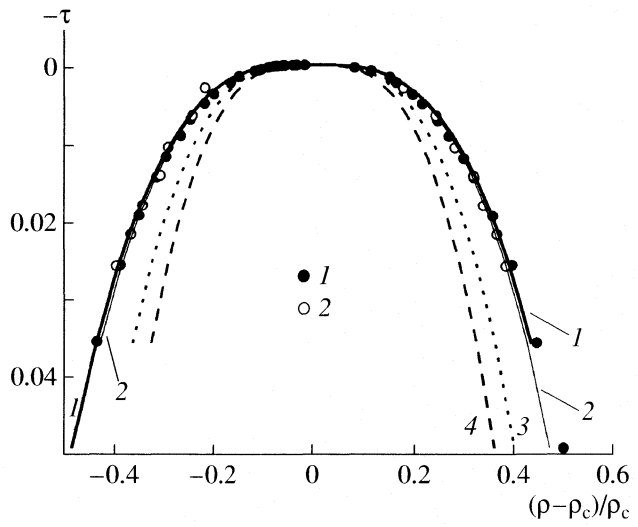


Рис. 2. Бинодаль и спинодаль в окрестности критической точки ^{4}He; *1* – данные [22], *2* – наши данные [16], кривые *1* и *2* – бинодали по новому уравнению (21) и по уравнению Скофилда (25), *3* – "кривая излома изотерм" (24), *4* – спинодаль (20).

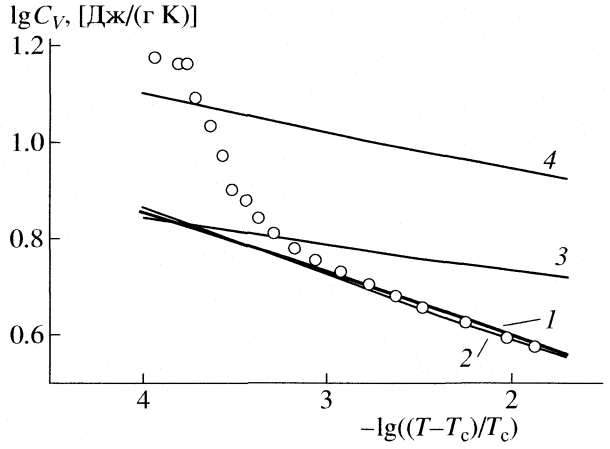


Рис. 3. Теплоемкость C_V для ^{4}He при $\rho = \rho_c$, $T > T_c$. Точки – данные [14], *1* – расчет по уравнению (19) с константами для УС (18) из табл. 3; *2* – подгонка данных [14] с показателем $\alpha = 0.127$, *3* – расчет с использованием асимптотической формы для интеграла (19) при $\Delta\tilde{\rho} = 0$ (см. табл. 2, строка 1) в сумме с регулярной частью $C_1 = R(1.436 + 0.0285\tau)$ из справочника [21], *4* – расчет по УС Скофилда (23), (26) при $\Delta\tilde{\rho} = 0$ (табл. 2, строка 1) в сумме с той же регулярной частью.

Для иллюстрации адекватности предлагаемого УС мы рассчитали теплоемкость C_V гелия-4 по уравнению (19) как функцию τ на критической изохоре, численно оценив интеграл по плотности с использованием констант m, k, M-a для ^{4}He из табл. 3. Результат расчета приведен на рис. 3 (кривая *1*) в сравнении с данными [14]. Заметим, что наклон расчетной кривой *1* меняется: в экспериментально доступном интервале температур ($-3 < \lg\tau < -1.8$) он равен -0.14 и стремится к асимптотическому значению $\alpha = -0.11$ при $\lg\tau < -5$. Наклон, полученный автором [14], равен – 0.127 (рис. 3, кривая *2*), что близко к наклону кривой *1*. Линия *3* на рис. 3 – результат расчета с использованием асимптотической формы для интеграла (19) при $\Delta\tilde{\rho} = 0$ (см. табл. 2, строка 1, колонка 2) с учетом регулярной части C_V в виде $C_1 = R(1.436 + 0.0285\tau)$, R = 2.0786 Дж/(г K), полученной из справочных данных [21]. Кривая *4* на рис. 3 представляет расчетное поведение C_V (26) при $\Delta\tilde{\rho} = 0$ с константами A, g, $M - a$ из табл. 3 в сумме с той же самой регулярной частью. Кривые *3* и *4* имеют постоянный асимптотический наклон $\alpha = -0.11$ во всем интервале значений $\lg\tau$. Подъем точек в области $\lg\tau < -3$ автор [14] объясняет влиянием разделения на фазы, поэтому эти точки не отражают поведения C_V на критической изохоре.

Таким образом, непараметрическое УС на основе новой функциональной зависимости скэйлинговского поля, в которую бинодаль и S-спинодаль включены в явной форме, дает полное описание как термических, так и калорических свойств жидкостей. Это УС имеет всего три подгоночные константы, линейно входящие в зависимость $p(\Delta\tilde{\rho}, \tau)$. Показано, что новое УС дает правильные асимптотики различных термодинамических свойств, в том числе теплоемкости, вблизи критической точки. В критической области оно описывает p–ρ–T-зависимости одинаково корректно в пределах ±0.5%, а в некоторых случаях даже точнее, чем параметрическое уравнение Скофилда. Предлагаемое УС проще, чем параметрические УС, удобнее при практическом применении и дает простые выражения для бинодали и спинодали. Очевидно, введение неасимптотических поправок улучшит аппроксимацию экспериментальных данных.

Авторы благодарны Г.А. Мартынову и А.Б. Каплуну за плодотворные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного Интеграционного фонда СО РАН № 81 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-08-00456-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Griffiths R.B.* // Phys. Rev. 1967. V. 158. P. 176.
2. *Авдеева Г.М., Мигдал А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. С. 253.
3. *Brezin E., Wallace D.J., Wilson K.G.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. P. 232.
4. *Schofield P.* // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22. № 12. P. 606.

5. *Schofield P., Litster G.D., Ho G.T.* // Ibid. 1969. V. 23. № 19. P. 1098.
6. *Agayan V.A., Anisimov M.A., Sengers J.V.* // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 026125-1.
7. *Сартаков А.Г., Мартынец В.Г.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1982. Вып. 3. С. 14.
8. *Sorensen C.M., Semon M.D.* // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. P. 340.
9. *Абдулагатов И.М., Алибеков Б.Г.* // ГССД. Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во Стандартов, 1985. Вып. 22. С. 97.
10. *Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. № 5. С. 1146.
11. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982. 382 с.
12. *Osman J., Sorensen C.M.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 4142.
13. *Амирханов Х.И., Степанов Г.А., Абдулагатов И.М., Буй О.А.* // Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов / Под ред. В.В. Сычева. Махачкала: Изд. Дагестанск. филиала АН СССР, 1989. С. 86.
14. *Moldover M.R.* // Phys. Rev. 1969. V. 182. № 1. P. 342.
15. *Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Кукарин В.Ф.* // ТВТ. 1988. Т. 26. № 4. С. 700.
16. *Кукарин В.Ф., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.и др.* // Физика низк. температур. 1980. Т. 6. № 5. С. 549.
17. *Ривкин С.Л., Ахундов Т.С.* // Теплоэнергетика. 1963. № 10. С. 66.
18. *Ривкин С.Л., Ахундов Т.С., Кременевская Е.А., Асадуллаева Н.Н.* // Там же. 1966. № 4. С. 59.
19. *Ривкин С.Л., Ахундов Т.С.* // Там же. 1962. № 1. С. 57.
20. *Hastings J.R., Levelt Sengers J.M.H., Balfour F.W.* // J. Chem. Thermodynamics. 1980. V. 12. №. 11. P. 1009.
21. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др.* Термодинамические свойства гелия. ГССД. М.: Изд-во Стандартов, 1984. 320 с.
22. *Roach P.R.* // Phys. Rev. 1968. V. 170. № 1. P. 213.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 985–992

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.31:547.1'128

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНОВОГО КОМПЛЕКСА $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$

© 2007 г. Н. Н. Смирнова*, А. В. Маркин*, В. А. Рученин*, С. Н. Титова, Е. А. Горина**, Л. В. Калакутская**, Г. А. Домрачев**, А. М. Объедков**, С. Ю. Кетков****

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

***Российская академия наук, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева, Нижний Новгород*

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Поступила в редакцию 06.05.2006 г.

Впервые методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии в области 6.7–340 K и высокоточной дифференциальной сканирующей калориметрии в области 320–635 K изучена температурная зависимость теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ с погрешностью в основном около ±0.5%. В интервале 448–570 K выявлен необратимый эндотермический эффект, обусловленный разрывом димерной связи между фуллереновыми фрагментами и разрушением исследуемого комплекса при его нагревании. Определены и проанализированы термодинамические характеристики указанного превращения. Проведена мультифрактальная обработка низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ K), сделан вывод о характере гетеродинамичности структуры. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \longrightarrow 0$ до 445 K, а также оценено значение стандартной энтропии образования изученного комплекса из простых веществ при 298.15 K. Проведено сравнение стандартных термодинамических свойств $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$, димера $(C_{60})_2$, фуллерида $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^{\bullet-}$ и исходного фуллерита C_{60}.

Уникальное строение фуллерена C_{60} обусловливает широкий спектр его физико-химических свойств. С момента открытия фуллеренов [1] и получения их в макроколичествах [2] различным аспектам их исследования посвящено внушительное число обзоров и монографий. Электронное строение фуллерена C_{60}, т.е. наличие 30 двойных связей, а также напряженность каркаса фуллерена, обусловленная пирамидализацией σ-связей углерода, способствуют протеканию реакций димеризации и полимеризации преимущественно по механизму [2 + 2] циклоприсоединения [3, 4] и в меньшей степени с образованием димерных производных с одинарной ковалентной связью между фуллереновыми фрагментами.

Получение димерных и полимерных производных фуллерена C_{60} было впервые осуществлено в твердофазных процессах при фотохимическом [3] и радиационном [5] воздействии на C_{60}, а также в условиях обработки фуллерита давлениями гигапаскального диапазона при повышенных температурах [6–9]. Образующиеся посредством ковалентного связывания фуллереновых фрагментов материалы обладают совершенно уникальными свойствами: необычайно высокой твердостью [7, 9], сверхпроводимостью [10, 11], ферромагнитными свойствами [12], пластичностью [7] и др. С термодинамической точки зрения [13–15], полимерные и димерные структуры C_{60} при стандартном давлении и температуре $T = 298.15$ K менее устойчивы, чем мономерная гранецентрированная кубическая (ГЦК) структура C_{60}, т.е. термодинамически метастабильны.

Ранее нами [16] было показано, что взаимодействие натриевых производных фуллерена $Na_nC_{60}(THF)_x$ (n = 4, 6, 8, 10) с триметилхлорсиланом (Me_3SiCl) в растворе толуола приводит к образованию димерных соединений фуллерена $[(Me_3Si)_{n-1}C_{60}]_2$ (n = 4, 6, 8, 10) и мономерного $(Me_3Si)_{12}C_{60}$. Эти соединения впервые были получены и охарактеризованы ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрическими методами. Наличие димерной связи доказано на основании литературных данных [6], полученных масс-спектров, а также присутствия в ИК-спектрах исследуемых соединений полосы поглощения 782 $см^{-1}$, характерной только для димерных соединений, образованных по механизму [2 + 2] циклоприсоединения.

Термодинамические свойства нового класса димерных соединений фуллерена C_{60} с кремний-органическими группами не изучены. Однако они необходимы как данные фундаментального характера о производных C_{60}, так и для понимания, во-первых, природы процесса димеризации фул-

лереновых фрагментов, во-вторых, влияния триметилсилильных групп на "жесткость" и устойчивость связи C_{60}=C_{60}. С учетом изложенного термодинамическое исследование одного из представителей ряда кремнийорганических производных фуллерена $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ – весьма актуально. Также интересно провести сравнение термодинамических характеристик указанного соединения и димерных производных фуллерена, имеющих одинарную ковалентную связь, характерную для метастабильных низкотемпературных форм комплексов $L_2Cr \cdot C_{60}$ (L = PhH [17], PhMe [18], Ph–Ph [19], Cp* [20]), в которых димер фуллерена является дианионом, обратимо превращающимся при комнатной температуре в мономерное ионное соединение $L_2Cr^+ \cdot C_{60}^{\bullet-}$.

Цель настоящей работы – калориметрическое изучение температурной зависимости изобарной теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ в области 6–635 K, выявление возможных физических и химических превращений при его нагревании и охлаждении, определение и физико-химическая интерпретация их термодинамических характеристик; вычисление стандартных термодинамических функций $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ и $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ для области от $T \longrightarrow 0$ до 445 K, а также стандартной энтропии образования его из простых веществ при 298.15 K; установление характера гетеродинамичности структуры по данным мультифрактальной обработки низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ K); сравнение термодинамических характеристик изученного соединения, димера $(C_{60})_2$ [21], фуллерида $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^{\bullet-}$. [22] и исходного фуллерита C_{60} [23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики изученного образца. Используемый для синтеза мелкокристаллический фуллерит C_{60} был приготовлен в Институте металлоорганической химии РАН (Нижний Новгород). По данным HPLC-анализа (метод высокоэффективной жидкостной хроматографии) содержание примесей в нем не превышало 0.2 мас. %. Исследуемый образец фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ (**I**) синтезирован по методике, подробно описанной в работе [16]. Здесь лишь отметим, что осуществлялось взаимодействие $Na_8C_{60}(THF)_x$ с Me_3SiCl, при этом образовывался растворимый в толуоле димерный продукт реакции $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$, идентифицированный ИК-, ЯМР- и масс-спектральными методами [16]. Образовавшееся вещество представляло собой твердое вещество черного цвета, хорошо растворимое в толуоле, что указывает на его не ионное строение.

Синтез и выделение $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ проводили в вакуумированных ампулах и цельнопаяных приборах. ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201, ЯМР-спектры – на спектрометре Bruker DPX-200, масс-спектры – на приборе Finnigan MAT 8200. Масс-спектрометрические исследования состава соединения осуществляли методами прямой химической ионизации (DCI – direct chemical ionization) в отрицательном режиме и методом отрицательной электроспрей-ионизации (ESI – electrospray ionization) [16]. Соответствующие спектры, их интерпретация, а также данные структуры и состава фуллеренового комплекса приведены в работе [16]. Изученный образец неустойчив на воздухе, поскольку легко гидролизуется по связи Si–C_{60}, поэтому все операции по его подготовке к калориметрическим исследованиям проводили в специальном боксе в токе аргона особой чистоты.

Аппаратура и методика измерений. Для изучения температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ = f(T)$ образца **I** в области 6.7–340 K использовали полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ, сконструированный и изготовленный в АОЗТ "Термис" (пос. Менделеево Московской области). В качестве хладагентов применяли жидкие гелий и азот. Ампулу с веществом наполняли до давления 4 кПа при комнатной температуре сухим гелием в качестве теплообменного газа. Конструкция калориметра и методика работы аналогичны описанным в работах [24, 25]. Проверку надежности работы калориметра осуществляли посредством измерения C_p° эталонного образца особо чистой меди, эталонного корунда и бензойной кислоты марки К-2. В результате установили, что аппаратура и методика измерений позволяют получать значения C_p° с погрешностью ±2% до 15 K, ±0.5% в интервале 15–40 K и ±0.2% в области 40–340 K; измерять температуры физических превращений с погрешностью ±0.01 K в соответствии с МТШ-90.

В области 320–635 K для изучения $C_p^\circ = f(T)$, температур и энтальпий превращений использовали автоматизированный термоаналитический комплекс, работающий по принципу тройного теплового моста – дифференциальный сканирующий калориметр (АДКТТМ) [26, 27]. Надежность работы калориметра проверяли измерениями теплоемкости стандартных образцов синтетического корунда, меди особой чистоты, температур и энтальпий плавления индия, олова и свинца. В результате установили, что аппаратура позволяет проводить

измерения C_p° с погрешностью ±2% во всем интервале температур, температур превращений – с погрешностью не более ±0.5 K и энтальпий переходов ±1%. Однако, поскольку в экспериментах теплоемкость исследуемого вещества в интервале 250–340 K измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре с погрешностью ±0.2%, а условия измерения в динамическом калориметре подбирали так, чтобы в указанном интервале температуры величины C_p°, полученные на обоих калориметрах, совпадали, то полагали, что при $T > 350$ K значение C_p° измеряется с погрешностью ±(0.5–1.5)%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

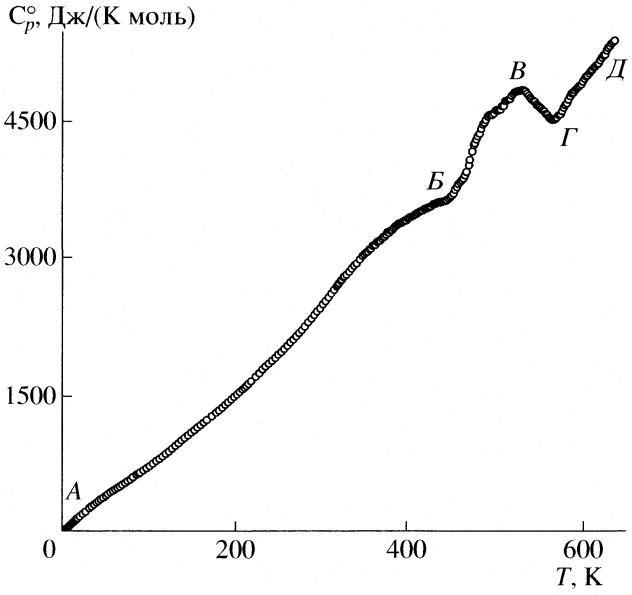
Теплоемкость образца **I** изучали в температурной области 6.7–635 K, результаты измерений C_p° представлены в табл. 1. В калориметрические ампулы помещали следующие массы образца: в БКТ – 0.2914×10^{-3}, а в АДКТТМ – 0.2966×10^{-3} кг. В БКТ в двух сериях, отражающих последовательность проведения эксперимента, получено 120 экспериментальных значений C_p°. Измерения C_p° в области 320–635 K осуществляли в динамическом калориметре при средней скорости нагрева ампулы с веществом 0.03 K/с. Теплоемкость исследуемого соединения всюду составляла от 15 до 50% суммарной теплоемкости калориметрической ампулы с веществом. Усреднение экспериментальных точек C_p° в области, где отсутствовали какие-либо превращения, проводили в виде степенных и полулогарифмических полиномов, соответствующие коэффициенты подбирались с помощью специальных компьютерных программ. Так, например, в области 7–22 K использовали уравнение вида

$$C_p^\circ(T) = 9.046 \times 10^2 - 4.012 \times 10^2 T + 7.181 \times 10 T^2 - 6.449 T^3 + 3.141 \times 10^{-1} T^4 - 7.891 \times 10^{-3} T^5 + 8.012 \times 10^{-5} T^6,$$

в интервале 70–150 K –

$$C_p^\circ(T) = 8.234 \times 10^3 - 3.615 \times 10^4 \ln(T/30) + 6.616 \times 10^4 \{\ln(T/30)\}^2 - 6.072 \times 10^4 \{\ln(T/30)\}^3 + 2.922 \times 10^4 \{\ln(T/30)\}^4 - 6.687 \times 10^3 \{\ln(T/30)\}^5 + 5.125 \times 10^2 \{\ln(T/30)\}^6.$$

Относительное отклонение экспериментальных значений C_p° от усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ составляло ±0.4% в интервале 7–22 K и ±0.12% – в области 70–150 K. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек C_p° от соответствующей усредненной кривой $C_p^\circ = f(T)$ не превышало ±0.3% в интервале 6.6–90 K, ±0.074% – в области 90–340 K и ±0.5 в области 340–448 K и 570–635 K. Экспериментальные точки C_p° и усредняющая кривая $C_p^\circ = f(T)$, представлены на рисунке.



Температурная зависимость теплоемкости фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$: *АБ* и *ГД* – до и после процесса разрыва димерной связи между фуллереновыми фрагментами и разрушения **I** соответственно; *БВГ* – кажущаяся теплоемкость в интервале превращения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теплоемкость, термодинамические характеристики превращений. Как видно из рисунка, в области 448–570 K проявляется эндотермическое превращение, обусловленное разрывом димерной связи между фуллереновыми фрагментами и разрушением исследуемого комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ [16] при его нагревании. Этот процесс происходит в достаточно широком интервале температур, и ему соответствует кажущаяся теплоемкость, описываемая кривой *БВГ*, максимальное ее значение $C_{p,\max}^\circ = 4840$ Дж/(K моль) при $T = 530.5$ K. Цикл измерений завершали по достижению температуры ~635.7 K, затем образец **I** охлаждали до $T = 402.4$ K, после чего проводили повторный цикл измерения C_p° до температуры 581.7 K. При этом температурная зависимость теплоемкости не воспроизводилась – эндотермический эффект отсутствовал и значения C_p° лежали значительно ниже.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости (Дж/(К моль)) фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ (M = 2465.98 г/моль)

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		136.55	970.9	332.62	2856	423.4	3541	532.3	4835	413.7	2530
6.66	27.37	140.16	1001	335.61	2888	425.2	3550	534.0	4823	417.5	2752
7.25	31.81	143.80	1029	338.50	2920	427.0	3558	535.8	4801	421.4	2735
7.74	36.43	147.40	1058	341.18	2945	428.9	3565	537.6	4776	425.2	2745
8.32	40.62	150.97	1088	Серия 3		430.7	3569	539.4	4753	429.0	2841
8.85	45.88	154.54	1117	320.6	2732	432.5	3573	541.2	4730	430.9	2902
9.37	50.78	158.11	1145	322.3	2750	434.3	3584	543.0	4714	432.7	2964
9.90	55.59	161.66	1172	324.3	2774	436.0	3588	544.8	4707	436.4	2991
10.44	61.71	165.21	1198	326.3	2791	437.8	3584	546.6	4677	440.1	3068
10.98	66.79	168.74	1227	328.3	2811	439.6	3595	548.4	4665	443.7	3122
11.55	72.01	175.75	1283	330.3	2829	441.4	3597	550.2	4648	447.3	3179
12.14	78.56	179.23	1310	332.3	2853	443.2	3617	552.0	4633	450.8	3272
12.99	85.08	182.69	1333	336.2	2898	445.0	3629	553.8	4613	454.4	3196
13.80	91.73	186.12	1366	338.2	2917	446.8	3644	555.6	4601	458.1	3366
14.70	99.13	189.54	1394	340.2	2933	448.6	3659	557.4	4574	461.7	3213
15.63	106.2	192.95	1423	342.3	2955	450.4	3674	559.3	4561	465.3	3290
16.57	114.4	196.33	1456	344.3	2973	452.2	3701	561.1	4534	468.8	3369
17.83	126.1	199.57	1480	346.3	2998	454.0	3742	562.9	4517	472.5	3403
18.83	136.3	202.90	1509	348.4	3026	455.8	3769	564.8	4509	476.1	3445
19.88	145.1	206.19	1538	350.4	3048	457.7	3804	566.6	4513	479.7	3558
22.61	167.4	209.47	1565	352.4	3063	459.5	3824	568.5	4520	483.3	3630
25.89	193.0	212.14	1583	354.3	3076	461.3	3846	570.3	4534	485.2	3509
29.09	218.2	214.15	1603	356.3	3098	463.1	3866	572.2	4527	487.0	3438
33.37	254.8	216.58	1628	358.2	3108	464.9	3898	574.0	4569	490.6	3600
35.95	274.3	219.50	1658	360.1	3137	466.8	3935	575.9	4604	494.3	3620
38.74	296.8	224.67	1704	362.1	3150	469.3	4012	577.8	4646	497.9	3716
41.55	314.6	228.75	1741	363.9	3152	470.4	4071	579.6	4673	501.5	3788
44.33	333.6	232.37	1786	365.7	3162	473.0	4162	581.5	4720	505.2	3798
47.10	353.9	235.97	1817	367.5	3195	474.7	4231	583.3	4749	508.8	3780
49.86	371.3	239.56	1850	369.3	3194	475.8	4256	585.2	4771	512.5	3827
52.62	390.1	243.13	1879	371.0	3219	477.6	4295	587.0	4801	516.1	3983
55.37	410.8	246.69	1913	372.7	3236	479.4	4330	588.8	4812	519.7	3901
58.12	429.6	250.22	1947	374.4	3236	481.2	4359	590.7	4835	523.4	4049
60.89	444.4	253.73	1976	376.1	3260	483.0	4409	592.5	4853	527.0	3992
63.67	460.9	257.23	2010	377.8	3260	484.8	4458	594.3	4869	530.6	4355
66.40	475.7	260.69	2045	379.6	3279	486.7	4475	596.1	4885	534.1	4170
69.12	492.2	264.14	2081	381.3	3286	488.5	4509	597.9	4903	537.7	4190
72.04	511.0	267.55	2115	383.0	3299	490.3	4547	599.7	4933	541.3	4140
75.15	531.9	270.94	2149	384.7	3309	492.1	4561	601.5	4963	543.21	4200
78.31	550.7	274.29	2182	386.4	3317	494.0	4566	603.3	4989	545.0	4239
81.41	573.6	277.59	2217	388.2	3328	495.8	4561	605.0	5000	548.6	4229
84.49	594.5	280.96	2256	390.0	3343	497.6	4581	606.8	5024	550.4	4330
88.62	621.7	284.87	2303	391.8	3358	499.4	4613	612.2	5087	552.3	4234
90.70	634.0	288.38	2341	393.6	3369	501.3	4618	614.0	5102	554.1	4259
Серия 2		291.85	2382	395.4	3388	503.1	4613	615.8	5120	556.0	4291
84.28	590.4	295.28	2422	397.3	3396	504.9	4623	617.6	5135	557.8	4345
88.62	621.7	298.69	2454	399.1	3409	506.8	4663	619.4	5169	559.7	4234
92.36	646.8	302.06	2498	401.0	3422	508.6	4663	621.2	5199	561.6	4345
96.09	671.5	305.38	2537	402.8	3435	510.5	4714	623.0	5222	563.4	4227
99.81	695.0	308.64	2576	404.7	3441	512.3	4724	624.8	5228	565.3	4520
103.54	718.3	311.84	2617	406.6	3450	514.2	4732	626.6	5278	567.2	4444
107.25	743.7	314.99	2656	408.5	3463	516.0	4739	628.5	5304	569.0	4466
110.95	771.2	318.08	2698	410.4	3471	517.8	4774	630.3	5323	570.8	4663
114.64	795.5	319.55	2713	412.3	3486	519.7	4796	632.1	5349	572.7	4510
118.32	824.6	323.13	2757	414.1	3497	521.5	4815	633.9	5368	574.5	4715
121.98	852.6	324.01	2769	416.0	3505	523.3	4823	635.7	5383	576.3	4740
125.64	880.3	326.36	2795	417.9	3515	525.1	4828	Серия 4		578.1	4777
129.28	910.7	327.19	2803	419.7	3528	526.9	4830	402.4	2501	579.9	4708
132.92	941.0	329.53	2824	421.6	3532	528.7	4835	406.1	2515	581.7	4772
						530.5	4840	409.9	2661		

Наблюдаемое превращение необратимое. Энтальпию перехода $\Delta_{tr}H^\circ = 44.99$ кДж/моль определяли графически как площадь, ограниченную кривой *БВГБ* (рисунок).

Продукты термического распада фуллеренового комплекса выгружали из динамического калориметра и затем изучали методами ИК- и ПМР-спектроскопии, рентгенофазового анализа. А также в параллельном опыте проводили термораспад исходного образца $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ при 573 K в течение 8 ч [16]. Так, в продуктах распада были идентифицированы фуллерен C_{60} и продукты превращения триметилсиллильных групп с возможным образованием Me_6Si_2, Me_3SiH, $Me_3SiCH_2SiMe_2H$.

Из рисунка также видно, что на кривой $C_p^\circ = f(T)$ изученного комплекса отсутствуют превращения первого рода и *G*-типа, проявляющиеся у исходного фуллерита C_{60} в интервалах температур 185–275 и 81.0–88.5 K [23]. Природа этих переходов достаточно подробно описана в [23, 28, 29]. Указанные превращения не проявляются у исследованного образца ввиду ковалентной связанности фуллереновых фрагментов в составе комплекса и, как следствие, уменьшения числа вращательных степеней свободы молекул C_{60}.

Для определения степени влияния элементоорганических групп на разрыв связи между фуллереновыми фрагментами C_{60}=C_{60} мы проанализировали соответствующие термодинамические характеристики для некоторых димерных производных фуллерена C_{60} и термораспада исследуемого комплекса **I** (табл. 2). Как можно видеть из табл. 2, у димеров с одинарной ковалентной связью диссоциация димерной связи начинается при более низких температурах по сравнению с нейтральным $(C_{60})_2$, образующимся по механизму [2 + 2] циклоприсоединения [3]. Следует также отметить, что для фуллеридов [20, 18, 22] имеет место обратимая дедимеризация, протекающая в относительно небольшом интервале температур (20–50 K). В случае нейтрального димера $(C_{60})_2$ [13] и изученного фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ процесс диссоциации димерной связи начинается при значительно более высоких температурах и протекает в достаточно широком (100–120 K) интервале температур, причем, что немаловажно, необратимо.

Ранее нами [16] были изучены димерные производные фуллерена общей формулы $[(Me_3Si)_nC_{60}]_2$, и по данным спектральных исследований установлено, что они имеют не одинарную ковалентную связь между фуллереновыми фрагментами, а аналогичную [2 + 2]-циклоприсоединению, реализуемому в димере $(C_{60})_2$. Отметим также, что с помощью теоретических расчетов оптимальной геометрии и полной энергии для нейтрального и заряженного димеров фуллерена было показано [16], что в первом случае устойчива связь [2 + 2]-

Таблица 2. Стандартные термодинамические характеристики превращений димерных производных фуллерена C_{60}

Вещество	T, K	T_{max}, K	$\Delta_{tr}H^\circ$
I	448–570	530.5	44.99
$(C_{60})_2$ [13]	385–490	438.1	8.65 ± 0.17
$[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^-$ [22]	270–320	299.99	7.967 ± 0.014
$Cp_2Cr \cdot C_{60}$ [20]	200–220	–	–
$[Cr(C_7H_8)_2]^+C_{60}^-$ [18]	245–265	–	–

Примечание. Энтальпия перехода $\Delta_{tr}H^\circ$ (кДж/моль) рассчитана на моль соединения: для I – 2465.98 г/моль, для $(C_{60})_2$ – 720.66 г/моль, для $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^-$ – 1081.079 г/моль.

циклоприсоединения, а для заряженного димера – одинарная ковалентная связь между фуллереновыми фрагментами. Калориметрические исследования $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ и полученные термодинамические характеристики процесса диссоциации димерной связи между фуллереновыми фрагментами хорошо согласуются с результатами [16].

Экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ K) кристаллического $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ использовали для оценки его фрактальной размерности D [30, 31] и соответственно характера гетеродинамичности его структуры. В фрактальном варианте теории теплоемкости твердых тел Дебая [31] показатель степени при T в функции теплоемкости обозначается как D и называется фрактальной размерностью. Важность значений D для твердых тел заключается в том, что они позволяют делать заключение о характере гетеродинамичности их структуры. Согласно теории теплоемкости твердых тел Тарасова [32, 33], являющейся частным случаем мультифрактального обобщения теории теплоемкости твердых тел Дебая, для тел цепной структуры зависимость C_p° от T в области пониженных температур пропорциональна T^1, твердых тел слоистой структуры – T^2, пространственной – T^3, т.е. для них значения D соответственно равны 1, 2, 3. Представляется возможным оценить значения D по экспериментальным данным низкотемпературной зависимости теплоемкости, по наклону соответствующих прямолинейных участков зависимости $\ln C_V$ от $\ln T$. Это следует, в частности, из уравнения:

$$C_V = 3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)(T/\Theta_{max})^D, \quad (1)$$

где N – число частиц, k – постоянная Больцмана, $\gamma(D+1)$ – гамма-функция, $\xi(D+1)$ – функция Римана, Θ_{max} – характеристическая температура и D – фрактальная размерность, которая может, в

Таблица 3. Фрактальные размерности D и характеристические температуры Θ_{max}

Вещество	T, K	D	Θ_{max}, K	δ, %
I	7–11	3.0	48.77	1.5
	20–45	1.1	268.0	0.5
C_{60} (ГЦК) [23]	8–12	3.0	56.10	0.7
	20–50	3.0	–	0.9
$(C_{60})_2$ [21]	7–14	3.0	59.30	0.8
	20–45	1.0	120.4	0.8
$[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^-$ [22]	6–12	3.0	18.30	2.0

принципе, принимать значения от 1 до 4 [31]. Обозначив в уравнении (1) $3D(D+1)kN\gamma(D+1)\xi(D+1)$ как A, запишем его в форме

$$C_V = A(T/\Theta_{max})^D. \quad (2)$$

Без существенной погрешности можно принять, что при $T < 50$ K значение $C_p^\circ = C_V$, тогда по зависимости $\ln C_p^\circ$ от $\ln T$ находим, что в интервале 20–45 K для **I** величина D = 1.1, Θ_{max} (m = 80) = = 264.8 K. Здесь m = 80 – число степеней свободы, для которых была определена характеристическая температура мультифрактального варианта теории теплоемкости твердых Дебая Θ_{max}. С найденными величинами уравнение (2) воспроизводило значения C_p° в указанном интервале температур с погрешностью около ±0.5%. Рассчитанное по экспериментальным данным значение D для **I** должно сохраняться и при $T > 45$ K. Таким образом, изученный фуллереновый комплекс $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$, как и димер $(C_{60})_2$ [21] (табл. 3), имеет цепочечную структуру, в отличие от ГЦК-фуллерита C_{60} [23], для него D = 3. При понижении температуры ($T < 12$ K) теплоемкость **I** так же, как и у сравниваемых соединений (фуллерита C_{60} [23], димера $(C_{60})_2$ [21], фуллерида $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^-$ [22]), хорошо описывается функцией теплоемкости твердых тел Дебая, что, в принципе, характерно для кристаллических бездефектных структур. При этом численные значения D увеличиваются из-за роста межмолекулярного взаимодействия так же, как и для других тел любой структуры, так при $T < 12$ K для сравниваемых объектов D = 3 (табл. 3).

Для сравниваемых димерных производных фуллерена C_{60} и, собственно, фуллерита C_{60} нам известны численные значения характеристических температур Дебая для одной и той же области температур (табл. 3), что позволяет оценить относительную жесткость их молекулярных каркасов. Как видно из табл. 3, в области сверхнизких температур ($T < 20$ K) наименьшее значение Θ_D имеет фуллерид $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^{\bullet}$, наибольшее – димер $(C_{60})_2$, у исходного фуллерита C_{60} и изученного фуллеренового комплекса **I** наблюдаются некоторые промежуточные значения Θ_D. Поскольку значение характеристической температуры Дебая определяется вкладом "размороженных" к данной температуре колебательных степеней свободы системы, то следует, вероятно, заключить, что наибольшая жесткость молекулярного каркаса у $(C_{60})_2$. Наличие же элементоорганических групп у фуллереновых молекул неоднозначно влияет на жесткость структур комплексов. Так, судя по характеристическим температурам в области низких температур, производное $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ имеет относительно более жесткую упаковку по сравнению с фуллеридом $[(\eta^6\text{-}Ph_2)_2Cr]^+[C_{60}]^{\bullet}$, также имеющим димерное строение, но с одинарной ковалентной связью. Полученный результат вполне закономерен в соответствии с составом сравниваемых веществ и представлениями об их строении.

Термодинамические функции. Для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 4) температурную зависимость теплоемкости $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$ экстраполировали от 7 до 0 K по функции теплоемкости твердых тел Дебая:

$$C_p^\circ = n\mathcal{D}(\Theta_D/T), \quad (3)$$

где $\mathcal{D}$ – символ функции теплоемкости Дебая, а n и Θ_D – специально подобранные параметры. Уравнение (3) с параметрами m = 18 и Θ_D = 48.77 K воспроизводит значения C_p° в интервале 7–11 K с погрешностью ±1.5%. Полагали, что с той же погрешностью оно описывает значения теплоемкости в области от $T \longrightarrow 0$ до 7 K.

Расчет энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и энтропии $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ выполняли численным интегрированием по кривым $C_p^\circ = f(T)$ и $C_p^\circ = f(\ln T)$ соответственно по температуре. Функцию Гиббса $G^\circ(T) - H^\circ(0)$ рассчитали по значениям $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$ при соответствующих температурах. Методика расчета функций опубликована, например, в [34].

Стандартную энтропию образования $\Delta_f S^\circ$ = = –7270 Дж/(K моль) изученного соединения при 298.15 K рассчитали согласно уравнению

$$162C(гр) + 63H_2(г) + 14Si(кр) \longrightarrow [(Me_3Si)_7C_{60}]2(кр), \quad (4)$$

используя значения абсолютных энтропий для него (табл. 4) и простых веществ – углерода [35], водорода и кремния [36]. В уравнении (4) в круглых скобках указаны физические состояния реагентов: гр – графит, г – газ, кр – кристаллическое. Большое отрицательное значение $\Delta_f S^\circ$ связано, по-видимому, с тем, что в результате реакции связываются 63 моля газообразного водорода и, как

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции фуллеренового комплекса $[(Me_3Si)_7C_{60}]_2$; M = 2465.98 г/моль

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(0)$, Дж/(К моль)	$-[G^\circ(T) - H^\circ(0)]$, кДж/моль
5	12.2	0.0156	4.16	0.00524
10	57.2	0.185	25.9	0.0736
15	102	0.587	57.8	0.281
20	146.9	1.204	93.01	0.6566
25	185.7	2.039	130.2	1.214
30	226.2	3.067	167.5	1.958
40	304.4	5.736	243.7	4.014
50	373.0	9.121	319.0	6.829
60	439.8	13.19	393.1	10.39
70	497.8	17.88	465.2	14.68
80	563.2	23.18	535.9	19.69
90	630.5	29.15	606.1	25.40
100	696.1	35.78	675.9	31.81
120	836.7	51.07	814.9	46.72
140	999.3	69.41	956.0	64.42
160	1158	91.00	1100	84.98
180	1317	115.7	1245	108.4
200	1482	143.7	1393	134.8
220	1662	175.1	1542	164.1
240	1852	210.3	1695	196.5
260	2038	249.1	1850	232.0
280	2246	292.0	2009	270.5
298.15	2452	334.6	2156	308.3
300	2474	339.1	2172	312.3
320	2719	391.0	2339	357.4
340	2918	447.5	2510	405.9
360	3127	508.2	2684	457.9
380	3279	572.3	2857	513.3
400	3412	639.2	3028	572.1
420	3524	708.6	3198	634.4
440	3602	780.0	3364	700.0
445	3614	798.0	3404	716.9

следствие, при этом уменьшается число степеней свободы рассматриваемой системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32363), программы Федерального агентства по науке и инновациям РФ "Проведение научных исследований молодыми учеными" (ГК №№ 02.442.11.7486, 02.442.11.7286); гранта Президента РФ (НШ-8017.2006.3), программ Президиума РАН и отделения химии и наук о материалах РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // Nature. 1985. V. 318. № 6042. P. 162.
2. *Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Ibid. 1990. V. 347. P. 354.
3. *Rao A.M., Zhou P., Wang K.A. et al.* // Sci. 1993. V. 259. № 2. P. 955.
4. *Карпачева Г.П.* // Высокомолекуляр. соединения. 2000. Т. 42Б. № 11. С. 1974.
5. *Onoe J., Takeuchi K.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 6167.

6. *Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V. et al.* // Phys. Rev. 2000. V. 61. P. 11936.
7. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V. et al.* // Ibid. 1997. V. 56. P. 11465.
8. *Nunez-Requeiro M., Marques L., Hodeau J.-L. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 2. P. 278.
9. *Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.* // Carbon. 1998. V. 36. № 4. P. 319.
10. *Haddon R.C., Hebard A.F., Rocceinsky M.J. et al.* // Nature. 1991. V. 350. P. 320.
11. *Makarova T.L., Sundqvist B., Scharff P. et al.* // Carbon. 2001. V. 39. № 14. P. 2203.
12. *Makarova T.L., Sundqvist B., Hohne R. et al.* // Nature. 2001. V. 413. P. 716.
13. *Markin A.V., Lebedev B.V., Smirnova N.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 421. P. 73.
14. *Iwasa Y., Tanoue K., Mitani T., Yagi T.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16374.
15. *Korobov M.V., Senyavin V.M., Bogachev A.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 381. P. 410.
16. *Титова С.Н., Домрачев Г.А., Горина Е.А. и др.* // ФТТ. 2006. Т. 48. № 5. С. 940.
17. *Broderick W.E., Choi K.W., Wan W.C.* // Electrochem. Soc. Proc. 1997. V. 14. P. 1102.
18. *Honnerscheid A., Dinnebier R., Jansen M.* // Acta Cryst. V. 858. 2002. P. 482.
19. *Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 9. С. 1973.
20. *Konarev D.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Saito G.* // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 29. P. 8520.
21. *Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Лебедев Б.В. и др.* // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 761.
22. *Smirnova N.N., Markin A.V., Bykova T.A. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. № 7. P. 810.
23. *Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Быкова Т.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 2229.
24. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 623.
25. *Малышев В.М., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф.* // ПТЭ. 1985. Т. 6. С. 195.
26. *Ягфаров М.Ш.* // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 6. С. 1620.
27. *Kabo A.G., Diky V.V.* // Thermochim. Acta. 2000. V. 347. P. 79.
28. *Heiney P.A., Fisher J.E., McChie A.R. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 22. P. 2911.
29. *Dworkin A., Szwarc H., Leach S. et al.* // Comp. rend. Acad. Sci. Paris. Ser. II. 1991. V. 312. P. 979.
30. *Якубов Т.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 1. С. 145.
31. *Изотов А.Д., Шебершнёва О.В., Гавричев К.С.* // Тр. Всесоюз. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань, 1996. С. 200.
32. *Тарасов В.В.* // Журн. физ. химии. 1950. Т. 24. № 1. С. 111.
33. *Тарасов В.В., Юницкий Г.А.* // Там же. 1965. Т. 39. № 8. С. 2077.
34. *Lebedev B.V.* // Thermochim. Acta. 1997. V. 297. P. 143.
35. Codata Key Values for Thermodynamics / Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. N.Y., 1984.
36. *Chase M.W. (Jr.)* // J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph. 9. 1998. P. 1951.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 993–997

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

СИНГЛЕТНЫЙ КИСЛОРОД В ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

© 2007 г. Е. В. Бойков*, М. В. Вишнецкая*, А. Н. Емельянов*, Ю. Н. Руфов**, Н. В. Щербаков*, И. С. Томский*

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

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

E-mail: ev-boykoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.04.2006 г.

Исследовано парциальное окисление бензола на оксидах ванадия и молибдена, а также участие в этом процессе синглетного молекулярного кислорода. Найдена корреляция между активностью катализаторов в парциальном окислении бензола и их способностью генерировать синглетный кислород. Установлен характер инициирования окислительных превращений бензола молекулярным синглетным кислородом.

Парциальное окисление углеводородов – основной способ получения ценных кислородсодержащих продуктов, таких как органические кислоты и их ангидриды, оксиды олефинов и др. Для этих процессов наиболее распространенными промышленными катализаторами служат системы на основе оксидов V и Mo, которые используют при окислении алканов, олефинов и ароматических углеводородов. Поскольку в последнее время все большее внимание уделяется поиску методов прямого окисления углеводородов молекулярным кислородом, особенно актуальным становится вопрос о природе активных частиц, принимающих участие в окислительных превращениях на такого типа катализаторах. В частности, в целом ряде работ были развиты представления о возможном участии в этих реакциях молекул кислорода в электронно-возбужденном состоянии. Однако экспериментальные исследования в этом направлении проводились, главным образом, в условиях низкотемпературного гомогенного катализа.

В то же время изучению парциального окисления ароматических углеводородов, в частности бензола на гетерогенных катализаторах, посвящено множество работ. Например, авторы [1–6], изучая кинетику окисления бензола на ванадий-молибденовом катализаторе, пришли к выводу, что бóльшая часть бензола окисляется подвижными, слабохемосорбированными молекулами кислорода на поверхности пентооксида ванадия, поскольку скорость окисления бензола адсорбированным кислородом была больше скорости окисления кислородом решетки катализатора. Также было показано [7], что оксид ванадия, нанесенный на носитель в количестве, близком к монослою, неселективен в окислении бензола. Этот факт указывает на необходимость присутствия именно кристаллической решетки оксида либо для формирования центров адсорбции кислорода, либо для накопления решеточного кислорода.

Поэтому другие авторы [8], проводя восстановление ванадий-молибденового катализатора бензолом в отсутствие воздуха импульсным методом, пришли к выводу, что малеиновый ангидрид образуется на более окисленных активных центрах катализатора, и что именно решеточный кислород катализатора непосредственно участвует в процессе окисления бензола, так как физически адсорбированный O_2 должен удаляться в потоке инертного газа-носителя. Кроме того, авторами [9], было показано, что в случае приостановки подачи кислорода в сырьевую смесь реакция окисления бензола оканчивается не сразу. Даже спустя 7 ч на выходе из реактора наблюдаются следы продуктов окисления бензола.

Таким образом, все приведенные выше результаты указывают на то, что подобные системы могут обладать уникальной способностью – генерировать активную форму кислорода, ответственную за окисление бензола.

Еще в середине 60-х г. XX века было предположено участие синглетной формы молекулярного кислорода ($^1\Delta_g O_2$) в реакциях окисления ароматических углеводородов, протекающих на гетерогенных оксидных катализаторах. Сопоставив энергии активации, необходимые для инициирования окислительного превращения нафталина, толуола и бензола (все они практически одинаковы – ~29 ккал/моль), авторы [4] пришли к выводу, что эта энергия тратится на триплет-синглетный переход (~23 ккал/моль) в адсорбированной молекуле кислорода. Но методы, позволяющие качественно и количественно детектировать синглет-

ный кислород на гетерогенных системах, появились несколько позднее.

Наибольший вклад в изучение генерации синглетного кислорода на оксидах переходных металлов внесли работы исследователей НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Основной предмет исследований – механически активированный кварц [9, 10], оксиды ванадия, молибдена и вольфрама [11, 12], а также фотостимулированная эмиссия синглетного кислорода с нанесенных на силикагель оксидов ванадия и молибдена [13, 14]. Было установлено [15], что процесс парциального окисления нафталина во фталевый ангидрид протекает при непосредственном участии кислорода $^1\Delta_g O_2$, образованного на поверхности катализатора в результате структурно-химических превращений.

В работе [15] изучали участие синглетного молекулярного кислорода в одноэлектронном окислении бензола на цеолитах типа ZSM–5. Было установлено, что адсорбция кислорода активирует катализатор и приводит к образованию катион-радикалов бензола как интермедиатов дальнейших превращений углеводородных субстратов, а также к появлению у образца способности превращать адсорбированные на поверхности молекулы бензола в поликонденсированные соединения.

Таким образом, очевидной становится способность синглетной формы молекулярного кислорода взаимодействовать с ароматическими углеводородами, причем в соответствии с химическими свойствами синглетного кислорода [16] наиболее вероятным представляется протекание подобных превращений с промежуточным образованием эндопероксидов. Поэтому данная работа посвящена установлению роли синглетной формы молекулярного кислорода в парциально-каталитических реакциях окисления ароматических углеводородов (бензола) на ванадий-молибденовых катализаторах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окисление бензола проводили на массивных оксидах V_2O_5, MoO_3, смешанном оксиде $V_2O_5 \cdot MoO_3$ (молярное отношение $V_2O_5 : MoO_3 = 3 : 1$) и на оксидах V_2O_5 и MoO_3, нанесенных на силикагель Силохром ($s_{уд}$ = 120 м^2/г). Образцы массивных оксидов V_2O_5 и MoO_3 готовили термическим разложением метаванадата и метамолибдата аммония при 400–500°C в течение 5 ч. Смешанный оксид V–Mo получали соосаждением гидроксидов из насыщенного водного раствора метаванадата и метамолибдата аммония, взятых в необходимом соотношении, с последующим прокаливанием.

Нанесенные катализаторы готовили пропиткой силикагеля водными растворами индивидуальных нитратов металлов, метаванадата и метамолибдата аммония [17]. Количество соли, необходимое для приготовления раствора, рассчитывали исходя из того, что итоговая концентрация нанесенных оксидов по отношению к силикагелю должна составлять 3.8–7.5 мас. % V_2O_5 и 12 мас. % MoO_3. Требуемое количество силикагеля помещали в раствор соответствующей соли, затем, периодически перемешивая его магнитной мешалкой, испаряли воду в течение 12 ч при 110°C. После этого катализаторы прокаливали 5 ч при 400°C. Полученные образцы прессовали в таблетки, дробили и отбирали фракцию 0.25–0.5 мм. Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции азота. Все приготовленные образцы массивных оксидов металлов имели близкие удельные поверхности (~5–6 м^2/г), удельная поверхность нанесенных оксидов составляла 150–200 м^2/г.

Количество синглетного кислорода, генерируемого и стабилизируемого на поверхности образцов, определяли струевым методом [18] при остаточном давлении воздуха ~1 кПа и линейной скорости потока 260 см/с. Навеску катализатора помещали в кварцевый реактор, обладающий малой тепловой инерцией. На выходе из реактора воздух охлаждался до комнатной температуры и поступал в ячейку, где активный кислород селективно реагировал с хемилюминесцентным красителем. Интенсивность хемилюминесценции регистрировали умножителем ФЭУ-79.

Количество стабилизированного синглетного кислорода оценивали по десорбции его в поток, проходящий над слоем образца. При этом образец предварительно прокаливали при 500°C в течение 1 ч в токе воздуха при остаточном давлении 1 кПа. Затем быстро охлаждали до –60°C и вновь нагревали до 200–300°C. Количество синглетного кислорода, который десорбировался с образца в поток воздуха, регистрировали на выходе из реактора. В случае исследования генерации синглетного кислорода образец катализатора нагревали в токе воздуха до необходимой температуры со скоростью 20 К/мин, регистрируя количество синглетного кислорода на выходе.

Каталитические исследования проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа (рабочий объем 3 см^3) в интервале температур 300–500°C при атмосферном давлении и объемной скорости подачи бензола 0.02–0.45 ч$^{-1}$. Массивные оксиды металлов (0.25–0.5 г) помещали в реактор в смеси с измельченным кварцем (1.5–3 г). Нанесенные оксиды (0.5–2 г) помещали в реактор без разбавления кварцем. Бензол в реактор подавали в смеси с воздухом (концентрация бензола 0.3–7.0 мол. %), скорость подачи смеси составляла 120–140 мл/мин. Анализ продуктов реакции проводили методом газожидкостной хроматографии. Жидкие продукты анализировали на капиллярной колонке длиной 50 м с нанесенной

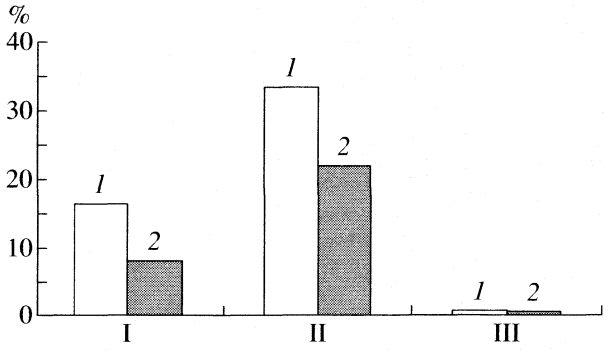


Рис. 1. Показатели процесса окисления бензола (*1* – конверсия бензола, *2* – селективность по МА) на массивных катализаторах: I – V_2O_5, II – $V_2O_5 \cdot MoO_3$, III – MoO_3; температура предварительного прокаливания и реакции 400°C.

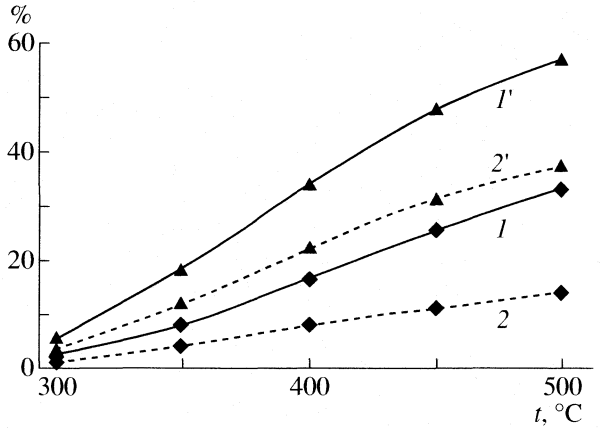


Рис. 2. Парциальное окисление бензола при различных температурах; *1* и *1'* – конверсия; *2* и *2'* – селективность на V_2O_5 и V–Mo соответственно.

фазой FFAP, при анализе газов использовали набивную колонку длиной 5 м с активированным углем. Содержание малеинового ангидрида определяли титрованием 0.1 M NaOH водного раствора полученных продуктов реакции.

Регистрацию спектров ЭПР проводили при комнатной температуре на спектрометре ЭПР-В в X-диапазоне. В качестве эталона использовали $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $MnCl_2$–MgO.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Каталитическое окисление бензола кислородом воздуха на оксидах переходных металлов проходило с образованием таких продуктов, как бензохинон, малеиновый ангидрид (МА), CO, CO_2 и H_2O. При этом бензохинон образовывался только в следовых количествах, и в дальнейшем его вклад в продукты парциального окисления бензола не учитывался. Поэтому об активности исследованных катализаторов в окислительных превращениях бензола судили по выходам МА и CO_x. Необходимо отметить, что активность и селективность всех изученных в работе образцов достигали постоянного значения сразу же после начала каталитического эксперимента и не изменялись в течение как минимум 8 ч.

По активности в окислении бензола образцы массивных оксидов располагались в следующем порядке: $V_2O_5 \cdot MoO_3 > V_2O_5 > MoO_3$ (рис. 1). Как видно из данных рис. 2, превращение бензола на массивных оксидах начинается при 300–350°C. При дальнейшем увеличении температуры конверсия бензола возрастает, селективность катализаторов в парциальном окислении падает. Вклад гомогенных некаталитических процессов окисления бензола в этом интервале температур незначителен, что подтверждают холостые эксперименты, показавшие устойчивость смеси бензол–воздух в отсутствие катализатора вплоть до 500°C.

В то же время, как показал хемилюминесцентный анализ, эти катализаторы обладают способностью генерировать на своей поверхности синглетный молекулярный кислород. По количеству генерируемого ими синглетного кислорода, образцы располагаются в том же порядке (табл. 1). Кроме того, по данным табл. 1 и рис. 2, температура начала генерации синглетного молекулярного кислорода весьма близка к минимальным температурам начала парциального окисления бензола.

Большое влияние на активность катализатора как в парциальном окислении бензола, так и в генерации синглетного молекулярного кислорода оказывает температура предварительной термической обработки оксидов. В табл. 2 показано как меняются основные показатели процесса от температуры предварительного прокаливания катализаторов. При увеличении температуры предварительной обработки оксида ванадия и ванадий-молибденового катализатора с 400 до 500°C регистрировали падение их активности в парциальном окислении бензола. Хемилюминесцентный анализ также показал снижение активности образцов в генерации активного молекулярного кислорода от температуры их предварительного прокаливания. Следует заметить, что при этом удельная по-

Таблица 1. Количество синглетного молекулярного кислорода ($\times 10^{-15}$, молек./(г ч)) на оксидах V и Mo при различных температурах

Оксид	300°C	400°C	500°C
V_2O_5	<0.1	19.5	34.5
$V_2O_5 \cdot MoO_3$	<0.1	33.9	56.5
MoO_3	<0.1	0.45	0.55

Таблица 2. Показатели каталитического окисления бензола и количество синглетного молекулярного кислорода ($\times 10^{-15}$, молек./(г ч)) на оксидах металлов, прокаленных при различных температурах ($t_п$)

$t_{реак}$, °C	V_2O_5				$V_2O_5 \cdot MoO_3$				MoO_3			
	$t_п$ = 400°C		$t_п$ = 500°C		$t_п$ = 400°C		$t_п$ = 500°C		$t_п$ = 400°C		$t_п$ = 500°C	
	Y	*X*	*Y*	*X*	*Y*	*X*	*Y*	*X*	*Y*	*X*	*Y*	*X*
300	2.6	1.3	0.9	0.5	5.7	4.0	2.1	1.6	0	0	0	0
350	8.1	4.2	2.5	1.3	18.4	12.8	7.9	5.8	–	–	–	–
400	16.5	8.0	5.1	2.6	33.7	22.2	19.1	13.0	0.7	0.5	0.7	0.5
500	32.8	14.0	32.8	14.0	56.6	33.9	56.6	33.9	1.2	0.8	1.3	0.8
$[^1\Delta_gO_2]$	19.5		6.9		34		12.1		0.5		0.4	

Обозначения: $t_{реак}$ – температура реакции, *Y* – конверсия бензола, *X* – выход МА; величина $[^1\Delta_gO_2]$ измерена при 400°C.

Таблица 3. Активность образцов в парциальном окислении бензола и количество генерируемого синглетного молекулярного кислорода ($\times 10^{-15}$, молек./(г ч))

Образец	$[^1\Delta_gO_2]$	*Y*	*X*	*Y*	*X*	*Y*	*X*
		300°C		400°C		500°C	
7.5% V_2O_5/SiO_2	16.1	5.1	2.1	40.3	14.5	46.3	3.8
3.8% V_2O_5/SiO_2	13.6	2.05	1.64	24.8	6.25	34.2	4.0
12.0% MoO_3/SiO_2	2.4	<0.2	–	5.2	4.5	8.5	5.9

Обозначения: *Y* – конверсия бензола, %; *X* – выход МА, %.

верхность катализатора не менялась в зависимости от температуры прокаливания.

Таким образом, окислению бензола на оксидных катализаторах способствуют повышенные концентрации синглетной формы молекулярного кислорода на поверхности.

Образцы нанесенных на силикагель оксидов металлов исследовали в парциальном окислении бензола в тех же условиях, что и для массивных оксидов. Все нанесенные катализаторы обеспечивали стабильные значения конверсии бензола и селективности на протяжении, как минимум, 8 ч эксперимента. По сравнению с массивными оксидами применение в качестве катализаторов нанесенных оксидов приводит к увеличению конверсии субстрата при одновременном снижении селективности. Подобный эффект хорошо известен и объясняется увеличением эффективного времени контакта сырья с катализатором вследствие стерических затруднений, возникающих при выходе первичного продукта из пор носителя. Наиболее активными были образцы V_2O_5/SiO_2, в то время как MoO_3/SiO_2 практически не обнаружил активности в окислительном превращении бензола. В том же ряду изменяются количества синглетного молекулярного кислорода, генерируемые образцами (табл. 3), а именно наиболее активен V_2O_5/SiO_2, наименее – MoO_3/SiO_2.

Следовательно, как и в случае массивных оксидов, можно утверждать, что протеканию окислительных превращений бензола содействуют высокие концентрации синглетного молекулярного кислорода на поверхности образцов. Кроме того, данные ЭПР-спектроскопии для нанесенных катализаторов позволяют исключить существенный вклад в эти процессы радикальных кислородных частиц O_2^- и O^-. Об этом свидетельствует отсутствие их сигналов в ЭПР-спектре образцов, взятых непосредственно после участия в окислении бензола. Частицы O_2^- и O^- в достаточных для их обнаружения количествах наблюдали лишь после адсорбции O_2 при комнатной температуре на образцах, прошедших специальную восстановительную обработку, т.е. обогащенных ионами V^{4+}. Регистрируемые при этом ЭПР-спектры совпадают по форме со спектрами радикалов кислорода, приведенными в работах [19–22]. При этом и частицы O_2^- и O^- исчезали уже при нагревании образцов до 200°C.

С другой стороны, ионы ванадила VO^{2+}, присутствие которых на поверхности частично восстановленных нанесенных катализаторов доказано методом ЭПР, могут выступать центрами генерации синглетного молекулярного кислорода. Следует отметить, что ЭПР-спектроскопию об-

разцов изучали только на нанесенных катализаторах, так как вследствие небольшого расстояния между парамагнитными центрами, располагающимися на поверхности массивных оксидов, происходит их диполь-дипольное взаимодействие, приводящее к уширению сигнала и исчезновению сверхтонкой структуры. Такой эффект существенно осложняет более детальное качественное и количественное исследование подобных систем.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные впервые показывают, что существует корреляция между активностью оксидных катализаторов в парциальном окислении бензола и их способностью генерировать синглетный молекулярный кислород. Следовательно, можно утверждать, что окисление бензола в малеиновый ангидрид на катализаторах оксидов V и Mo инициируется электронно-возбужденными молекулами кислорода, а именно синглетной формой молекулярного кислорода. При этом, по данным ЭПР-спектроскопии вклад радикальных кислородных частиц в инициирование окислительных превращений бензола на этих каталитических системах фактически исключается.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (код проект № 05-03-32221).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иоффе И.И., Любарский А.Г.* // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 2. С. 261.
2. *Иоффе И.И.* // Там же. 1962. Т. 3. № 2. С. 175.
3. *Иоффе И.И., Любарский А.Г.* // Там же. 1963. Т. 4. № 2. С. 294.
4. *Dmuchovsky B., Freerks M.S., Pierron E.D. et al.* // J. Catal. 1965. V. 4. P. 291.
5. *Lucas J., Vandervell D., Waugh K.C.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1981. V. 77. № 1. P. 15.
6. *Lucas J., Vandervell D., Waugh K.C.* // Ibid. 1981. V. 77. № 1. P. 31.
7. *Mori K., Inomata M., Miyamoto A., Murakami Y.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 23. P. 4560.
8. *Ingolt A.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 39. № 2. P. 323.
9. *Завьялов С.А., Мясников И.А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2616.
10. *Карманова Е.В., Мясников И.А., Завьялов С.А.* // Там же. 1984. Т. 58. С. 1958.
11. *Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М.* // Там же. 1984. Т. 58. С. 1532.
12. *Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М.* // Там же. 1982. Т. 58. С. 2117.
13. *Якуничев М.В.* Фотостимулированная эмиссия синглетного кислорода с поверхности нанесенных оксидов переходных металлов (фотокатализаторов): Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1986.
14. *Завьялов С.А., Мясников И.А., Завьялова Л.М.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 284. С. 378.
15. *Вишнецкая М.В., Емельянов А.Н., Щербаков Н.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 2152.
16. *Разумовский С.Д.* Кислород – элементарные формы и свойства // М.: Химия, 1979. С. 187.
17. *Yoshida H., Murata C., Hattoriy T.* // J. Catal. 2000. V. 194. P. 364.
18. *Романов А.Н., Руфов Ю.Н.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 2094.
19. *Казанский В.Б., Ежкова З.И., Любарский А.Г. и др.* // Кинетика и катализ. 1961. Т. 2. № 6. С. 862.
20. *Воротынцев В.М., Швец В.А., Казанский В.Б.* // Там же. 1971. Т. 12. № 5. С. 1249.
21. *Швец В.А., Воротынцев В.М., Казанский В.Б.* // Там же. 1971. Т. 12. № 3. С. 678.
22. *Гасымов А.М., Швец В.А., Казанский В.Б.* // Там же. 1982. Т. 23. № 4. С. 951.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 998–1005

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.478.02:546.26-162:661.183.2:547.539.2

ПАЛЛАДИЙ НА УЛЬТРАДИСПЕРСНОМ АЛМАЗЕ И АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ: СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И АКТИВНОСТИ В ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ

© 2007 г. С. А Качевский, Е. В. Голубина, Е. С. Локтева, В. В. Лунин

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

E-mail: kachevskysa@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 11.04.2006 г.

Исследован ультрадисперсный алмаз (УДА) в качестве перспективного носителя для Pd-содержащих катализаторов гидродехлорирования. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), температурно-программированного восстановления (ТПВ), а также адсорбционными методами изучены катализаторы на УДА, активированном угле и коммерческий катализатор фирмы Fluca. Проведено сравнение активности катализаторов в мультифазном гидродехлорировании хлорбензолов. Показано, что активность Pd-содержащих катализаторов на УДА на несколько порядков выше, чем на активированном угле.

Хлорсодержащие органические соединения, образующиеся в результате различных процессов промышленного производства, являются одним из существенных факторов, влияющих на загрязнение окружающей среды [1, 2]. В практике существует несколько способов уничтожения хлорорганических токсичных соединений, среди которых каталитическое гидродехлорирование (ГДХ) представляется наиболее перспективным и дружественным природе направлением. Так, в процессе ГДХ исключено образование более токсичных продуктов, в отличие, например, от сжигания [3, 4]. Преимущества ГДХ по сравнению с другими методами утилизации различных хлорированных соединений показаны в работах [5, 6]. В качестве катализаторов ГДХ пытались использовать практически все металлы периодической таблицы [7], наиболее активными оказались нанесенные палладиевые катализаторы [8–10].

При выборе носителя для катализаторов ГДХ многие отдают предпочтение углеродным материалам благодаря относительной дешевизне, устойчивости в среде ГДХ, и возможности изменения характеристик поверхности и объема [11–13]. Недостатком большинства углеродных носителей является отсутствие упорядоченной структуры. По этой причине сложно контролировать распределение частиц металла по размерам. Картина может измениться, если использовать в качестве носителя высокоструктурированный углеродный материал.

Перспективным носителем с упорядоченной структурой может оказаться ультрадисперсный алмаз (УДА), который образуется в качестве побочного продукта при утилизации взрывчатых веществ (ВВ) [14]. В составе ВВ, представляющих собой смесь тротила и гексогена, содержание углерода лежит в пределах от 7 до 15%, в зависимости от содержания компонентов. Во время взрыва создаются условия термодинамической устойчивости алмаза ($p > 4$ ГПа, $T > 1270$ K). При охлаждении образующихся при детонации газов образуются частицы УДА. Размер частиц приготовленных таким образом алмазов составляет ~20 нм, а $s_{уд} \sim 300$ м^2/г [14]. При нанесении палладия на такой носитель можно добиться равномерного распределения частиц по поверхности, а также высокой дисперсности и в то же время регулярной структуры частиц активного металла. Эти характеристики должны способствовать значительно большей активности катализаторов на УДА по сравнению с катализаторами на аморфных активированных углях.

В литературе имеются немногочисленные упоминания о каталитических свойствах ультрадисперсных алмазов [15, 16]. Так, в работе [15] показано, что в присутствии УДА происходит окисление CO до CO_2 при температурах выше 300°C, максимальный выход CO_2 составляет 80%. При добавлении палладия к УДА в количестве не более 0.001 мас. % превращение CO в CO_2 протекает полностью уже при 180°C. В работе [16] при изучении состава высокотемпературных экстрактов из алмазной шихты были обнаружены продукты превращения самого растворителя – тетралина или декалина. В экстрактах найдены продукты изомеризации, дегидрирования, диспропорционирования и крекинга.

В настоящей работе УДА использовали в качестве носителя для Pd-содержащих катализаторов мультифазного гидродехлорирования. ГДХ проводили в мультифазных условиях, которые

были разработаны П. Тундо с коллегами [17]. Мультифазные условия позволяют в мягких условиях (20–50°C, $p(H_2)$ = 1 атм) превращать в менее токсичные продукты полихлорированные ароматические соединения, такие как полихлорбензолы, хлорфенолы и хлорированные дибензофураны [18–21]. В системе находятся одновременно до пяти различных фаз: водная – раствор щелочи, органическая – раствор субстрата в органическом растворителе, твердая – гетерогенный катализатор, газообразный водород, а также малорастворимый агент межфазного переноса, образующий дополнительную фазу на поверхности гетерогенного катализатора. Как показано в работах [17, 22], присутствие в системе агента межфазного переноса позволяет получать высокие выходы и скорости реакции при ГДХ.

В настоящей работе изучали активность катализаторов на УДА, содержащих от 0.5 до 5 мас. % палладия. Для сравнения использовали катализатор, нанесенный на активированный уголь (АУ), приготовленный в тех же условиях, что и катализаторы на УДА, а также продажный катализатор фирмы Fluca на активированном угле – Pd/C_{FL} (содержание палладия в обоих случаях – 5 мас. %). В качестве субстрата использовали 1,3,5-трихлорбензол (ТХБ). Некоторые катализаторы испытывали в ГДХ гексахлорбензола (ГХБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы на УДА и АУ готовили методом пропитки носителя рассчитанным количеством водного раствора нитрата палладия. Затем катализаторы нагревали до 150°C в течение 1 ч и прокаливали при этой температуре в течение 2 ч. После этого катализаторы нагревали в токе водорода (V_{H_2} = 12 мл/мин) до 280°C со скоростью 4.6 K/мин, восстанавливали при 280°C в течение 2 ч, и охлаждали до комнатной температуры в токе водорода.

ГДХ проводили при атмосферном давлении в реакторе, который представляет собой трехгорлую колбу, оснащенную термостатируемой рубашкой, обратным холодильником и системой подачи водорода. Для ГДХ ТХБ в реактор помещали 6 мл 5%-ного водного раствора KOH, 2 мл изооктана, 25 или 100 мг катализатора и раствор 0.26 ммоль аликвата 336 в 2 мл изооктана. Смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 20 мин. Затем в реактор добавляли раствор 0.8 или 0.35 ммоль субстрата в 3 мл изооктана и в качестве внутреннего стандарта 0.11 ммоль нонана, и начинали пропускать водород (5 мл/мин).

Для ГДХ ГХБ в реактор помещали 6 мл 5% KOH, 0.025 мг катализатора, 0.26 ммоль аликвата 336 в 2 мл изооктана, и 0.095 ммоль ундекана (внутренний стандарт). Смесь перемешивали в течение 20 мин. Затем в реактор при перемешивании добавляли раствор 0.15 ммоль субстрата в 5 мл изооктана и начинали пропускать водород.

Для отбора проб в процессе реакции через определенные промежутки времени перемешивание останавливали, после достижения приемлемого расслоения фаз, отбирали пробу из органической фазы через септу. Средний объем пробы составлял 0.1 мл. Анализ продуктов реакции проводили на газовом хроматографе "PU-4410" с пламенно-ионизационным детектором: длина колонки 30 м, диаметр 0.25 мм, неподвижная фаза DB WAX, температура испарителя 200°C, скорость газа-носителя (He) – 30 мл/мин, температуру колонки изменяли в интервале 35–200°C со скоростью 10 K/мин. Количественный анализ продуктов реакции проводили методом внутреннего стандарта.

Изучение катализаторов с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили по методике, описанной в [23]. Образцы катализаторов предварительно перемалывали в агатовой ступке в изобутаноле. Затем наносили каплю раствора на медную сеточку, с одной стороны которой была нанесена коллодиевая пленка. Когда сеточка высыхала, на нее напыляли графитовый слой. Электронные фотографии снимали на электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA при 120 кВ[1].

Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) проводили в кварцевом реакторе смесью 5% H_2 + 95% Ar при скорости потока 23 мл/мин и атмосферном давлении. Масса исследуемого образца составляла 100 мг. Температуру в реакторе контролировали при помощи Pt–PtRh-термопары. Скорость нагрева составила 10 K/мин.

Адсорбционные измерения проводили на автоматическом сорбтометре ASAP 2000N фирмы Micromeritics. Перед измерением все образцы прокаливали при 350°C и давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 2 ч. Расчет удельной поверхности по БЭТ, объема и среднего диаметра пор образцов проводили по изотермам адсорбции азота при 77 K с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора. Ошибка измерений составляла 3%.

[1] Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования МГУ "Просвечивающая электронная микроскопия".

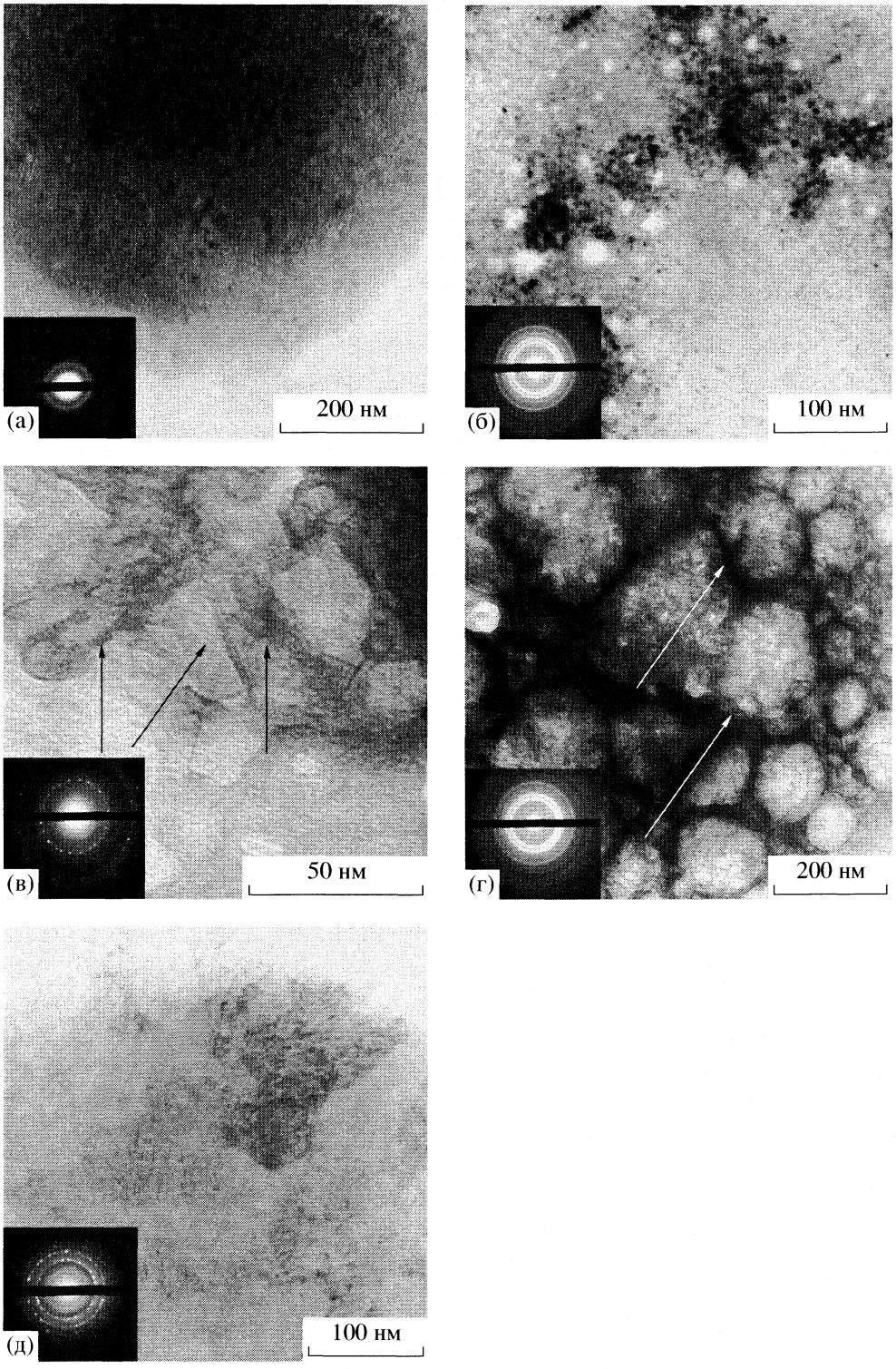


Рис. 1. Электронные фотографии и дифрактограммы: а – АУ, б – УДА, в – 5% Pd/АУ, г – 5% Pd/УДА, д – 5% Pd/C_{FL}.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение катализаторов методом ПЭМ. Исследовали образцы активированного угля, ультрадисперсного алмаза, а также 5% Pd/АУ, 5% Pd/УДА и 5% Pd/C_{FL} методом просвечивающей электронной микроскопии.

На рис. 1а приведены электронная фотография и дифрактограмма активированного угля. Как видно, углерод представляет собой однородное вещество без четко выраженной структуры.

На дифракционной картине видны размытые кольца, относящиеся к углероду. Кольца свидетельствуют о наличии в аморфном активированном угле вкраплений упорядоченной фазы, вероятно, фрагментов графитовых слоев [24].

На рис. 1б приведена электронная фотография и дифрактограмма 5% Pd/АУ. По данным электронной дифракции, россыпь черных пятен представляет собой частицы палладия. Наличие колец, а не четких точечных рефлексов, указывает на то, что частицы палладия не имеют правильной кристаллической структуры [25], а представляют собой агломераты, размер которых находится в диапазоне от 5 до 40 нм.

На рис. 1в приведен снимок ультрадисперсного алмаза. В отличие от активированного угля, он имеет структуру, близкую к кристаллической. На рисунке стрелками показаны грани кристаллических слоев. Кристаллическую структуру УДА подтверждают четкие рефлексы на дифракционной картине.

На рис. 1г, относящемся к 5% Pd/УДА, стрелками показаны крупные округлые образования диаметром от 100 до 300 нм, состоящие из более мелких долек. Подобные результаты приведены в работе [26]. Частицы палладия расположены в основном на их краях и имеют размеры в диапазоне от 2 до 10 нм. На электронной дифрактограмме видны четкие точечные рефлексы, которые относятся к палладию. Это свидетельствует о том, что кристаллическая структура частиц палладия на УДА более упорядочена по сравнению с образцом на активированном угле. Помимо точечных рефлексов, на дифрактограмме присутствуют концентрические круги, которые свидетельствуют о присутствии палладия в высокодисперсном состоянии.

Микрофотография и дифрактограмма 5% Pd/C_{FL} (рис. 1д) указывают на то, что палладий распределен по носителю неравномерно, присутствуют области, где дифракционная картина представляет собой гало, т.е. изображение активированного угля. Кое-где рефлексы четкие, что свидетельствует о наличии крупных частиц Pd (рис. 1д). Размер самых мелких частиц палладия составляет ~10 нм.

Изучение структурных характеристик катализаторов. В табл. 1 приведены значения удельной поверхности и параметры пор носителей и некоторых катализаторов. Хорошо видно, что УДА характеризуется относительно небольшой величиной $s_{уд}$ (260 м^2/г) по сравнению с другими углеродными носителями. Суммарный объем пор УДА составляет 0.84 см^3/г, преобладающий размер пор ~130 Å. Доля микропор в этом носителе ничтожна и составляет меньше процента. Активированный уголь, напротив, обладает высокой удельной поверхностью ($s_{уд}$ = 1090 м^2/г) благодаря развитой микропористой структуре.

Таблица 1. Некоторые характеристики носителей и катализаторов

Образцы	$s_{уд}$, м^2/г	d, Å	$V_{микро}$	V_{Σ}
УДА	260	128.1	0.008	0.84
2%Pd/УДА	280	126.8	0.009	0.86
5%Pd/УДА	270	118.1	0.008	0.81
АУ	1090	19.4	0.271	0.53
2%Pd/АУ	1061	19.2	0.244	0.51
5%Pd/АУ	1025	19.2	0.252	0.49
5%Pd/C_{FL}	700	29.6	0.171	0.52

Обозначения: $s_{уд}$ – удельная поверхность по БЭТ; d – средний размер пор; V – объем пор, см^3/г.

Общий объем пор в активированном угле составляет 0.53 см^3/г, из него более половины составляют микропоры размером меньше 13 Å.

Из табл. 1 видно, что нанесение различного количества палладия и последующая температурная обработка в процессе приготовления катализаторов практически не влияют на морфологию носителей. Образцы катализаторов на УДА и АУ характеризуются теми же параметрами, что и носители. Катализатор 5% Pd/C_{FL} отличается от остальных изученных катализаторов. Величина $s_{уд}$ для этого катализатора (700 м^2/г) составляет среднее величин, характерных для УДА и АУ, суммарный объем пор практически такой же, как и в АУ (0.52 см^3/г), однако доля микропор в данном случае несколько меньше, чем в АУ (32%). По результатам адсорбционных измерений оказалось, что АУ и УДА имеют один максимум в распределении пор по размерам при 13 и 130 Å соответственно. В носителе 5% Pd/C_{FL}-катализатора нет преобладания пор с определенным размером, как это наблюдается для УДА или в АУ. Распределение пор в данном случае неоднородное.

Изучение катализаторов методом ТПВ. Метод ТПВ позволяет получить дополнительную информацию о состоянии катализатора в процессе восстановления [27]. Как показано в работах [27, 28], в условиях ТПВ нанесенный оксид палладия восстанавливается в интервале температур от 60 до 200°С, в зависимости от типа носителя и способа приготовления. На рис. 2 представлены спектры температурно-программируемого восстановления оксида палладия, нанесенного на АУ и УДА. В спектре PdO/АУ присутствует относительно широкий пик восстановления палладия с максимумом при 140°С. В спектре PdO/УДА палладий начинает восстанавливаться примерно при той же температуре, что и на АУ (~65°С). Однако максимум восстановления наблюдается при 95°С, а ширина пика несколько меньше, чем в спектре образца на АУ.

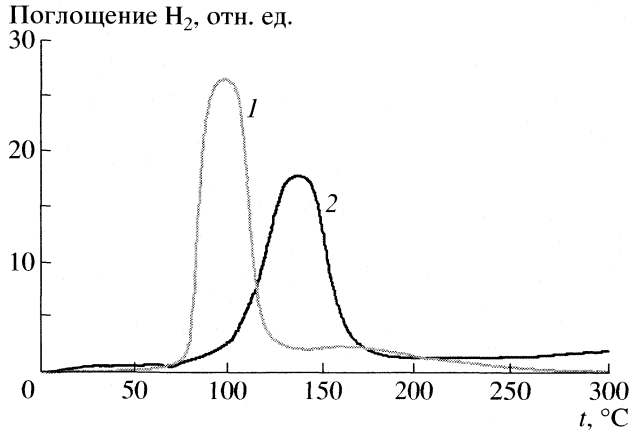


Рис. 2. Спектры ТПВ PdO/УДА (*1*) и PdO/АУ (*2*), содержание палладия 5 мас. %.

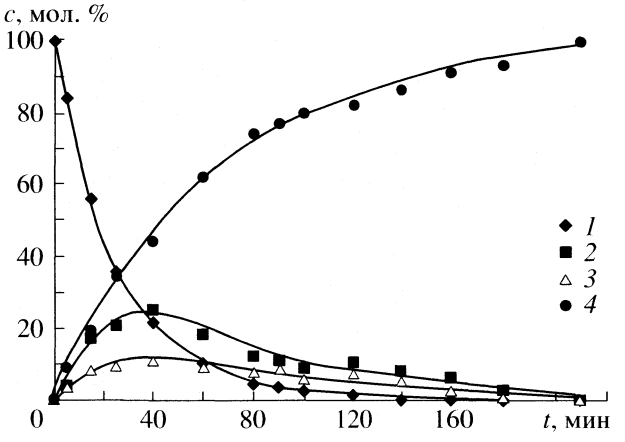


Рис. 3. Кинетические кривые мультифазного гидродехлорирования ТХБ в присутствии 1% Pd/УДА ($m_{кат}$ = 0.025 г, $n_{ТХБ}$ = 0.8 ммоль); *1* – ТХБ, *2* – ДХБ, *3* – ХБ, *4* – Б.

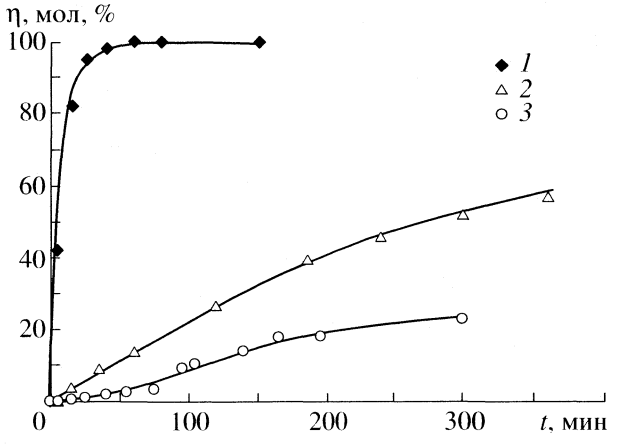
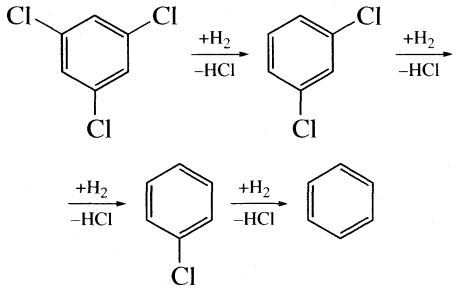


Рис. 4. Конверсия ТХБ (η) в присутствии 5% Pd/УДА (*1*) и 5% Pd/C_{FL} (*2*) и 5% Pd/АУ (*3*) ($m_{кат}$ = 0.1 г, $n_{ТХБ}$ = = 0.35 ммоль).

Небольшая ширина пика восстановления палладия на УДА может свидетельствовать о более узком распределении частиц Pd по размерам по сравнению с Pd/АУ. Смещение максимума восстановления палладия может быть связано с наличием на УДА металлических частиц в более дисперсном состоянии, чем на АУ. Также возможно, что значительная часть палладия на АУ находится в микропорах носителя, вследствие чего палладий менее доступен для водорода.

Мультифазное гидродехлорирование 1,3,5-трихлорбензола. При ГДХ ТХБ в присутствии всех катализаторов в реакционной смеси были обнаружены бензол (Б) и промежуточные продукты – хлорбензол (ХБ) и изомерные дихлорбензолы (ДХБ), концентрация которых проходит через максимум. На рис. 3 приведены типичные кинетические кривые мультифазного ГДХ ТХБ в присутствии 1% Pd/УДА. Подобный вид кинетических кривых, а также состав продуктов реакции позволяет предположить, что гидродехлорирование ТХБ протекает по механизму последовательной реакции [17]. Схему реакции можно представить следующим образом:



На рис. 4 приведены кривые конверсии ТХБ в присутствии катализаторов 5% Pd/АУ, 5% Pd/C_{FL} и 5% Pd/УДА, а в табл. 2 – состав реакционной смеси через 30 мин после начала реакции. Из рис. 4 и табл. 2 видно, что катализатор на УДА значительно активнее двух других. Так, для полного превращения ТХБ в бензол в присутствии 5% Pd/УДА потребовалось ~40 мин, в то время как в присутствии 5% Pd/C_{FL} и 5% Pd/АУ конверсия ТХБ за это же время составила всего 9 и 3% соответственно.

Из табл. 2 видно, что после 30 мин реакции на катализаторе 5% Pd/C_{FL} образовалось 9% менее хлорированных бензолов (дихлорбензолы, хлорбензол). Бензол в реакционной смеси присутствует в следовых количествах. Активность катализаторов определяли по формуле:

$$A = kc_S^0 x_Б / n_{Me} \Delta t, \qquad (1)$$

где c_S^0 – исходное содержание 1,3,5-трихлорхлорбензола в реакционной смеси, моль; k = 3; $x_Б$ – мольная доля образовавшегося бензола; n_{Me} – количество Pd в системе, моль; Δt = 10 мин. Извест-

но, что истинную активность для гетерогенных катализаторов следует определять на основании количества активных центров. В данном случае отнесение проводится не к активной поверхности, а на 1 моль палладия, и не учитывается доля промежуточных продуктов. Поэтому сравнение активности катализаторов справедливо лишь при соблюдении сравнимых условий. Из табл. 2 видно, что активность катализатора 5% Pd/УДА оказалась на ~2 порядка выше, чем катализаторов 5% Pd/АУ и 5% Pd/C_{FL}.

Скорость ГДХ ТХБ в присутствии катализаторов Pd/УДА с различным содержанием палладия практически не отличалась (навеска составляла 0.1 г). Чтобы сравнить активности этих катализаторов между собой, увеличили концентрацию субстрата в системе (0.8 ммоль вместо 0.35 ммоль), а навеску катализатора уменьшили в 4 раза (0.025 г вместо 0.1 г). При этих условиях скорость ГДХ ТХБ в присутствии Pd/УДА с содержанием палладия 0.5–5% различна; состав реакционной смеси через 60 мин реакции приведен в табл. 2. Из табл. 2 следует, что глубина протекания ГДХ за 60 мин увеличивается с ростом содержания палладия в катализаторе. Активность катализаторов в данном случае изменяется не симбатно с концентрацией палладия на УДА. Так, наибольшую активность имеют катализаторы с содержанием палладия 1 и 2% (11.2 и 10.2 моль/(мин моль Pd) соответственно). Несколько ниже активность катализатора 5% Pd/УДА (6.1 моль/(мин моль Pd)), а наименее активен катализатор с содержанием палладия 0.5%, его активность составляет всего 1.1 моль/(мин моль Pd).

Мультифазное гидродехлорирование гексахлорбензола. Гексахлорбензол – представитель так называемой "Грязной дюжины", 12 наиболее устойчивых хлорированных органических загрязнителей. ГХБ аккумулируется в организме млекопитающих, проявляя свойства канцерогена, тератогена, иммунотоксина и вызывает другие нежелательные эффекты, следовательно, его переработка является актуальной задачей. Катализаторы 5% Pd/УДА, 5% Pd/C_{FL} и 5% Pd/АУ испытали в мультифазном ГДХ ГХБ. Результаты приведены в табл. 3. Активность катализаторов рассчитывали по формуле (1), где c_S^0 – исходная концентрация ГХБ, а $k = 6$. Как видно из табл. 3, в присутствии всех катализаторов наблюдается гидродехлорирование ГХБ. Скорость конверсии ГХБ в присутствии 5% Pd/УДА больше, чем в присутствии катализаторов на активированных углях.

Из табл. 3 видно, что в присутствии 5% Pd/УДА через 20 мин реакции содержание ГХБ в реакционной смеси составило 8%, за то же время в присутствии 5% Pd/C_{FL} и 5% Pd/АУ содержание ГХБ составило 30 и 72% соответственно. Содержание бензола в реакционной смеси в присутствии катализаторов на УДА, C_{FL} и АУ составило 52, 23 и 0.5% соответственно. Активность катализаторов, как и в случае ГДХ ТХБ, уменьшается в ряду 5% Pd/УДА > 5% Pd/C_{FL} > 5% Pd/АУ.

Таблица 2. Активность катализаторов и состав продуктов реакции (мол. %) при мультифазном ГДХ ТХБ в присутствии Pd-содержащих катализаторов на углеродных носителях

Катализатор	*a*	Б	ХБ	ДХБ	ТХБ
$m_{кат}$ = 0.1 г, $n_{ТХБ}$ = 0.35 ммоль, τ = 30 мин					
5%Pd/УДА	1.4	91	2	3	4
5%Pd/C_{FL}	0.023	0.25	0.5	7	93
5%Pd/АУ	0.011	0.1	0.3	2	98
$m_{кат}$ = 0.025 г, $n_{ТХБ}$ = 0.8 ммоль, τ = 60 мин					
5%Pd/УДА	6.1	88	3	5	4
2%Pd/УДА	10.2	79	4	7	10
1%Pd/УДА	11.2	57	9	18	16
0.5%Pd/УДА	1.1	7	5	22	66

Обозначения: *a* – активность, моль/(мин моль Pd). τ – время реакции.

Таблица 3. Активность катализаторов (*a*, моль/(мин моль Pd)) и состав реакционной смеси (мол. %) при мультифазном ГДХ ГХБ в присутствии 5%Pd/УДА, 5%Pd/C_{FL} и 5%Pd/АУ через 20 мин после начала реакции

Катализатор	*a*	I	II	III
5%Pd/УДА	0.17	52	40	8
5%Pd/C_{FL}	0.04	23	47	30
5%Pd/АУ	0.001	0.5	28	72

Обозначения: I – бензол, II – частично хлорированные бензолы, III – гексахлорбензол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Высокая активность катализаторов, нанесенных на УДА, по сравнению с нанесенными на активированный уголь может быть связана с несколькими факторами, из которых основные – структура носителя, его пористость и присутствие некоторых примесей. Эти характеристики определяют состояние активного металла на носителе и его каталитическую активность.

В работах [30, 31] показано, что УДА характеризуется узким распределением частиц по размерам (от 5 до 20 нм, в зависимости от условий получения и очистки). Согласно приведенным выше данным ПЭМ (рис. 1), в отличие от аморфного активированного угля, который содержит графитовые слои, УДА имеет упорядоченную кристаллическую структуру. Поскольку частицы алмаза имеют малый размер (~20 нм), а $s_{уд}$ ~ 300 м^2/г,

можно предположить, что на поверхности присутствует большое количество валентно-ненасыщенных атомов, которые могут стабилизировать наночастицы палладия. Действительно, по результатам ПЭМ, средний размер частиц палладия на УДА составляет 4–6 нм, при этом нет сильного разброса частиц по размерам. Палладий на АУ, а также катализатор фирмы Fluca не отличаются равномерным распределением металла по носителю, а размер частиц колеблется в пределах от 5 до 40 нм. Существуют области, не занятые палладием вовсе, а также присутствуют крупные агломераты частиц Pd, на что указывает наличие отдельных точечных рефлексов на дифракционной картине.

Дополнительная стабилизация мелких частиц палладия на поверхности УДА может происходить за счет наличия в нем примесей. Так, в ряде работ показано, что УДА содержит значительное количество гетероатомов [32, 33]. В среднем содержание углерода в УДА составляет 80–88%, причем углерод в основном находится в алмазной фазе. Имеются также кислород (≥10%), водород (0.5–1.5%), азот (2–3%) и несгораемый остаток (0.5–8.0%), который состоит из оксидов, карбидов и солей различных элементов, таких как Fe, Ti, Cr, K, Ca, Si, Zn [34]. Обычно считается, что кислород, водород и азот входят в состав трудноудаляемых летучих примесей [32]. Одна их часть заключена в сорбированных на УДА соединениях (CO, CO_2, N_2, H_2O), а другая часть входит в состав функциональных поверхностных групп, основной из которых является карбоксильная (HOOC–) [16, 35]. Карбоксильные группы образуют с ионами тяжелых металлов (Pd, Pt, Ni) соли, а поскольку концентрация карбоксильных групп на поверхности УДА примерно постоянна, то обеспечивается регулярная однородность распределения ионов металла по поверхности конгломератов УДА.

Регулярность распределения частиц Pd по поверхности УДА, а также однородное распределение частиц по размерам подтверждают данные ТПВ (рис. 2). Узкий пик и сдвиг максимума восстановления палладия в сторону низких температур указывают на то, что на УДА палладий находится в дисперсном состоянии с узким распределением по размерам по сравнению с катализатором на АУ. В работе [36] обсуждается зависимость степени восстановления нанесенного металла от его дисперсности. Авторы утверждают, что в условиях ТПВ создаются термодинамические препятствия для восстановления частиц металла определенного размера. Другими словами, частицы различного размера восстанавливаются при разных температурах. Поэтому узкий пик поглощения водорода в спектре 5% Pd/УДА может свидетельствовать о более узком распределении частиц палладия по размерам по сравнению с катализатором на АУ, который характеризуется более широким пиком поглощения водорода и, следовательно, более широким распределением частиц по размерам.

Большое различие в активности катализаторов на различных углеродных носителях может быть связано и со стерическими препятствиями для органического субстрата при контакте с активной поверхностью. Наиболее возможной причиной для стерических ограничений представляется расположение некоторой части палладия в порах, размеры которых меньше, чем эффективные размеры молекул субстрата [37]. Если сравнить каталитические свойства и структурные характеристики носителей, то можно заметить четкую корелляцию между активностью катализаторов и содержанием микропор в носителе. Так, по полученным данным, ультрадисперсный алмаз обладает высокоразвитой мезопористостью, с минимальным содержанием микропор (табл. 1). Катализаторы на УДА обладают самой высокой активностью в ГДХ ТХБ и ГХБ (табл. 2 и 3). Изученный в работе активированный уголь фирмы Fluca характеризуется широким распределением пор по размерам. Кроме мезопор, данный носитель содержит микропоры диаметром меньше нанометра, составляющие ~30% от суммарного объема пор. В носителе, обозначенном АУ, присутствуют в основном микропоры, которые и обеспечивают ему высокую удельную поверхность (1090 $см^2/г$). Как показано выше, катализаторы на активированных углях обладают низкой активностью в ГДХ хлорорганических субстратов. Причем чем выше содержание микропор в носителе, тем менее активен катализатор. Вероятней всего, именно микропоры ответственны за блокировку частиц металла и низкую активность катализаторов.

Это предположение подтверждают данные ТПВ (рис. 2). Смещение пика поглощения водорода в присутствии 5% Pd/АУ в сторону больших температур может быть связано с тем, что часть палладия размещается в микропорах носителя, следовательно, он менее доступен для водорода. Кроме того, в системе присутствует диффузионное торможение, связанное с отводом воды, которое особенно сильно заметно при наличии микропор в носителе. Так, в работе [38] отмечается, что с уменьшением среднего диаметра пор носителя максимум восстановления нанесенного металла смещается в сторону больших температур на несколько десятков градусов. Закупорка палладия в микропорах может приводить к снижению активности катализаторов на АУ по сравнению с катализатором на УДА, в котором микропоры составляют меньше процента от общего объема пор.

Таким образом, УДА является перспективным носителем для катализаторов мультифазного гидродехлорирования, который может быть применен в промышленной переработке токсичных

хлорсодержащих загрязнителей, например, ГХБ. Высокая активность катализаторов на УДА обусловлена высокой упорядоченностью поверхности, почти полным отсутствием микропор, а также наличием промотирующих микропримесей на поверхности.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (гос. контракт № 02.451.11.7012 от 29 августа 2005), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-32869 и 04-018-08064), а также Программы поддержки ведущих научных школ РФ (проект НШ № 1275.2003.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bauser H.R.* // Chemosphere. 1979. V. 7. P. 415.
2. *Hayes W.J., Laws E.R.* Handbook of Pesticide Toxicology. San Diego: Acad. Press, 1991.
3. *Alloway B.J.* Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie, Glasgow, 1993.
4. *Oppelt T.E.* // J. Air. Pollut. Control. Assoc. 1987. V. 37. P. 558.
5. *Urbano P.J., Marinas J.M.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 329.
6. *Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А.* // Успехи химии. 1996.Т. 65. № 7. С. 667.
7. *Coq B., Figueras F.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 117.
8. *Urbano P.J., Marinas J.M.* // Ibid. 2001. V. 173. P. 329.
9. *Лунин В.В., Локтева Е.С.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 7. С. 1609.
10. *Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 4009.
11. *Calvo L., Mohedano A.F., Casas J.A., Rodriguez J.J.* // Carbon. 2004. V. 42. P. 1377.
12. *Shindler Yu., Matatov-Meytal Yu.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 3301.
13. *Jo N., Heinrichs B., Noville F., Pirard J.-P.* // Catal. Today. 2005. V. 102–103. P. 234.
14. *Новиков С.А.* // Соросовский образовательный журнал. 1999. Т. 2. С. 104.
15. *Богатырева Г.П., Ищенко Е.В., Маринич М.А., Яцимирский А.В.* // Сверхтвердые материалы. 2000. Т. 2. № 65.С. 244.
16. *Кулакова И.И.* // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 621.
17. *Zinoyev S., Perosa A., Yufit S., Tundo P.* // J. Catal. 2002. V. 211. P. 347.
18. *Marques C.A., Rogozhnikova O., Selva M., Tundo P.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1995. V. 96. P. 301.
19. *Perosa A., Selva M., Tundo P., Zinovyev S.S.* // Appl. Catal. B. 2001. V. 32. P. L1–L7.
20. *Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V. et al.* // Appl. Catal. A. 2003. V. 241. P. 123.
21. *Simagina V., Likholobov V., Bergeret G. et al.* // Appl. Catal. B. 2003. V. 40. P. 293.
22. *Tundo P., Zinovyev S., Perosa A.* // J. Catal. 2000. V. 196. P. 330.
23. *Neri G., Musolino M.G., Milone C., Galvagno S.* // Appl. Catal. A. 2001. V. 208. P. 307.
24. *Cardenas G., Oliva R., Reyes P., Rivas B.L.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 191. P. 75.
25. *Zheng G., Sano H., Suzuki K. et al.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 2057.
26. *Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Литвинов Б.В. и др.* // Физика горения и взрыва. 1993. № 4. С. 131.
27. *Karski S., Rogowski J., Goluchowska J.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 240. P. 155.
28. *Bischoff S., Weigt A., Fujimoto K., Lucke B.* // Ibid. 1995. V. 95. P. 259.
29. *Симагина В.И., Генцлер А.Г., Цибуля С.В., Крюков Г.Н.* // Зеленая химия в России. М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 196.
30. *Iakoubovskii K., Baidakova M.V., Wouters B.H. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 861.
31. *Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S. et al.* // Carbon. 1998. V. 36. P. 821.
32. *Долматов В.Ю.* // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687.
33. *Сакович Г.В., Комаров Ф.В., Петров Е.А.* // Сверхтвердые материалы. 2002. Т. 3. С. 3.
34. *Губаревич Т.М., Полева Л.И.* // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. С. 1882.
35. *Мартинов Л.М., Никитин Ю.И.* // Журн. коллоид. химии. 1990. Т. 52. С. 14.
36. *Чернавский П. А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 8. С. 1416.
37. *Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Gurrath M., Boehm H.P.* // Appl. Catal. A. 2000. V. 204. P. 229.
38. *Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.* // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 764.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1006–1009

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO НА ОКСИДЕ WO_3, ПРОМОТИРОВАННОМ Pt ИЛИ Pd

© 2007 г. В. В. Лесняк, Е. В. Ищенко, И. Н. Гут, А. В. Яцимирский, О. Ю. Болдырева

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

E-mail: lisnyak@chem.univ.kiev.ua

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.

Изучены особенности кинетики реакции окисления CO на WO_3, промотированном Pt или Pd. Показано, что в области низкой активности катализатора (степень превращения CO < 20%) скорость реакции имеет нулевой порядок по CO и первый порядок по кислороду, в области высокой активности (степень превращения CO ≈ 95%) порядок по CO – первый, по кислороду нулевой. Установлено, что при определенных температурах наблюдаются гистерезисные явления в зависимостях $r - c$ (O_2) и $r - c$ (CO). Предложена схема реакции, в которой комбинируются гетерогенный и гетерогенно-гомогенный механизмы.

Ранее нами было показано [1], что оксиды WO_3 и MoO_3 с небольшими количествами нанесенных Pt или Pd после восстановления H_2 имеют более высокую каталитическую активность в реакции окисления CO по сравнению со стандартными Pt/Al_2O_3 или Pd/Al_2O_3 катализаторами. Это особенно заметно в области низкоактивного состояния катализатора, предшествующей резкому возрастанию скорости процесса при повышении температуры. Эта область смещается в сторону низких температур на 100–120 K и расширяется до 80 K (вместо 15–20 K) по сравнению с $Pt(Pd)/Al_2O_3$ с таким же количеством нанесенного металла. Такое явление, согласно [2], наблюдалось для Pd катализаторов, нанесенных на V_2O_5, который способен частично восстанавливаться монооксидом углерода в процессе окисления CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследованы кинетические закономерности реакции окисления CO на образцах WO_3 с нанесенными Pt или Pd. Образцы готовили методом пропитки оксида WO_3 растворами H_2PtCl_6 или $PdCl_2$ соответствующей концентрации, высушивали при 393 K и восстанавливали водородом (10% об. H_2 в Ar) в течение 1 ч при 673 K. Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) определяли методом низкотемпературной десорбции аргона. Величина $S_{уд}$ составляла 8.0 и 7.3 $м^2/г$ для образцов Pt/WO_3 и Pd/WO_3 соответственно. Кинетические закономерности реакции окисления CO изучали в безградиентном проточном реакторе [3], навеска катализатора составляла 2 г, скорость потока реакционной смеси 0.1 л/мин. После кинетических исследований образцы переносили в кварцевую кювету масс-спектрометра. Проводили часовую выдержку в реакционной среде. Термодесорбционные (ТД) спектры снимались на масс-спектрометре MX 7304 A с линейным нагревом образца со скоростью 10 K/с.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены, полученные в безградиентном реакторе, результаты исследования каталитической активности образцов Pd/WO_3 и Pt/WO_3. Согласно данным, приведенным в таблице, заметную каталитическую активность образцы проявляют уже при 343–351 K. Интервал низкоактивной области катализаторов, как и в проточном реакторе [1], составляет не менее 70 K. Переход из низкоактивной области в высокоактивную происходит скачкообразно, на кривых зависимости степени превращения CO от температуры наблюдается гистерезис, при этом ширина петли гистерезиса составляет 8–9 K. Зависимость скорости реакции от концентрации CO исследо-

Температура достижения степени превращения CO: 5 ($T_{5\%}$), 10 ($T_{10\%}$), 20 ($T_{20\%}$), 40 ($T_{40\%}$) и 95 ($T_{95\%}$)

Образец	Состав	$T_{5\%}$, K	$T_{10\%}$, K	$T_{20\%}$, K	$T_{40\%}$, K	$T_{95\%}$, K	ΔT, K
1	0.5 мас. % Pt/WO_3	343	363	396	423	434	9
2	0.5 мас. % Pd/WO_3	351	379	405	437	445	8

Обозначения: ΔT – ширина петли гистерезиса.

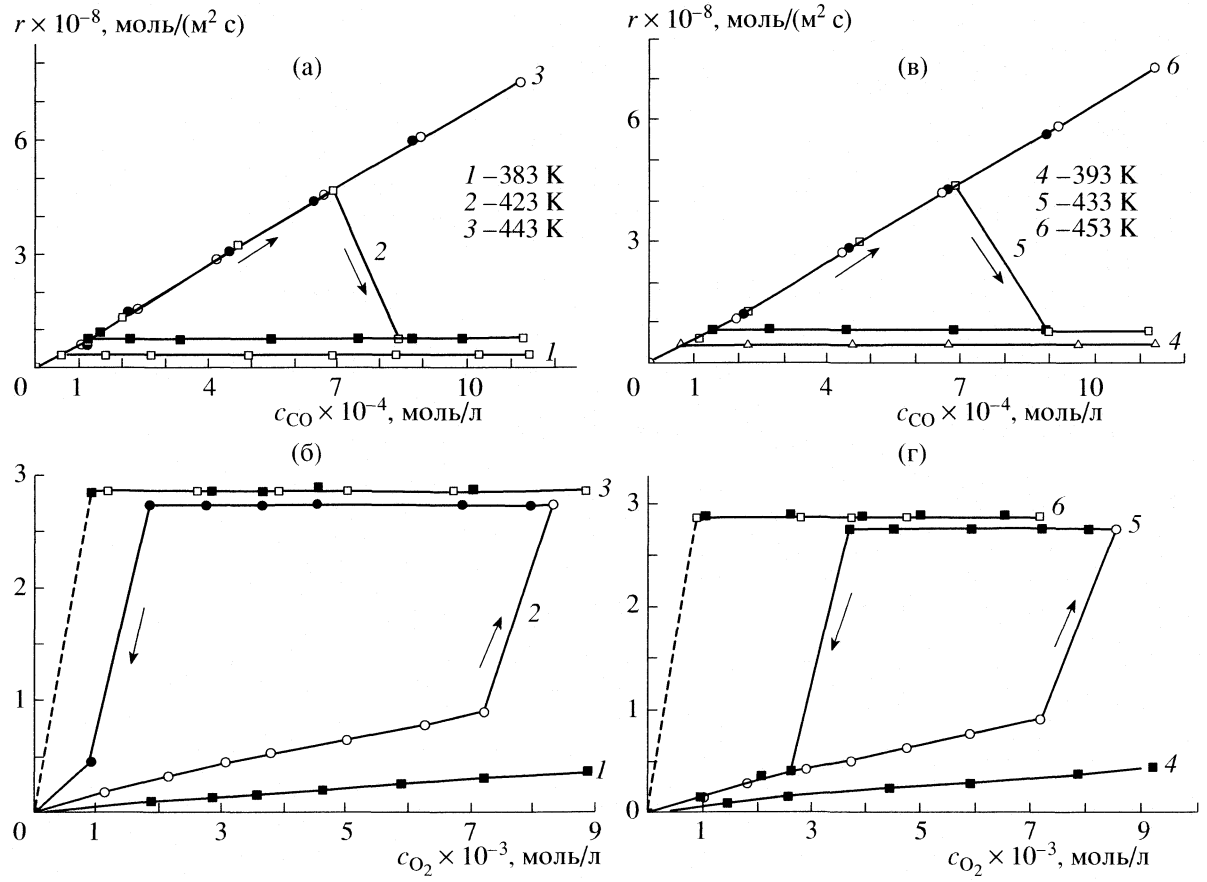


Рис. 1. Зависимости скорости реакции окисления CO на катализаторах 0.5 мас. % Pt/WO_3 (а, б) и Pd/WO_3 (в, г) от концентрации монооксида углерода при $c_{O_2} = 4.5 \times 10^{-3}$ моль/л = const (а, в) и от концентрации кислорода при $c_{CO} = 4.5 \times 10^{-4}$ моль/л = const (б, г). Светлые точки отвечают увеличению концентрации, темные – снижению.

вали в интервале от 1.1×10^{-4} до 11.4×10^{-4} моль/л CO при постоянной концентрации кислорода (4.5×10^{-3} моль/л). При изучении зависимости скорости реакции от концентрации O_2 содержание кислорода варьировали от 1.1×10^{-3} до 8.9×10^{-3} моль/л при постоянной концентрации CO (4.5×10^{-4} моль/л). На образце Pt/WO_3 исследования проводили при температурах 383 K (область низкой активности катализатора), 443 K (область высокой активности катализатора) и 423 K (область петли температурного гистерезиса). На образце Pd/WO_3 кинетику изучали соответственно при температурах: 393, 453 и 433 K.

Зависимость скорости реакции окисления монооксида углерода от концентрации CO и O_2 на образцах Pt/WO_3 и Pd/WO_3 представлены на рис. 1. Из данных, приведенных на рис. 1а, в видно, что в области низких превращений CO (X(CO) < 20%), скорость реакции не зависит от концентрации монооксида углерода (прямые а – *1*, в – *4*) (порядок по CO равен нулю). В области высокой активности катализатора (выше петли температурного гистерезиса) скорость реакции описывается прямыми (а – *3* и в – *6*), проходящими через начало координат (первый порядок по CO). В промежуточной области, соответствующей температурному гистерезису скорости реакции, зависимость r – c(CO) описывается (а – *2*, в – *5*) характерной кривой с гистерезисом по концентрации CO, как и для всех нанесенных на инертный носитель Pd или Pt катализаторов [4, 5] в этой реакции.

Зависимости скорости реакции от концентрации кислорода при различных температурах также имеют разный характер (рис. 1б и г). В области низкой активности катализатора зависимости r – c (O_2) описываются прямыми, проходящими через начало координат (первый порядок по кислороду). В области высокой активности катализатора при X(CO) = 95% скорость реакции не зависит от концентрации кислорода, гистерезис при этом отсутствует. В промежуточной области зависимость скорости реакции от концентрации O_2 описывается кривыми с гистерезисом "против часовой стрелки", происходит изменение порядка реакции от единицы до нуля.

Гистерезисные явления в работах [4–7] объясняются наличием множественности стационарных состояний катализатора и протеканием реакции окисления CO по четырехстадийному двухмаршрутному механизму:

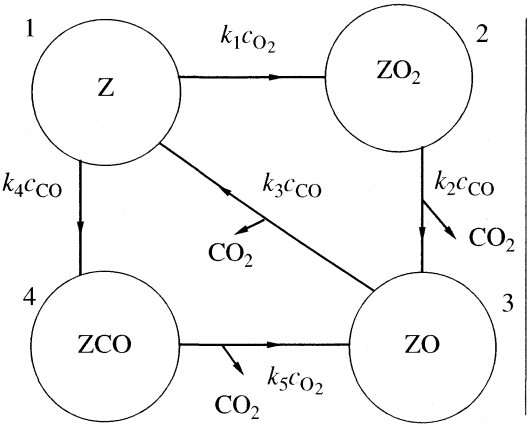
$$\left.\begin{array}{lccc} 2Z + O_2 \longleftrightarrow 2ZO & 1 & 1, & (1) \\ Z + CO \longleftrightarrow ZCO & 2 & 0, & (2) \\ ZCO + ZO \longrightarrow 2Z + CO_2 & 2 & 0, & (3) \\ CO + ZO \longrightarrow Z + CO_2 & 0 & 2, & (4) \end{array}\right| \quad (I)$$

где стадии (1)–(3) соответствуют адсорбционному механизму Ленгмюра–Хиншельвуда, а стадии (1) и (4) – ударному механизму Или–Ридила. При определенных значениях констант стадий удается описать гистерезисные явления. При этом высокоактивное состояние (высокие концентрации O_2 и низкие CO) – отвечает механизму Или–Ридила, а низкоактивное – механизму Ленгмюра–Хиншельвуда, причем именно этот механизм объясняет существование и вид гистерезиса. В нашем случае кинетика реакции, соответствующая высокоактивному состоянию (первый порядок по CO и нулевой по кислороду) не противоречит ударному механизму. В то же время для низкоактивного состояния (нулевой порядок по CO и первый по кислороду) кинетика реакции не описывается механизмом Ленгмюра–Хиншельвуда, для которого характерны экстремальные зависимости и отрицательные порядки по CO и O_2 при высоких концентрациях реагентов.

Гистерезисные явления можно описать, если считать, (как предложено в работах [8, 9]), что высокоактивное состояние отвечает протеканию реакции по гетерогенно-гомогенному механизму. В пользу этого свидетельствуют данные по раздельному калориметрированию [8] и зависимости скорости реакции от величины навески катализатора [9], а также промотирующее влияние водорода на окисление CO на Pd катализаторах [10, 11], поскольку гомогенное окисление CO проходит с участием водородсодержащих радикалов: $H^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$ и $HO_2^{\bullet}$. Окисление CO в газовой фазе при данных температурах находится за пределами полуострова воспламенения и не может проходить как разветвленная цепная реакция. Рассматривая эту реакцию как неразветвленную цепную [12], получим для скорости окисления CO:

$$r = k c_{\text{стац}}^{HO_2} c_{CO}, \quad (1)$$

т.е. в согласии с кинетическими данными для высокоактивного состояния имеем первый порядок по CO. Величина $c_{\text{стац}}^{HO_2}$ определяется скоростью инициирования (r_i) радикалов ($OH^{\bullet}$ и $HO_2^{\bullet}$), которая, в свою очередь, зависит от концентрации хемосорбированного кислорода. Для высокоактивного состояния в избытке O_2, можно считать поверхность катализатора заполненной кислородом; таким образом, величины r_i и $c_{\text{стац}}^{HO_2}$ не зависят от концентрации O_2 (нулевой порядок). Переход в низкоактивное состояние с увеличением концентрации CO происходит за счет блокирования монооксидом углерода центров, генерирующих водородсодержащие радикалы. Для низкоактивного состояния в гетерогенной области в данном случае нет привязки к схеме Ленгмюра–Хиншельвуда, и наблюдаемую кинетику можно описать механизмом Или-Ридила, как и в работе [13], где кинетика реакции окисления CO хорошо описывалась этим механизмом: переменные от единицы до нуля порядки по O_2 и CO (гистерезисные явления отсутствовали). Отметим, что в механизме Или–Ридила кроме атомарного кислорода, как промежуточного вещества (I), можно учесть хемосорбцию кислорода в молекулярном виде, а также хемосорбцию CO, например, согласно нижеприведенной в виде графа схеме [12]:



(II)

При этом кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = \frac{2k_2k_3k_5c_{O_2}c_{CO}(k_1c_{O_2} + k_4c_{CO})}{k_1k_5c_{O_2}^2(k_2 + k_3) + k_2c_{CO}k_5c_{O_2}(k_3 + k_4) + k_2k_3k_4c_{CO}^2}. \quad (2)$$

При $k_1c_{O_2} \ll k_4c_{CO}$ имеем первый порядок по кислороду и нулевой по CO в согласии с экспериментальными данными. Механизм Или–Ридила может сохраняться и для высокоактивного состояния па-

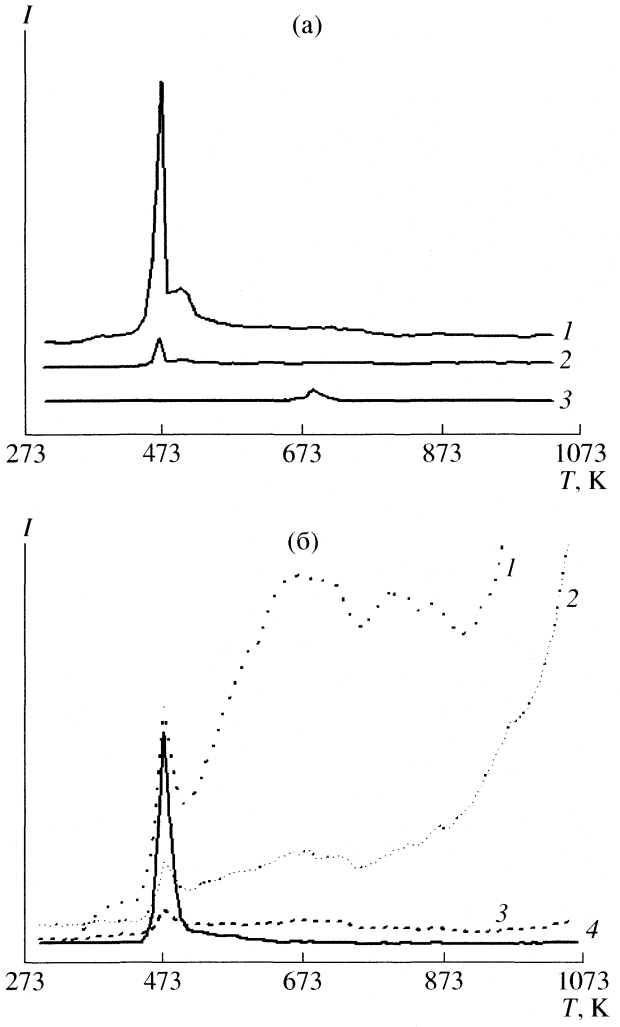


Рис. 2. Спектры ТД для образца 0.5 мас. % Pd/WO_3: (а) *1* – H_2O, *2* – H_3O^+, *3* – HO_2^*; (б) *1* – CO_2, *2* – CO, *3* – O, *4* – O_2.

раллельно гетерогенно-гомогенному протеканию реакции. Однако, если оставаться только в рамках механизма Или–Ридила, гистерезисные явления не поддаются описанию.

Существование гетерогенно-гомогенного механизма в области высокоактивного состояния катализатора подтверждено методом термопрограммируемой десорбции с масс-спектроскопической регистрацией десорбирующихся частиц [14]. На рис. 2 представлены ТД-спектры для образца Pd/WO_3. В ТД-спектрах зарегистрированы частицы атомарного кислорода, HO_2^* и H_3O^+. Как показано в [14] присутствие этих частиц в поверхностном слое катализатора может свидетельствовать в пользу протекания реакции по гетерогенно-гомогенному механизму.

Таким образом, полученные нами кинетические закономерности на образцах Pt/WO_3 и Pd/WO_3 могут быть описаны сочетанием гетерогенного и гетерогенно-гомогенного механизмов реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю.* // Теорет. и эксперим. химия. 2005. Т. 41. № 4. С. 257.
2. *Болдырева Н.А., Ройтер В.А., Стукановская Н.А.* // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 6. С. 1475.
3. *Корнейчук Г.П., Остапюк В.А., Болдырева Н.А.* // Катализ и катализаторы. 1984. № 22. С. 77.
4. *Слинько М.Г., Яблонский Г.С.* // Проблемы кинетики и катализа. 1978. № 17. С. 154.
5. *Орлик С.Н.* // Катализ и катализаторы. 1987. № 26. С. 8.
6. *Маршнева В.И., Боресков Г.К., Яблонский Г.С., Ким В.Ф.* // Теорет. вопросы кинетики каталитических реакций / Под ред. С.Л. Кипермана. Черноголовка: Изд. ИХФ АНСССР, 1984. С. 59.
7. *Пятницкий Ю.И., Павленко Н.В., Ильченко Н.И.* Введение в нелинейную кинетику гетерогенного катализа. К.: Квик-принт, 1998. 230 с.
8. *Ostapyuk V.A., Boldyreva N.A., Korneichuk G.P.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 16. № 1–2. P. 151.
9. *Chashechnikova I.T., Golodets G.I.* // Ibid. 1981. V. 16. № 3–4. P. 291.
10. *Болдырева Н.А., Остапюк В.А.* // Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 6. С. 504.
11. *Власенко В.М., Лунев Н.К., Курилец Я.П.* // Укр. хим. журн. 1982. № 4. С. 366.
12. *Гончарук В.Н., Камалов Г.Л., Ковтун Г.А., Рудаков Е.С., Яцимирский В.К.* Катализ: Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы. К.: Наукова Думка, 2002. 541 с.
13. *Яцимирский В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В.* // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т. 40. № 1. С. 39.
14. *Ищенко Е.В., Яцимирский В.К., Гайдай С.В.* // Там же. 2004. Т. 41. № 5. С. 323.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1010–1014

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.212

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОЗОНА С ХЛОРБЕНЗОЛОМ

© 2007 г. Т. А. Высоких, Т. В. Ягодовская, С. В. Савилов, В. В. Лунин

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

E-mail: SINTESTAN@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2006 г.

Изучена реакция озона с хлорбензолом в интервале 77–305 K. Показано, что озон окисляет хлорбензол, начиная с температуры 77 K, с образованием сложной смеси продуктов, состоящей из озонидов и пероксидных соединений разного состава. Приведены результаты анализа продуктов реакции хлорбензола с озоном в интервале 77–305 K методом ИК-фурье-спектроскопии.

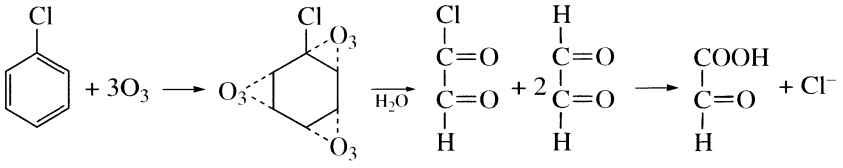
Среди множества проблем, волнующих современное общество, охрана окружающей среды занимает одно из первых мест. Разнообразие вредных органических примесей в биосфере связано с производственными выбросами отходов технологических процессов, а также утилизации бытовых отходов (мусора) путем термической обработки. При этом происходит выброс хлорированных производных бензола, которые образуются в результате термического разложения полиэтилена в присутствии источника хлора (например, хлорида натрия) [1]. Одним из методов решения ряда таких экологических проблем, как очистка сточных вод, воздуха и питьевой воды, производственных выбросов и продуктов сжигания мусора является использование озона в качестве эффективного экологически чистого окислителя. Хлорбензол, например, может находиться в высоких слоях атмосферы в течение долгого времени, являясь при этом одним из разрушающих стратосферный озон агентов.

Как отмечают авторы [2, 3] уменьшение концентрации озона в озоновом слое атмосферы связано с присутствием активного хлора, источником которого является HCl. Было проведено лабораторное исследование взаимодействия озона с HCl в условиях, приближенных к стратосферным. С использованием модели атмосферных облаков (лед–HCl–озон, T = 77 K) [2, 3] показано, что HCl взаимодействует с озоном в интервале 77–273 K с образованием оксидов хлора различного состава. Аналогичных работ с использованием хлорированных ароматических соединений в литературе не найдено, поэтому данная работа посвящена изучению возможности окисления озоном хлорбензола при температурах, близких к температуре стратосферной зоны.

Окисление ароматических соединений озоном изучено недостаточно. Как предполагают авторы многих работ [4–10], механизм реакции озона с ароматическими соединениями аналогичен механизму взаимодействия озона с олефинами, при этом отмечается некоторое различие в свойствах получаемых озонидов, включая повышенную чувствительность к трению или удару. В работе [11] указывается, что при действии озона на кратную связь, первоначально образующийся комплекс с переносом заряда может превращаться по трем параллельным направлениям: с образованием моноозонида, σ-комплекса и ион-радикальной пары, равновесной с комплексом. Далее σ-комплекс может превращаться в эпокси- и оксипроизводное, а ион-радикальная пара при наличии подвижного водорода легко дать радикалы R$^\bullet$ и $^\bullet$OH.

При изучении озононирования замещенных бензолов авторы работ [11–13] показали, что атака озона электрофильна по своей природе, т.е. протекает в положение по атому с наименьшей энергией локализации [11]. По мнению автора работы [11], реакционная способность ароматических соединений увеличивается с ростом числа электронодонорных заместителей в кольце, а наличие электроноакцепторных заместителей в ароматическом цикле несколько понижает скорость реакции.

В работе [14] предложена следующая схема озонирования хлорбензола в хлороформе (228 K):



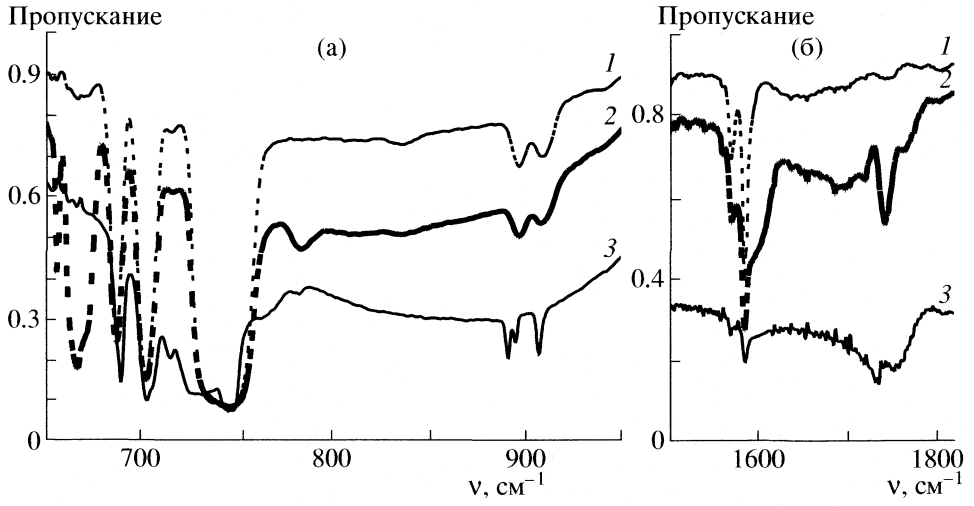


Рис. 1. ИК-спектры систем "лед–хлорбензол" (*1*) при 77 K, "лед–хлорбензол–озон" при 77 K (*2*) и при повышении температуры образца до 273 K (*3*) в областях 650–950 (а) и 1500–2300 см$^{-1}$ (б).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию озона с хлорбензолом проводили двумя методами: окислением чистого хлорбензола озоно-кислородной смесью в барботажном реакторе в интервале температур 273–305 K и низкотемпературным озонированием хлорбензола с использованием проточной вакуумной электроразрядной установки (ПВЭУ), которое изучали методом ИК-спектроскопии *in situ* в интервале температур 77–292 K. Основной частью ПВЭУ являлась разрядная трубка, обеспечивающая получение чистого озона из плазмы тлеющего разряда кислорода. Установка была соединена с низкотемпературной оптической кюветой, составной частью которой является система трех золотых зеркал, на которых происходила конденсация паров исследуемых веществ. Перед началом опыта установка откачивалась до 10^{-4} мм рт. ст. Из испарителя при 292 K воду и хлорбензол последовательно напыляли на зеркала низкотемпературной оптической кюветы, установленной по ходу луча ИК-фурье-спектрометра, при 77 K. Подачу реагентов проводили импульсно поворотом капиллярного крана испарителя. Полученная система "лед–хлорбензол" при остаточном давлении 6×10^{-3} Торр (77 K), приводилась в контакт с озоном при его начальном давлении 1.0 мм рт. ст. Анализ продуктов реакции проводили методом ИК-спектроскопии в области 600–2500 см$^{-1}$.

Озонирование жидкой фазы хлорбензола изучали методом барботирования. Установка включала озонатор, ловушку, озонометры, реактор и соединительные трубки. Озоно-кислородная смесь поступала в реактор, заполненный хлорбензолом, по газоотводной трубке, на конце которой был припаян стеклянный рассекатель газовой струи в виде полого шарика. Реакцию проводили при начальной концентрации озона 90–92 г/мл и объемной скорости потока газовой смеси O_3/O_2 0.2 л/мин. Продукты реакции анализировали методами ИК-спектроскопии (ФСМ 1201), газовой хроматографии (Agilent Technologies 6890N с пламенно-ионизационным детектором) и хромато-масс-спектрометрии (Finnigan MAT 112S с газовым хроматографом Varian 3300).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При впуске газообразного озона в низкотемпературную кювету с нанесенными на поверхность зеркал слоя воды и хлорбензола при 77 K наблюдалось мгновенное взаимодействие озона с системой, о чем можно было судить по появлению новых характеристических линий в ИК-спектре (рис. 1).

Значения волновых чисел продуктов взаимодействия хлорбензола с озоном при 77 K представлены в табл. 1. Видно, что полученные спектры продуктов реакции отличаются от спектра исходной системы "лед–хлорбензол" (рис. 1, спектры *1* и *2*), появляются новые полосы поглощения, которые можно отнести к колебаниям связей в молекулах фенолов и соответствующих озонидов.

При повышении температуры образца до 273 K в ИК-спектре наблюдали исчезновение полос поглощения озона (656 и 678 см$^{-1}$), хлорбензола (740 см$^{-1}$), а также уменьшение интенсивностей характеристических линий 1727; 1688 и 886 см$^{-1}$ (рис. 1, спектры *2* и *3*), которые можно отнести к молекулам озонидов ароматических соединений. При этом одновременно в спектре появились новые полосы поглощения 854, 1752 и 1850 см$^{-1}$, относящиеся к частотам колебаний перекисных соединений ароматического ряда (830–890; 1755–

Таблица 1. Значения ν ($см^{-1}$) по нашим (I) и литературным (II) данным. ИК-спектр поглощения системы "лед–хлорбензол–озон" при 77 K

I	II	Отнесение
656, 678, 1105	612, 705, 1110 [2, 15];	Колебания O–O связи молекулы озона
1267, 1285	1260, 1280 [16, 17]	
1688	1660–1620 [18];	Колебания C=C–, сопряженной с атомом O
886, 1727	882, 1720 [18]	Валентные колебания O–O озонидов
3595	3654 [19]	Полосы поглощения фенолов
2980, 3061	3030–3060 [19, 20]	Валентные колебания C–H хлорбензола
1700	1625–1575 [19, 20]	Валентные плоские колебания C=C ароматического кольца хлорбензола
1477	1475–1525 [19, 20]	
1446	1465–1440 [19, 20]	
685, 704	680–720 [19]	Внеплоскостные деформационные колебания C–H монозамещенных бензола
908	900 [19]	
746	742 [20]	Валентные колебания C–Cl

Таблица 2. Значения ν ($см^{-1}$) по нашим (I) и литературным (II) данным. ИК-спектр твердой фазы

I	II	Отнесение
3650–3100	3400, 3220 [21]	Валентные колебания связей в H_2O
3069	3030–3060 [19, 20]	Валентные колебания C–H
1585	1590–1575 [19, 20]	Валентные C=C колебания ароматического кольца
1477	1475–1525 [19, 20]	
1446	1440–1465 [19, 20]	
1154	1175–1125 [19, 20]	Плоские деформационные колебания C–H ароматических соединений
1081	1110–1070 [19, 20]	
1023	1070–1000 [19, 20]	
1004	1000 [18]	Колебания O–O перекисных соединений
904, 1770, 1792	882, 1772, 1792 [18]	Частоты колебаний O–O для озонидов
740	742 [20]	Валентные колебания C–Cl
684, 702	720–680 [19]	Внеплоскостные деформационные колебания C–H

1785 $см^{-1}$) [18–20], что является доказательством продолжения реакции хлорбензола с озоном.

При дальнейшем повышении температуры образца до 292 K в ИК-спектре последовательно исчезали группы полос поглощения, соответствующих озонидов и перекисных соединений (886 $см^{-1}$), озона (1267 и 1285 $см^{-1}$) и хлорбензола (1446, 1477 и 1700 $см^{-1}$) [18–20], которые удалялись с поверхностей зеркал низкотемпературной оптической кюветы.

При озонировании чистого хлорбензола в барботажном реакторе наблюдали практически мгновенное изменение окраски жидкой фазы. С повышением температуры реактора интенсивность окраски хлорбензола увеличивалась, раствор окрашивался в разные оттенки желтого цвета,

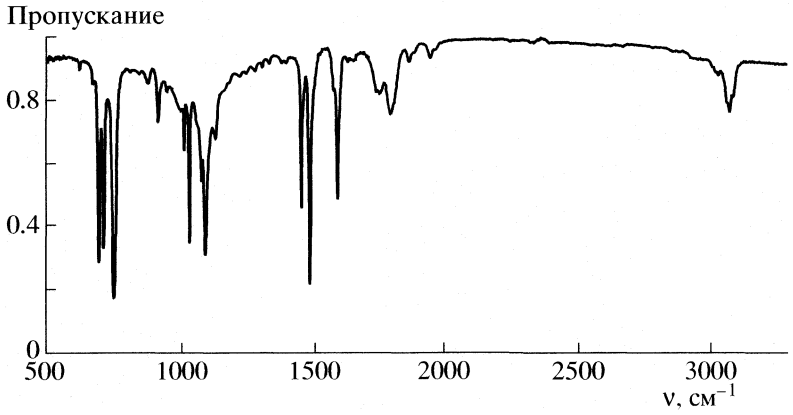


Рис. 2. ИК-спектр твердой фазы при 292 K в области 500–3500 см$^{-1}$.

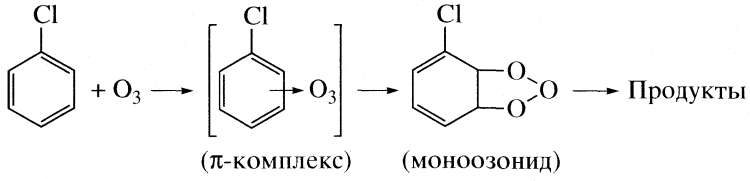
при 273 K – бледно-желтый с зеленоватым оттенком, при 293 K – желтый, а при 305 K – ярко желтый. Согласно данным [14], наблюдаемое окрашивание раствора может быть обусловлено образованием окрашенного π-комплекса хлорбензола с озоном. Дальнейшее пропускание озоно-кислородной смеси через хлорбензол приводило сначала к помутнению жидкой фазы, а затем к выпадению белого порошкообразного осадка.

Изучение жидкой фазы методом газовой хроматографии показало, что в этом растворе основным компонентом является хлорбензол (98 об. %). Состав сложной смеси продуктов реакции озонирования (2 об. %) анализировали методом хроматомасс-спектрометрии, который показал, что эта смесь содержит фенол и хлорфенолы.

Твердая фаза, образующаяся во время реакции, не растворялась ни в воде, ни в органических растворителях (*н*-пентан, *н*-гексан, этиловый спирт, бензол, толуол), в сухом виде на воздухе и при малейшем механическом воздействии – взрывалась. Смачивание осадка растворителями снижало вероятность взрыва.

Для определения состава образующейся твердой фазы образец, нанесенный на таблетку KBr, анализировали с помощью ИК-спектроскопии. Результаты спектрального исследования твердой фазы приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Сравнение полученных частот колебаний с литературными данными позволило сделать их приближенное отнесение к колебаниям связей в молекуле озонида хлорбензола, который, вероятно, стабилизирован наличием атома хлора в бензольном кольце. Согласно [11, 14, 22] можно предложить следующий механизм их взаимодействия:



На ранних стадиях основным продуктом является моноозонид.

Таким образом, сравнение экспериментальных и литературных данных показало, что озон вступает в реакцию с хлорбензолом в широком интервале температур (77–305 K) с образованием сложной смеси продуктов, промежуточным соединением является моноозонид.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Корте Ф., Бахадир М., Клайн В. и др.* Экологическая химия. М.: Мир, 1997. 396 с.
2. *Ягодовская Т.В., Громов Р.А., Зосимов А.В., Лунин В.В.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 857.
3. *Ягодовская Т.В., Савилов С.В., Зосимов А.В., Лунин В.В.* // Там же. 2000. Т. 74. № 6. С. 1149.
4. *Комиссаров В.Д., Комисарова И.Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 677.
5. *Разумовский С.Д., Зайков Г.Е.* // Там же. 1971. С. 2657.
6. *Baley P.S., Bath S., Dobinson F. et al.* // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 697.
7. *Sturrock M.G., Cravy B.J., Wing V.A.* // Can. J. Chem. 1971. V. 49. P. 3047.

8. *Baley P.S., Batterbee J.E.* // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 1400.
9. *Baley P.S., Batterbee J.E., Lane A.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 4. P. 1027.
10. *Noller C.R., Kaneko G.K.* // Ibid. 1935. V. 57. P. 2442.
11. *Якоби В.А.* // Тр. МХТИ им. Менделеева. 1979. Вып. 103. С. 66.
12. *Якоби В.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 867.
13. *Мамчур А.В., Галстян Г.А., Потапенко Э.В.* // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 4. С. 287.
14. *Wibaut J.P., Sixma F.L.J.* // Recueil des Travaus Chimiques des Pays–Bas et de la Belgique. 1952. V. 71. P. 761.
15. *Wilson M.K., Ogg R.D.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 5. P. 766.
16. *Ягодовская Т.В., Некрасов Л.И., Климушина Н.П.* // Журн. физ. химии. 1967. № 4. С. 902.
17. *Ягодовская Т.В., Хаджи-Оглы М.Р., Некрасов Л.И.* // Там же. 1986. Т. 60. № 4. С. 922.
18. *Дункан А., Горди В.* Применение спектроскопии в химии. М., 1959. 660 с.
19. *Казицына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. 238 с.
20. *Кросс А.* Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., 1961. 112 с.
21. *Юхневич Г.В.* Инфракрасния спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
22. *Criegee R.* // Chimia. 1968. V. 22. P. 392.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1015–1027

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.34;541.49;546.59;547.211

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАНА ГОМОЛЕПТИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ ЗОЛОТА(III)

© 2007 г. Д. А. Пичугина*, А. Ф. Шестаков, Н. Е. Кузьменко***

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

*** Российская академия наук, институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

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

Поступила в редакцию 28.04.2006 г.

Методом функционала плотности PBE с использованием псевдопотенциала SBK и расширенных наборов базисных функций изучены реакции метана с гомолептическими комплексами золота(III): $[AuX_4]^-$ (X = Cl, Br, I, H, CN, NH_2, OH, CH_3, SH), $[Au(X(CY)_2X)_2]^-$ (X = S, Y = H; X = Y = O), Au_2Cl_6, $[Au(X_2(CY))_2]^+$ (X = S, Y = NH_2; X = O, Y = H) и $[Au(acac)_2]^+$ с образованием продуктов электрофильного замещения. Найдено, что для анионных и нейтральных комплексов не характерна способность к активации метана в мягких условиях. Согласно расчетам для катионных кислородсодержащих комплексов в реакции с метаном возможно образование метанового комплекса; за счет активации связи C–H в этом комплексе энергетический барьер реакции заметно понижается. Установлено, что тепловые эффекты широко варьируются в зависимости от природы лиганда, однако, явной корреляции их величины с энергией активации реакции нет.

В настоящее время заметно возрастает интерес к исследованию свойств комплексов золота в связи с недавним открытием способности наночастиц золота при относительно низких температурах катализировать важные химические превращения: окисление CO, гидрохлорирование ацетилена, синтез H_2O_2 и ряд других [1]. Высокой каталитической активностью обладает не только металлическое золото, но и его комплексные соединения. Так, например, $H[AuCl_4]$ способствует гидратации ацетилена и изомеризации циклопропанов в сопряженные олефины [2].

Согласно аналитическому докладу Европейской сети промышленного катализа, проблема прямой конверсии метана в метанол с высокой активностью и селективностью по-прежнему весьма актуальна [3]. Известные промышленные процессы их функционализации требуют присутствия гетерогенных катализаторов, работающих при высоких температурах порядка 500°C [4]. С этой точки зрения, представляется интересным поиск новых каталитических систем функционализации метана и его гомологов при обычных условиях, что снизило бы экономические затраты и экологические риски процесса. Соединения золота представляются нам достаточно перспективными для решения этой задачи по следующим причинам.

Впервые металлокомплексная активация C–H-связи алканов в мягких условиях была осуществлена в процессе дейтерообмена предельных углеводородов с растворителем в присутствии аквахлоридных комплексов платины(II) (реакция Шилова) [5]. Ион Au^{3+} является изоэлектронным аналогом Pt^{2+}, а плоскоквадратные хлоридные комплексы золота(III) и платины(II) обладают близкими электронными характеристиками [6]. Кроме того, известно, что реакции аурирования ароматических соединений хлоридом золота(III) [7] протекают при более низкой температуре, чем соответствующие реакции платинирования с использованием $[PtCl_4]^{2-}$ [8]. Поэтому есть все основания предполагать, что комплексы золота при определенных условиях способны вступать в реакции с алифатическими C–H-связями подобно соединениям платины.

Активация C–H-связи алканов соединениями золота – малоисследованная область металлокомплексного катализа. До последнего времени процессы такого рода не были известны, хотя описаны комплексы с агостическим взаимодействием золота с алифатической C–H-связью [9], и недавно появилось первое сообщение о сопряженном окислении метана и NADH (протонированная форма никотинамиддинуклеотида) комплексом Au–рутин в присутствии кислорода [10]. Природа активного комплекса золота, ответственного за эту реакцию, пока неизвестна, не исключено, что активация C–H-связи происходит по молекулярному механизму.

С другой стороны, известна также способность комплексов золота, подобно другим комплексам переходных металлов, инициировать радикальные реакции алканов [11]. В этих случаях природа первичных реакций алканов с комплексами золота также не ясна. Такие системы менее интерес-

ны ввиду неселективности последующих радикальных процессов.

Теоретическое изучение реакционной способности комплексов золота по отношению к метану рассматривалось ранее лишь в наших работах [12, 13]. Методом функционала плотности с использованием расширенного базиса для псевдопотенциала SBK проведено исследование реакций метана с аквахлоридными комплексами золота(III) $[AuCl_x(H_2O)_{4-x}]^{3-x}$ (x = 2, 3, 4) [12] и найдено, что предпочтительнее образование продуктов электрофильного замещения. При этом энергии активации для анионного $[AuCl_4]^-$ и нейтрального $[Au(H_2O)Cl_3]$ комплексов достаточно высоки (42.2 и 30.6 ккал/моль соответственно), чтобы процесс мог протекать в мягких условиях. Взаимодействие комплекса $[Au(H_2O)_2Cl_2]^+$ с метаном включает дополнительную стадию его промежуточной активации при образовании метанового комплекса с вытеснением молекулы воды во вторую координационную сферу. Это приводит к заметному снижению энергетического барьера акта разрыва C–H-связи до 10.5 ккал/моль.

В работе [13] в рамках того же подхода проведено теоретическое моделирование реакций ацетилацетонатного и аквааацетилацетонатного комплексов золота(I) с метаном. Было показано образование метановых комплексов $[Au(CH_4)(acac)]$ и $[Au(CH_4)(acac)(H_2O)]$ (где acacH – ацетилацетон) и для комплексов одновалентного золота. Их дальнейшая трансформация в продукты окислительного присоединения или электрофильного замещения зависит от их структуры и также требует небольших энергий активации (~10 ккал/моль).

Эти примеры показывают, что изолированные комплексы золота обладают способностью к активации алифатической C–H-связи в мягких условиях. Таким образом, представляет интерес изучение влияния природы лигандов на возможность протекания реакции между золотосодержащими комплексами и метаном. Настоящая работа посвящена тестированию реакционной способности ряда экспериментально существующих гомолептических комплексов золота(III) или их аналогов по отношению к простейшему из алканов – метану, изучению энергетического профиля реакции электрофильного замещения методом функционала плотности. Тенденции, следующие из анализа полученных результатов, могут быть полезны при поиске золотосодержащих каталитических систем функционализации метана.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В настоящей работе использован метод функционала плотности с неэмпирическим локальным функционалом PBE (Perdew, Burke, Ernzerhow) [14], который ранее был применен при изучении комплексов золота [12, 13, 15]. Расчеты проводились с помощью программы "PRIRODA" [16]. Атом золота имеет достаточно большой заряд ядра, поэтому релятивистские эффекты играют для него заметную роль. В рамках нерелятивистского подхода использование псевдопотенциала позволяет эффективно учесть наиболее важные скалярные релятивистские эффекты. С этой целью использовали псевдопотенциал SBK [17] и расширенные наборы базисных функций для описания внешних электронных оболочек: H [311/1], C [311/311/11], O [311/311/11], Cl [311/311/11], Au [51111/51111/51111] [16]. Тип стационарных точек на поверхности потенциальной энергии определяли из анализа гессианов при аналитическом вычислении вторых производных. Координаты реакции строили методом внутренней реакционной координаты [18]. Вклад энергии нулевых колебаний рассчитывали в гармоническом приближении. Выбранный метод расчета, как показало тестирование [15], достаточно хорошо воспроизводит строение и энергетические свойства малоатомных золотосодержащих молекул и ионов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее характерная степень окисления золота +3. Поэтому в качестве объектов исследования нами выбраны различные классы соединений золота(III): комплексы с неорганическими ($[AuBr_4]^-$, $[AuI_4]^-$, $[Au_2Cl_6]$, $[AuH_4]^-$, $[Au(CN)_4]^-$, $[Au(NH_2)_4]^-$, $[Au(OH)_4]^-$, $[Au(SH)_4]^-$) и органическими ($[Au(OCH_3)_4]^-$, $[Au(O(CO)_2O)_2]^-$, $[Au(acac)]^+$, $[Au(O_2C–H)_2]^+$, $[Au(S(CH)_2S)_2]^-$, $[Au(S_2C–NH_2)_2]^+$) лигандами, в том числе и хелатирующими. Эти гомолептические комплексы экспериментально получены или являются близкими аналогами существующих комплексов. Они подобраны таким образом, чтобы донорные и акцепторные свойства металлоцентра в них менялись в широких пределах. В соответствии с ранее проведенным исследованием [12], рассматривался процесс электрофильного замещения, приводящий к образованию метильных комплексов Au(III). Для определения возможности протекания реакции между выбранными комплексами золота(III) и метаном были рассчитаны энергии и структуры исходных веществ, продуктов реакции и переходных состояний (TS).

Все исследованные соединения в зависимости от общего заряда можно условно разбить на три группы: анионные, нейтральные и катионные.

Анионные комплексы золота(III)

Галогенные комплексы $[AuX_4]^-$ (X = Cl, Br) существуют в растворе и являются одними из самых доступных соединений золота(III). Аналогичный комплекс $[AuI_4]^-$ в воде неустойчив вследствие

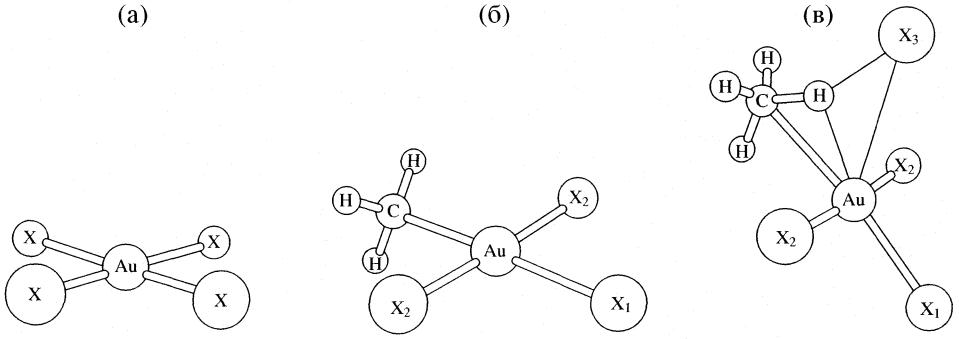


Рис. 1. Оптимизированные структуры исходных комплексов $[AuX_4]^-$ (а), их продуктов взаимодействия с метаном $[AuCH_3X_3]^-$ (б) и соответствующих переходных состояний (в) (X = Cl, Br, I, H, CN, NH_2).

легкости диссоциации на свободный иод и $[AuI_2]^-$. Для установления закономерностей в ряду галогенных комплексов золота соединение $[AuI_4]^-$ было включено в список объектов исследования.

Галогенные комплексы $[AuX_4]^-$ (X = Cl, Br, I) (рис. 1а), как и подавляющее большинство комплексов золота(III), в основном состоянии ($^1A_{1g}$) имеют плоскоквадратную геометрию [20]. Связи Au–X в этих комплексах в значительной мере ковалентные, длина которых возрастает от 2.36 до 2.70 Å при переходе от хлора к иоду. Найденное расстояние Au–Cl (2.36 Å) несколько больше среднего значения длины связи Au–Cl (2.27 Å) в анионе $[AuCl_4]^-$ из 24 экспериментальных структур [21]. Предыдущие расчеты [22] дают близкие значения: 2.33 или 2.36 Å в зависимости от метода (B3LYP, MP2). Поскольку все расчеты проводились в приближении изолированного комплекса, то допустимо некоторое несоответствие с данными рентгеноструктурного анализа.

В продукте реакции электрофильного замещения

$$[AuX_4]^- + CH_4 = [AuCH_3X_3]^- + HX \qquad (1)$$

все атомы Au, X_1, X_2 и C лежат в одной плоскости (рис. 1б). В отличие от симметричного исходного $[AuX_4]^-$ комплекса, где все группы равноценны, в $[AuCH_3X_3]^-$ расстояние между атомом Au и ато-

Таблица 1. Длины связей (Å) в комплексах $[AuX_4]^-$, их продуктах взаимодействия с метаном $[AuCH_3X_3]^-$ и соответствующих переходных состояниях TS_i (X = Cl, Br, I, H, CN, NH_2)

Реагент	Au–X	X–Y*	Продукт	$Au–X_1$	$Au–X_2$	Au–C	X–Y*
$[AuCl_4]^-$	2.36	–	$[AuCH_3Cl_3]^-$	2.48	2.35	2.08	–
$[AuBr_4]^-$	2.50	–	$[AuCH_3Br_3]^-$	2.61	2.49	2.10	–
$[AuI_4]^-$	2.70	–	$[AuCH_3I_3]^-$	2.77	2.69	2.13	–
$[AuH_4]^-$	1.66	–	$[AuCH_3H_3]^-$	1.64	1.66	2.16	–
$[Au(CN)_4]^-$	2.03	1.17	$[AuCH_3(CN)_3]^-$	2.08	2.02	2.12	1.17
$[Au(NH_2)_4]^-$	2.09	1.03	$[AuCH_3(NH_2)_3]^-$	2.13	2.08	2.11	1.03

TS_i	$Au–X_1$	$Au–X_2$	$Au–X_3$	Au–C	Au–H	C–H	$X_3–H$	X–Y*
TS_1	2.34	2.36	3.12	2.50	2.04	1.19	2.05	–
TS_2	2.48	2.51	3.50	2.53	2.07	1.17	2.26	–
TS_3	2.68	2.71	3.71	2.30	2.03	1.36	2.10	–
TS_4	1.54	1.66	1.99	2.64	1.84	1.67	1.00	–
TS_5	1.98	2.03	2.75	2.41	1.91	1.26	1.75	1.18
TS_6	2.11	2.10	2.34	2.86	2.45	2.02	1.05	1.02

* X–Y = CN для $[Au(CN)_4]^-$ и NH для $[Au(NH_2)_4]^-$.

мом X_1 в *транс*-положении по отношению к CH_3-группе больше, чем длина двух других эквивалентных связей Au–X_2 (табл. 1). Это отличие более значительно для хлоридного и бромидного комплексов (0.13 и 0.12 Å) и менее значительно для иодидного (0.08 Å) вследствие *транс*-влияния CH_3-группы, обусловленного различными донорными способностями лигандов, находящихся в *транс*-положении друг к другу.

Структура переходных состояний реакции замещения (1) – TS_1, TS_2, TS_3 – представлена на рис. 1в. Для комплексов $[AuCl_4]^-$ и $[AuBr_4]^-$ их можно классифицировать как ранние, так как расстояния между атомом углерода и уходящим атомом водорода (1.19 и 1.17 Å) увеличены незначительно по сравнению с длиной связи C–H в метане (1.10 Å). Соответственно метильный лиганд еще не полностью связан с атомом золота – расстояние Au–C (2.50 и 2.53 Å) существенно больше, чем в продукте (2.08, 2.10 Å). Поэтому его влияние на *транс*-расположенный лиганд X_1 проявляется еще пока слабо. Расстояния H–X_3 (X_3 = Cl, Br; 2.05 и 2.26 Å) заметно больше соответствующих значений в галогенводородах (1.37 и 1.43 Å). Для иодидного комплекса найденное TS_3 относится к более позднему типу, в нем длина связи C–H (1.36 Å) значительно больше, чем в метане; кроме того, по сравнению с хлоридным и бромидным комплексами здесь значительно короче расстояние Au–C (2.30 Å). Более позднему переходному состоянию соответствует также увеличенная длина связи между атомом золота и уходящим атомом иода (3.71 Å). Отметим, что значительное взаимодействие Au–H, следующее из достаточно коротких расстояний Au–H (2.04, 2.07 и 2.03 Å), указывает на существенную роль центрального атома золота в реализации переноса протона от CH_3 на X_3. После образования продуктов реакции (1) молекула галогенводорода ориентируется H-атомом к X_1- и X_2-лиганду за счет сильной водородной связи с энергией ~13 ккал/моль.

В результате квантово-химического моделирования реакций (1) найдено, что для всех рассмотренных галогенных комплексов возможно образование слабого предреакционного комплекса $[AuX_4]^-$–CH_4, имеющего небольшую энергию связи (~1 ккал/моль). Все три реакции замещения требуют затрат энергии, которые зависят от типа лиганда: 1.8; 9.8 и 23.5 ккал/моль с учетом взаимодействия продуктов для $[AuCl_4]^-$, $[AuBr_4]^-$, $[AuI_4]^-$ соответственно. При этом энергетические барьеры – 40.1; 40.2 и 38.9 ккал/моль для TS_1, TS_2 и TS_3 отличаются в меньшей степени и не коррелируют с энергетическими затратами.

Таким образом, реакция метана с исследованными анионными тетрагалогенными комплексами золота(III) вряд ли возможна в мягких условиях вследствие высокой энергии активации. Отметим, что из аквахлоридных комплексов платины(II) комплекс $[PtCl_4]^{2-}$ – наименее активный катализатор H–D-обмена алканов с растворителем [5].

Гидридный и цианидный комплексы. Другими устойчивыми гомолептическими соединениями золота(III) являются плоскоквадратные комплексы $[AuH_4]^-$ и $[Au(CN)_4]^-$ (рис. 1а). Гидридный комплекс характеризуется наименьшим расстоянием между центральным атомом и лигандом (1.66 Å) из всех рассмотренных систем (табл. 1). Это значение совпадает с экспериментальным значением длины связи Au–H, равным 1.67 Å [23]. Вследствие меньшего радиуса атома углерода в цианидном комплексе связь Au–C также короче, чем в $[AuX_4]^-$ (X = Cl, Br, I), ее длина 2.03 Å.

Структура продукта реакции (1) $[AuCH_3X_3]^-$ (X = H, CN) (рис. 1б) аналогична рассмотренным плоским метильным комплексам с галогенными лигандами с тем отличием, что *транс*-влияние CH_3-группы сильно ослаблено. В цианидном комплексе расстояние Au–Cl увеличилось всего на 0.06 Å, а для гидридного наблюдается обратный эффект, который приводит к сокращению длины Au–H в *транс*-положении к метильному лиганду на 0.02 Å по сравнению с расстояниями Au–H_2.

Переходные состояния (TS_4 и TS_5), соответствующие образованию метилгидридного и цианидного комплексов (рис. 1в), относятся к более поздним структурам, расположенным по координате реакции ближе к продуктам электрофильного замещения. Это следует из увеличенных расстояний C–H (1.67 и 1.26 Å для TS_4 и TS_5 соответственно) по сравнению со связью в метане. Кроме того, уходящий гидридный или цианидный лиганд в TS слабо связан с центральным атомом и находится от него на достаточно большом расстоянии (1.99 и 2.75 Å в TS_4 и TS_5 соответственно). С другой стороны, если сравнить расстояние Au–C в продуктах $[AuCH_3H_3]^-$ и $[AuCH_3(CN)_3]^-$ (2.16 и 2.12 Å) с его значением в TS_4 и TS_5 (2.64 и 2.41 Å), то можно заключить, что связь Au–C еще далека от формирования. Ее отсутствие компенсируется более сильным взаимодействием Au–H в TS при образовании метилгидридных и метилцианидных комплексов Au(III) по сравнению с TS_1–TS_3. При этом в структуре TS_4 расстояние Au–H (1.84 Å) оказывается короче, чем расстояние металл–лиганд Au–H_3 (1.99 Å).

В реакции метана с гидридным и цианидным комплексами золота(III) снижаются затраты энергии до 15.3 и 6.7 ккал/моль, однако, энергетические барьеры увеличиваются до 57.9 и 63.9 ккаль/моль соответственно. Это антибатное изменение энергий в случае гидридного комплекса связано с уменьшением его электрофильности вследствие сильных электронодонорных свойств гидридных лигандов. Высокий энергетический барьер для

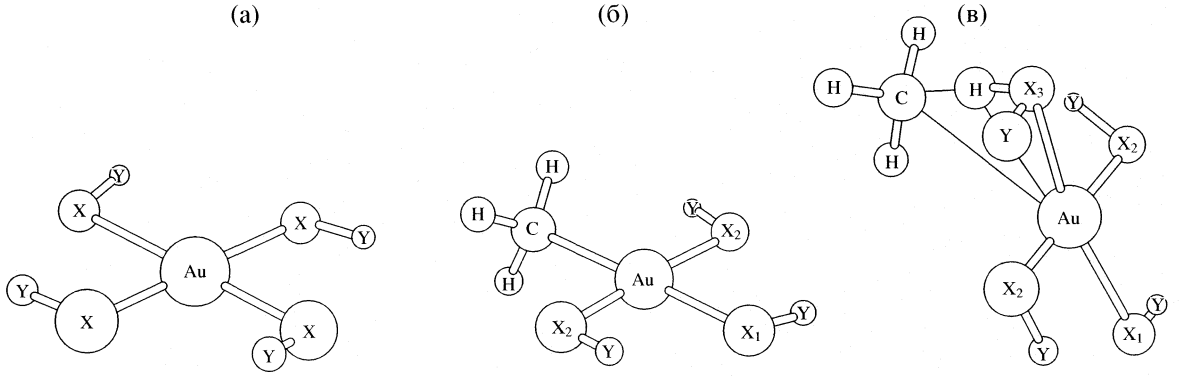


Рис. 2. Оптимизированные структурах исходных комплексов $[Au(XY)_4]^-$ (а), их продуктов взаимодействия с метаном $[AuCH_3(XY)_3]^-$ (б) и соответствующих переходных состояний (в) (X = O, Y = H, CH_3; X = S, Y = H).

цианидного комплекса, по-видимому, обусловлен дополнительными затратами энергии для разрушения π-компонента связывания металл–лиганд.

Амидный комплекс. Анион $[Au(NH_2)_4]^-$ также содержит лиганды с сильными донорными свойствами. Его координационным полиэдром является плоский квадрат с расстоянием Au–N, равным 2.09 Å (рис. 1а). В продукте реакции (2) $[AuCH_3(NH_2)_3]^-$ (рис. 1б) метильный лиганд обладает слабым *транс*-эффектом, приводящем к увеличению расстояния $Au–N_1$ по сравнению с $Au–N_2$ на 0.05 Å. Найденное переходное состояние (TS_6) по структуре соответствует наиболее раннему из всех рассмотренных выше комплексов; в нем метильный лиганд слабо связан с центральным атомом, расстояние Au–C составляет 2.86 Å против 2.11 Å в продукте. Это самое большое различие среди TS_1–TS_5. Длина связи между атомом золота и атомом азота из уходящего лиганда незначительно (на 0.24 Å) отличается от $Au–N_1$ и $Au–N_2$, в то время как для галогенных, цианидных и гидридных комплексов различие составляло более 0.72 Å.

В отличие от ранее рассмотренных соединений реакция амидного комплекса с метаном проходит с небольшим выигрышем по энергии (8.5 ккал/моль), но ее энергия активации, как и для других исследованных $[AuX_4]^-$ (X = Cl, Br, I, H, CN) комплексов, остается высокой (42.0 ккал/моль).

Комплексы с монодентатными кислород- и серосодержащими лигандами. Несмотря на низкое сродство кислорода с благородным металлам, известны комплексы золота(III) с кислородсодержащими донорными лигандами, такими как гидроксо-, алкоксо- (RO–; R = алкил, арил) и оксо- (O^{2-}) [19]. Благодаря высокому сродству золота к сере возможно образование также комплексов с различными серосодержащими лигандами. В связи с изложенным выше представляет интерес сравнение реакционной способности комплексов золота(III) с кислород- и серосодержащими лигандами, включающих более (Au–S) и менее (Au–O) прочные связи. В качестве примера таких соединений мы рассмотрели гидроксидный, метилатный и гидросульфидный комплексы $[Au(XY)_4]^-$) (X = S), Y = H или CH_3; X = S, Y = H). В основном состоянии они, как и рассмотренные выше систе-

Таблица 2. Длины связей (Å) в комплексах $[Au(XY)_4]^-$, их продуктах взаимодействия с метаном $[AuCH_3(XY)_3]^-$ и соответствующих переходных состояниях TS_i (X = O, Y = H, CH_3; X = S, Y = H)

Реагент		Au–X	X–Y	Продукт			Au–X_1	Au–X_2	Au–C	X–Y
$[Au(OH)_4]^-$		2.03	0.97	$[AuCH_3(OH)_3]^-$			2.08	2.03	2.08	0.97
$[Au(OCH_3)_4]^-$		2.06	1.40	$[AuCH_3(OCH_3)_3]^-$			2.12	2.05	2.07	1.40
$[Au(SH)_4]^-$		2.40	1.37	$[AuCH_3(SH)_3]^-$			2.45	2.38	2.12	1.37
TS_i	Au–X_1	Au–X_2	Au–X_3	Au–C	Au–H	C–H	X_3–H	X_3–Y	X_1–Y	X_2–Y
TS_7	2.05	2.03	2.04	2.88	2.31	1.62	1.10	0.98	0.98	0.97
TS_8	2.08	2.04	2.51	2.65	2.20	1.36	1.28	1.40	1.41	1.40
TS_9	2.37	2.41	3.38	2.47	2.11	1.24	2.01	1.36	1.37	1.37

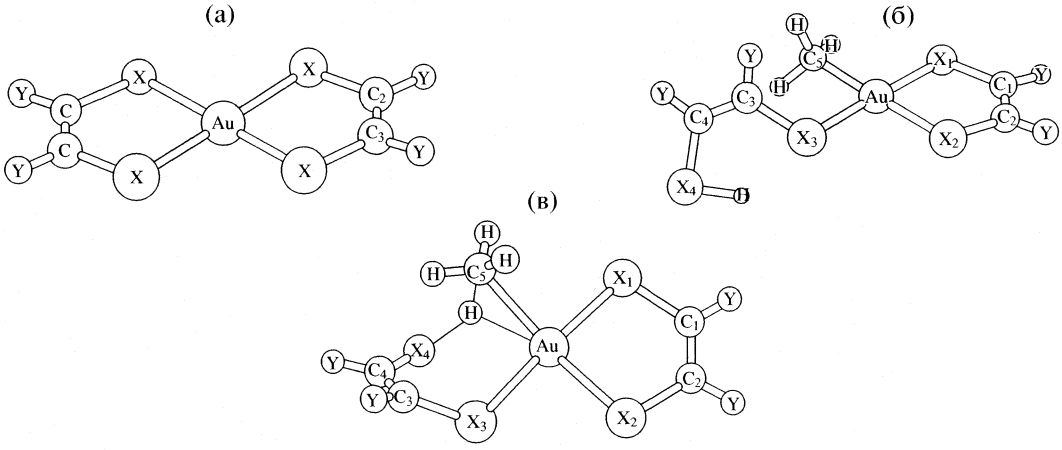


Рис. 3. Оптимизированные структуры исходных комплексов $[Au(X(CY)_2X)_2]^-$ (а), их продуктов взаимодействия с метаном $[AuCH_3(X(CY)_2X)(X(CY)_2XH)]^-$ (б) и соответствующих переходных состояний (в) (X = S, Y = H, X = Y = O).

мы, являются плоскими (рис. 2а), но угол ∠AuXY не равен 180°, а составляет 106°, 116.5° и 96° для $[Au(OH)_4]^-$, $[Au(OCH_3)_4]^-$ и $[Au(SH)_4]^-$ соответственно.

Продукт реакции этих комплексов с метаном имеет структуру, схожую с обсуждаемыми выше метилпроизводными гидридных и галогенных комплексов (рис. 2б). В нем CH_3-группа проявляет слабое *транс*-влияние, в результате которого расстояние $Au–X_1$ увеличивается на 0.05 или 0.07 Å по сравнению с двумя другими расстояниями между золотом и лигандом (табл. 2).

Структуры TS, соответствующие замещению OH-, CH_3O- или HS-лигандов группой CH_3 (TS_7–TS_9), представлены на рис. 2в. Образование комплекса $[AuCH_3(OH)_3]^-$ и молекулы воды требует формирования раннего переходного состояния со значительным расстоянием Au–C (2.88 Å) и практически эквивалентными связями $Au–X_1$, $Au–X_2$, $Au–X_3$ (рис. 2в). Таким образом, в TS_7 метильный лиганд слабо связан с центральным атомом и не оказывает заметного влияния на лигандное окружение. Отметим, что в этой структуре наблюдается одно из самых коротких расстояний между уходящим лигандом и водородом из метана (1.10 Å). Наоборот, в TS электрофильного замещения SH_3 короткое расстояние Au–C в сочетании с сильным отличием длин связей $Au–S_1$, $Su–S_2$ и $Au–S_3$, а также небольшое расстояние $S_3–H$ свидетельствует о более позднем характере его структуры. По этим характеристикам TS_8 занимает промежуточное положение между TS_7 и TS_9.

В отличие от серосодержащих и галогенных лигандов реакция метана в случае кислородсодержащих лигандов (OH и CH_3O) характеризуется увеличением теплового эффекта реакции до положительных значений (13.5 и 11.5 ккал/моль соответственно), вызванное образованием водородных связей между продуктами. Тем не менее эти реакции характеризуются активационными барьерами (41.6 и 40.4 ккал/моль), близкими к их значениям для галогенных комплексов. Образование $[Au(CH_3)(SH)_3]^-$ вследствие высокого сродства золота к сере происходит с повышением энергии системы на 15.9 ккал/моль и требует преодоления энергетического барьера, равного 49.6 ккал/моль.

Комплексы с бидентатными кислород- и серосодержащими лигандами. Для золота достаточно характерно образование комплексов с бидентатными кислород- и серосодержащими лигандами, например, оксалатный $[Au(O(CO_2)O)_2]^-$ и дитиоленовый $[Au(S(CH)_2S)_2]^-$ комплексы. Структуры этих соединений в основном состоянии являются плоскими (рис. 3а). По сравнению с комплексами, образованными соответствующими монодентатными лигандами (SH и OSH_3), в бидентатных структурах происходит небольшое сокращение длины связи Au–S и Au–O (на 0.02 и 0.01 Å) (табл. 3).

Особенность реакции метана с комплексами $[Au(X(CY)_2X)_2]^-$ (X = S, Y = H; X = Y = O) заключается в сохранении в составе комплекса уходящей протонируемой группы, что сопровождается переходом бидентатной координации лиганда к неплоской монодентатной:

$$[Au(X(CY)_2X)_2]^- + CH_4 = [AuCH_3(X(CY)_2X(X(CY)_2XH)]^- \quad (2)$$

(рис. 3б) с *транс*-влиянием метильной группы. Причем более сильный *транс*-эффект наблюдается для связей $Au–O_2$ (увеличение на 0.09 Å), расстояния $Au–S_2$ также увеличены по сравнению $Au–S_1$ на 0.06 Å. Третье неэквивалентное расстояние $Au–S_3$ увеличено по сравнению с исходным комплексом вследствие перехода лиганда $X(CY)_2XH–$ к монодентатной координации с весьма коротким расстоянием Au–H.

Таблица 3. Длины связей (Å) в комплексах $[Au(X(CY)_2X)_2]^-$, их продуктах взаимодействия с метаном $[AuCH_3(X(CY)_2X)(X(CY)_2XH)]^-$ и соответствующих переходных состояниях (X = S, Y = H; X = Y = O)

Расстояние	Реагент		Продукт		TS_i	
	X = S, Y = H	X = Y = O	X = S, Y = H	X = Y = O	TS_{10}	TS_{11}
$Au–X_1$	2.38	2.05	2.36	2.03	2.41	2.07
$Au–X_2$	–	–	2.42	2.12	2.37	2.06
$Au–X_3$	–	–	2.42	2.07	2.45	2.05
$Au–X_4$	–	–	–	–	3.53	2.69
$Au–C_5$	–	–	2.12	2.08	2.32	2.38
Au–H	–	–	–	–	2.09	1.94
$X_1–C_1$, $X_2–C_2$	1.77	1.33	1.77	1.33	1.77	1.32
$X_3–C_3$	–	–	1.78	1.32	1.75	1.34
$X_4–C_4$	–	–	1.78	1.37	1.74	1.30
$X_4–H$	–	–	1.39	0.98	1.83	1.56
$C_1–C_2$	1.35	1.56	1.35	1.57	1.35	1.56
$C_1–Y$	1.09	1.22	1.09	1.22	1.09	1.22
$C_3–C_4$	–	–	1.36	1.56	1.38	1.58
$C_5–H$	–	–	–	–	1.34	1.25

По структуре TS (рис. 3в, TS_{10}, TS_{11}) видно, что реакция начинается с переноса водорода из метана на золото с разрывом связи $Au–X_3$ и последующим образованием $X_3–H$. Расстояния Au–C в обоих комплексах на 0.3 Å больше, чем в соответствующих метильных, а длины связей $X_4–H$ достаточно велики (1.83 и 1.56 Å). При этом в TS_{10} удлиненное расстояние $Au–S_4$ (3.53 Å) и неэквивалентные расстояния $Au–S_1$ и $Au–S_2$ указывают на более поздний тип переходного состояния, а для TS_{11} расстояние между атомами Au и O практически одинаковое (2.06 Å) и уходящий лиганд O–R удален лишь на 2.69 Å.

Из рассчитанных структур продуктов и переходных состояний реакции (2) следует, что тепловые эффекты в обоих случаях уменьшаются по сравнению с монодентатными лигандами и соответствуют эндотермическим превращениям (24.0 и 4.6 ккал/моль). Это, по-видимому, вызвано отсутствием дополнительных водородных связей, которые образовывались в системах $[Au(CH_3)(SH)_3]^–SH_2$ и $[Au(CH_3)(OH)_3]^–H_2O$. Для реакции метана с комплексом $[Au(S(CH)_2S)_2]^-$ такой большой проигрыш энергии, как и в случае гидросульфидного комплекса, связан с высоким сродством золота к сере. Значения энергетических барьеров реакций (2) не сильно отличаются от полученных для аналогичных комплексов с монодентатными лигандами и равны 49.9 и 43.8 ккал/моль для комплексов $[Au(S(CH)_2S)_2]^-$ и $Au[(O(CO)_2O)_2]^-$ соответственно.

Нейтральные комплексы золота(III)

Нейтральный координационно ненасыщенный комплекс $AuCl_3$ существует в виде димера Au_2Cl_6. В газовой фазе энтальпия димеризации составляет $\Delta_{298}H$(димер.) = –46.0 ккал/моль [21]. Настоящий расчет дает близкое значение (–50.0 ккал/моль). Соединение Au_2Cl_6 обладает высокой реакционной способностью и легко аурирует ароматические углеводороды. Геометрические параметры комплекса Au_2Cl_6 (рис. 4а) в основном состоянии ^1A_g были сопоставлены с экспериментальными данными и результатами высокоточных квантово-химических методов: B3LYP и MP2 (в обоих методах для золота использовался штутгартовский базис (311111, 22111, 411) с псевдопотенциалом, для описания атома хлора применялись различные базисные наборы aug-cc-PVTZ и 6-31G(*d*)) [22]. Полученные длины Au–Cl-связей отличаются от экспериментальных на 0.06 Å. Результаты расчетов других авторов практически совпадают с нашими значениями (2.29 и 2.41 Å в обоих методах) для терминальной и мостиковой Au–Cl-связей. Также близкими оказываются и частоты ко-

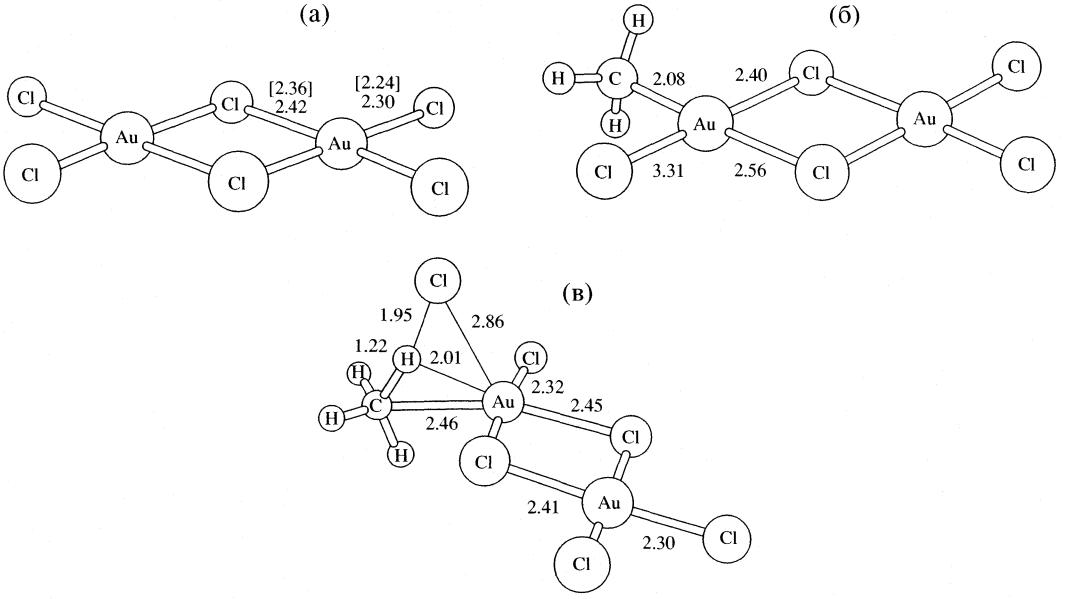


Рис. 4. Оптимизированные структуры, рассчитанные и экспериментальные [22] (в скобках) геометрические параметры комплекса Au_2Cl_6 (а), его продукта взаимодействия с метаном (б) и соответствующего переходного состояния (в). Длины связей приведены в ангстремах.

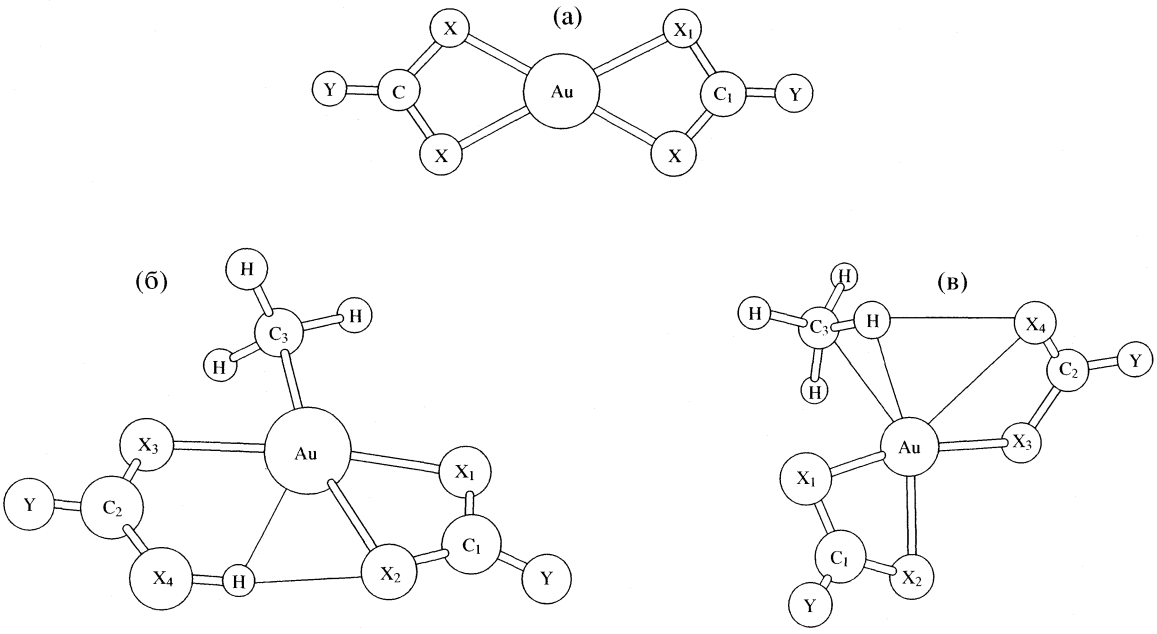


Рис. 5. Оптимизированные структуры исходных комплексов $[Au(X_2(CY))_2]^+$ (а), их продуктов взаимодействия с метаном $[AuCH_3(X(CY)X)(X(CY)XH)]^+$ (б) и соответствующих переходных состояний (в) (X = S, ,Y = NH_2; X = O, Y = H).

лебаний (табл. 4). Сопоставление их с экспериментальными данными показывает, что погрешность составляет не более 10%, и наиболее точны данные, полученные методом MP2 (6-31G(*d*)).

Продукт реакции электрофильного замещения одного из Cl-лигандов на метильный имеет плоскую структуру (рис. 4б) с расстоянием Au–C, равным 2.08 Å. Соответствующее ему переходное состояние (TS_{12}) (рис. 4в) по своей структуре близко к полученным для галогенных комплексов. Вследствие увеличенных расстояний Au–Cl (2.86 Å), C–H (1.22 Å) и отличающихся расстояний Au–Cl в разных положениях относительно CH_3-группы TS_{12} можно отнести к поздним переходным состояниям, хотя расстояние Au–C (2.46 Å) еще достаточно отличается от равновесного.

Таблица 4. Сравнение рассчитанных частот колебаний Au_2Cl_6 ($см^{-1}$) с экспериментальными [22, 24] и теоретическими (I–III) значениями [22]

Симметрия колебаний	Эксперимент		Расчет			
	газ [22]	твердое [24]	I	II	III	IV
A_g	386	378	373	360	366	360
	324	327	314	295	305	296
	157	166	161	151	150	138
	96	97	93	87	87	82
A_u	–	–	55	57	60	57
B_{1g}	–	365	372	353	359	356
	–	288	279	245	260	256
	–	122	121	113	115	96
B_{1u}	–	135	130	132	138	125
	44	–	16	32	34	26
B_{2g}	–	104	100	101	105	104
B_{2u}	–	383	380	363	369	364
	–	313	293	268	282	272
	–	80	86	82	82	74
B_{3g}	–	–	95	98	103	95
B_{3u}	–	373	369	355	361	357
	–	309	302	268	283	270
	–	143	156	147	144	130

Обозначения: I – расчет методом MP2/6-31(*d*), II – B3LYP/6-31(*d*), III – B3LYP/aug-cc-PVTZ, IV – PBE/SBK.

Реакция метана с димером хлорида золота(III) слабо экзотермичная (–3.9 ккал/моль). Несмотря на увеличение теплового эффекта на 6 ккал/моль по сравнению с $[AuCl_4]^-$ энергетический барьер также увеличивается на ~3 ккал/моль до 43.8 ккал/моль. Причина, по-видимому, заключается в более прочном связывании терминального лиганда в Au_2Cl_6. Эти результаты качественно согласуются с экспериментальными данными о том, что при аурировании толуола с помощью $AuCl_3$ алифатические С–Н-связи не затрагиваются [11].

Катионные комплексы золота(III)

Дитиокарбаматный и диформиатный комплексы. Примерами катионных комплексов золота(III) с кислород- и серосодержащими хелатными лигандами являются комплексы $[Au(S_2C–NH_2)_2]^+$ и $[Au(O_2C–H)_2]^+$ – аналоги известных диэтилдитиокарбаматного и карбоксилатного комплексов [19]. Как показал расчет, в основном состоянии они имеют плоскую структуру (рис. 5а). В обоих случаях расстояния между золотом и атомом из лиганда на 0.03 Å больше, чем в рассмотренных анионных комплексах с соответствующими лигандами $[Au(X(CY)_2X)_2]^-$ (X = S, Y = H, X = Y = O), и составляют 2.41 и 2.08 Å (табл. 5).

Дитиокарбаматный и диформиатный комплексы золота так же, как и исследованные отрицательно заряженные соединения с хелатными лигандами, реагируют с метаном по реакции (2) с переносом протона от CH_4 на один из хелатных узлов лиганда. Однако структура продукта $[AuCH_3(X(CY)X)(X(CY)XH)]^+$ (X = S, Y = NH_2; X = O, Y = H) (рис. 5б) в этом случае заметно отличается от рассмотренных выше метилпроизводных анионных и нейтральных комплексов. В нем происходит дополнительная стабилизация благодаря коротким контактам Au–H (2.46 и 2.66 Å), а также H–S2 (3.78 Å) и H–O2 (2.01 Å) (табл. 5).

Таблица 5. Длины связей (Å) в комплексах $[Au(X_2(CY))_2]^+$, их продуктах взаимодействия с метаном $[AuCH_3(X(CY)X)(X(CY)XH)]^+$ и соответствующих переходных состояниях (X = S, Y = NH_2; X = O, Y = H)

Расстояние	Реагент		Продукт		TS_i	
	X = S, Y = NH_2	X = O, Y = H	X = S, Y = NH_2	S = O, Y = H	TS_{13}	TS_{14}
Au–X_1	2.41	2.08	2.38	2.06	2.42	2.09
Au–X_2	2.41	2.08	2.50	2.29	2.38	2.13
Au–X_3	2.41	2.08	2.40	2.08	2.40	2.03
Au–X_4	2.41	2.08	–	–	3.29	2.59
Au–C_3	–	–	2.11	2.08	2.33	2.60
Au–H	–	–	2.46	2.66	1.99	2.04
X_1–C_1	1.74	1.29	1.75	1.30	1.74	1.28
X_2–C_1	1.74	1.29	1.73	1.27	1.74	1.28
X_2–H	–	–	3.78	2.01	–	–
X_3–C_2	1.74	1.29	1.72	1.26	1.78	1.32
X_4–C_2	1.74	1.29	1.76	1.30	1.71	1.24
X_4–H	–	–	1.37	0.99	1.96	2.41
C_1–Y	1.33	1.10	1.34	1.10	1.34	1.10
N–H	1.02	–	1.02	–	1.02	–
C_3–H	–	–	3.14	–	1.28	1.14

Это приводит к увеличению теплового эффекта реакций (2) по сравнению с анионными аналогами на 3 ккал/моль для $[Au(S_2C–NH_2)_2]^+$ и на 37.3 ккал/моль для $[Au(O_2C–H)_2]^+$.

Структуры найденных переходных состояний (TS_{13}, TS_{14}) в реакции (2) (рис. 5в) подобны рассмотренными выше TS_{10} и TS_{11}; TS_{13} можно классифицировать как поздние (табл. 5): сильно ослаблена связь между уходящим водородом и метаном (1.28 Å), соответственно достаточно короткие расстояния S_4–H (1.96 Å) и Au–S_4 (3.29 Å). На поздний характер TS_{13} указывает небольшое расстояние Au–C_3 (2.33 Å) и слабый *транс*-эффект метильной группы, приводящий к незначительному отличию длин связей Au–S_1, Au–S_2. Найденное TS_{14} в отличие от TS_{13} соответствует более раннему типу: расстояние между уходящим лигандом и золотом существенно меньше (2.59 Å), укорочена связь C_3–H (1.14 Å) и соответственно увеличено расстояние H–O_4 (2.41 Å). С другой стороны, в TS_{14} и TS_{13} еще нет проявления *транс*-эффекта присоединяющейся метильной группы.

Дитиокарбаматный комплекс по сравнению с анионными серосодержащими соединениями реагирует с метаном с меньшей энергией активации (на 8 ккал/моль), но все же очень высокой. С помощью релаксации TS_{14} по координате реакции в сторону исходных веществ получено, что реакция метана с $[Au(O_2C–H)_2]^+$ в этом случае идет через стадию образования очень неустойчивого метанового комплекса, структуру которого не удалось локализовать вследствие пологой поверхности потенциальной энергии. С другой стороны, довольно большой энергетический выигрыш в реакции также создает предпосылки для снижения энергии активации.

Ацетилацетонатный комплекс. Соединения, содержащие классический лиганд координационной химии – асас, способны легко вступать в реакции с кислотами Льюиса по механизму электрофильного замещения с образованием замещенных ацетилацетонатных комплексов, благодаря чему его успешно применяют для синтеза золотосодержащих соединений с различными донорными углерод-, азот- и кислородсодержащими лигандами [25]. Как показали предыдущие расчеты, нейтральный комплекс золота(I) [Au^I(acac)] может реагировать с метаном аналогичным образом [13].

По этим причинам было интересно исследовать взаимодействие метана с $[Au(acac)_2]^+$. По данным расчета катионный ацетилацетонатный комплекс золота(III) (рис. 6а) имеет симметричную плоскую

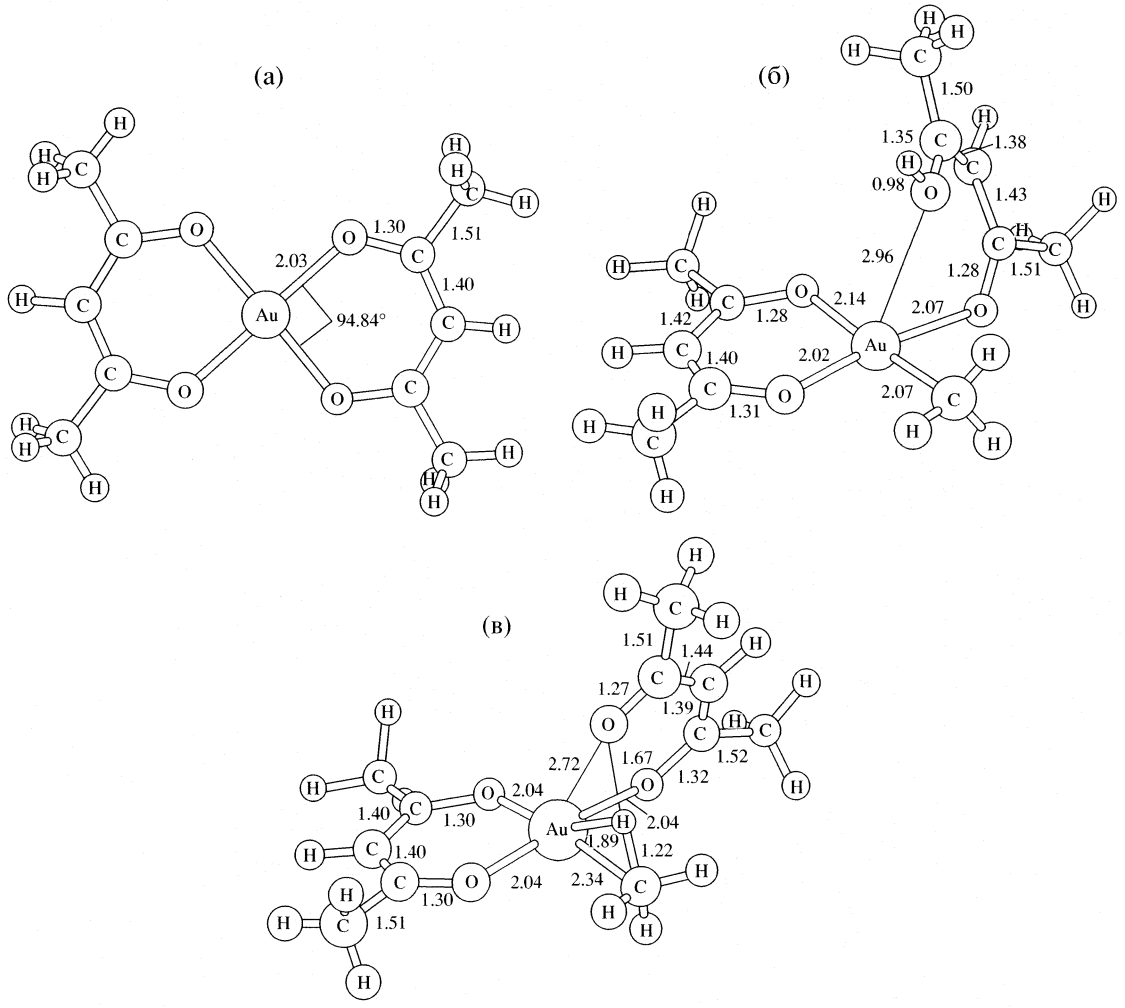


Рис. 6. Оптимизированные структуры и геометрические параметры исходного комплекса $[Au(acac)_2]^+$ (а), его продукта взаимодействия с метаном $[AuCH_3(acac)(acacH)]^+$ (б) и соответствующего переходного состояния (в).

структуру. Длина связи Au–O по сравнению с ее значениями в диформиатном комплексе сокращена на 0.05 Å. Реакция метана с $[Au(acac)_2]^+$, как и для других комплексов с хелатными лигандами, идет по схеме (2) с образованием метильного производного $[Au(CH_3)(acac)(acacH)]^+$ (рис. 6б) и сопровождается небольшими энергетическими затратами (5.4 ккал/моль).

В отличие от большинства найденных TS реакции активации метана комплексами золота с кислородсодержащими лигандами, являющимися ранними переходными состояниями (TS_{15}, рис. 6в), скорее можно отнести к позднему TS. В нем расстояние C–H значительно увеличено до 1.22 Å, имеется достаточно короткая связь O–H (1.67 Å) и, кроме того, заметно увеличено расстояние между атомами золота и кислорода из протонируемого лиганда (2.72 Å). Следует отметить достаточно короткое расстояние Au–C (2.34 Å) и отсутствие *транс*-эффекта метильной группы. Найденное TS_{15} отвечает высокому энергетическому барьеру (39.2 ккал/моль). Релаксация его по координате реакции показала, что процесс в этом случае идет без начального образования метанового комплекса, как это имело место в [Au(acac)] и $[Au(H_2O)_2Cl_2]^+$ [12, 13].

Результаты расчетов величин энергетических барьеров ($\Delta E^{\neq}$) и тепловых эффектов реакций метана со всеми исследованными комплексами золота с учетом взаимодействия продуктов (ΔE_1) и без него (ΔE) представлены в табл. 6. Обобщая полученные данные, можно разбить исследуемые комплексы на группы и расположить их в порядке увеличения энергии активации и энергетических затрат на реакцию:

$\Delta E^{\neq}$ $\quad Hal^- < RO^-, R_2N^- < RS^- < \pi$-лиганды,

ΔE_1 $\quad RO^-, R_2N^- < \pi$-лиганды $= Hal^- < RS^-$.

Таблица 6. Энергетические характеристики (E – в ккал/моль; ω – в $см^{-1}$) реакции метана с комплексами золота(III) типа S_E (в скобках – типа A_E)

Комплекс	$\Delta E^{\neq}$	ΔE	ΔE_1	ω
Анионные				
$[AuCl_4]^-$	41.1	14.5	1.8	332.4
$[AuBr_4]^-$	40.2	21.3	9.8	199.0
$[AuI_4]^-$	38.9	27.8	23.5	703.9
$[AuH_4]^-$	57.9	15.6	15.3	1324.2
$[Au(CN)_4]^-$	63.9	17.9	6.7	762.9
$[Au(OH)_4]^-$	41.6	1.4	–13.5	645.0
$[Au(OCH_3)_4]^-$	40.4	2.8	–11.5	1432.6
$[Au(O(CO_2)O)_2]^-$	43.8	4.6	4.6	822.7
$[Au(NH_2)_4]^-$	42.0	0.6	–8.5	250.8
$[Au(SH)_4]^-$	49.6	22.3	15.9	410.0
$[Au(S(CH_2)S)_2]^-$	49.9	24.0	24.0	891.0
Нейтральные				
$[Au_2Cl_6]$	43.8	–1.1	–3.9	550.0
[Au(acac)] [13]	9.3	–29.1	–29.1	419.6
[Au(acac)] [13]	(10.9)	(–24.6)	(–24.6)	(598.2)
$[Au(H_2O)Cl_3]$ (S_E(т)) [12]	44.6	–5.0	–13.3	680.8
$[Au(H_2O)Cl_3]$ (S_E(ц)) [12]	28.2	7.7	–0.6	123.1
Катионные				
$[Au(S_2C–NH_2)_2]^+$	41.9	20.6	20.6	474.5
$[Au(O_2C–H)_2]^+$	10.6	–32.7	–32.7	88.8
$[Au(H_2O)_2Cl_2]^+$(т) [12]	1.5	–5.3	–22.6	347.8
$[Au(H_2O)_2Cl_2]^+$(ц) [12]	10.5	21.2	–0.7	918.7
$[Au(acac)_2]^+$	39.2	5.4	5.4	373.7

Обозначения: $\Delta E^{\neq}$ – энергетический барьер; ΔE – энергии продуктов относительно невзаимодействующих реагентов без учета взаимодействия межу продуктами; ΔE_1 – энергии продуктов относительно невзаимодействующих реагентов с учетом взаимодействия между продуктами; ω – частота мнимого колебания в TS; S_E(т) и S_E(ц) – электрофильное замещение при атаке метана в *транс-* или *цис*-положение относительно аква-лиганда.

Таким образом, наименьшая энергия активации наблюдается для галогенных комплексов золота, а наибольшее ее значение характерно для соединений с π-лигандами (CN–). Зависимость теплового эффекта реакций подчиняется другой закономерности: наибольший проигрыш по энергии наблюдается для серосодержащих лигандов, тогда как для большинства кислородсодержащих комплексов процесс экзотермичен.

В зависимости от степени влияния CH_3-группы в продуктах на лиганд, находящийся в *транс*-положении, можно составить ряд *транс*-эффекта метильной группы:

$$H^- < acac^- < [S_2(CH)_2]^{2-},$$

$$NH_2^- < CN^-, OH^-, SH^- < CH_3O^- < I^-,$$

$$[O_2(CO)_2]^{2-} < [S_2CNH_2]^- < Br^- < Cl^- <$$

$$< [Cl_2Au(Cl_2)]^- < [O_2CH]^-.$$

Относительное расположение групп лигандов практически совпадает с известными из литературы рядами *транс*-влияния. Например, при сравнении одного из рядов, полученных на основании кинетических и спектральных исследований плоскоквадратных комплексов платины(II) [20]:

$$H_2O < OH^-, NH_3, Py < Cl^-, Br^- < SCN^-, I^-, NO_2^- <$$

$$< CH_3^- < PR_3, H^- < CO, CN^-, C_2H_4,$$

с недавно опубликованным на основании систематических расчетов методом функционала плотности PBE/SBK-3z для аллильных комплексов палладия $[Pd(\eta^3\text{-}C_3H_5)ClL]$ [26]:

$$H_2O, NH_3, Py < Cl^-, Br^-, I^-, CO, C_2H_4 <$$

$$< SCN^-, NO_2^-, PR_3, OH^- < CN^- < CH_3^-, H^-.$$

Видно, что исключение составляют CO, C_2H_4 и OH^-.

Авторы выражают благодарность А.В. Макарову за помощь в проведении расчетов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-33131-а) и гранта Президента РФ для поддержки кандидатов наук и их научных руководителей (МК-1615.2005.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hutchings G.J.* // Gold Bul. 2004. № 37. P. 3.
2. *Грязнов В.М., Орехова Н.В.* // Катализ благородными металлами. М.: Наука, 1989. С. 250.
3. Каталитический бюллетень научного совета по катализу РАН. 2000. № 1. 44 с.
4. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* // Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 202 с.
5. *Shilov A.E., Shteiman A.A.* // Coord. Chem. Rev. 1977. V. 24. P. 97.
6. *Mason W.R., Gray H.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 5721.
7. *Kharash M.S., Isbel H.S.* // Ibid. 1931. V. 53. P. 3053.
8. *Shul'pin G.B.* // J. Organomet. Chem. 1981. V. 212. P. 267.
9. *Baukova T.V., Kuzmina L.G., Oleinikova N.A. et al.* // J. Organomet. Chem. 1997. V. 530. P. 27.

10. *Левченко Л.А., Садков А.П., Ларионцева Н.В. и др.* // Докл. РАН. 2004. Т. 394. С. 272.
11. *Shul'pin G.B., Shilov A.E., Suss-Fink E.* // Tetrahedron. 2001. V. 42. P. 7253.
12. *Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е.* // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 2. С. 191.
13. *Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф.* // Кинетика и катализ. 2007. № 2.
14. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
15. *Пичугина Д.А., Шестаков А.Ф., Кузьменко Н.Е.* // Журн. Физ. химии. 2004. Т. 78. № 11. С. 2014.
16. *Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
17. *Basch H., Jasien P.G.* // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612.
18. *Gonzalez C., Schlegel H.B.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 21554.
19. *Падеффет Р.* // Химия золота. М.: Мир, 1982. 259 с.
20. *Коттон Ф., Уилкинсон Д.* // Современная неорганическая химия. Ч. 1. М.: Мир, 1969. 228 с.
21. *Raubenheimer H.G., Gronje S.* // Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology / Ed. by H. Schmidbaur. Willey: Chichester, 1999. 588 p.
22. *Hargittai M., Schulz A., Reffy B., Kolonits M.* // J. Amer. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 1449.
23. *Andrews L., Wang X.* // Ibid. 2003. V. 125. P. 11751.
24. *Nalbandian L., Papatheodorou G.N.* // Vib. Spectrosc. 1992. V. 4. P. 25.
25. *Vicente J., Chicote M.T.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 193. P. 1143.
26. *Ткаченко О.Ю., Белов А.П.* // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 3. С. 442.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1028–1033

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.541

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И НАНЕСЕННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАКИСИ АЗОТА

© 2007 г. Т. П. Гайдей*, А. И. Кокорин, Н. Пиллет***, М. Е. Струкова*, Э. С. Хаустова*, Г. Г. Шмурак*, Н. Т. Ярошенко***

**РНЦ "Прикладная химия", Санкт-Петербург*

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

****Национальный центр космических исследований (CNES), Тулуза, Франция*

E-mail: kokorin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 16.05.2006 г.

Приведены результаты исследования активности массивных металлических и оксидных нанесенных катализаторов в реакции разложения N_2O как потенциально возможного ракетного топлива. На основе представленных данных обоснован выбор активных компонентов (носители, ионы металлов переходного ряда, способы приготовления катализаторов), которые могут стать основой для разработки активного катализатора разложения N_2O.

В связи с ужесточением требований по экологической безопасности к ракетным топливам в последнее время все большее внимание привлекает N_2O как высокоэнергетическое и экологически чистое однокомпонентное ракетное топливо для двигателей малой тяги в космических аппаратах [1–4]. На борту космического аппарата N_2O может храниться в жидком виде, а при подаче в двигатель легко газифицируется и может использоваться в качестве "холодного" газа. При каталитическом разложении N_2O образуются высокоэнергетические продукты, которые можно использовать как в микродвигателях коррекции, так и в системах жизнеобеспечения на борту космического аппарата.

Применение в космической технике сдерживается отсутствием высокоэффективного катализатора разложения N_2O в условиях космоса. Разработка такого катализатора является сложной задачей, что обусловлено, с одной стороны, высокими требованиями, предъявляемыми к условиям работы двигателя, а с другой – термодинамическими и химическими свойствами самой закиси азота [5].

Так как в процессе работы температура в слое катализатора может достигать 1600°C, не исключено, что для микроракетного двигателя или газогенератора потребуется разработка катализаторов двух типов. Для верхней части реактора – высокоактивный катализатор, обеспечивающий динамические характеристики двигателя, а для части, близкой к соплу, – менее активный металлический или гранулированный катализатор, обеспечивающий работоспособность двигателя в высокотемпературной зоне.

Данная работа посвящена поиску наиболее активных систем в реакции разложения закиси азота, которые могут стать основой при разработке катализатора разложения N_2O для задач ракетно-космической техники.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выбора соединений, устойчивых в зоне высоких температур (т.н. катализатор второго слоя) исследовали катализаторы типа "металлорезина". Их получали в виде проволоки диаметром 0.2 мм из исходных материалов, которые могли быть устойчивы в данном процессе: платина, платино-родиевый сплав (10% Rh), платино-иридиевый сплав (10% Ir), никель, никель-хромовый сплав (20% Cr). Образцы в виде пористых брикетов диаметром 10 мм готовили прессованием специально уложенных заготовок из проволочной спирали. Условия прессования выбирали таким образом, чтобы высота брикета была 20 мм. Длина проволоки для изготовления одного образца во всех случаях равнялась 8 м. Эта технология позволила получать образцы с одинаковой площадью поверхности и одинаковой порозностью. Перед испытанием все исследуемые образцы подвергали термообработке на воздухе при 600°C в течение 3 ч.

После такой термообработки образцы на основе платины не изменяли ни цвета, ни массы. На брикетах из нихрома появлялись цвета побежалости, что свидетельствовало об образовании

на поверхности проволоки тонкой оксидной пленки, но масса брикета при этом не изменялась. Брикеты на основе никеля существенно изменялись, приобретая зеленый цвет, при увеличении массы на 1.5%, что указывало на окисление проволоки, подтвержденное данными рентгенографического анализа.

Гранулированные катализаторы получали с использованием готового носителя методом многократной пропитки [6]. Для получения сравнительных данных по активности, образцы готовили на одной партии высокотемпературного оксидалюминиевого носителя с размером гранул 0.8–1.25 мм, который по фазовому составу представлял смесь $(\gamma + \theta + \alpha)$-$Al_2O_3$ [7]. При конечной температуре термообработки 750°C он имел удельную поверхность 110 $м^2/г$, суммарный объем пор 0.34 $см^3/г$, разнородно пористую структуру с набором микро-, макро- и мезопор.

В качестве исходных солей активного компонента (АК) применяли растворы H_2PtCl_6, $PdCl_3$, $Pd(NO_3)_2$, $RhCl_3$, $RuOHCl_3$, H_2IrCl_6, $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, H_2CrO_4, $Mn(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$. Содержание АК в катализаторах изменяли от 3.5 до 36%. Высокая начальная концентрация АК обусловлена тем, что в процессе приготовления катализатора часть АК (до 5%) может взаимодействовать с носителем, что приводит к потере активности катализатора [8]. Приготовление образцов в таком широком диапазоне концентраций обусловлено необходимостью выбора оптимального состава катализаторов. Термообработку пропитанных носителей проводили при 300–350°C. Металлы платиновой группы после внесения заданного количества АК подвергали восстановлению при 400–450°C. Для приведения всех образцов в одинаковое исходное состояние перед испытаниями их подвергали термообработке на воздухе при 600°C в течение 3 ч.

Так как оксиды переходных металлов Co, Ni, Mn, Cu, Cr, Fe проявляют довольно высокую активность в реакции разложения N_2O и обладают высокой термической и химической устойчивостью [9–12], для сравнения свойств АК на их основе была приготовлена серия окисных катализаторов, содержащих до 30% АК в пересчете на металл на том же самом оксидалюминиевом носителе, что и для катализаторов платиновой группы.

Одна из основных задач при разработке катализатора разложения N_2O – поиск активных компонентов, инициирующих процесс разложения в двигателе при наименьшей затрате энергии извне. За меру каталитической активности была выбрана минимальная температура начала реакции t_0. Такой критерий оценки активности применялся ранее [5, 9, 10]. Исследования проводили на двух установках: установке проточного типа и установке с дифференциальным замером температуры в реакторе. В качестве рабочего тела использовали чистую закись азота, что позволяло моделировать работу катализатора в двигателе.

В реактор проточного типа, представляющий собой кварцевую трубку диаметром 18 мм с "ложным" дном, загружали 10 $см^3$ катализатора (высота слоя 25–30 мм). При определении активности металлических катализаторов из проволоки, в виде пористых брикетов, применяли кварцевый реактор диаметром 10 мм. На внешней поверхности реактора в зоне катализатора закрепляли хромель-алюмелевую термопару для автоматического регулирования скорости его нагрева. Замер температуры начала реакции t_0 осуществляли хромель-копелевой (до 600°C) или хромель-алюмелевой (до 1200°C) термопарой, установленной непосредственно в слое катализатора. Расход N_2O составлял 100 $см^3$/мин (0.0033 г/с); скорость нагрева реактора 5 K/мин поддерживалась автоматически на протяжении всего опыта. По мере нагрева реактора, начиная со 100°C, через каждые 20 K (4 мин) определяли состав отходящих газов на хроматографе. После достижения заданной температуры обогрев реактора автоматически отключался. По мере его охлаждения, через каждые 5 мин проводился анализ отходящих газов для определения температуры прекращения реакции. После охлаждения реактора до 100°C снова включали обогрев и проводили повторное определение активности катализатора.

За минимальную температуру начала реакции принимали температуру t_0, при которой в составе газов наблюдалось появление кислорода и азота. На основании полученных данных рассчитывали степень разложения N_2O в зависимости от температуры и по уравнению первого порядка – кинетические характеристики (до степени разложения N_2O, равной 0.3).

Для уточнения полученных результатов была разработана методика, которая позволяла измерять температуру начала реакции дифференциальной термопарой с хроматографическим анализом продуктов реакции. Реактор представлял собой кварцевую трубку с "ложным" дном, которая разделена на две ячейки непроницаемой кварцевой перегородкой (рис. 1). В одну ячейку помещали инертный носитель (гранулы кварцевого стекла) размером 0.8–1.25 мм и массой 5 г, в другую – такое же количество исследуемого катализатора. В середину слоя носителя и катализатора устанавливали дифференциальную хромель-копелевую термопару; скорость нагрева реактора – 10 K/мин, скорость подачи N_2O – 100 $см^3$/мин. Начало реакции фиксировали отклонением самописца регистрирующего прибора и данными хроматографического анализа. Типичная термограмма процесса изображена на рис. 2.

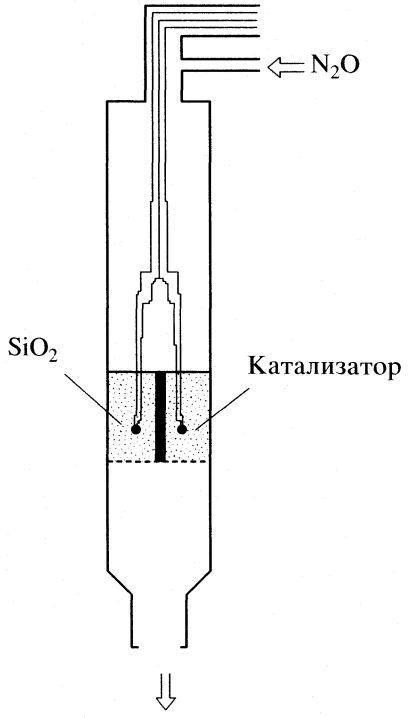


Рис. 1. Схема реактора с дифференциальной термопарой.

Некоторые физико-химические характеристики исходных образцов нанесенных катализаторов представлены на рис. 3 и в табл. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активность металлических катализаторов определяли в установке проточного типа до температуры нагрева 800°C, т.е. ниже температуры начала гомогенного разложения. Установлено, что по температуре инициирования процесса разложения N_2O (t_0) катализаторы располагаются в следующий ряд: Ni (510°C) > Pt, Pt–Rh, Pt–Ir (~560°C) > > нихром (710°C). Степень разложения N_2O при 800°C была: для Ni ≈ 0.34; для Pt и ее сплавов с Rh и Ir ≈ 0.26, для нихрома ≈0.03, т.е. наименьшая скорость разложения наблюдалась на нихроме.

Изучение катализаторов после испытаний (два нагрева до 800°C) показало, что образцы на основе платины по цвету не изменились, хотя наблюдалась некоторая потеря массы (≈0.1%). Образцы на основе нихрома приобрели зеленый цвет, их масса увеличилась, что указывает на окисление поверхности проволоки. Наиболее сильное изменение наблюдалось у образцов на основе никеля: они становились зеленого цвета, а их масса увеличилась на 4.5%. Это свидетельствует о существенном окислении никелевой проволоки. По-видимому, относительно высокую их активность можно объяснить образованием оксида никеля, который проявляет заметную активность в реакции разложения N_2O [9, 10].

Таким образом, в качестве катализаторов второго слоя можно использовать соединения на основе платины, которые активны в данной реакции и не претерпевают заметных изменений при нагреве до 800°C в атмосфере N_2O и продуктов ее разложения, что увеличит ресурс работы двигателя. Кроме того, для них характерна высокая теплопроводность, что позволит организовать эффективное перераспределение тепла в реакторе.

Исследование активности приготовленных катализаторов показало (рис. 4), что в режиме непрерывного нагрева зависимость степени разложения N_2O (x) от температуры имеет S-образную

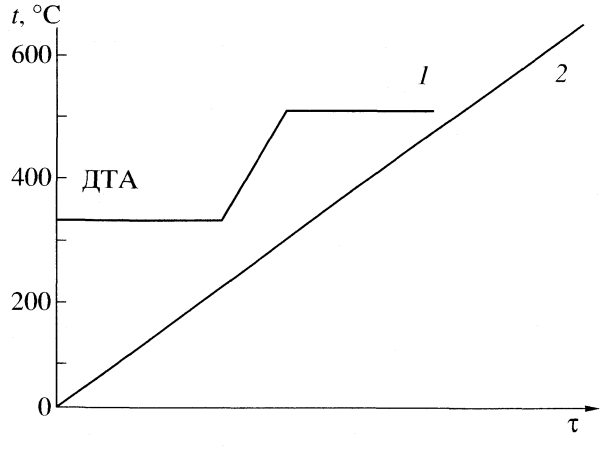


Рис. 2. Термограмма определения начала реакции разложения при помощи дифференциальной термопары; *1* – дифференциальная кривая, *2* – кривая нагрева образцов.

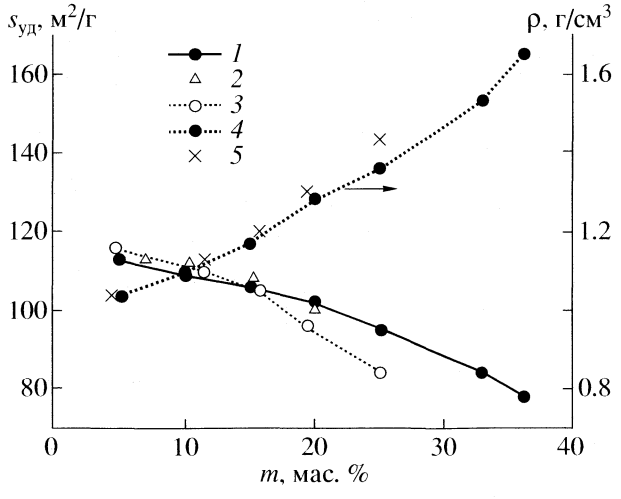


Рис. 3. Зависимости удельной поверхности $s_{уд}$ (*1–3*) и насыпной плотности ρ (*4*, *5*) исходных катализаторов, нанесенных на Al_2O_3, от содержания АК (m) для: Ir (*1*, *4*), Ru (*2*), Co (*3*, *5*).

форму, т.е. при относительно низкой температуре наблюдается индукционный период процесса разложения. С дальнейшим повышением температуры скорость превращения резко возрастает, а после достижения степени разложения $x \approx 0.9$ она значительно уменьшается.

Сравнение активности нанесенных катализаторов показало, что образцы, приготовленные на основе металлов Pt-группы, по активности превосходят катализаторы, приготовленные на основе других переходных металлов (рис. 4, табл. 2). В дальнейшем эти две группы катализаторов будут рассмотрены отдельно.

Катализаторы на основе металлов Pt-группы. Сравнение данных по активности (при $x = 0.2$) катализаторов, содержащих 13–15% АК, после первого и второго цикла показало, что температурное воздействие в токе N_2O по-разному влияет на их активность. Так, активность катализаторов на основе Pt практически не изменялась, а активность катализаторов на основе Ir и Pd даже несколько повышалась. Наиболее заметное влияние термообработка оказывала на родиевые и рутениевые катализаторы: значение T_0 реакции снижается на 70–80 K, что указывает на существенное повышение их активности. По температуре начала разложения при степени превращения $x = 0.2$ нанесенные катализаторы на основе металлов платиновой группы при содержании АК 13–15% при втором измерении активности до 600°C могут быть расположены в следующий ряд, который был подтвержден и дифференциальным методом: Rh (255°C) > Ru (320°C) > Ir (330°C) > > Pt (430°C) > Pd (490°C).

Из полученных данных следует, что в катализе реакции разложения N_2O наиболее активны катализаторы на основе родия – они инициируют процесс разложения N_2O ($x = 0.05$) уже при 220°C. Наименьшую активность проявляют катализаторы на основе Pd: степень разложения $x = 0.05$ достигается при 420°C, а степень разложения $x = 0.5$ – только при $t_{0.5} = 535$°C (для сравнения на Rh – при 295°C, на Ir – при 315°C, на Pt – при 470°C).

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства исходных образцов нанесенных катализаторов

Активный компонент	m, мас. %	ρ, г/см^3	$s_{уд}$, м^2/г
Pd (из $Pd(NO_3)_2$)	4.7	1.03	115
Pd (из $PdCl_2$)	6.2	1.04	110
Pd (из $PdCl_2$)	9.9	1.06	95
Pt	5.5	1.05	114
	9.8	1.13	110
	13.1	1.18	105
Rh	3.5	1.02	115
	14.4	1.16	110
NiO	6.4	1.02	112
	9.3	1.07	106
	20.4	1.29	87
Fe_2O_3	19.0	1.35	110
MnO_2	15.5	1.12	109
CuO	18.6	1.21	110
Cr_2O_3	20.0	1.09	88

Примечание. Для оксидов приведено содержание АК в пересчете на металл.

На рис. 5 представлены температурные зависимости константы скорости распада N_2O в аррениусовских координатах. Наблюдаемые линейные зависимости позволили рассчитать энергетические характеристики процесса. Все катализаторы значительно различаются по этим показателям: величина энергии активации E_a находится в ин-

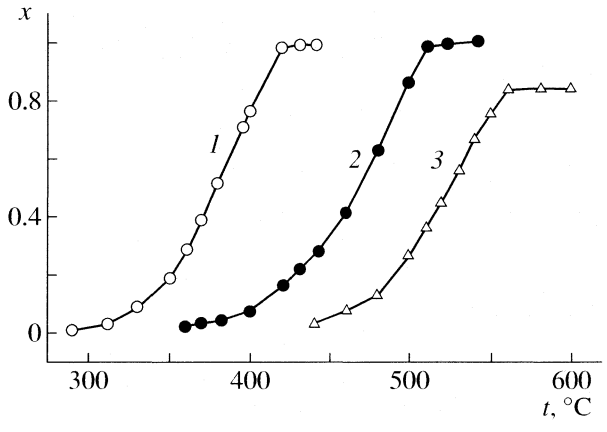


Рис. 4. Зависимости степени разложения N_2O от температуры образцов: *1* – Rh_2O_3/Al_2O_3, *2* – ZrO_2, *3* – Cr_2O_3/Al_2O_3.

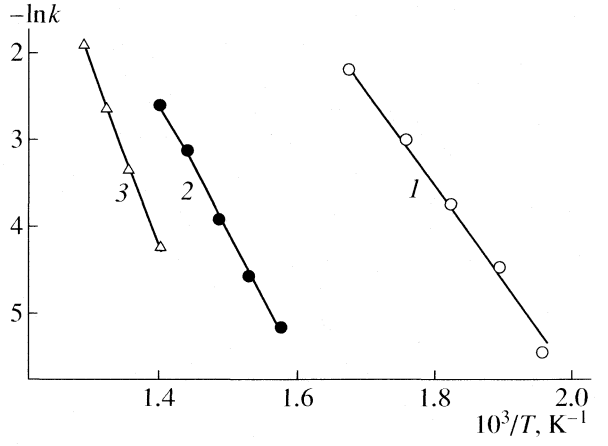


Рис. 5. Зависимости ln$k$ от температуры для образцов; *1–3* – см. рис. 4.

Таблица 2. Зависимость температуры t_x в каталитическом реакторе при x = 0–0.9 разложения N_2O от содержания (по расчету) активного компонента m, нанесенного на Al_2O_3

АК	m, мас. %	t_0, °C	$t_{0.05}$, °C	$t_{0.5}$, °C	$t_{0.9}$, °C
Rh	4	200	265	423	360
	15	200	260	340	390
Rh*	15	160	220	295	355
Pt	6	300	400	495	570
	13	290	380	470	535
Pd**	5	205	260	310	360
Pd***	6	300	410	530	580
Pd***	13	310	420	535	570
	6	380	500	595	
NiO	9	395	475	590	–
	20	360	425	550	
Fe_2O_3	19	410	465	555	–
Cr_2O_3	20	390	445	510	–
CuO	19	390	440	510	–
MnO_2	16	360	430	470	–

* Отмыт HNO_3; ** из $PdCl_2$; *** из $Pd(NO_3)_2$.

тервале от 174 (для Pd) до 118 кДж/моль (для Ir). Сравнение значений E_a, полученных в условиях проведения первого и второго опытов, и данных по изменению в этих опытах массы образца, позволяют сделать вывод о том, что окисление поверхности катализатора приводит к снижению энергии активации. Для родиевого катализатора уменьшение энергии активации на 60 кДж/моль приводит к тому, что уже при 260°C степень разложения N_2O на "тренированном" (окисленном) образце достигает величины x = 0.05, а при 305°C

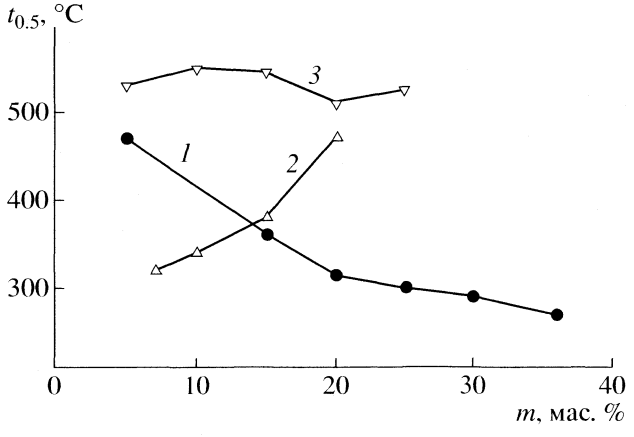


Рис. 6. Изменение температуры $t_{0.5}$ в каталитическом реакторе при разложении N_2O от содержания АК (m), нанесенного на Al_2O_3; *1* – Ir, *2* – Ru, *3* – Co.

значение x = 0.2 (второе измерение). Аналогичное поведение характерно для всех платиновых металлов. Для рутениевого катализатора уменьшение E_a после тренировки в N_2O составляет 90 кДж/моль и соответственно на 100 K снижается температура начала реакции разложения. Полученные результаты хорошо согласуются с данными для окислов иридия и родия [11].

Исследование влияния концентрации металлов Pt-группы на активность показало, что максимальная активность достигается при различном их содержании в катализаторе (рис. 6). Для катализаторов на основе иридия характерен непрерывный рост активности вплоть до увеличения содержания АК до 36%. Однако в процессе испытаний происходит окисление иридия с образованием Ir_2O_3 [13].

Для катализаторов на основе Rh высокая активность наблюдается при m < 20% АК. Активность окисленного катализатора выше, чем активность дисперсного металлического родия. Для родиевых систем в процессе работы также характерно окисление частиц металла с образованием Rh_2O_3 [11]. Отметим, что наблюдаемые несколько заниженные значения активности Rh-катализаторов обусловлены наличием в исходной соли примеси меди, оказывающей дезактивирующее действие. Отмывка родиевого катализатора от примеси меди слабым раствором HNO_3 заметно повышает его активность (табл. 2).

Для палладиевых катализаторов установлено влияние исходной соли на их активность: катализаторы, полученные из азотнокислой соли более активны, чем полученные из хлоридов палладия (табл. 2). Для катализаторов на основе Ru максимальная активность наблюдалась на образце, содержащем 7% АК. Для рутениевых катализаторов характерно сильное изменение (потеря) массы, что может свидетельствовать об образовании летучего оксида RuO_4 [13]. Для катализаторов, содержащих Pt, характерно незначительное увеличение активности с ростом концентрации: T_0 снижается на ≈20 K при увеличении содержания АК от 5 до 13%. Для платиновых катализаторов наблюдается наименьшее увеличение массы, что подтверждает их высокую устойчивость в окислительной среде в процессе разложения N_2O.

Таким образом, из катализаторов на основе металлов Pt-группы, наибольшую активность в реакции разложения N_2O проявляют системы на основе Rh, Ru и Ir. В процессе работы при высоких температурах (вследствие своего окислительного потенциала) они окисляются, что подтверждено данными рентгеноструктурного анализа, т.е. их можно рассматривать как оксидные катализаторы. Однако катализаторы на основе рутения и иридия при высоких температурах образуют легко летучие оксиды, что приводит к потере

АК и, как следствие, к снижению активности катализатора. Поэтому для разработки катализатора разложения N_2O в качестве АК можно рекомендовать родий как один из наиболее стабильных в данном процессе.

Катализаторы на основе других оксидов металлов. Известно, что оксиды многих переходных металлов: Co, Ni, Mn, Cu, Cr, Fe проявляют достаточно высокую активность в реакции разложения N_2O и обладают высокой термической и химической устойчивостью [9–12]. Для выбора АК на их основе была приготовлена серия оксидных катализаторов, содержащих до 30% АК в пересчете на металл на том же оксидалюминиевом носителе, что и катализаторы Pt-группы. Некоторые характеристики этих катализаиоров приведены в табл. 1 и на рис. 3, а их каталитические свойства – в табл. 2 и на рис. 4–6.

Показано, что зависимость степени разложения N_2O от температуры для этой группы катализаторов имеет такую же выраженную S-образную форму, как и для металлов Pt-группы, хотя по активности они им уступают. Кроме того, в отличие от рассмотренных выше систем, активность катализаторов на основе переходных металлов после второго цикла, т.е. после нагрева до 600°C в токе N_2O и продуктов его разложения, заметно не меняется. Исследованные катализаторы, содержащие ~20% АК/Al_2O_3, по своей активности (при $x = 0.05$) весьма близки и могут быть расположены в следующий ряд: Co_3O_4 (415°C) > > NiO (425°C) > MnO_2 (430°C) > CuO (440°C) > > Cr_2O_3 (445°C) > Fe_2O_3 (465°C).

Таким образом, среди исследованных катализаторов на основе неблагородных металлов наибольшую активность проявляют оксиды кобальта, далее располагаются оксиды меди, марганца и хрома. Оксиды этих металлов могут стать основой для разработки дешевого катализатора разложения N_2O. Расчет энергии активации показал, что самое высокое значение наблюдается у образцов на основе CuO и Cr_2O_3 (187–176 кДж/моль), меньшие значения – у образцов на основе MnO_2, Co_3O_4 и NiO (133–143 кДж/моль). Поэтому при высоких температурах (более 800°C) можно ожидать изменений в ряду активности указанных оксидов.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно заключить, что для разработки нанесенного катализатора на основе неблагородных металлов в качестве активного компонента можно рекомендовать оксиды Co, Cu, Mn и Cr. Последние три оксида выбраны для разработки катализаторов разложения N_2O смешанного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС (грант № 03-53-5301).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zakirov V., Sweeting M., Lawzennce T., Sellers J.* // Acta Astronautica. 2001. V. 48. № 5–12. P. 353.
2. *Zakirov V.* Investigation into nitrous oxide propulsion option for small satellite applications. Ph. D. Thesis. Surrey: Univ. Guilford, 2001. 170 p.
3. *Sermon P.A., Gibbon D.M., Zakirov V. et al.* // Proc. of the First Intern. Conf. on Green Propellants for Space Propulsion. Noordwik (Netherlands). 20–22 June 2001. P. 2001–2008.
4. *Гайдей Т.П., Кокорин А.И., Пиллет Н., Ярошенко Н.Т.* // Журн. физ. химии. В печати.
5. *Гайдей Т.П., Тюряев И.Я.* // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 1. С. 84.
6. *Гайдей Т.П., Новгородов В.Н., Тюряев И.Я.* // Там же. 1994. Т. 67. № 1. С. 21.
7. *Юрченко Э.Н., Боронин А.И., Гайдей Т.П.* // Там же. 1994. Т. 67. № 1. С. 14.
8. *Escard J., Leclere G., Contur J.P.* // J. Catal. 1973. V. 29. № 1. P. 31–39.
9. *Winter E.R.S.* // Ibid. 1969. V. 15. P. 144.
10. *Winter E.R.S.* // Ibid. 1970. V. 19. P. 32.
11. *Saito Y., Yoneda Y., Makishima S.* // Actes du 2^e Congres Internat. de Catalyse, V. I, Paris, 1961. P. 1937–1953.
12. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1969. 455с.
13. *Бойцов А.В., Бойцова Г.Ф., Авдонина Н.А.* Благородные металлы. М.: Металлургия, 1946. 385 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1034–1038

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 544.142.3:546.72:547.979.733:577.112.386.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКТАСУЛЬФОФЕНИЛТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНАТА ЖЕЛЕЗА С ГИДРОКСИЛ-ИОНОМ И ЦИСТЕИНОМ

© 2007 г. Е. В. Кудрик, В. Н. Шишкин, С. В. Макаров, М. В. Володарский

Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: makarov@isuct.ru

Поступила в редакцию 18.07.2006 г.

Изучена кинетика реакции октасульфофенилтетрапиразинопорфиразината железа с гидроксил-ионом и цистеином. Предложены схемы стадий процессов. Показано, что исследуемые реакции сопровождаются образованием анионных пентакоординационных комплексов.

Взаимодействие комплексов железа с такими биологически важными молекулами, как кислород, оксид азота(II), аминокислоты и др. в последние годы привлекают пристальное внимание исследователей [1–3], так как многие биохимические процессы включают эти реакции [4]. Изучены механизмы ряда реакций с участием комплексов железа, отличающихся валентностью и спиновым состоянием центрального катиона металла, а также электронным строением лиганда [5, 6].

Ранее нами был синтезирован комплекс железа с октасульфофенилтетрапиразинопорфиразином $(H_2O)_2FePyzPz(PhSO_3^-)_8$ (**1**), изучены процессы его взаимодействия с пиридином, 4-цианопиридином и пиразином [7]. Установлено, что под влиянием электроноакцепторного тетрапиразинопорфиразинового макроцикла центральный катион железа стабилизирован в степени окисления +2 и низкоспиновом состоянии. Показано, что процесс замещения воды в комплексе протекает по диссоциативному механизму с предварительным образованием посредством водородных связей комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 с пиридином и 4-цианопиридином и по классическому диссоциативному механизму в случае пиразина. Кроме того, данный комплекс отличается низкой реакционной способностью в реакциях экстракоординации. Сведения о каталитической активности этого комплекса в редокс-реакциях отсутствуют. В настоящей работе обсуждаются данные о кинетике взаимодействия комплекса **1** с гидроксил-ионом и L-цистеином.

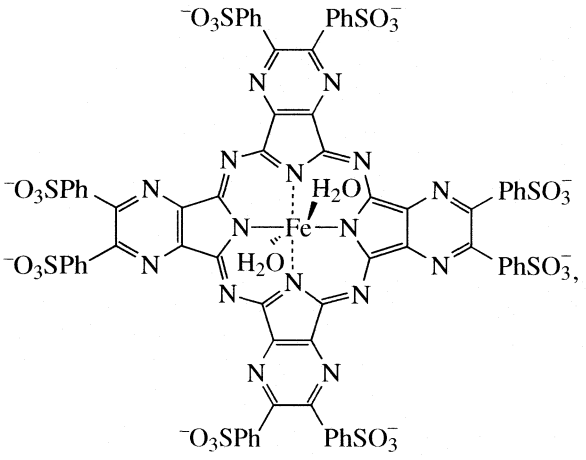
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс **1** получен и очищен по методике, приведенной в работе [7]. L-цистеин и S-метилцистеин (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

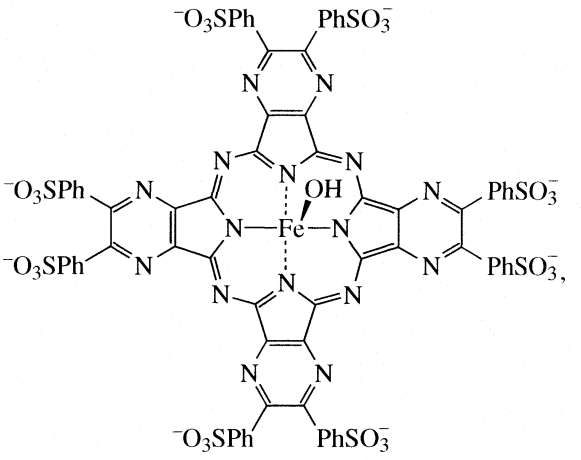
Кинетические измерения проводили с использованием термостатируемого (±0.1°C) stopped-flow-спектрофотометра (SX-17 MV, Applied Photophysics) путем быстрого смешения раствора комплекса **1** (2.25×10^{-5} моль/л) с избытком реагента (условия реакции псевдопервого порядка). Кинетические кривые регистрировались на длинах волн 535 и 640 нм. Для каждой концентрации проводили не менее пяти параллельных измерений. Отклонения в них не превышали 5%. Эксперименты stopped-flow высокого давления проведены до давлений 130 МПа с использованием прибора, описанного ранее [8]. Кинетические кривые записаны на IBM-совместимом компьютере и проанализированы с помощью пакетов программ OLIS KINFIT (Bogart, GA, 1989) или OriginPro 6.0. Растворы для измерений готовили с использованием ультрачистой воды. Для контроля pH использовали ТРИС-буфер и трифторметансульфоновую кислоту (Aldrich). Ионную силу растворов ($I = 0.1$) контролировали с помощью добавок перхлората натрия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие с гидроксил-ионом. Методом спектрофотометрического титрования [7] установлено, что комплекс **1** в водных растворах характеризуется величиной $pK_a = 12.1 \pm 0.2$. При этом важно отметить, что взаимодействие гидроксил-иона с **1** является необратимым и приводит к образованию анионного пентакоординационного комплекса железа (**2**),



1



2

который может быть выделен в твердом виде. Строение соединения **2** подтверждено методом ^{17}O ЯМР-спектроскопии [9]. Образование подобных соединений наблюдалось ранее при взаимодействии комплекса железа с тетрафенилпорфином и фторид-иона [10]. В [10] показано, в частности, что такого рода комплексы представляют несомненный интерес для активации молекулярного кислорода.

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения исходного комплекса **1** и анионного комплекса **2**, измеренные в воде при различных значениях pH. Как следует из рис. 1, спектр комплекса **1** весьма чувствителен к pH, что указывает на значительные изменения в электронной системе лиганда при переходе от **1** к **2**, связанные с переносом электрона с экстралиганда (гидроксильной группы) на единую макросистему сопряжения тетрапиразинопорфиразинового макроцикла. Как следует из данных ^{17}O ЯМР-спектроскопии [9], сигнал атома кислорода координированной гидроксильной группы проявляется практически в той же области, что и сигнал атомов кислорода в пероксиде водорода. Этот факт позволяет сделать вывод о практически полном переносе электрона с гидроксила на макроциклическую систему сопряжения. Однако в отличие от аналогичных комплексов с тетрафенилпорфином соединение **2** не окисляется кислородом воздуха, т.е. такого рода восстановление является необратимым.

Зависимость $k_{1набл}$ от [KOH], найденная при 25°C, представляет собой S-образную кривую, указывающую на то, что в ходе взаимодействия имеет место одно кислотно-основное предравновесие и величина истинной константы скорости k_1 может быть найдена из уравнения

$$k_{1набл} = k_1 K_a/([H^+] + K_a). \qquad (1)$$

Зная величину pK_a данного комплекса (12.1 ± 0.2), из этого уравнения легко найти значение k_1, которое оказалось равным 182 ± 16 c^{-1}. Из зависимости k_1 от давления при [KOH] = 0.2 моль/л определено значение активационного объема: $\Delta V^{\neq}$ = = +13.4 ± 0.3 $см^3$/моль. Эта величина близка к значению $\Delta V^{\neq}$, соответствующему процессу диссоциации координированной воды. Таким образом, схему взаимодействия октасульфофенилтетрапиразинопорфиразината железа с гидроксил-ионом можно представить следующим образом:

$$(H_2O)_2FePyzPz(PhSO_3^-)_8 \longleftrightarrow$$
$$\longleftrightarrow (H_2O)(OH^-)FePyzPz(PhSO_3^-)_8 + H^+, \quad K_a; \qquad (2)$$

$$(H_2O)(OH^-)FePyzPz(PhSO_3^-)_8 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (OH^-)FePyzPz(PhSO_3^-)_8 + H_2O, \quad k_1. \qquad (3)$$

Скоростьопределяющей стадией в этой схеме является стадия (3).

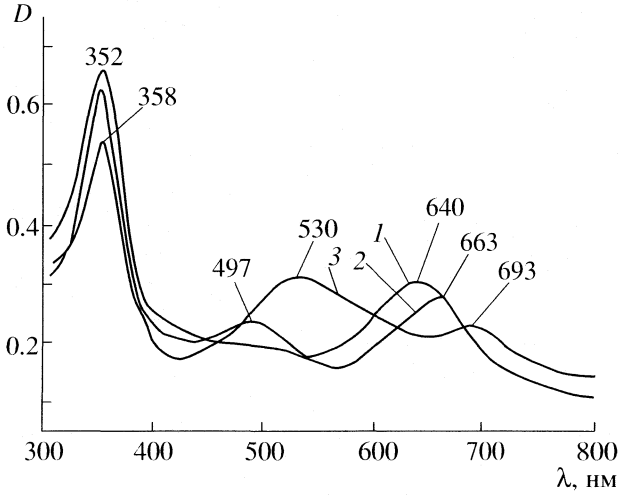


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплекса **1** в зависимости от pH водных растворов (I = 0.1, 25°C): 0.7 (*1*), 6.92 (*2*), 12.34 (*3*).

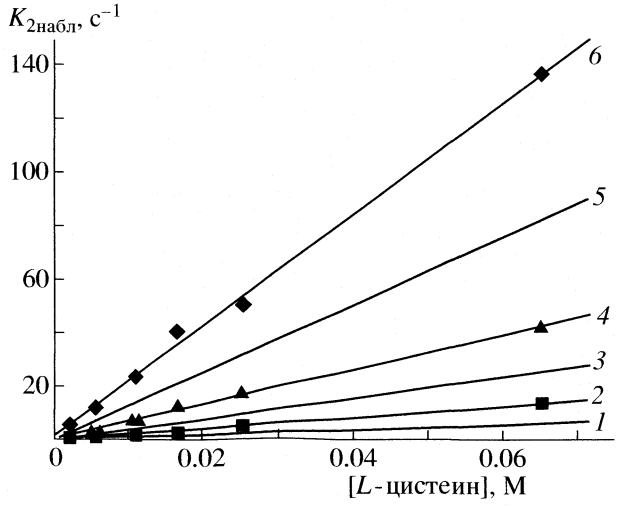


Рис. 2. Зависимости $k_{2набл}$ от концентрации L-цистеина при различных температурах (0.01 М ТРИС-буфер, I = 0.1, pH 7): 10 (*1*), 15 (*2*), 20 (*3*), 25 (*4*), 30 (*5*), 35°C (*6*).

Взаимодействие с цистеином. Как и в случае реакции с гидроксил-ионом, при взаимодействии комплекса **1** с цистеином раствор меняет цвет с зеленого на красный, при этом его электронный спектр поглощения трансформируется в спектр, повторяющий спектр анионного комплекса **2**. Это позволяет заключить, что в случае цистеина также имеет место образование анионного пентакоординационного комплекса, подобного комплексу **2**. Данная реакция протекает весьма быстро как в кислых, так и в нейтральных средах.

Известно, что цистеин в водных растворах в зависимости от кислотности среды может существовать в различных формах, отличающихся общим зарядом [11]. В кислых средах ($1 < pH < 3$) молекула цистеина существует в основном в форме монокатиона, образованного за счет протонирования аминогруппы. В средах с pH, близкими к нейтральным, основной формой является цвиттер-ионная структура, имеющая общий нейтральный заряд.

Проанализируем влияние pH на кинетические параметры реакции L-цистеина с комплексом **1**. На рис. 2 представлена зависимость наблюдаемой константы скорости реакции комплекса **1** с L-цистеином ($k_{2набл}$) от концентрации аминокислоты, полученная при pH 7. Из рис. 2 видно, что в используемом интервале концентраций и температур наблюдается линейная зависимость $k_{2набл}$ от концентрации цистеина, т.е. $k_{2набл} = k_2$[цистеин]. Подобного рода зависимость может наблюдаться как при реализации диссоциативного, так и ассоциативного механизмов.

Следует отметить, однако, что для всех изученных до настоящего времени реакций замещения лиганда в комплексах железа с порфиринами и порфиразинами наблюдался диссоциативный механизм замещения [7]. Действительно, промежуточное образование гептакоординационного комплекса железа, являющееся необходимым условием реализации ассоциативного механизма, маловероятно. Следовательно, ассоциативный механизм можно исключить из рассмотрения. Сложно объяснить высокое значение k_2 (642.8 ± 10.4 л/(моль с) при 25°C), опираясь на гипотезу о диссоциативном механизме данной реакции, поскольку диссоциация координированной молекулы воды протекает весьма медленно даже в присутствии оснований, например, пиридина [7]. С другой стороны, процессы диссоциации значительно ускоряются при переходе от диаквакомплекса к гидроксоаквакомплексу за счет эффекта лабилизации, обусловленного присутствием гидроксильной группы (*транс*-эффект) [7].

Как следует из представленных выше данных по взаимодействию комплекса **1** с гидроксил-ионом, диссоциация координированной молекулы воды, приводящая к образованию анионного комплекса **2**, также протекает весьма быстро. Так как концентрация гидроксоаквакомплекса при pH 7 весьма мала, то в рассматриваемом случае эффект лабилизации координированной молекулы воды не может быть обусловлен его присутствием. По-видимому, сначала имеет место перенос электрона с молекулы цистеина на комплекс **1**, а затем образовавшийся анионный комплекс быстро теряет координированную молекулу воды, т.е. скоростьопределяющей стадией является стадия переноса электрона.

Для проверки адекватности предлагаемого механизма в настоящей работе проведено кинетическое изучение взаимодействия комплекса **1** с L-цистеином при pH 2 (0.01 М раствор трифторметансульфоновой кислоты), а также определены активационные параметры этого процесса при различных значениях pH (таблица, рис. 3, 4). Следует отметить, что, как и в нейтральной среде, при pH 2 наблюдается линейная зависимость скорости реакции от концентрации цистеина при всех исследуемых температурах (10–35°C).

Данные таблицы позволяют сделать вывод о том, что скоростьопределяющей стадией процесса не является диссоциация координированной молекулы воды, как в случае взаимодействия комплекса **1** с гидроксил-ионом. Действительно, предположение о лимитирующем характере стадии диссоциации не согласуется с энтальпиями активации реакции при различных pH. Если бы скорость процесса в целом лимитировала диссоциация молекулы воды, то энтальпия активации процесса практически не зависела бы от pH среды, так как в этом случае определяющим фактором является прочность связи Fe–O. Кроме того, энтропия активации реакции при pH 7 велика и

Кинетические параметры реакции комплекса с L-цистеином

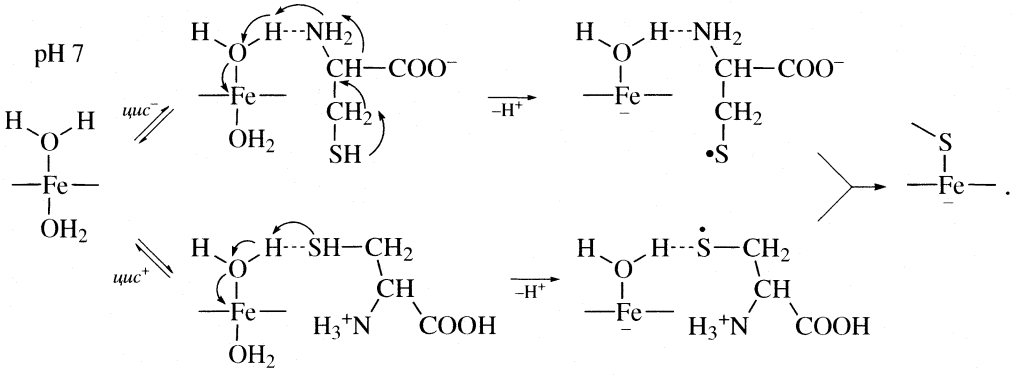
pH	k_2(25°C), л/(моль с)	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$-\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль K)	$\Delta V^{\neq}$, см^3/моль	E, кДж/моль
2	4475 ± 131	49 ± 2	11 ± 7	11.0 ± 0.6	51 ± 2
7	642.8 ± 10.4	86 ± 2	96 ± 8	9.7 ± 0.6	88 ± 2

отрицательна, что также не согласуется с диссоциативным механизмом.

Так как комплекс **1** является весьма мало реакционноспособным, логично было бы предположить, что скоростьопределяющей стадией здесь может являться внешнесферный перенос электрона, за которым следует быстрая диссоциация координированной молекулы воды. На это указывают значения активационных объемов, которые положительны и приблизительно равны при различных pH. Некоторый рост активационного объема при переходе от pH 7 к pH 2 может быть обусловлен тем, что в первом случае общий заряд системы сохраняется, в то время как при pH 2 – снижается. Различие в активационных объемах здесь описывает изменение структуры сольватной оболочки системы. Однако данное предположение не объясняет столь существенных различий в энтальпиях активации. Действительно, сложно предположить, что выигрыш в энергии за счет кулоновского взаимодействия реагентов составил величину ~37 кДж/моль.

По нашему мнению, наблюдаемые экспериментальные факты описываются следующей схемой:

Схема



Очевидно, скорость процесса в целом лимитируется переносом электрона с молекулы цистеина на комплекс **1**. Координированная молекула воды в составе **1** обладает повышенной кислотностью за счет электроноакцепторного влияния тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и на первом этапе образует комплекс с цистеином посредством межмолекулярных водородных связей. При pH 7 наиболее основным центром в молекуле цистеина является аминогруппа, которая и участвует в образовании водородной связи посредством своей неподеленной пары.

С другой стороны, источником электрона в цистеине служит меркаптогруппа и перенос электрона с нее на катион железа в комплексе энергетически затруднен из-за достаточного удаления последней. Это объясняет высокую энергию активации процесса. При проведении процесса в кислой среде (pH 2) ситуация меняется коренным образом.

В средах с такой кислотностью имеет место протонирование аминогруппы в цистеине, в то время как меркаптогруппа при таких pH не протонируется [11] и участвует в образовании водородной связи. Так как меркаптогруппа обладает электронодонорными свойствами, перенос электрона протекает со значительно меньшими энергетическими затратами. Наблюдаемое существенное отличие в энтропиях активации может быть обусловлено термодинамическим компенсационным эффектом, особенно характерным для сходных по механизму, но существенно отличающихся по энтальпиям активации реакций. Найденные значения активационных объемов также не противоречат предлагаемой гипотезе, так как для процессов переноса электрона, протекающих по внешнесферному механизму, величина активационного объема положительна.

Наличие ковалентной связи Fe–S в составе конечного продукта подтверждено опытами с S-метилцистеином. В этом случае образование анион-

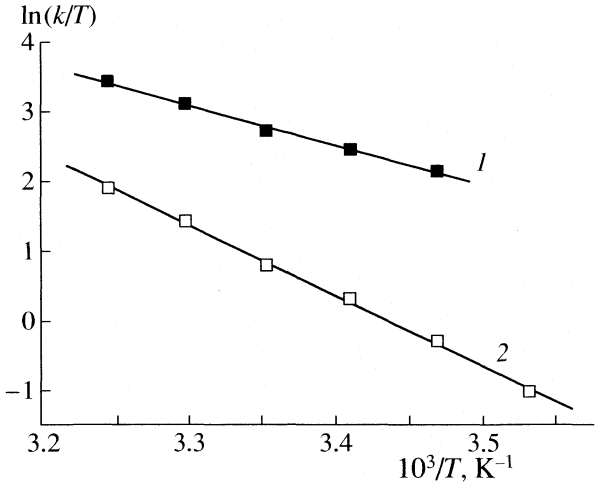


Рис. 3. Зависимости Эйринга для реакции комплекса **1** с L-цистеином при различных pH ($I = 0.1$): 2 (0.01 M CF_3SO_4H) – *1*, 7 (0.01 M ТРИС-буфер) – *2*.

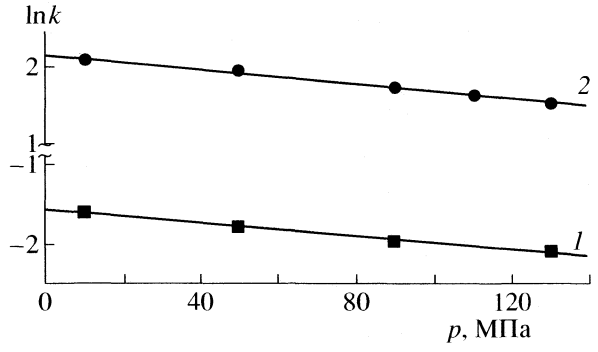


Рис. 4. Зависимости $k_{2набл}$ от давления (концентрация L-цистеина – 0.065 моль/л, $I = 0.1$, 5°C) при pH 7 (*1*) и 2 (*2*).

ного комплекса не наблюдается. Установлено также, что аминокислоты, не содержащие меркаптогрупп (фенилаланин, глицин и пролин), также не дают анионных комплексов, подобных соединению **2**.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что октасульфофенилтетрапиразинопорфиразинат железа(II) при взаимодействии с цистеином и гидроксил-ионом образует анионные пентакоординационные комплексы железа(II). В случае гидроксил-иона скоростьопределяющей стадией процесса является диссоциация координированной молекулы воды, в то время как в случае цистеина – процесс переноса электрона.

Авторы благодарят за финансовую поддержку Минобразования РФ и DAAD (программа "Михаил Ломоносов").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Costas M., Mehn M.R., Jensen M.P., Que L.Jr.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 2. P. 939.
2. *Граник В.Г., Григорьев Н.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 8. С. 1268.
3. *Kovacs J.A.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 2. P. 825.
4. *Holden R., Kreff O., Willmitzer L., Hessen N.* // Amino Acids. 2001. V. 20. P. 291.
5. *Tshuva E.Y., Lippard S.J.* // Ibid. 2004. V. 104. № 2. P. 987.
6. *Dos Santos P.C., Dean D. R., Hu Y., Ribbe M.W.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 2. P. 1159.
7. *Kudrik E.V., van Eldik R., Makarov S.V.* // Dalton Trans. 2004. P. 429.
8. *van Eldik R., Gaede W., Wieland S. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 1993. V. 64. P. 1355.
9. *Кудрик Е.В., Шишкин В.Н., Шапошников Г.П.* // Координац. химия. 2005. Т. 31. № 7. С. 530.
10. *Yu B.-S., Goff H.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 17. P. 6558.
11. *Pennesi G., Ercolani C., Ascenzi P. et al.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1985. P. 1107.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1039–1043

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8:532.12

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЧИСЕЛ ГИДРАТАЦИИ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ГИББСА И АКТИВНОСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2007 г. А. А. Зайцев, В. Н. Афанасьев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vna@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 23.12.2005 г.

Выражение для энергии Гиббса (G) электролитов, полученное на основе применения метода Дебая–Хюккеля, модифицировано так, чтобы из условия минимума G вытекала обнаруженная на опыте зависимость гидратного числа ионов электролита от их концентрации. Показана хорошая согласованность найденного из данного выражения коэффициента активности растворов электролитов с опытными данными в широком интервале концентраций.

Как известно, при малых концентрациях растворов сильных электролитов достаточно хорошим приближением, позволяющим рассчитывать их термодинамические свойства, является метод Дебая–Хюккеля [1]. Однако для концентраций, соответствующих моляльностям $m > 0.01$, необходимы уточнения элементарной теории, учитывающие поправки, связанные с размерами ионов, с зависимостями диэлектрической постоянной растворителя и гидратных чисел (h) ионов от концентрации электролита. Нередко для учета этих эффектов вводят теоретически мало обоснованные соотношения для активности растворов, согласующиеся с экспериментом только в ограниченном интервале концентраций и температур [2].

В настоящее время прецизионные исследования сжимаемости растворов позволяют определять числа молекул растворителя, входящие в гидратные оболочки ионов (гидратные числа h), их зависимость от концентрации электролита, размера ионов и молекул в гидратной сфере [3–7]. В работах [3, 4] предлагается описывать зависимость числа h от концентрации x_2 соотношением

$$h = h_0 - kx_2, \qquad (1)$$

где h_0 – число гидратации при концентрации, стремящейся к нулю; k – коэффициент, характерный для данного раствора и слабо зависящий от температуры. Из данных по изоэнтропийной сжимаемости можно с хорошей точностью определить значения h_0 и k. В дальнейших исследованиях было показано [5, 6], что выражение (1) справедливо только для малых концентраций x_2, а более общей является зависимость вида

$$h = h_0 e^{-kx_2}, \qquad (2)$$

переходящая при малых концентрациях в (1). При правильном построении теории растворов зависимости вида (1) или (2) должны следовать условию минимума энергии Гиббса G:

$$(\partial G/\partial h)_{p,T} = 0. \qquad (3)$$

В связи с этим возникает проблема модернизации теории сильных электролитов, основанной на методе Дебая–Хюккеля с целью создания соотношения для энергии Гиббса, соответствующей обнаруженным на опыте зависимостям, из которых должна следовать формула для активности растворов, справедливая в широком интервале концентраций.

Если исходить из основных положений метода Дебая–Хюккеля, согласно которым, связь плотности числа частиц сорта "a" (ρ_a) с потенциалом φ имеет вид

$$\rho_a = \rho_{a0} - \frac{\rho_{a0} Z_a e}{k_Б T}\varphi, \qquad (4)$$

где ρ_{a0} – плотность при отсутствии потенциала; Z_a – заряд, а.е. Потенциал φ_b вблизи иона сорта "b", найденный путем решения уравнения Пуассона, будет определяется соотношением

$$\varphi_b = ce^{-\chi r}/\varepsilon r, \qquad (5)$$

где

$$\chi = \left(\frac{4\pi e}{\varepsilon k_Б T}\sum \rho_a Z_a^2\right)^{1/2}, \quad (6)$$

c = const. Для определения постоянной c используют различные соображения. На наш взгляд, наиболее приемлем путь определения c на основании известной в теории электричества теоремы Гаусса, из которой следует, что величина вектора электрической индукции на границе иона с радиусом r_0 и зарядом Z_b должна быть равна $D = Z_b e/r_0^2$. Откуда, принимая во внимание связь напряженности $E = D/\varepsilon$ с потенциалом φ_b в виде $E = -\partial\varphi/\partial r$, будем иметь

$$E = \frac{Z_b}{\varepsilon r_0^2} = c\frac{e^{-\chi r_0}}{\varepsilon r_0}(1 + \chi r_0), \quad (7)$$

и, следовательно,

$$c = Z_b e \exp(\chi r_0)/(1 + \chi r_0), \quad (8а)$$

$$\varphi_b = \frac{Z_b e \exp(\chi r_0)}{1 + \chi r_0}\frac{1}{\varepsilon r}e^{-\chi r}. \quad (8б)$$

Энергия взаимодействия ионов сорта "b" с другими ионами будет определяться соотношением

$$E_b = \int \varphi_b e \sum_a \rho_a Z_a^2 dV. \quad (9)$$

Подставляя (4) и (8) в (9) и интегрируя от r_0 до бесконечности, найдем

$$E_b = -\frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}} Z_b^2 \left(\frac{\pi}{V k_Б T}\right)^{1/2} \left(\sum Z_a^2 N_a\right)^{1/2} \frac{1}{(1 + \chi r_0)^2}, \quad (10)$$

где N_a – число частиц сорта "a". Так как, согласно приближению Дебая–Хюккеля, величина E_b представляет собой энергию взаимодействия одного из ионов с невзаимодействующими между собой частицами, то полная энергия взаимодействия ионов в этом приближении будет равна:

$$E_1 = \sum_b E_b N_b = -\frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}}\left(\sum_a Z_a^2 N_a\right)^{3/2} \frac{1}{(1 + \chi r_0)^2}\left(\frac{\pi}{k_Б T V}\right)^{1/2}. \quad (11)$$

Выражение (11) отличается от приведенного в работе [1], где не учитываются размеры иона, введением в знаменатель члена $(1 + \chi r_0)^2$. Вклад энергии взаимодействия E_1 в энергию Гиббса, который обозначим ΔG_1, можно найти, используя известное соотношение связи внутренней энергии U с энергией Гельмгольца A

$$\frac{U}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right). \quad (12)$$

Так как $G = A + pV$, то вклад энергии E_1 в A и G будет одинаков. Из этого следует, что

$$\frac{E_1}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_1}{T}\right). \quad (13)$$

Для интегрирования уравнения (13) введем переменную интегрирования $x = 1/T$ и используя формулу [8]:

$$\int \frac{x^2}{(1 + bx)^2} dx = \frac{1}{b^3}\left(1 + bx - 2\ln|1 + bx| - \frac{1}{1 + bx}\right), \quad (14)$$

получим

$$\Delta G_1 = \frac{2e^3}{\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{k_Б T V}\right)^{1/2} \times \frac{1}{(r_0\chi)^3}\left(1 + r_0\chi - 2\ln|1 + r_0\chi| - \frac{1}{1 + r_0\chi}\right) \times \left(\sum N_a Z_a^2\right)^{3/2}. \quad (15)$$

Известно, что диэлектрическая постоянная ε, входящая в (15), является функцией концентрации раствора и должна отличаться от диэлектрической проницаемости ε_0 чистого растворителя. Однако обоснованной теории зависимости ε от концентрации до настоящего времени не создано. Авторы [9] полагали, что почти все понижение диэлектрической постоянной, вызванное ростом концентрации, связано с влиянием первого слоя воды, находящегося вокруг ионов. В соответствии с этим, можно считать, что изменение диэлектрической постоянной обусловлено изменением связанного заряда на стенках полости, образованной молекулами гидратной оболочки ионов и, следовательно, определяется изменением числа гидратации.

Из электростатики известно, что связанный заряд q' на стенках полости, окружающей заряд q, равен

$$q' = -q(1 - 1/\varepsilon). \quad (16)$$

Тогда вполне естественно считать, что относительное изменение связанного заряда на стенках полости $\Delta q'/q = (q_0' - q')/q$ должно быть пропорционально изменению числа диполей $\Delta h = h_0 - h$, окружающих ион, $\Delta q'/q = \alpha'\Delta h$. Откуда следует, что

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon_0}(1 + \alpha\Delta h), \quad (17)$$

где $\alpha = \varepsilon_0\alpha'$ – постоянная, подлежащая определению. Необходимо было выяснить вопрос о влия-

нии изменения гидратного числа на энергию раствора и, следовательно, на энергию Гиббса. Вклад этого изменения, не связанный с влиянием на диэлектрическую постоянную, можно обозначить ΔG_2. В работе [10] приведена формула зависимости активности от h, согласно которой, вклад члена, зависящего от h в коэффициенте активности, не превышает 1%. Однако при выводе этого соотношения, как подчеркивалось, предполагалось, что значение h остается неизменным при переходе к бесконечному разбавлению. Нас же как раз и будет интересовать изменение энергии Гиббса, связанное с изменением гидратного числа при подобном переходе.

Нетрудно найти, пользуясь формулами электростатики, вклад в энергию изменения связанных зарядов на стенках полостей, окружающих ионы. Он будет складываться из изменения энергии взаимодействия зарядов ионов со связными зарядами и оказываться пропорциональным $\Delta q'$, а следовательно, и Δh.Тогда изменения энергии зарядов полостей приведет к появлению членов, пропорциональных Δh^2. Кроме того, необходимо еще учесть изменение неэлектростатической энергии взаимодействия молекул гидратной оболочки, вид зависимости которой от Δh априори неизвестен. Ясно только одно, что величина ΔG_2 должна быть пропорциональна числу ионов для сильных электролитов. И для случая бесконечного разбавления, когда $\Delta G_2 = 0$, из условия (3) должно следовать

$$\partial G_2/\partial h \text{ при } h = h_0.$$

Дополнительно следовало учесть, что общий вид энергии Гиббса был таким, чтобы из условия (3) при малых концентрациях вытекала зависимость (1). Все эти требования будут выполняться, если принять во внимание соотношение:

$$\Delta G_2 = \beta(\Delta h)^{3/2} N_2, \qquad (18)$$

в котором коэффициент β должен быть взят таким, чтобы из (3) следовало правильное значение коэффициента k в формуле (1).

Так как изменение энергии Гиббса по отношению к состоянию бесконечного разведения равно $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$, то условие (2) можно записать в виде

$$\frac{\partial(\Delta G_1)}{\partial(\Delta h)} + \frac{\partial(\Delta G_2)}{\partial(\Delta h)} = 0. \qquad (19)$$

Из выражения (15) для ΔG_1, используя (14), найдем

$$\frac{\partial(\Delta G_1)}{\partial(\Delta h)} = -\frac{V k_Б T}{8\pi}\frac{\chi^3}{(1+r_0\chi)^2}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\alpha, \qquad (20)$$

а из (18) следует

$$\frac{\partial(\Delta G_2)}{\partial(\Delta h)} = \frac{3}{2}\beta(\Delta h)^{1/2} N_2. \qquad (21)$$

При малых концентрациях, когда $r_0\chi \ll 1$, $N_2/N \approx x_2$ и $\varepsilon/\varepsilon_0 \approx 1$, из (19), (20) и (21) для случая распада молекулы электролита на два однозарядных иона следует зависимость между Δh и x_2 в виде

$$\Delta h = \frac{32}{9}\frac{e^6}{\varepsilon_0^3}\frac{\pi}{V_0 k_Б T}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2 x_2, \qquad (22)$$

где $V_0 = V/N_1$ – объем, приходящийся на одну молекулу растворителя. Сравнение (1) и (22) дает для коэффициента k выражение

$$k = \frac{32}{9}\frac{e^6}{\varepsilon_0^3}\frac{\pi}{V_0 k_Б T}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^2. \qquad (23)$$

Как отмечалось, эксперимент показывает слабую зависимость коэффициента k от температуры, что согласуется с формулой (23), так как величина ε_0^3 убывает с ростом температуры. С учетом соотношения (19) при использовании (20) и (21) можно видеть, что в ΔG войдет лишь один неизвестный параметр, имеющий вид произведения α на k.

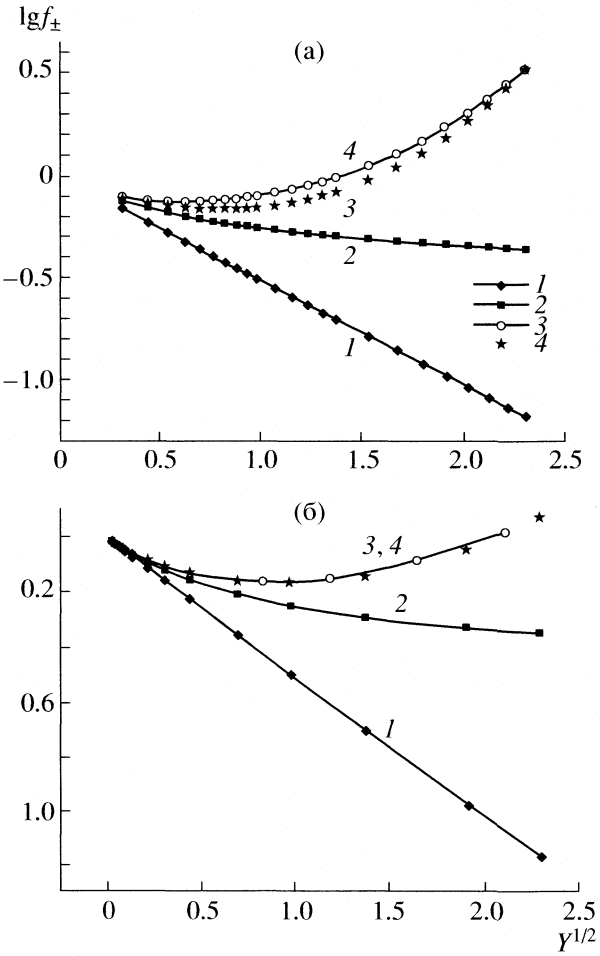
Для нахождения коэффициента активности $f_\pm$ можно использовать обычное соотношение

$$RT\ln f_i = \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}. \qquad (24)$$

Так как кроме явной зависимости от n_2^+ и n_2^- величина ΔG определяется еще параметром h, который также является функцией n_2, то казалось бы при дифференцировании ΔG необходимо еще вводить член $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial h}\frac{\partial h}{\partial n_i}$, но так как используется условие (3), то при дифференцировании в (24) зависимость h от x_2 учитывать нет необходимости.

Применяя (24), для $\lg f_\pm$ найдем выражение

$$\lg f_\pm = -\frac{e^3\left(1+\alpha k\frac{18}{1000}Y\right)^{3/2}\left(\frac{2\pi}{V_0 k_Б T}\right)^{1/2}\left(\frac{18}{1000}\right)^{1/2}Y^{1/2}}{\varepsilon_0^{3/2}k_Б T\left(1+r_0\chi_0 Y^{1/2}\left(1+k\alpha\frac{18}{1000}Y\right)^{1/2}\right)^2\times 2.303} + \frac{2}{3}\frac{e^3}{\varepsilon_0^{3/2}k_Б T}\left(\frac{2\pi}{V_0 kT}\right)^{1/2}k\alpha\left(\frac{18}{1000}\right)^{3/2}\frac{Y^{3/2}}{2.303}. \qquad (25)$$



Зависимости логарифма коэффициента активности $f_\pm$ хлоридов лития (а) и натрия (б) от ионной силы Y при 298.15 K; *1* – первое приближение теории Дебая–Хюккеля, *2* – второе приближение, *3* – экспериментальные данные, *4* – результаты с учетом зависимости чисел гидратации электролитов от концентрации).

В формуле (25) Y – ионная сила, значение χ_0 определяется соотношением (6), где положено $\varepsilon = \varepsilon_0$. Согласно (25), $\lg f_\pm$ можно представить в виде

$$\lg f_\pm = -\frac{AY^{1/2}(1+\gamma Y)^{3/2}}{(1+r_0BY^{1/2}(1+\gamma Y)^{1/2})^2} + b\gamma Y^{3/2}, \quad (26)$$

где $\gamma = \alpha k \frac{18}{1000}$ – параметр, определяющий изменение диэлектрической постоянной растворителя в зависимости от изменения концентрации электролита. Три величины (A, B и b) не зависят от растворенного вещества и определяются выражением (25). В работе [2] значения коэффициентов A и B для водных растворов приведены при различных температурах. Используя (25), нетрудно найти для различных температур и значения коэффициента b. Например, для 25°C формула (26) принимает вид

$$\lg f_\pm = -\frac{0.5107Y^{1/2}(1+\gamma Y)^{3/2}}{(1+0.3287r_0Y^{1/2}(1+\gamma Y)^{1/2})^2} + 0.3405\gamma Y^{3/2}, \quad (27)$$

в которой r_0 необходимо выражать в ангстремах.

По формуле (27) были рассчитаны значения $\lg f_\pm$ для растворов хлоридов лития и натрия. На основании анализа экспериментальных данных по сжимаемости растворов в работах [3–7], где определялся объем стехиометрической смеси ионов, было показано, что для r_0 следует принять оценку ~2–3 Å (для хлорида лития $r_0 = 2.067$ Å, а для хлорида натрия $r_0 = 2.13$ Å). В соответствии с этим, величина γ для LiCl равняется 0.203, а для NaCl – 0.07.

На рисунке представлены значения $\lg f_\pm$ от $Y^{1/2}$, рассчитанные по формуле (27). Для сравнения приведены значения $\lg f_\pm$, найденные по формулам первого и второго приближений теории Дебая–Хюккеля

$$\lg f_\pm = -0.5107Y^{1/2}, \quad (28)$$

$$\lg f_\pm = -0.5107Y^{1/2}/(1+BY^{1/2}). \quad (29)$$

Таким образом, полученное соотношение $\lg f_\pm$ как функция $Y^{1/2}$, включающая наряду с теорией Дебая–Хюккеля зависимость чисел сольватации от концентрации электролитов (LiCl, NaCl), оказалось применимым до моляльностей ($m > 5$), соответствующих границе полной гидратации (ГПС). До ГПС изложенная методика определения чисел гидратации электролитов [5] позволяла вполне обоснованно рассчитывать их концентрационную зависимость и определять коэффициенты активности электролитов. После ГПС, когда свободного растворителя уже нет в растворе и растворитель для сольватации должен быть взят из стехиометрической смеси гидратированных ионов растворенного вещества, должна быть развита другая теория, учитывающая возможность объединения ионов электролита в растворе за счет ион-ионной, а не ион-молекулярной сольватации.

Можно полагать, что найденная зависимость диэлектрической постоянной от концентрации может быть использована и в этих условиях с учетом замены соотношения (1) на соотношение (2).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32251).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Т. 4. 583 с.
2. Физическая химия / Под ред. К.С. Краснова. М.: Химия, 1982. 687 с.
3. *Onori G.* // J. Acoust. Lett. 1988. V. 11. № 10. P. 187.
4. *Onori G.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 510.
5. *Афанасьев В.Н., Тихомиров С.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 9. С. 1548.
6. *Афанасьев В.Н., Устинов А.Н.* // Журн. структур. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 459.
7. *Афанасьев В.Н., Зайцев А.А., Тюнина Е.Ю., Устинов А.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1230.
8. *Двайт Г.Б.* Таблицы интегралов и другие математические формулы. М., 1966. 226 с.
9. *Hasted J.B., Ritson D.M., Collie C.H.* // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 1. P. 475.
10. *Робинсон Р., Стокс Р.* // Растворы электролитов / Под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 646 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1044–1050

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.11:536.7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЯНТАРНОЙ И ВИННОЙ КИСЛОТ

© 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 18.04.2006 г.

Калориметрическим методом измерены тепловые эффекты взаимодействия растворов янтарной и винной кислот с растворами HNO_3 и KOH или LiOH при 288.15 K–308.15 K и значениях ионной силы 0.5, 1.0 и 1.5 (KNO_3 или $LiNO_3$).Тепловые эффекты диссоциации кислот рассчитаны с использованием PC Pentium-150 по универсальным программам HEAT и RRSU. Определены термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации оксикислот. Рассмотрено влияние температуры на тепловые эффекты процессов ступенчатой диссоциации янтарной и винной кислот.

В литературе имеется большое количество данных по константам ионизации янтарной и винной кислот [1–17]. Эти работы выполнены при различных значениях ионной силы, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для каждого значения ионной силы нами были найдены средневзвешенные величины констант диссоциации. Все данные, для каждой из кислот, были обработаны по уравнению с одним индивидуальным параметром [18]:

$$pK^c = pK^\circ - \Delta Z^2 A(I^{1/2}/(1 + 1.6I^{1/2}) + bI, \qquad (1)$$

где pK^c и pK° – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации, ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов, A – константа теории Дебая-Хюккеля, I – значение ионной силы раствора, b – эмпирический коэффициент.

Результаты обработки позволили получить выражения, связывающие значения концентрационных констант диссоциации с ионной силой раствора. В частности, для винной кислоты:

$$pK_1^c = 3.03 - 1.018(I^{1/2}/(1 + 1.6I^{1/2}) + 0.113I, \qquad (2)$$

$$pK_1^c = 4.38 - 2.036(I^{1/2}/(1 + 1.6I^{1/2}) + 0.116I. \qquad (3)$$

По уравнениям (2) и (3) рассчитаны константы диссоциации винной кислоты (pK_1 = 2.60 и 2.73, pK_2 = 3.65 и 3.77 при I = 0.5 и 1.5 соответственно). Проведя аналогичные расчеты, мы получили термодинамические константы диссоциации янтарной кислоты (pK_1° = 4.21 и pK_2° = 5.64). Эти константы пересчитаны нами на фиксированные значения ионной силы, необходимые для обработки калориметрических данных.

Данные по теплотам диссоциации янтарной кислоты приводятся в нескольких работах [1, 7, 17, 19, 20]. Значения ΔH_1° из данных калориметрических измерений [19, 20] различаются более чем на 2 кДж/моль. В [19] приводится величина ΔH_1 = 2.81 кДж/моль (T = 298.15 K, I = 0.01, фоновый электролит KNO_3), а в работе [20] ΔH_1 = = 5.79 кДж/моль (T = 298.15 K, I = 0.1, фоновый электролит $NaClO_4$). Значения ΔH_2°, полученные из калориметрических данных [19, 20] и по результатам оценки по температурному коэффициенту констант диссоциации (при нескольких температурах и концентрациях фонового электролита) [1, 7, 17], отличаются даже знаком. Имеются в литературе данные и по теплотам ступенчатой диссоциации винной кислоты [21]. К сожалению, величины ΔH_1° и ΔH_2° оценивались лишь косвенным методом по температурному коэффициенту констант диссоциации винной кислоты и составили ΔH_1° = 3.1 кДж/моль и ΔH_2° = –0.99 кДж/моль.

Цель настоящей работы – исследование влияния температуры на тепловые эффекты диссоциации янтарной и винной кислот путем экспериментального определения энтальпий ионизации оксикислот в водном растворе при температурах 288.15, 298.15 и 388.15 K, значениях ионной силы 0.5; 1.0 и 1.5 (на фоне нитрата калия или нитрата лития); расчет термодинамических характеристик процессов ступенчатой диссоциации исследованных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы кристаллические препараты янтарной (H_2Suc) и винной (H_2Tart) кислот квалификации "х.ч.". Чистота кислот проверялась методом потенциометрического титрования раствором KOH и составила 99.90%. Бескарбонатные растворы KOH, LiOH и раствор HNO_3 готовили по обычной методике [22] из реактивов марки "х.ч."; концентрации растворов устанавливали обычными титриметрическими методами [22]. 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. Измерения тепловых эффектов проводили на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [23].

Как видно из диаграммы равновесий в водном растворе янтарной кислоты (рис. 1), невозможно выделить такую область pH, где протекал бы только один из процессов ступенчатой диссоциации. В связи с этим измерялся суммарный тепловой эффект протонирования частиц: Suc^{2-} и $HSuc^-$; причем подбор условий при проведении эксперимента осуществляли таким образом, чтобы в калориметрическом сосуде при смешении растворов в каждой из серий термохимических измерений доминировал один из двух процессов протонирования частиц: Suc^{2-} или $HSuc^-$. Были измерены тепловые эффекты взаимодействия янтарной кислоты, нейтрализованной до pH 6.8–7.14 (c_{Suc} = 0.4818–0.4836 моль/кг раствора) с растворами азотной кислоты различной концентрации (от 0.001 до 0.015 моль/л). Раствор минеральной кислоты помещали в калориметрический стакан, а в ампулу – точную навеску раствора янтарной кислоты с $pH_{нач}$ = 7.14. Условия эксперимента подобраны таким образом, чтобы pH раствора после смешения реагентов ($pH_{кон}$) находился в пределах от 5.6 до 2.1. При этом полнота протонирования частицы $HSuc^-$ в серии опытов менялась от 2 до 98%, а частицы Suc^{2-} – от 26 до 99.9%. Также были определены тепловые эффекты разведения раствора янтарной кислоты с pH 7.14 (c_{Suc} = 0.4818 моль/кг раствора) в растворе фонового электролита с pH 7.14. Измерения проводили при трех значениях ионной силы I = 0.5, 1.0, 1.5 (KNO_3) и температурах 308.15, 318.15 K.

Методика измерений подробно изложена в работе [24] при исследовании процессов кислотно-основного взаимодействия в водных растворах янтарной кислоты при 298.15 K. На основании

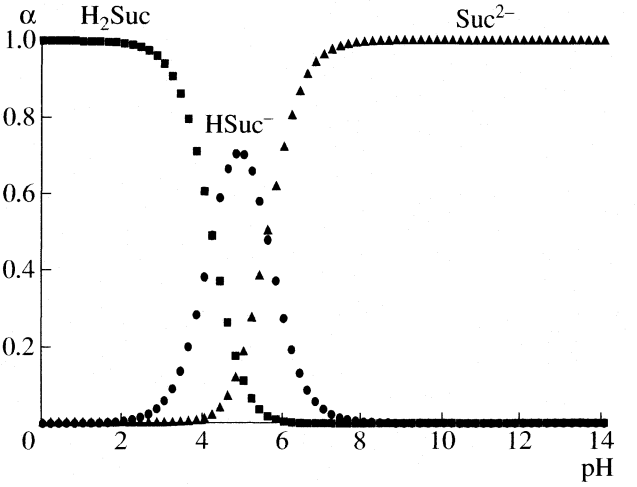


Рис. 1. Диаграмма равновесий в водном растворе янтарной кислоты при 298.15 K и I = 0.0.

экспериментальных данных, представленных в табл. 1 и 2, рассчитывали теплоты ионизации оксикислоты, удовлетворяющие минимуму функции:

$$F = \sum_{i=1}^{n} (\Delta_r H_i^{эксп} - \Delta_r H_i^{расч}) \omega_i^2 \longrightarrow \min, \qquad (4)$$

где $\Delta_r H_{эксп(i)}$ – экспериментально измеренные тепловые эффекты,

$$\Delta_r H_{расч} = (\Delta[OH^-]\Delta_r H_w + \Delta[Suc^{2-}]\Delta_r H_1 + \Delta[HSuc^-]\Delta_r H_2)/c^\circ_{Suc}, \qquad (5)$$

где $\Delta[OH^-]$, $\Delta[Suc^{2-}]$, $\Delta[HSuc^-]$ – разность конечных и начальных равновесных концентраций соответствующих частиц, c°_{Suc} – общая концентрация янтарной кислоты с учетом разведения до объема калориметрической жидкости; $\Delta_r H_2$ и $\Delta_r H_1$ – мольные тепловые эффекты процессов протонирования частиц $HSuc^-$ и Suc^{2-} соответственно, $\Delta_r H_w$ – мольный тепловой эффект нейтрализации сильной кислоты сильным основанием, n – число опытов, ω – весовой множитель. Расчет выполняли на персональном компьютере PC-486FX по программе "HEAT", алгоритм которой описан в [25]. Полученные величины теплот ионизации янтарной кислоты по первой и второй ступеням представлены в табл. 3.

Близкие значения констант ступенчатой диссоциации винной кислоты также не позволяют провести независимое определение теплот диссоциации H_2Tart. В связи с этим измерялся суммарный тепловой эффект протонирования частиц: $Tart^{2-}$ и $HTart^-$, причем доля каждого из процессов ступенчатого протонирования менялась в серии опытов так, чтобы ее величина в первом и последнем опыте серии различалась максимально.

Таблица 1. Теплоты взаимодействия раствора K_2Suc (0.4818 моль/кг раствора) с растворами HNO_3 (c = 0.0009–0.0130 моль/л), T = 308.15 K

$c \times 10^{-3}$, моль/л	m, г	ΔH	m, г	ΔH	m, г	ΔH
	I = 0.5		I = 1.0		I = 1.5	
0.973	0.49645	0.011	0.49225	0.075	0.50315	0.118
1.867	0.49965	0.0815	0.50320	0.369	0.50280	0.487
3.204	0.50100	0.235	0.49485	0.712	0.49900	0.541
4.540	0.5004	0.535	0.49470	1.175	0.50595	1.5985
6.321	–	–	–	–	0.49240	2.459
8.121	0.49750	1.903	0.50415	3.012	0.5033	3.161
9.423	0.49910	2.242	0.50680	3.505	0.50715	3.936
10.310	0.50135	2.652	–	–	0.4955	4.693
11.18	0.50330	3.032	0.50550	4.294	0.49575	5.146
12.95	0.50015	3.564	0.50420	4.977	0.50265	5.694

Обозначения: c – концентрация HNO_3, m – масса K_2Suc, ΔH, кДж/моль = $\Delta_{разв}H - \Delta_{см}H$.

Таблица 2. Теплоты взаимодействия раствора K_2Suc (0.4818 моль/кг раствора) с растворами HNO_3, T = 318.15 K

$c \times 10^{-3}$, моль/л	m, г	ΔH	m, г	ΔH	m, г	ΔH
	I = 0.5		I = 1.0		I = 1.5	
1.220	0.5025	–0.039	–	–	0.5020	0.059
2.353	0.4988	–0.183	0.5002	0.011	0.50275	0.270
4.614	0.5001	–0.353	0.49675	0.349	0.5020	0.758
6.874	0.50445	–0.283	0.50340	0.762	0.49685	1.475
8.032	0.50445	0.193	0.491615	1.489	–	–
9.165	0.49785	0.628	0.5035	1.975	0.5031	2.514
10.34	0.50115	0.995	0.49995	2.397	0.50415	3.218
11.37	0.4965	1.432	0.50395	2.519	0.498575	3.905
12.54	–	–	0.500	2.669	0.50181	4.076
13.63	0.49725	1.435	0.50275	2.959	–	–
15.86	0.49975	1.507	0.50345	3.224	0.5045	4.467

Обозначения см. табл. 1.

Таблица 3. Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации янтарной кислоты

T	pK°	ΔG°, кДж/моль	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/(моль K)	$-\Delta G_p^\circ$, Дж/(моль K)
			$H_2Suc = HSuc^- + H^+$		
288	4.21 ± 0.01	24.02 ± 0.6	3.43 ± 0.30	69.0 ± 0.9	126 ± 21
298	4.19 ± 0.01	24.71 ± 0.6	2.19 ± 0.30	73.1 ± 0.9	
308	4.191 ± 0.01	25.51 ± 0.6	0.90 ± 0.30	77.3 ± 0.9	
			$HSuc^- = Suc^{2-} + H^+$		
288	5.64 ± 0.01	32.18 ± 0.6	0.44 ± 0.30	106.3 ± 0.9	174 ± 21
298	5.651 ± 0.01	33.32 ± 0.6	–1.57 ± 0.30	113.2 ± 0.9	
308	5.67 ± 0.01	34.52 ± 0.6	–3.07 ± 0.30	118.2 ± 0.9	

Таблица 4. Теплоты взаимодействия раствора Li_2Tart (1.2916 моль/кг раствора) с растворами HNO_3, $T = 288.15$ K

c, моль/л	m, г	ΔH	m, г	ΔH	m, г	ΔH
	$I = 0.5$		$I = 1.0$		$I = 1.5$	
0.00441	0.50430	1.105	0.50240	1.034	0.500095	1.012
0.00685	0.49615	1.693	0.49745	1.750	0.50525	1.726
0.01054	0.50025	2.861	0.50295	2.914	0.50675	2.931
0.01299	0.50060	3.439	0.49470	3.640	0.500060	3.766
0.01666	0.49800	4.010	0.49855	4.710	0.50010	4.943
0.01911	0.50365	5.147	0.49910	5.417	0.50165	5.506
0.02278	–	–	0.50305	6.222	0.50690	6.519
0.02820	0.50375	6.737	0.50160	6.953	0.49685	7.283
0.02885	0.49835	7.577	0.499990	7.759	0.49710	8.028
0.03251	0.49500	8.129	0.50380	8.409	0.502025	8.619

Обозначения: c – концентрация HNO_3, m – масса Li_2Tart, ΔH, кДж/моль = $\Delta_{разв}H - \Delta_{смеш}H$.

Таблица 5. Теплоты взаимодействия раствора Li_2Tart (1.2916 моль/кг раствора) с растворами HNO_3, $T = 308.15$ K

c, моль/л	m, г	ΔH	m, г	ΔH	m, г	ΔH
	$I = 0.5$		$I = 1.0$		$I = 1.5$	
0.00441	0.50175	0.371	0.49705	0.418	0.50051	0.644
0.00685	0.49690	0.470	0.49845	0.658	0.50150	1.030
0.01054	0.49830	0.920	0.50145	0.028	0.50340	1.643
0.01299	0.49850	1.125	0.50035	1.499	0.50025	2.083
0.01666	0.50005	1.685	0.49800	2.079	0.49900	2.756
0.01911	0.50200	1.985	0.49910	2.548	0.50265	3.244
0.02278	0.49905	2.472	0.50315	3.116	0.50120	3.871
0.02520	0.49560	2.759	0.49835	3.465	0.49750	4.199
0.02885	0.50430	2.975	0.49605	3.809	0.50505	4.759
0.03251	0.49920	3.448	0.50215	4.132	0.50415	5.182

Обозначения: c – концентрация HNO_3, m – масса Li_2Tart, ΔH, кДж/моль = $\Delta_{разв}H - \Delta_{смеш}H$.

Измерялись теплоты взаимодействия продуктов диссоциации винной кислоты с растворами азотной кислоты. В ампулу загружали точную навеску раствора азотной кислоты (c_{HNO_3} = 2.140 моль/кг раствора), а в калориметрический стакан – растворы нейтрализованной винной кислоты различной концентрации (от 0.01320 до 0.1249 моль/л). В качестве фонового электролита использовали нитрат лития. На основании экспериментальных данных табл. 4 и 5 осуществляли поиск ступенчатых теплот ионизации. Расчет выполняли на персональном компьютере PC-486FX по программе "HEAT", алгоритм которой описан в [25]. В серии опытов полнота протонирования частицы $HTart^-$ менялась от 3 до 70%, а частицы $Tart^{2-}$ от 30 до 98%, значения $pH_{кон}$ – от 4.1 до 2.3. Также измерены тепловые эффекты разведения раствора азотной кислоты в подкисленном растворе фонового электролита. Измеренный тепловой эффект протонирования относили на моль азотной кислоты. Результаты расчета представлены в табл. 6.

По экспериментальным данным рассчитаны среднеарифметические значения ΔH по результатам пяти–десяти опытов. Для расчета доверительного интервала среднего значения ΔH крите-

Таблица 6. Термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации винной кислоты

T	pK°	ΔG°, кДж/моль	$\Delta_r H$°, кДж/моль	$-\Delta S$°, Дж/(моль K)	$-\Delta G_p^\circ$, Дж/(моль K)
		$H_2Tart = HTart^- + H^+$			
288	3.06 ± 0.01	16.87 ± 0.6	5.42 ± 0.30	39.8 ± 0.9	151 ± 21
298	3.04 ± 0.01	17.34 ± 0.6	4.06 ± 0.30	44.6 ± 0.9	
308	3.02 ± 0.01	17.81 ± 0.6	2.41 ± 0.30	50.0 ± 0.9	
		$HTart^- = Tart^{2-} + H^+$			
288	4.39 ± 0.01	24.21 ± 0.6	2.89 ± 0.30	74.04 ± 0.9	190 ± 21
298	4.38 ± 0.01	24.99 ± 0.6	1.04 ± 0.30	80.3 ± 0.9	
308	4.37 ± 0.01	25.77 ± 0.6	−0.85 ± 0.30	86.4 ± 0.9	

рий Стьюдента взят при доверительной вероятности 0.95.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Энтальпии ступенчатой диссоциации оксикислот при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [18]

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \qquad (6)$$

где ΔH, ΔH° – изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно, $\Psi(I)$ – функция ионной силы, вычисленная теоретически, ΔZ^2 – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ, b – эмпирический коэффициент. Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации янтарной и винной кислот представлены в табл. 3, 6 соответственно.

Из данных табл. 3 и 6 следует, что рост температуры от 301 до 325 K приводит к изменению знака теплового эффекта диссоциации янтарной и винной кислот по второй ступени. Подобные закономерности были ранее отмечены при диссоциации уксусной, щавелевой, салициловой кислот [26], а также в процессах отщепления протона от карбоксильной группы некоторых аминокислот и комплексонов [27]. Большой экспериментальный материал по изучению температурной зависимости констант диссоциации слабых кислот и оснований [28–30] показывает, что на кривой зависимости lg$K$ от T наблюдается экстремум. Анализ этой кривой показал, что с ростом температуры наблюдается рост константы диссоциации вплоть до достижения максимального значения. Сам процесс диссоциации в этой области температур эндотермичен. При дальнейшем увеличении температуры K_{dis} уменьшается, а процесс ионизации становится экзотермичным. Следовательно, в точке максимума тепловой эффект реакции равен нулю [31]. Температуру θ, при которой тепловой эффект изменяет знак, можно рассчитать по уравнению

$$\theta = 298.15 - \Delta H_{298.15}/\Delta C_p. \qquad (7)$$

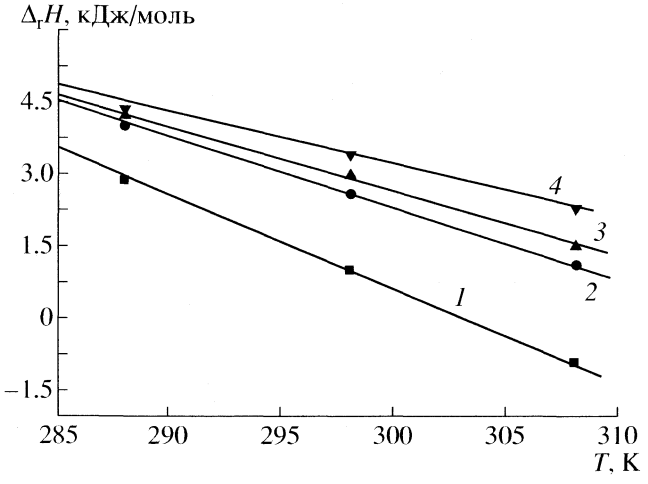


Рис. 2. Зависимости теплот диссоциации винной кислоты по второй ступени от температуры (в присутствии нитрата лития); I = 0.0 (*1*), 0.5 (*2*), 1.0 (*3*), 1.5 (*4*).

На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость от температуры теплоты диссоциации винной кислоты. По температурной зависимости теплот диссоциации исследуемых кислот (табл. 3, 6 и 7) видно, что с увеличением концентрации фонового электролита (нитратов калия и лития) происходит сдвиг θ в область более высоких температур. Температурный коэффициент энтальпий диссоциации ΔC_p также заметно меняется с ростом ионной силы. Это, по-видимому, связано с тем, что при больших концентрациях электролита сказывается недостаток молекул воды в растворе, что уменьшает вклад "замораживания" в гидратных оболочках ионов и приводит к уменьшению абсолютной величины ΔC_p.

Увеличение температуры приводит к усилению хаотического теплового движения молекул воды, способствующего разрушению ее структуры, поэтому ориентация молекул вокруг ионов

Таблица 7. Термодинамические характеристики диссоциации янтарной кислоты при различных значениях ионной силы

I	T, K	pK	ΔG, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль K)
		$H_2Suc = HSuc^- + H^+$			
0	298.15	4.21 ± 0.01	24.02 ± 0.06	*3.45 ± 0.25*	69.2 ± 0.6
0.5		3.94 ± 0.05	22.48 ± 0.30	*4.44 ± 0.17*	60.5 ± 1.1
1.0		3.96 ± 0.05	22.60 ± 0.30	*4.87 ± 0.17*	59.5 ± 1.1
1.5		4.00 ± 0.05	22.82 ± 0.30	*5.09 ± 0.17*	59.5 ± 1.1
0	298.15	4.21 ± 0.01	24.02 ± 0.06	3.43 ± 0.30	69.0 ± 0.9
0.5		3.94 ± 0.05	22.48 ± 0.30	4.44 ± 0.20	60.5 ± 1.1
1.0		3.96 ± 0.05	22.60 ± 0.30	4.95 ± 0.20	59.2 ± 1.1
1.5		4.00 ± 0.05	22.82 ± 0.30	5.33 ± 0.20	58.7 ± 1.1
0	308.15	4.19 ± 0.01	24.71 ± 0.06	2.19 ± 0.30	73.1 ± 0.9
0.5		3.84 ± 0.05	22.65 ± 0.30	3.42 ± 0.20	62.4 ± 1.1
1.0		3.83 ± 0.05	22.59 ± 0.30	4.04 ± 0.20	60.2 ± 1.1
1.5		3.85 ± 0.05	22.70 ± 0.30	4.49 ± 0.20	59.1 ± 1.1
0	318.15	4.19 ± 0.01	25.51 ± 0.06	0.90 ± 0.30	77.3 ± 0.9
0.5		3.77 ± 0.05	22.95 ± 0.30	2.45 ± 0.20	64.4 ± 1.1
1.0		3.75 ± 0.05	22.83 ± 0.30	3.11 ± 0.20	62.0 ± 1.1
1.5		3.76 ± 0.05	22.89 ± 0.30	3.89 ± 0.20	59.7 ± 1.1
		$HSuc^- = Suc^{2-} + H^+$			
0	298.15	5.64 ± 0.01	32.18 ± 0.06	*0.58 ± 0.25*	106.3 ± 0.6
0.5		5.09 ± 0.05	29.04 ± 0.30	*2.14 ± 0.17*	90.2 ± 1.1
1.0		5.11 ± 0.05	29.16 ± 0.30	*3.20 ± 0.17*	87.1 ± 1.1
1.5		5.17 ± 0.05	29.50 ± 0.30	*3.65 ± 0.17*	86.7 ± 1.1
0	298.15	5.64 ± 0.01	32.18 ± 0.06	0.44 ± 0.30	106.6 ± 0.6
0.5		5.09 ± 0.05	29.04 ± 0.30	2.15 ± 0.20	90.2 ± 1.1
1.0		5.11 ± 0.05	29.16 ± 0.30	3.10 ± 0.20	87.4 ± 1.1
1.5		5.17 ± 0.05	29.50 ± 0.30	3.42 ± 0.20	87.5 ± 1.1
0	308.15	5.65 ± 0.01	33.32 ± 0.06	−1.57 ± 0.30	113.2 ± 0.9
0.5		5.05 ± 0.05	29.78 ± 0.30	0.40 ± 0.20	95.3 ± 1.1
1.0		5.05 ± 0.05	29.78 ± 0.30	1.32 ± 0.20	92.4 ± 1.1
1.5		5.08 ± 0.05	29.96 ± 0.30	1.60 ± 0.20	92.0 ± 1.1
0	318.15	5.67 ± 0.01	34.52 ± 0.06	−3.07 ± 0.30	118.2 ± 0.9
0.5		5.03 ± 0.05	30.63 ± 0.30	−0.77 ± 0.20	98.7 ± 1.1
1.0		5.01 ± 0.05	30.52 ± 0.30	0.23 ± 0.20	95.1 ± 1.1
1.5		5.03 ± 0.05	30.63 ± 0.30	0.70 ± 0.20	94.1 ± 1.1

Примечание. Курсивом выделены средневзвешенные величины.

облегчается и при постоянной ионной силе рост температуры приводит к более отрицательным значениям $\Delta_{dis}S$. Этот факт подтверждают данные табл. 3, 6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pinching G.D., Bates R.G.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1950. V. 456. P. 322, 444.
2. *Khanolkar V.D., Jahagiradar D.V., Khalkar D.D.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 931.
3. *Ramamoorthy S., Manning P.G.* // Ibid. 1973. V. 35. P. 1571.
4. *Yasuda M., Yamsaki K., Ohtake H.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1960. V. 45. P. 1222.
5. *Moriya H., Secine T.* // Ibid. 1974. V. 47. P. 747.
6. *Topp N.E., Davies C.W.* // J. Chem. Soc. 1940. V. 87. P. 231.
7. *Kumar S.A.* // J. Ind. Chem. Soc. 1979. V. 56. № 9. P. 1024.
8. *Cannan R.K., Kibrich A.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 2314.
9. *Vanni A., Ostacolo G., Roletto E.* // Annali di Chimica. 1969. V. 59. P. 847.
10. *Deneux M., Meilleur R., Benoit R.L.* // Canad. J. Chem. 1968. V. 46. P. 1383.
11. *Yamane T., Davidson N.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 2123.
12. *Tomat G., Magon L., Portanova R.* // Z. anorg. allgem. Chem. 1972. B. 393. S. 184.
13. *Schwarzenbach G., Sziland I.* // Helv. Chim. Acta. 1962. V. 45. P. 1222.
14. *Vanni F., Gannaro M.C., Ostacoli G.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. V. 37. P. 1443.
15. *Martell E.A., Smith R.M.* Critical stability constants. N.Y.L. 1975. V. 1.
16. *Martell E.A.* Stability Constants. Special publication. L.: Chem. Soc., 1964. P. 458.
17. *Kumar S.A.* // J. Ind. Chem. Soc. 1979. V. 56. № 7. P. 667.
18. *Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов. М: Высш. школа, 1982. С. 200, 313.
19. *Christensen J.J., Izatt R.M., Hansen L.D.* // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 213.
20. *Choppin G.R., Dadgar A.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 3581.
21. *Bates R.G., Bower V.E.* // J. Res. Nat. Bur. Stant. 1951. V. 47. P. 343.
22. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
23. *Черников В.В.* Термодинамика кислотно-основного взаимодействия в водных растворах иминодиянтарной, 1-аминоэтилиден-1,1-дифосфоновой, этаноламин-N,N-диметиленфосфоновой кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 161 с.
24. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Крутов Д.В., Черников В.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 1. С. 1.
25. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. 219 с.
26. *Крутов Д.В.* Термодинамика протолитических равновесий в водных растворах янтарной, винной, лимонной и этилендитиодиуксусной кислот. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТА, 1997.
27. *Васильев В.П., Кочергина Л.А., Гаравин В.Ю.* // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 1. С. 213.
28. *Харнед К., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1951.
29. *Harned H.S., Embree N.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 1050.
30. *King E.J., King G.W.* // Ibid. 1956. V. 38. P. 1089.
31. *Кочергина Л.А.* Термодинамические характеристики некоторых реакций кислотно- основного взаимодействия в водном растворе. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1967. 150 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1051–1057

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРОЕНИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛСИЛАНОВ ВИДА $CH_{3-n}Cl_nSiF_3$ (n = 0–3)

© 2007 г. С. В. Синько, Г. М. Курамшина, Ю. А. Пентин

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

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

Поступила в редакцию 11.04.2006 г.

Проведены квантово-механические расчеты оптимизированных структур, барьеров внутреннего вращения вокруг связи Si–C, гармонических силовых полей и частот колебаний фторсиланов CCH_3SiF_3, CH_2ClSiF_3, $CHCl_2SiF_3$ и CCl_3SiF_3 с использованием функционала плотности на уровнях MP2/6-31G*, B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311++G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ и B3LYP/aug-cc-pVTZ. Предложена новая интерпретация спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния исследованных соединений на основе теоретических результатов.

Интерес к данным о строении, колебательных спектрах и внутримолекулярной динамике относительно простых галогенпроизводных метилсилана вида $CX_2Y–SiZ_3$ или $CX_3–SiY_2Z$ (где X, Y, Z = = H, F, Cl, Br, I) вызван не только их важными технологическими свойствами и широким практическим применением, но и особым положением кремнийорганических соединений в теории строения молекул. Замена одного из атомов углерода в молекуле этана на атом кремния приводит к весьма специфическим изменениям в строении и колебательных спектрах. Исследованные в данной работе хлорметильные производные трифторсилана представляют отдельный интерес, обусловленный присутствием в них атомов фтора. Ранее нами были изучены ИК-спектры поглощения и спектры КР метил- и хлорметилтрифторсиланов [1–5] и предложена их интерпретация с использованием анализа нормальных колебаний на основе эмпирических силовых полей, полученных для ряда родственных соединений [5–7], выявлены некоторые закономерности в строении, фундаментальных частотах колебаний, эмпирических силовых постоянных, предложены аналитические области для идентификации различных функциональных групп. На основании этих исследований был сделан вывод о том, что введение электроотрицательных заместителей, как у атома углерода, так и у атома кремния, существенно влияет на положение ряда частот колебаний, особенно чувствительным является валентное колебание кремний–углерод.

Развитие и доступность современных квантово-химических методов расчета многоатомных молекул позволяют ставить на новом уровне задачу создания так называемой модельной химии [8] для замещенных этаноподобных силанов, т.е. задачу поиска теоретического уровня, позволяющего адекватно описать строение, спектральные и физико-химические свойства как можно более широкого круга рассматриваемых соединений, которые представляют собой начальные молекулы обширных гомологических рядов. Именно с этой целью нами проведены повторное исследование и квантово-механические расчеты хлорметилсиланов [9]. Для рассматриваемых в данной работе хлорметилтрифторсиланов также существует ряд проблем (в том числе надежной интерпретации спектров), требующих повторного рассмотрения имеющихся экспериментальных данных с привлечением результатов квантово-химических расчетов, выполненных на современном уровне. Цель данной работы – проведение квантово-механических расчетов на неэмпирическом уровне и с использованием функционала плотности с большим рядом базисных наборов в рамках гармонической модели для метилтрифторсилана CH_3SiF_3 (I), и трех хлорметилтрифторсиланов: CH_2ClSiF_3 (II), $CHCl_2SiF_3$ (III) и CCl_3SiF_3 (IV). На основе расчетов предложена новая интерпретация колебательных спектров перечисленных соединений, для I также привлечены экспериментальные данные по спектрам дейтерированного аналога CD_3SiF_3 (Ia).

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Квантово-химические расчеты I–IV выполнены с использованием комплекса программ Gaussian 03 (Revision C.2) [10] в приближении Хартри–Фока (HF) и с учетом корреляции электронов в рамках теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (MP2) [11], а также с использованием приближений теории функционала плотности в форме

гибридного трехпараметрического функционала B3LYP [12]. В расчетах использованы четыре базисных набора: 6-31G*, 6-311++G**, aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ [13]. На всех перечисленных уровнях теории получены оптимизированные геометрические параметры I–IV, оценены величины барьеров заторможенного внутреннего вращения (V_0) вокруг связи кремний–углерод, рассчитаны гармонические силовые поля, частоты колебаний, теоретические интенсивности ИК-полос поглощения и величины активностей линий спектров комбинационного рассеяния (КР). Оптимизация геометрических структур проводилась без каких-либо ограничений по симметрии.

Преобразование квантово-химических матриц силовых постоянных из декартовых в зависимые внутренние координаты (которые включают в себя координаты изменения всех длин связей и всех валентных углов и координату кручения вокруг связи Si–C, всего 20 координат) в приближении матрицы с минимальной недиагональной нормой, расчет частот нормальных колебаний и распределения потенциальной энергии по внутренним координатам выполнены с помощью комплекса программ СПЕКТР [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выполненные в [19] квантово-механические расчеты для хлорметилсиланов показали, что удовлетворительное описание экспериментальных спектральных данных (с учетом затрат времени на расчеты) достигается в рамках теории функционала плотности (функционал B3LYP) с корреляционно ориентированным двухэкспонентным базисным набором aug-cc-pVDZ, при использовании же менее развитых базисов различия между теоретическими и экспериментальными частотами для хлорметилсиланов были достаточно велики и требовали дополнительной коррекции теоретических спектров.

Детальный анализ полученных теоретических результатов в данной работе в сопоставлении с известными спектрами ИК-поглощения и КР [1–5] показал, что, как и для хлорметилсиланов, для удовлетворительного описания экспериментальных данных необходимы значительное расширение базисного набора и учет корреляции электронов. Расчеты, выполненные на уровне MP2/6-31G*, не позволяют достичь такой близости между экспериментальными и теоретическими частотами, которые позволили бы использовать теоретические данные в качестве базовых для интерпретации спектров. Расширение же базиса при использовании уровня MP2 требует очень существенных вычислительных ресурсов. Более приемлемыми с этой точки зрения оказались расчеты с использованием трехпараметрического функционала плотности Бекке–Ли–Янг–Парра (B3LYP) с корреляционно ориентированными базисами. При этом расчеты на уровне B3LYP/aug-cc-pVDZ также существенно занижают величины ряда частот для II–IV, поэтому были выполнены расчеты I–IV с использованием трехэкспонентного базиса aug-cc-pVTZ и предложена на их основе интерпретация ИК- и КР-спектров.

В табл. 1 сопоставлены теоретические геометрические параметры I–IV, полученные в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP с использованием базисов aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ, для I включены известные из литературы экспериментальные данные, полученные методом микроволной спектроскопии [15]. Рассчитанные равновесные структуры молекул I и IV относятся к точечной группе симметрии C_{3v}, а молекулы II и III – к точечной группе симметрии C_s. Для рассмотренных молекул переход от двухэкспонентного к трехэкспонентному базису, как видно из табл. 1, приводит к заметному уменьшению теоретической длины связи Si–F и в меньшей степени к уменьшению длины связи C–Si. Из сравнения рассчитанных структурных параметров с экспериментальными данными для молекулы метилтрифторсилана можно отдать предпочтение расчету с использованием трехэкспонентного базисного набора.

Отметим, что в целом характер изменений оптимизированных геометрических параметров для замещенной метильной группы в ряду II–IV, полученных для всех перечисленных выше теоретических уровней (HF, MP2, B3LYP), по сравнению с параметрами I аналогичен обнаруженному для ряда хлорметилсиланов в сравнении с молекулой метилсилана [19]: по мере накопления атомов хлора в метильной группе происходят удлинение связи C–Si и незначительное укорочение связи C–Cl, сопровождающиеся отклонением величин ряда валентных углов в метильной группе от тетраэдрических.

Известно [2], что устойчивой ядерной конформацией метилсилана и галогенметилсиланов, является "шахматная". Для оценки барьеров заторможенного вращения вокруг связи Si–C в рассмотренных молекулах были оптимизированы геометрические параметры для "затененной" конформации. Значения величин V_0, полученные на различных уровнях теории приведены в табл. 2. Видно, что, как и для хлорметилсиланов [9], наблюдается тенденция монотонного увеличения V_0 с ростом числа атомов хлора в метильном волчке. Известная экспериментальная величина V_0 для I [15] удовлетворительно согласуется с теоретическими данными.

Сопоставление экспериментальных спектров и теоретических данных и предложенная интерпретация частот фундаментальных колебаний I–IV представлены в табл. 3 и 4. Экспериментальные

Таблица 1. Оптимизированные геометрические параметры молекул I–IV на уровнях теории B3LYP/aug-cc-pVDZ (1) и B3LYP/aug-cc-pVTZ (2) (длины связей в ангстремах, углы в градусах)

Параметр	CH_3SiF_3 (I)		CH_2ClSiF_3 (II)		$CHCl_2SiF_3$ (III)		CCl_3SiF_3 (IV)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
R(C–Si)	1.842	1.837	1.864	1.858	1.884	1.876	1.899	1.891
R(C–H)	1.098	1.090	1.096	1.086	1.094	1.085		
R(C–Cl)			1.813	1.813	1.803	1.797	1.800	1.794
R(Si–F)	1.626	1.594	1.619	1.586	1.618	1.585	1.613	1.581
$R(Si–F)^S$			1.625	1.591	1.613	1.581		
∠CSiF	112.3	112.0	112.3	111.8	111.9	109.8	110.3	110.0
$∠CSiF^S$			109.4	109.2	109.8	111.4		
∠SiCH	110.2	110.4	110.7	111.2	111.8	112.3		
∠SiCCl			110.6	110.6	109.7	109.7	108.8	109.0
∠HCCl			107.9	107.6	106.5	106.5		
∠HCH	108.8	108.5	108.9	108.4				
∠FSiF	106.5	106.9	107.9	108.3	107.5	107.8	108.7	108.9
$∠FSiF^S$			107.4	107.8	108.7	109.0		
∠ClCCl					112.1	112.1	110.1	110.0

Примечание. Для I данные МВ [15]: R(C–Si) = 1.812 Å, R(CH) = 1.081 Å, R(SiF) = 1.574 Å, ∠SiCH = 111.01°, ∠CSiF = 112.20°.

Таблица 2. Рассчитанные величины барьеров внутреннего вращения (V_0, кДж/моль)

Молекула	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-311++G**	B3LYP/aug-cc-pVDZ
CH_3SiF_3	4.33	4.31	4.95	4.55	4.54 (5.81)
CH_3ClSiF_3	6.00	6.06	5.34	7.06	6.48
$CHCl_2SiF_3$	8.23	8.37	6.15	9.69	8.44
CCl_3SiF_3	13.69	13.87	9.62	15.49	13.30

Примечание. В скобках – экспериментальное значение.

данные для I–IV в области от 3200 до 200 $см^{-1}$ представлены ИК-спектрами поглощения, зарегистрированными для газообразных состояний исследованных соединений, а ниже 200 $см^{-1}$ – лазерными спектрами КР жидкостей [1–5]. Эти результаты в основном подтверждают предложенное ранее эмпирическое отнесение спектров [1–5], однако, для ряда колебаний, исходя из результатов расчетов, в том числе полученных данных по распределению интенсивностей в ИК- и КР-спектрах предложено новое отнесение, т.е. предложены новые наборы фундаментальных частот колебаний для I–IV. В частности, для CD_3SiF_3 на основании приведенных в табл. 2 результатов расчетов частоты внутренних деформационных колебаний метильной группы типов симметрии A_1 и E можно отнести к одной и той же полосе поглощения 1051 $см^{-1}$ [2] (табл. 3).

Если принять во внимание расчеты, выполненные с менее развитыми базисами, то из двух частот, наблюдаемых в этой области в ИК-спектре поглощения более высокая при 1051 $см^{-1}$ должна быть отнесена к типу симметрии A_1, а частота 1032 $см^{-1}$ – к типу симметрии E. Для II отнесение частот колебаний типа симметрии A' практически совпадает с предложенным ранее [5], за исключением частоты внутреннего деформационного колебания трифторсилильной группы, к которой по результатам квантово-химического расчета предложено отнести частоту 337 $см^{-1}$, наблюдаемую в ИК-спектре поглощения газа вместо предложенной ранее частоты 393 $см^{-1}$. Для колебаний типа симметрии A'' в соответствии с расчетом к маятниковому и внутреннему деформационным колебаниям трифторсилильной группы приписаны частоты 200 и 329 $см^{-1}$ соответственно.

В колебательном спектре III [3] переотнесены по типам симметрии частоты валентных колебаний C–Cl. Это отнесение подтверждается измерениями степеней деполяризации в спектрах КР жидкого III: линия, отнесенная к типу симметрии A'', является деполяризованной. Расчет распреде-

Таблица 3. Экспериментальные [2, 4] и теоретические (1 – B3LYP/aug-cc-pVBZ , 2 – B3LYP/aug-cc-pVTZ) частоты колебаний (в $см^{-1}$) молекул CH_3SiF_3, CD_3SiF_3 и CCl_3SiF_3 (в скобках приведено распределение потенциальной энергии по колебаниям, %)

№	Отнесение	CH_3SiF_3			CD_3SiF_3			CCl_3SiF_3		
		[2]	1	2	[2]	1	2	[4]	1	2
1	$\nu(CX_3)$	2925	3054	3045 (100CH)	2152	2193	2192 (100CD)	474	450	461 (13SiC, 42CCl)
2	$\delta(CX_3)$	1286	1287	1314 (50HCH, 47SiCH)	1051	1036	1053 (40DCD, 34SiCD)	217	197	202 (24ClCCl, 29SiC, 24SiCCl)
3	$\nu(SiF_3)$	902	869	866 (61SiF, 31SiC)	872	832	856 (70SiF, 10SiC)	818	766	794 (75SiF)
4	$\nu(SiC)$	701	660	681 (60SiC, 42SiF)	649	618	638 (59SiC, 25SiF)	941	951	960 (49SiC, 20SiF)
5	$\delta(SiF_3)$	390	349	373 (50FSiF, 42CSiF)	380	343	365 (49FSiF, 41CSiF)	393	364	372 (38CCl, 18FSiF, 17CSiF)
6	τ	140	133	125 (100τ)	103	96	90 (100τ)	44	44	48 (100τ)
7	$\nu(CX_3)$	2993	3143	3119 (100CH)	2243	2326	2313 (100CD)	757	714	703 (82CCl, 12ClCCl)
8	$\delta(CX_3)$	1412	1426	1457 (95HCH)	1032	1028	1054 (94DCD)	280	264	269 (57ClCCl, 14CCl, 21FSiF)
9	$\nu(SiF_3)$	982	929	959 (84SiF)	982	917	950 (91SiF)	1014	949	985 (97SiF)
10	$\rho(CX_3)$	783	791	802 (75SiCH, 15SiF)	631	633	642(78SiCD, 13CSiF)	119	107	110 (70SiCCl, 30CSiF)
11	$\delta(SiF_3)$	331	292	316 (82FSiF, 12CSiF)	321	284	308(86FSiF)	352	322	339 (50FSiF, 21CSiF)
12	$\rho(SiF_3)$	232	201	213 (78CSiF, 15FSiF)	216	186	197 (80CSiF, 10SiCD)	217	194	202 (47CSiF, 32ClCCl, 14FSiF)

Примечание. Колебания 1–5 относятся к симметрии A_1, 6 – к A_2, 7–12 – к E.

ления интенсивностей в теоретических спектрах КР для III подтверждает предложенную интерпретацию. В результате сопоставления с теоретическими данными для IV к внутреннему деформационному колебанию трихлорметильной группы отнесена частота 217 $см^{-1}$ [4] вместо ранее предложенной частоты при 299 $см^{-1}$.

Особый интерес представляет поведение полосы валентного колебания C–Si, частота которой для IV по расчету сдвигается к 960 $см^{-1}$. Аналогичный сдвиг в высокочастотную область наблюдается для IV и на других уровнях теории. Так, рассчитанная на уровне B3LYP/aug-cc-pVDZ частота данного колебания лежит при 951 $см^{-1}$, а на уровне B3LYP/6-311++G** – при 957 $см^{-1}$. В экспериментальном спектре к ней можно отнести слабую ИК-полосу с частотой 941 $см^{-1}$. Ранее к этому колебанию, исходя из общих соображений о влиянии кинематических факторов, была отнесена полоса поглощения в ИК-спектре при 623 $см^{-1}$, т.е. мы предполагали, что должно наблюдаться монотонное смещение в низкочастотную область этой частоты по мере накопления атомов хлора в метильной группе. Однако выполненные квантово-химические расчеты для I–IV не подтверждают этого предположения.

В целом, отметим, что для рассчитанных частот в области 1000–600 $см^{-1}$ наблюдается весьма сложный характер форм колебаний и, конечно, для ряда частот предложенная интерпретация является условной, однако, учитывает ряд дополнительных факторов, таких как интенсивности и контуры полос ИК-поглощения, интенсивности и степени деполяризации линий спектра КР.

В табл. 5 приведены величины диагональных силовых постоянных ($F(q)$, q – естественная координата) для рассмотренных молекул, полученные на уровне B3LYP/aug-cc-pVTZ. Видно, что расширение базиса от двухэкспонентного к трехэкспонентному приводит к регулярным изменениям ряда силовых постоянных: увеличению силовых постоянных для связей C–Si и Si–F, углов CSiF и FSiF, в то время как силовые постоянные для связей C–H и C–Cl уменьшаются. При рассмотрении теоретических данных и анализе тенденций в изменениях геометрических параметров, соответствующих силовых постоянных и частот колебаний обращает на себя внимание особый характер изменений параметров, связанных с центральной связью C–Si в ряду I–IV. В расчетах, выполненных на уровне B3LYP/aug-cc-pVTZ, при введении атомов хлора в метильную группу происходят удлинение связи Si–C (1.837 (I), 1.858 (II), 1.876 (III), 1.891 Å (IV)) и уменьшение соответствующей силовой постоянной (3.300, 3.126, 3.012, 2.932 мдин/Å для I–IV соответственно).

Однако коррелирующие с этими изменениями сдвиги соответствующей частоты валентного колебания связи C–Si (с точки зрения классической теории строения молекул) происходят лишь в ря-

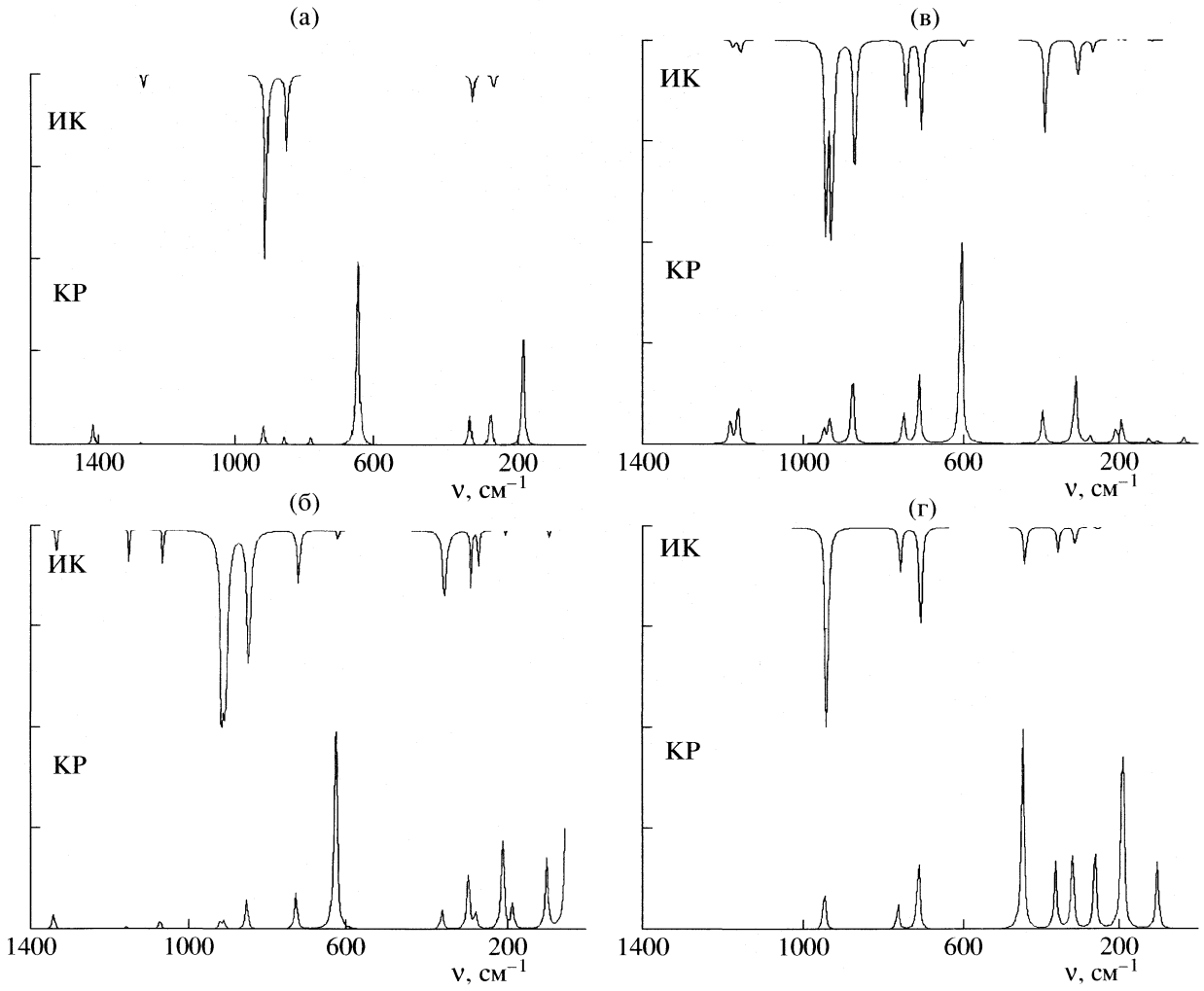
Таблица 4. Экспериментальные [3, 5] и рассчитанные (1 – B3LYP/aug-cc-pVDZ, 2 – B3LYP/aug-cc-pVTZ) частоты колебаний ($см^{-1}$) молекул CH_2ClSiF_3 и $CHCl_2SiF_3$ (в скобах приведено распределение потенциальной энергии по колебаниям, %)

№	CH_2ClSiF_3				$CHCl_2SiF_3$			
	Отнесение	[5]	1	2	Отнесение	[3]	1	2
1	ν(CH)	2955	3086	3080 (100CH)	ν(CH)	2981	3134	3127 (100CH)
2	$\delta(CH_2)$	1397	1402	1438 (82HCH)	δ(CH)	1193	1168	1187 (51SiCH, 40HCCl)
3	$\delta(CH_2)$	1199	1202	1220 (56ClCH, 40SiCH)	$\nu(SiF_3)$	1003	951	985 ($90SiF_3$)
4	$\nu(SiF_3)$	990	936	960 (93SiF)	$\nu(SiF_3)$	913	880	896 (47SiF, 31SiC)
5	$\nu(SiF_3)$	900	865	884 (59SiF, 28SiC)	ν(CCl)	792	750	768 (47SiF, 15CSi, 29CCl)
6	ν(CCl)	767	737	746 (57CCl, 15CSi)	ν(Si–C)	624	606	615 (31CCl, 22SiC, 10SiCH)
7	ν(Si–C)	664	648	648 (37SiC, 32CCl, 15SiF)	$\rho(SiF_3)$	428	396	414 (35FSiF, 37CSiF)
8	$\delta(SiF_3)$	403	369	391 (42FSiF, 40CSiF)	$\delta(SiF_3)$	340	311	324 (46FSiF, 18CSiF)
9	$\delta(SiF_3)$	337	305	327 (66FSiF, 20CSiF)	$\delta(SiF_3)$	300	275	290 (52FSiF, 26ClCCl)
10	$\rho(SiF_3)$	238	194	230 (38CSiF, 31FSiF, 15SiCCl)	$\delta(CCl_2)$	212	196	202 (34ClCCl, 12CSi, 11FSiF)
11	ρ(CCl)	123	108	113 (39SiCCl, 39CSiF)	$\delta(CCl_2)$	150	128	136 (50CSiF, 27SiCCl, 13SiCH)
12	ν(CH)	3003	3151	3133 (100CH)	$\nu(SiF_3)$	1003	936	970 ($97SiF_3$)
13	$\nu(SiF_3)$	1112	1112	1128 (72ClCH, 25SiCH)	ρ(CH)	1173	1187	1210 (100CHCCl)
14	$\delta(CH_2)$	990	926	972 ($90SiF_3$)	$\delta(SiF_3)$	743	711	701 (97CCl)
15	$\delta(SiF_3)$	767	737	745 (64SiCH, 21ClCH)	$\nu(CCl_2)$	347	316	336 (69FSiF, 18CSiF)
16	$\rho(CH_2)$	337	286	310 (86FSiF)	$\rho(SiF_3)$	239	210	221 (44CSiF, 30FSiF)
17	$\rho(SiF_3)$	200	219	206 (82CSiF, 11FSiF)	$\delta(CCl_2)$	123	106	109 (69SiCCl, 34CSiF)
18	τ	65	55	57 (100τ)	τ	53	40	40 (98τ)

Примечание. Колебаний 1–11 относятся к симметрии *A'*, 12–18 – к *A"*.

Таблица 5. Теоретические (1 – B3LYP/aug-cc-pVDZ, 2 – B3LYP/aug-cc-pVTZ) величины некоторых силовых постоянных *F*(*q*) для молекул I–IV (мдин/Å, мдин, мдин Å)

F(*q*)	CH_3SiF_3 (I)		CH_2ClSiF_3 (II)		$CHCl_2SiF_3$ (III)		CCl_3SiF_3 (IV)	
	1	2	1	2	1	2	1	2
F(C–Si)	3.247	3.300	3.054	3.126	2.916	3.012	2.848	2.932
F(C–H)	5.349	5.288	5.351	5.312	5.385	5.362		
F(C–Cl)			3.235	3.188	3.050	2.978	2.848	2.770
F(Si–F)	5.107	5.536	5.284	5.754	5.333	5.785	5.430	5.904
F(Si–Fs)			5.152	5.595	5.428	5.915		
F(Si–C–H)	0.422	0.421	0.427	0.426	0.441	0.443		
F(Si–C–Cl)			0.549	0.543	0.592	0.584	0.639	0.627
F(H–C–H)	0.519	0.540	0.530	0.556				
F(H–C–Cl)			0.691	0.706	0.710	0.725		
F(Cl–C–Cl)					1.100	1.094	1.195	1.184
F(C–Si–F)	0.641	0.693	0.624	0.685	0.633	0.685	0.633	0.705
F(C–Si–Fs)			0.627	0.673	0.614	0.690		
F(F–Si–F)	0.773	0.867	0.740	0.836	0.765	0.861	0.738	0.832
F(F–Si–Fs)			0.757	0.851	0.729	0.818		
τ(C–Si)	0.033	0.029	0.052	0.055	0.077	0.076	0.106	0.119



Теоретические (B3LYP/aug-cc-pVDZ) спектры ИК-поглощения и КР в области 1400–100 см$^{-1}$ для CH_3SiF_3 (а), CH_2ClSiF_3 (б), $CHCl_2SiF_3$ (в) и CCl_3SiF_3 (г).

ду I–III (681, 648, 615 см$^{-1}$ для I–III соответственно). Для IV наблюдается резкое повышение теоретической частоты колебания ν(C–Si) до 960 см$^{-1}$. Аналогичные тенденции наблюдаются и для данных, полученных на уровне B3LYP/aug-cc-pVDZ: длина связи C–Si в ряду I–III увеличивается от 1.842 до 1.899 Å, частота валентного колебания Si–C уменьшается от 701 до 623 см$^{-1}$, а силовая постоянная изменяется от 3.247 до 2.848 мдин/Å. Особо стоит молекула IV, для которой в теоретическом спектре на уровне B3LYP/aug-cc-pVDZ валентному колебанию связи C–Si соответствует частота 951 см$^{-1}$ (вклад координаты Si–C равен 50%). Отметим, что в теоретическом (B3LYP/aug-cc-pVTZ) спектре IV имеются и другие частоты, относящиеся к типу симметрии A_1, в формах колебаний которых участвует связь C–Si: 461 (15%) и 202 см$^{-1}$ (30%), однако, с учетом рассчитанной формы колебания (49% SiC, 20% SiF) частота 960 см$^{-1}$ может быть отнесена только к валентному колебанию C–Si. Для валентного колебания связи Si–F данного типа симметрии имеется очень характеристичная по форме (75% Si–F) теоретическая частота 766 см$^{-1}$.

По теоретическим величинам абсолютных интенсивностей ИК-полос поглощения были построены спектральные кривые II–IV (в приближении лоренцева контура), представленные на рисунке. Полуширина полос принималась равной 4 см$^{-1}$. Из величин активностей линий КР были рассчитаны полуширины линий в соответствии с известной формулой из [16, 17] для линии возбуждений гелей-неонового лазера 632.8 нм и 25°C. Соответствующие модельные спектры КР (построенные для лоренцева контура) также приведены на рисунке. Теоретические спектры (все для уровня B3LYP/aug-cc-pVDZ) хорошо воспроизводят общий вид экспериментальных спектров [1–5], таким образом, подтверждая правильность выбранной теоретической модели для описания исследованных хлорметилтрифторсиланов.

Данная работа частично поддержана грантами РФФИ № 05-03-32135 и РФФИ-Обь № 05-07-98001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Синько С.В., Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Гольдин Г.С.* // Строение и колебательные спектры хлорметилсиланов. Обзорн. инф. Сер. "Элементоорганические соединения и их применение". М.: НИИТЭХИМ, 1989.
2. *Синько С.В., Курамшина Г.М., Протасов Е.М. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1983. Т. 24. № 5. С. 449.
3. *Синько С.В., Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. и др.* // Там же. 1984. Т. 25. № 6. С. 548.
4. *Синько С.В., Пентин Ю.А., Гольдин Г.С. и др.* // Там же. 1985. Т. 26. № 2. С. 131.
5. *Синько С.В., Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. и др.* // Там же. 1985. Т. 26. № 3. С. 280.
6. *Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Syn'ko S.V., Pentin Yu.A.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 172. P. 299.
7. *Кочиков И.В., Курамшина Г.М., Синько С.В. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 1. С. 25.
8. *Foresman J.B., Frisch A.E.* // Exploring chemistry with electronic structure methods. Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996.
9. *Курамшина Г.М., Пентин Ю.А., Синько С.В.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 3. С. 469.
10. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 98. Revision A.9. Gaussian. Inc. Pittsburgh PA, 1998.
11. *Möller C., Plesset M.S.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4852.
12. *Bekke A.D.* // Ibid. 1992. V. 96. P. 2155.
13. *Frisch E., Frisch M.J.* // Gaussian 98 User's Reference. Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 1998.
14. *Yagola A.G., Kochikov I.V., Kuramshina G.M., Pentin Yu.A.* Inverse Problems of Vibrational Spectroscopy. VSP. Zeist, The Netherlands, 1999.
15. *Durig J.R., Li Y.S., Tong C.C.* // J. Mol. Struct. 1972. V. 14. № 2. P. 255.
16. *Polavarapu P.L.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8106.
17. *Chantry G.W.* // The Raman Effect. V. 1. / Ed. by A. Anderson. N.Y.: Marcel Dekker, 1971. Ch. 2.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1058–1063

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19

ВОЛНОВАЯ ПРИРОДА МЕХАНИЗМА ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В АКТИВНОМ ЦЕНТРЕ КАРБОАНГИДРАЗЫ

© 2007 г. А. Н. Исаев

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

E-mail: isaevaln@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 21.04.2006 г.

Проведены квантово-химические расчеты молекулярного комплекса $(NH_3)_3Zn^{2+}...(H_2O)_n...NH_3$ (n = = 3–11), моделирующего систему с переносом протона фермента карбоангидразы. Показано, что перенос протона Н-связи в цепи, соединяющей донорную и акцепторную группы, представляет процесс концертного колебательного движения всех протонов цепи. Установлено, что с движущимся протоном связана волна деформации Н-связей. Сделан вывод, что смещение протонов Н-связей в переходном состоянии реакции переноса протона относительно равновесного положения отвечает структуре, которую можно определить как протонную волну; длина этой волны, найденная как расстояние между максимумами сжатия Н-связей (удлинения связей О–Н), равна ~8 Å. Показано, что перенос заряда от донора к акцептору происходит по механизму "концертного скачка" протонов Н-связей при достижении волной конца цепи; барьер переноса не зависит от числа звеньев в цепи и составляет 10 ккал/моль.

Протяженные цепочки молекул воды, соединяющие активные центры (АЦ) фермента с внешним растворителем, внутренней водной фазой или с пространственно удаленными функциональными группами, могут образовывать каналы переноса протона ("протонную спираль") [1–5]. Помимо молекул воды в переносе протона могут принимать участие также некоторые аминокислотные остатки [2, 6]. Реакции переноса протона на значительное расстояние протекают во многих биологических системах. К числу хорошо известных примеров систем с переносом протона относятся бактериородопсин [7], цитохром-*c*-оксидаза [8], аденозин-5'-трифосфат (АТФ)-синтетаза [9], фотосинтетический рекционный центр [10]. Другими интересными системами являются трансмембранный канал, образованный грамицидином [11], и такие ферменты как карбоангидраза [12] и алкогольдегидрогеназа [13].

В последние годы механизм протонной транслокации и функциональная роль протонных каналов стали предметом интенсивного исследования. Здесь следует отметить кинетические измерения изотопного эффекта. Однако интерпретировать данные кинетических измерений для реакций переноса протона на большие расстояния оказывается весьма затруднительно в силу большого числа вовлеченных в процесс атомов. Квантово-химическое моделирование систем с переносом протона АЦ ферментов позволяет получить информацию недоступную из эксперимента и дополняющую экспериментальные данные.

Одним из объектов квантово-химического исследования в последние десятилетия является система с переносом протона в АЦ карбоангидразы [12]. Этот фермент представляет исключительно эффективный катализатор обратимой гидратации двуокиси углерода. Катализ идет в две стадии, первая из которых представляет превращение CO_2 в HCO_3^- в результате прямой нуклеофильной атаки CO_2 связанным с цинком гидроксилом. Вторая стадия включает ряд реакций переноса протона, в результате которых происходит регенерация гидроксила

$$CO_2 + EZnOH^- + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + EZnH_2O, \quad (1)$$

$$His64\text{-}EZnH_2O + B \Leftrightarrow H^+His64\text{-}EZnOH^- + B \Leftrightarrow \Leftrightarrow His64\text{-}EZnOH^- + BH^+, \quad (2)$$

где B – буфер в растворе, His64 – аминокислотный остаток, являющийся акцептором протона в КА II. Эксперимент показывает, что стадией, лимитирующей скорость катализа, является перенос протона [14].

Несмотря на то, что к настоящему времени механизм катализа в АЦ карбоангидразы (КА) считается установленным, механизм переноса протона остается неясным. Экспериментальные исследования подтверждают предположение о межмолекулярном переносе протона между молекулой воды Wat1, связанной с катионом цинка Zn^{2+}, и остатком His64 в КА II. Поскольку расстояние между His64 и Wat1 слишком большое для прямого пере-

носа протона, перенос протона должен проходить вдоль цепи встроенных молекул воды. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, ион Zn^{2+} находится на расстоянии примерно 7 Å от имидазола His64 [15], что позволяет встроиться между ними по крайней мере двум молекулам воды с образованием "мостика" для переноса протона. На рис. 1 показан молекулярный комплекс I, моделирующий систему с переносом протона активного центра КА II (водный мостик включает три молекулы H_2O).

Один из центральных вопросов, обсуждаемых в работах последних лет – является ли перенос протона по цепи Н-связей в АЦ карбоангидразы концертным или многостадийным процессом? Проведенные нами ранее квантово-химические расчеты [16] потенциальных кривых переноса протона в комплексе I (имидазол гистидиновых остатков был заменен молекулами аммиака) с учетом подвижности всех атомов водорода и кислорода молекул воды протонного канала показали, что, по мере движения протона H_1, два других протона также сдвигаются в направлении от донора к акцептору. Такое согласованное движение может быть определено как концертный процесс протонной транслокации. Этот вывод был подтвержден позднее в квантово-химических расчетах [17] для случая, когда протонный канал включает две или три молекулы воды. В расчетной структуре переходного состояния отмечается смещение протонов всех Н-связей водного мостика в согласии с экспериментальным наблюдением, что скорость реакции в смеси H_2O/D_2O зависит экспоненциально от фракции D_2O в растворе.

Однако экспериментальные данные не предоставляют информации о точном числе молекул воды в АЦ фермента. Так, в работе [18] моделирование активного центра карбоангидразы методом молекулярной динамики для водной фазы показало возможность образования устойчивой конфигурации водного мостика, включающего от двух до шести молекул воды. Вопрос о том, как увеличение числа молекул воды протонного канала влияет на механизм и барьер переноса протона, до настоящего времени практически не исследовался. Этот вопрос имеет как теоретический, так и практический интерес, поскольку он затрагивает фундаментальную проблему переноса заряда между донорной и акцепторной группами в системах Д–цепь–А. В настоящей работе впервые представлены результаты квантово-химических расчетов системы с переносом протона карбоангидразы для водного мостика различной протяженности. Расчеты проведены по программе GAUSSIAN-98 [19] с полной оптимизацией геометрических параметров молекулярной системы.

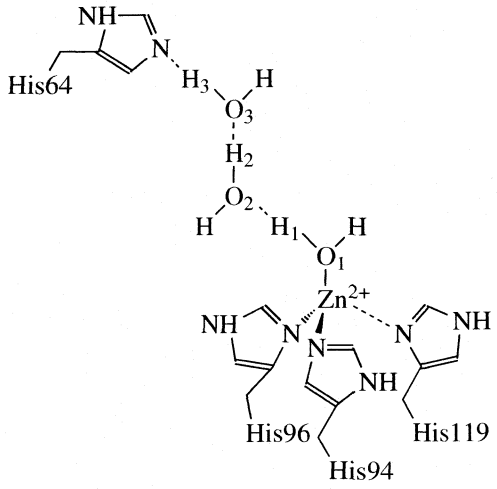


Рис. 1. Система с переносом протона активного центра фермента карбоангидразы.

ГЕОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВОДНОЙ ЦЕПИ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ ЗВЕНЬЕВ

В табл. 1 представлены результаты расчетов HF/6-31G равновесной геометрии комплекса $(NH_3)_3Zn^{2+}...(H_2O)_n...NH_3$, в котором число n молекул воды в цепи изменялось от 3 до 11. Из табл. 1 хорошо видно, что при числе звеньев большем четырех в изменении длины Н-связи при движении вдоль цепи от донора к акцептору отмечается периодичность. Так, для цепи из пяти молекул воды (комплекс К5) наиболее короткие Н-связи образуются между первой и второй, а также между третьей и четвертой молекулами воды. В комплексе К11, включающем 11 молекул воды, наблюдается заметное укорочение Н-связей между вторым и третьим, пятым и шестым, восьмым и девятым звеньями цепи (максимумы сжатия Н-связей). Это укорочение составляет порядка 0.2 Å по сравнению с равновесной длиной Н-связи в изолированной цепи молекул воды. При этом в изменении положения максимумов можно проследить некоторые закономерности. С увеличением числа звеньев цепи при переходе от К5 к К11 сначала происходит смещение второго максимума сжатия вдоль цепи в направлении акцептора; при этом первый максимум сохраняет свое положение. Затем при n = 9 появляется третий максимум, который также сдвигается. В цепи, состоящей из 11 звеньев, все три максимума оказываются равноотстоящими друг от друга.

В табл. 1 приведены также результаты расчетов комплексов К3, К6 и К11 в расширенном базисе 6-31 + G** с учетом электронной корреляции методом B3LYP теории функционала плотности. Их сравнение с данными расчета HF/6-31G для комплекса К11 показывает, что расширение базиса и учет электронной корреляции меняет рав-

Таблица 1. Равновесные длины водородных связей (Å) в молекулярном комплексе $(NH_3)_3Zn^{2+}...(H_2O)_n...NH_3$ (n – число звеньев)

n	$O_1...O_2$	$O_2...O_3$	$O_3...O_4$	$O_4...O_5$	$O_5...O_6$	$O_6...O_7$	$O_7...O_8$	$O_8...O_9$	$O_9...O_{10}$	$O_{10}...O_{11}$	$O_{11}...N$
HF/6-31G											
3	2.531	2.537	2.755								
4	2.524	2.523	2.585	2.788							
5	2.558	2.664	2.540	2.597	2.793						
6	2.517	2.718	2.697	2.549	2.601	2.797					
7	2.639	2.656	2.799	2.743	2.530	2.597	2.795				
8	2.643	2.658	2.798	2.737	2.519	2.582	2.623	2.812			
9	2.641	2.657	2.766	2.892	2.587	2.771	2.563	2.615	2.808		
10	2.641	2.655	2.763	2.892	2.586	2.769	2.552	2.598	2.634	2.820	
11	2.646	2.591	2.853	2.833	2.589	2.752	2.744	2.550	2.599	2.634	2.819
B3LYP/6-31 + G**											
3	2.499	2.511	2.682								
6	2.679	2.724	2.798	2.757	2.540	2.702					
11	2.803	2.644	2.805	2.735	2.662	2.823	2.765	2.574	2.615	2.650	2.777

новесные значения длин Н-связей, но не влияет на характер распределения длин Н-связей вдоль цепи. Положение максимумов сжатия Н-связей в обоих случаях одинаково.

На рис. 2 показано соответствующее смещение протонов Н-связей в комплексе К11 относительно их равновесного положения в цепи $(H_2O)_n$, которое отвечает наблюдаемой волне деформаций Н-связей. Максимумы удлинения связей О–Н совпадают с максимумами сжатия Н-связей. Амплитуда колебаний длины связей О–Н вдоль цепи составляет 0.02–0.04 Å и несколько увеличивается с удалением максимума от иона Zn. Из рис. 2 видно, что расчеты HF/6-31G и B3LYP/6-31 + G** предсказывают практически идентичный вид "протонной волны".

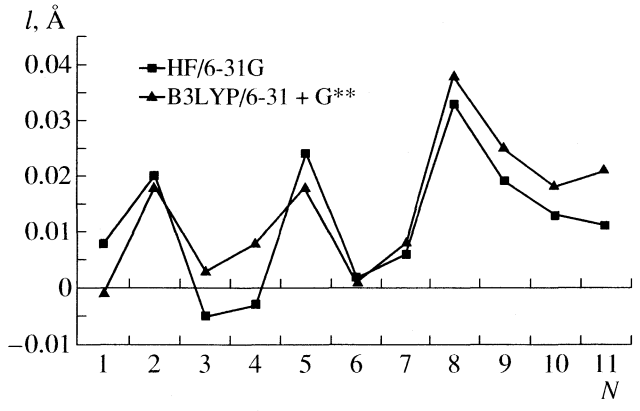


Рис. 2. Смещение протонов Н-связей в комплексе $(NH_3)_3Zn^{2+}...(H_2O)_{11}...NH_3$ относительно положения равновесия в изолированной цепи по данным неэмпирических расчетов. Нумерация звеньев цепи дана в направлении от донора к акцептору; N – номер звена цепи, l – смещение протона.

Расчетные величины эффективных зарядов на атомах комплекса позволяют проанализировать распределение электронной плотности в цепи Н-связей. Согласно расчетам положительный заряд на группе, включающей ион Zn и связанные с ним молекулы NH_3, составляет 1.74 заряда электрона. Дефицит электронной плотности на акцепторе протона – молекуле аммиака на конце цепи – невелик и равен 0.04. Соответственно, дефицит электронной плотности на звеньях цепи составляет ~0.22 заряда электрона (табл. 2). Из табл. 2 видно, что распределение положительного заряда на молекулах воды достаточно точно отражает наблюдаемые закономерности в положении протонов Н-связей.

ДВИЖЕНИЕ ПРОТОНА И ДИНАМИКА ВОЛНЫ ДЕФОРМАЦИЙ Н-СВЯЗЕЙ

Как смещение протона первой водородной связи (ближней к иону цинка) влияет на длины Н-связей в цепи переноса протона и на положение остальных протонов? Рис. 3а показывает, как меняется межатомное расстояние О2...О3 соседней Н-связи по мере смещения протона Н1 в направлении от донора к акцептору; соответствующее смещение протона Н2 показано на рис. 3б. Сравнение кривых на рис. 3а и 3б показывает, что изменения длины Н-связи и связи О2–Н2 являются

Таблица 2. Перенос заряда вдоль цепи Н-связей при смещении протона Н1 (заряд на молекулах воды, ед. эл.)

O1–H1, Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.972 (K11)	0.060	0.036	0.001	0.010	0.029	0.016	0.015	0.024	0.013	0.008	0.004
1.10	0.056	0.042	0.016	0.013	0.027	0.010	0.013	0.024	0.013	0.007	0.004
1.14	0.057	0.059	0.041	0.017	0.010	0.025	0.009	0.021	0.011	0.006	0.003
1.18	0.043	0.071	0.039	0.0	0.008	0.026	0.013	0.016	0.025	0.011	0.005
1.22	0.015	0.084	0.027	0.037	0.009	0.012	0.028	0.012	0.009	0.020	0.005

Примечание. Числа 1–11 указывают порядковый номер звена цепи в направлении от донора к акцептору. Длина связи O1–H1 = = 0.972 Å отвечает равновесной геометрии комплекса $(NH_3)_3Zn^{2+}...(H_2O)_{11}...NH_3$.

зеркально симметричными. Как видно из рис. 3б, движение протона Н1 вдоль линии Н-связи сопровождается колебанием длины связи O2–H2, при котором протон Н2 то удаляется от атома O2, то приближается к нему. Аналогичным образом ведут себя протоны и других Н-связей протонной цепи; при этом смещение протонов в максимумах сжатия Н-связей оказывается в противофазе смещению остальных протонов. Это видно из сравнения кривых смещения, представленных на рис. 4. Движение второго и пятого протонов (максимумы сжатия) при удлинении связи O1–H1 находится в противофазе движению третьего и четвертого протонов: когда протоны Н2 и Н5 сближаются с атомами кислорода, Н3 и Н4 удаляются. В результате сжатию связей O–H в первом случае отвечает их удлинение во втором. Колебательное движение протонов цепи Н-связей можно определить как волну деформации связей O–H.

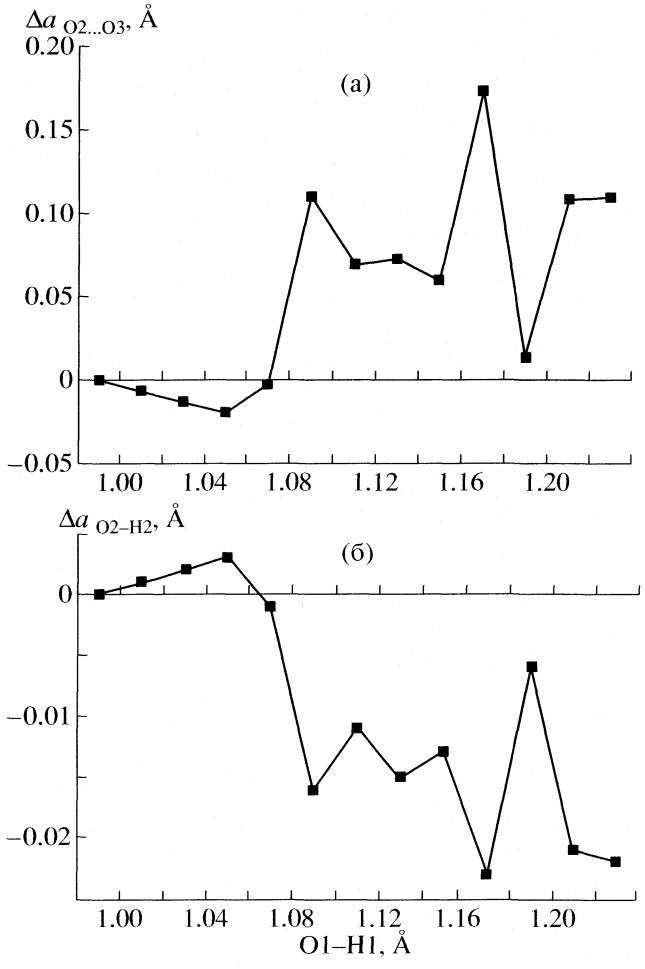


Рис. 3. Изменение длины водородной связи (Δa) O2···O3 (3а) и связи O2–H2 (3б) по сравнению с их равновесным значением в комплексе K11 при движении протона Н1 первого звена цепи вдоль линии Н-связи. Положительные значения отвечают удлинению связей, отрицательные – их укорочению; равновесная длина связи O1–H1 в комплексе равна 0.972 Å.

Распространение волны деформаций Н-связей, связанной с движением протона Н1, показывает рис. 5. Из рис. 5 видно, что при длине O1–H1 = 1.1 Å волна деформаций доходит до седьмого звена цепи. Дальнейшее смещение протона Н1 меняет межатомные расстояния O...O вдоль всей цепи переноса; при этом наблюдаемые изменения длин Н-связей представляют колебания относительно

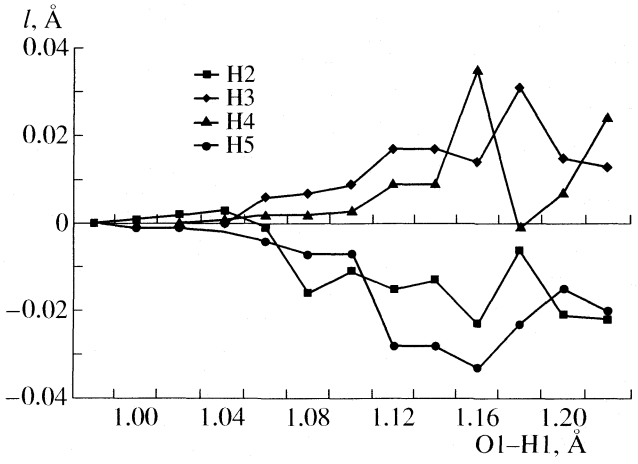


Рис. 4. Смещение протонов второго – пятого звеньев цепи относительно равновесного положения в комплексе K11 с увеличением межатомного расстояния O1–H1.

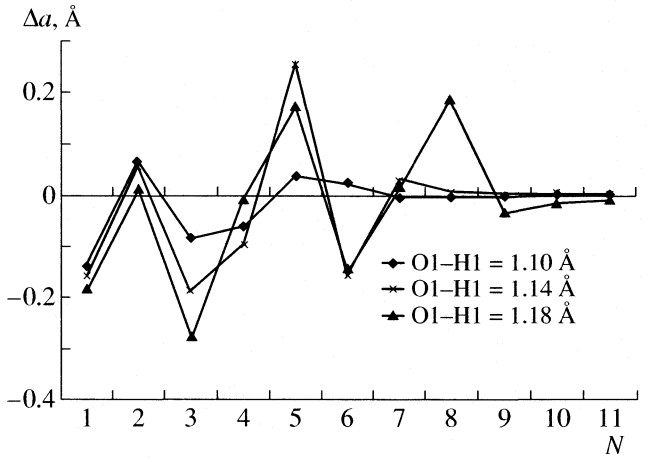


Рис. 5. Распространение волны деформаций Н-связей, связанной с движением протона Н1, вдоль цепи в направлении от донора к акцептору. Номер звена цепи, указанный по оси Ox, отвечает Н-связи, которую образует данная молекула воды со следующей молекулой в указанном направлении; Δa – изменение длины Н-связи относительно равновесной в комплексе $(NH_3)_3Zn^{2+}\cdots(H_2O)_{11}\cdots NH_3$.

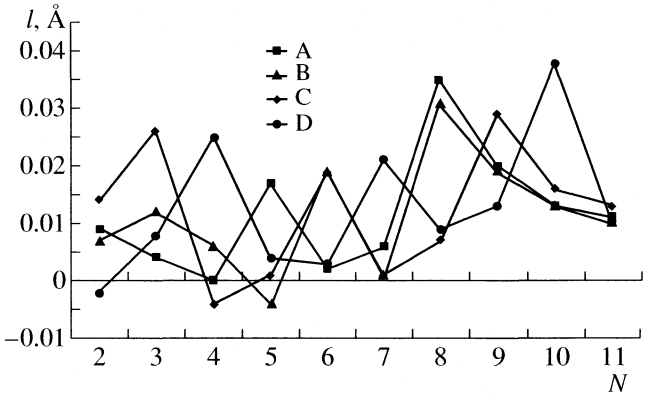


Рис. 6. Динамика протонной волны. Случаи A, B, C и D отвечают межатомному расстоянию O1–H1 = = 1.10 Å, 1.14 Å, 1.18 Å и 1.22 Å соответственно; l – смещение протонов Н-связей относительно равновесного положения в изолированной цепи.

равновесного значения. Таким образом, влияние изменения в положении протона Н1 молекулы воды в начале цепи передается через всю цепь и, как видно из рисунка, ослабления эффекта с удалением от иона Zn не происходит. Расстояние между максимумами сжатия Н-связей (удлинения связей O–H), которое можно определить как длину волны, равно ~8 Å.

На рис. 6 показаны соответствующие "движению" волны деформации Н-связей кривые смещения протонов относительно их равновесного положения в изолированной цепи. Сравнение этих кривых позволяет проследить динамику протонной волны. Из рис. 6 видно, что мере движения протона Н1 к акцептору происходит последовательное смещение максимумов волны в направлении от иона цинка. Так, как отмечалось ранее, в равновесном комплексе максимумы сжатия Н-связей и смещения протонов отвечали второму, пятому и восьмому звеньям цепи. При длине O1–H1 = 1.18 Å максимумы отмечаются при третьем, шестом и девятом звеньях, а вершине потенциальной кривой переноса протона (O1–H1 = = 1.22 Å) отвечают максимумы при четвертом, седьмом и десятом звеньях. Таким образом, в переходном состоянии реакции протонная волна "достигает" конечного акцептора – молекулы аммиака.

Изменение положения протона Н1 влияет на величины эффективных зарядов на молекулах воды цепи (табл. 2). Удлинение связи O1–H1 приводит лишь к незначительному увеличению суммарного положительного заряда на звеньях цепи (на ~0.04 заряда электрона). В то же время движение протона Н1 сопровождается перераспределением электронной плотности на звеньях, при котором максимумы положительного заряда (дефицита электронной плотности) сдвигаются соответственно максимумам протонной волны вдоль цепи. При достижении протонной волной конца цепи отмечается концертный переход протонов всех Н-связей от донора к акцептору. Согласно расчетам активационный барьер этого процесса равен 10 ккал/моль и не зависит от длины цепи Н-связей (от числа звеньев).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nagle J.F., Morowitz H.J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1978. V. 75. P. 298.
2. *Iwata S., Ostermeier C., Ludwig B., Michel H.* // Nature. 1995. V. 376. P. 660.
3. *Pomes R., Roux B.* // Biophys. J. 1998. V. 75. P. 33.
4. *Marx D., Tuckerman M.E., Hutter J., Parrinello M.* // Nature. 1999. V. 397. P. 601.
5. *Decornez H., Drukker K., Hammes-Schiffer S.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 2891.
6. *Sham Y.Y., Muegge I., Warshel A.* // Proteins: Structure, Function and Genetics. 1999. V. 36. P. 484.
7. *Wikstrom M.* // Curr. Opin. Struct. Biol. 1998. V. 8. P. 480.
8. *Hofacker I., Schulten K.* // Proteins: Structure, Function, Genetics. 1998. V. 30. P. 100.
9. *Rastogi V. K., Girvin M.E.* // Nature. 1999. V. 402. P. 263.
10. *Stowell M.H.B., McPhillips T.M., Rees D.C. et al.* // Science. 1997. V. 276. P. 812.
11. *Akeson M., Deamer D.W.* // Biophys. J. 1991. V. 60. P. 101.
12. *Dodgson S.J., Tashian R.E., Gross G., Carter N.D.* The Carbonic Anhydrases. N.Y.: Plenum Press, 1991.
13. *Shearer G.L., Kim K., Lee K.M. et al.* // Biochemistry. 1993. V. 32. P. 11186.

14. *Silverman D.N., Tu C.K., Lindskog S., Wynns G.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 6734.
15. *Lesburg C.A., Christianson D.W.* // Ibid. 1995. V. 117. P. 6838.
16. *Isaev A., Scheiner S.* // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 6420.
17. *Cui Q., Karplus M.* // Ibid. 2003. V. 107. P. 1071.
18. *Toba S., Colombo G., Merz K.M., Jr.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 2290.
19. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Rega N., Salvador P., Dannenberg J.J., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Baboul A.G., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Gonzalez C., Head-Gordon M., Replogle E.S., Pople J.A.* Gaussian 98, revision A.11.3; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2002.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1064–1069

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422.25;539.143.44

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕОРИЕНТАЦИОННОГО ДВИЖЕНИЯ ГРУППЫ CCl_3 В КРИСТАЛЛАХ ПО ДАННЫМ ЯКР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2007 г. И. А. Кюнцель, В. А. Мокеева

Пермский государственный университет

E-mail: kyuntsel@psu.ru

Поступила в редакцию 06.05.2006 г.

Исследована возможность оценки энергии активации (E_a) реориентационного движения симметричных атомных групп, содержащих квадрупольные ядра, из данных ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) с помощью простых полуэмпирических соотношений, связывающих величину E_a с выбранной некоторым общим для разных соединений образом характеристической температурой, при которой измеряемые параметры ЯКР определяются реориентационным движением. В качестве характеристической температуры рассмотрены температура, при которой время спин-решеточной релаксации движущегося квадрупольного ядра составляет 1 мс, и температура увядания сигнала ЯКР от реориентирующейся группы, связанная с предельно доступной для измерения шириной резонансных линий. Из анализа экспериментальных данных по ЯКР ^{35}Cl для 70 реориентирующихся групп CCl_3 получены количественные соотношения вида $E_a = CT_{хар}$, описывающие реориентации этой группы в твердых телах. Обсуждены некоторые следствия полученных соотношений.

Экспериментальные исследования, проведенные в течение последних двух десятилетий методами радиоспектроскопии, показали, что в твердых телах весьма распространены термически активируемые скачкообразные молекулярные движения, скорость (частота) которых, экспоненциально зависящая от температуры, может достигать значений, способных влиять на физико-химические свойства кристаллов. Эффективным методом исследования таких движений является ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), позволяющий получать качественную и количественную информацию о молекулярной подвижности из температурных изменений резонансной частоты (ν), ширины линии ($\Delta\nu$) и времени спин-решеточной релаксации (T_1) резонирующих ядер.

Одним из наиболее важных количественных параметров термоактивированных движений является их энергия активации. Здесь мы рассмотрим некоторые нетрадиционные способы ее нахождения из данных ЯКР на примере реориентационного движения широко распространенной в химических соединениях и наиболее изученной к настоящему времени трихлорметильной группы (CCl_3).

ВЛИЯНИЕ РЕОРИЕНТАЦИОННОГО ДВИЖЕНИЯ СИММЕТРИЧНЫХ АТОМНЫХ ГРУПП НА СПЕКТРЫ ЯКР

Реориентационное движение атомных групп, содержащих квадрупольные ядра, оказывает существенное влияние на резонансные параметры последних. Как известно, наиболее чувствительным к этому влиянию является время T_1 спин-решеточной релаксации реориентирующихся ядер. В случае молекулярных кристаллов скорость ядерной квадрупольной спин-решеточной релаксации $R_{набл}$ при наличии реориентационного движения для произвольной температуры определяется суммой двух независимых вкладов (см., например, [1]):

$$R_{набл} \equiv T_1^{-1}(T)_{набл} = T_1^{-1}(T)_{либр} + T_1^{-1}(T)_{реор}. \quad (1)$$

Первый член суммы обусловлен молекулярными либрациями и имеет вид

$$R_{либр} \equiv T_1^{-1}(T)_{либр} = aT^n. \quad (1а)$$

При квазигармоническом режиме колебаний показатель степени n обычно близок к 2, температурное изменение T_1 вследствие только либрационного механизма невелико и служит фоном для других, более эффективных, механизмов спин-решеточной релаксации, если таковые присутствуют. Второй член в (1) отражает наличие одного из таких механизмов – реориентационного; для ядер, участвующих в реориентационном движении непосредственно (например, ядер хлора в группах CCl_3), он имеет вид

$$R_{реор} \equiv T_1^{-1}(T)_{реор} = k_1\tau_c^{-1} = k_1\tau_0^{-1}\exp(-E_a/RT) = b\exp(-E_a/RT), \quad (1б)$$

где τ_c и E_a – время корреляции и энергия активации реориентаций, R – газовая постоянная, k_1 – численный коэффициент [2, 3]. Если энергия активации E_a не слишком велика, то при повышении температуры вклад $R_{реор}$ может стать доминирующим до плавления кристалла, приводя к резкому уменьшению T_1 и появлению реориентационного уширения резонансных линий [4], которое определяется аналогично (1б):

$$\Delta\omega = 2\pi(\Delta\nu) = k_2\tau_c^{-1} = k_2\tau_0^{-1}\exp(-E_a/RT). \quad (2)$$

Механизм (2), начав превосходить другие источники уширения при увеличении температуры кристалла, быстро приводит к полному исчезновению ("увяданию") сигналов ЯКР. Анализ температурных изменений ширины линии и особенно времени спин-решеточной релаксации позволяет определить энергию активации реориентационного движения. Поскольку эти традиционные методы связаны с измерением и последующей математической обработкой полных температурных зависимостей названных величин и весьма трудоемки, представляют интерес способы более простой и вместе с тем достаточно точной оценки величины E_a. Здесь на примере осесимметричной группы CCl_3 мы рассмотрим два способа такой оценки, основанные на измерении релаксационных и спектральных параметров ЯКР в характеристических температурных точках, где эти параметры определяются реориентационным движением группы.

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕОРИЕНТАЦИЙ ГРУПП CCl_3 ИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ЯДЕР ^{35}Cl

Ситуация наиболее проста в случае измерения времени T_1 спин-решеточной релаксации ядер симметричной группы; ее количественный анализ опирается на возможность разделения вкладов (1а) и (1b) в полной зависимости $T_1(T)$.

Предположим сначала, что время T_1 движущихся квадрупольных ядер определяется только реориентационным механизмом. Логарифмируя выражение (1b), получим

$$E_a = R\ln(k_1\tau_0^{-1}T_{1реор})T = R\ln(bT_{1реор})T. \quad (3)$$

Следуя работе [5], примем, что τ_0 (а значит, и b) для конкретной реориентирующейся осесимметричной группы одинаково в разных соединениях (величину $1/\tau_0$ можно сопоставить с характеристической частотой вращательных качаний группы). Тогда, если мы будем фиксировать всегда одно и то же значение T_1, например равное 1 мс, энергия активации E_a будет линейной функцией

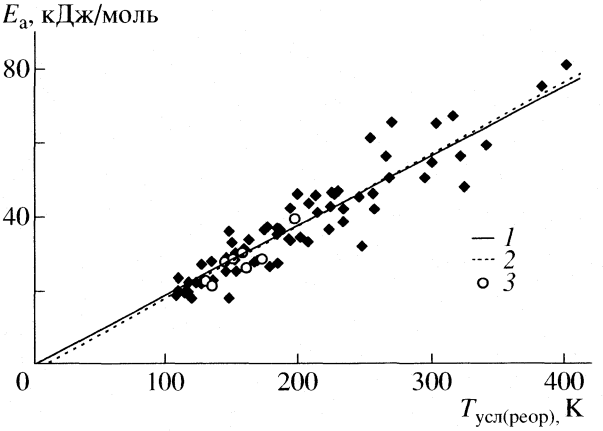


Рис. 1. Соотношение между энергиями активации реориентаций, найденными из полных зависимостей $T_1(T)$ ядер ^{35}Cl, и температурой $T_{усл}$, при которой $T_{1реор}$ = 1 мс, для 70 групп CCl_3 [6–35]: *1* – уравнение (5), *2* – уравнение (6), *3* – данные для групп PCl_3 в фосфазосоединениях [48–51].

той температуры, при которой измерено это значение T_1 в каждом соединении. В дальнейшем мы будем называть выбранное значение T_1 "условным" значением ($T_{1усл}$), а соответствующую ему температуру – условной температурой ($T_{усл}$). Итак, уравнение (3) можно записать в виде

$$E_a = AT_{усл}, \quad (4)$$

где $T_{усл}$ – температура, при которой выбранное нами значение $T_{1реор}$ = 0.001 с, $A = R\ln(b/1000) \cong$ const.

Для наиболее исследованной методом ЯКР реориентирующейся группы CCl_3 этот подход можно проверить количественным анализом результатов измерений полных зависимостей $T_1(T)$ в большом количестве химических соединений [6–35]. Известные из этих измерений значения E_a и b позволяют рассчитать по формуле (1b) температуру $T_{усл(реор)}$, которая соответствует значению $T_{1реор}$ = = 1 мс, обусловленному чисто реориентационным вкладом. На рис. 1 приведены данные, полученные таким образом для 70 автономно реориентирующихся групп CCl_3. Видно, что экспериментальные точки хорошо следуют закону (4). Обработка представленных данных стандартным методом наименьших квадратов дает следующее количественное соотношение:

$$E_a, \text{ Дж/моль} = (186 \pm 3)T_{усл(реор)}. \quad (5)$$

Заметим, что практически эту же величину коэффициента A дает усреднение отдельных его значений для каждой исследованной группы CCl_3 (184 ± 3).

Полученное простое соотношение (5) применимо для оценки энергии активации в тех случаях, когда либрационным вкладом в релаксацию можно пренебречь, т.е. когда $R_{либр} \ll R_{набл}$. Использо-

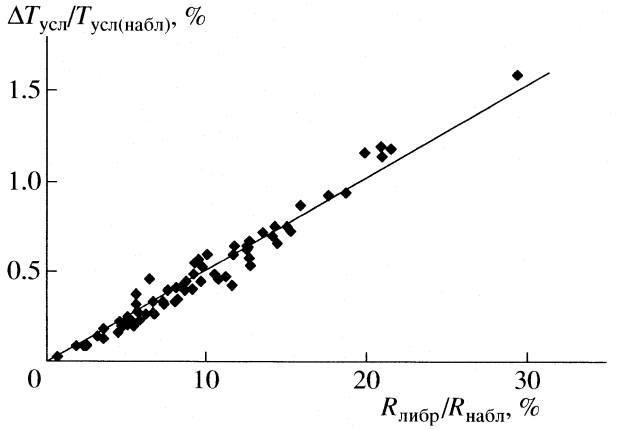


Рис. 2. Влияние либрационного вклада в наблюдаемую скорость релаксации на относительное значение разности температур $\Delta T_{усл}$, определенных по формулам (1) и (1b) для 70 реориентирующихся групп CCl_3 [6–35].

ванное нами условное значение T_1 = 1 мс удобно в том отношении, что в реальном эксперименте для ядер ^{35}Cl в группе CCl_3 такое значение $T_{1набл}$ (1 мс) во многих случаях действительно уже определяется главным образом реориентационным механизмом релаксации; в то же время оно легко измеряется при еще достаточно сильном сигнале ЯКР. Тем не менее в общем случае температура $T_{усл(набл)}$, при которой $T_{1набл}$ = 1 мс, меньше, чем температура $T_{усл(реор)}$, поскольку реально измеренное значение $1/T_{1набл}$ всегда содержит вклад $R_{либр}$. Поэтому влияние этого вклада следует оценить более точно.

Такую оценку легко сделать, рассчитав величину $T_{усл(набл)}$ из полного уравнения (1) при известных параметрах a, n, b и E_a [6–35]. Затем из этих же данных можно найти вклад $R_{либр}$ при температуре $T_{усл(набл)}$ (в этом случае по определению измеряемая полная скорость релаксации $R_{набл}$ = 1000 $с^{-1}$). На рис. 2 показана зависимость между относительными значениями интересующих нас величин для 70 групп CCl_3.

Из рис. 2 видно, что $\Delta T_{усл} = T_{усл(реор)} - T_{усл(набл)}$ очень невелико даже при достаточно большом вкладе $R_{либр}$ в скорость релаксации. При менее чем 20%-ном вкладе от либраций разница $\Delta T_{усл}$ в подавляющем большинстве случаев не превышает 1% от значения $T_{усл(набл)}$, при этом абсолютные значения $\Delta T_{усл}$ не превышают 2 K. Вносимая этим погрешность оценки E_a из уравнения (5) гораздо меньше, чем 5–10%-ная погрешность определения E_a из обработки полной температурной зависимости времени T_1, обычно приводимая авторами оригинальных работ. Таким образом, с достаточной степенью точности разницей $\Delta T_{усл}$ можно пренебречь и использовать для оценки энергии активации CCl_3-реориентаций формулу (5), в которой температура $T_{усл(реор)}$ заменена на наблюдаемое значение $T_{усл(набл)}$. При больших значениях E_a и соответственно высоких $T_{усл(набл)}$, когда разница $\Delta T_{усл}$ может превысить абсолютную погрешность измерения температуры, поправка $\Delta T_{усл}$ всегда может быть найдена из рис. 2 после оценки вклада $R_{либр}$ при $T_{усл(набл)}$. В случае молекулярных кристаллов последний можно оценить, предварительно измерив значение T_1 при 77 K и приняв показатель степени n в (1a) равным 2.

Результаты обработки по формуле (4) данных, приведенных на рис. 1, интересно сравнить с результатами их обработки по более общей формуле $y = px + q$, дающей наилучшую прямую, проходящую через имеющиеся точки (пунктир на рис. 1):

$$E_a, \text{ Дж/моль} = (194 \pm 9)T_{усл} - (1670 \pm 1970). \quad (6)$$

Сплошная и пунктирная прямые на рис. 1 практически совпадают в пределах точности, полученной для их параметров [36], при довольно большом разбросе точек (оценка стандартного отклонения $s_E \approx 5270$ Дж/моль в обоих случаях). Таким образом, для реориентационного движения группы CCl_3 приближение (5) вполне адекватно описывает имеющиеся экспериментальные данные, обеспечивая точность оценки E_a, сравнимую с точностью, которую обычно дает измерение полной кривой $T_1(T)$.

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕОРИЕНТАЦИЙ АТОМНЫХ ГРУПП CCl_3 ИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЧАСТОТЫ ЯКР ^{35}Cl

Как уже говорилось, развитие реориентационного движения приводит к уширению резонансных сигналов движущихся ядер и их увяданию часто задолго до плавления кристалла. Имеющиеся данные (см., например, [21, 37]) показывают, что вблизи температуры увядания ($T_{ув}$) ширина линии ЯКР ^{35}Cl групп CCl_3 практически полностью определяется реориентационным вкладом (2). В то же время величину $\Delta\omega_{ув}$ при $T = T_{ув}$ можно связать с представлением о предельной ширине линий ЯКР, которая еще может детектироваться с помощью обычно используемой для изучения температурных зависимостей резонансных частот аппаратуры. С определенными оговорками, приведенными далее, эта величина $\Delta\omega_{ув}$ может быть принята постоянной наряду с τ_0. Тогда после логарифмирования выражения (2) для $T = T_{ув}$ получим

$$E_a = BT_{ув}, \quad (7)$$

где $B = R\ln(\tau_{ув}/\tau_0) \cong$ const для рассматриваемого вида движения, $\tau_{ув} = k_2/\Delta\omega_{ув}$ – время корреляции при температуре увядания сигналов ЯКР.

Подобный подход был впервые описан в работе [5] при объяснении сужения линий ЯМР ^1H от

реориентирующихся ионов NH_4^+ в трех кристаллических галогенидах аммония (в этом случае характеристическая температура, фигурирующая в формуле (7), есть температура начала реориентационного сужения линий ЯМР). Позже этот подход был обобщен в работе [38], в которой на основании анализа значений энергии активации E_a и температуры сужения линий $T_{суж}$ для 10 кристаллических соединений различных химических классов с весьма разнородной реориентационной подвижностью получено следующее количественное соотношение:

$$E_a \approx 37T_{суж} \text{ кал/моль} \approx 155T_{суж} \text{ Дж/моль}. \quad (8)$$

Авторами работы [38] высказано предположение, что соотношение (8) применимо к случаю ядерного квадрупольного резонанса. Действительно, невозмущенная ширина линий ЯМР и ЯКР по порядку величины одинакова и при реориентационном движении резонирующих ядер усреднение локальных магнитных полей, сужающее линии ЯМР, и появление реориентационного беспорядка, уширяющее линии ЯКР, происходят в одной и той же области частот реориентаций. Близкое значение коэффициента B формулы (7) получается и при оценке порядка входящих в него величин [39]. Все это позволило использовать формулу (8) для нахождения значений E_a реориентирующихся групп CCl_3 по температуре увядания линий ЯКР ^{35}Cl, например, в работах [6–8].

Однако степень применимости формулы (8) к описанию реориентационных движений с привлечением более широкого и адекватно выбранного экспериментального материала до сих пор не исследовалась. В случае непосредственно ЯКР, насколько нам известно, попытка количественного анализа подобного подхода делалась лишь в одной работе [40] для реориентационного движения ионов $AlCl_4^-$ в четырех молекулярных комплексах хлорида алюминия. Представляет интерес не только уточнение численной величины коэффициента B из значительно большего набора данных в случае ЯКР, но и степень его универсальности по отношению к различным видам термоактивированных движений.

Реориентационное движение групп CCl_3 дает обширный экспериментальный материал для анализа указанного подхода. Энергии активации E_a реориентаций групп CCl_3 наряду с температурами увядания $T_{ув}$ сигналов ЯКР ^{35}Cl от этих групп измерены из полных зависимостей $T_1(T)$ и $\nu(T)$ для нескольких десятков соединений. Эти данные позволяют получить коэффициент B уравнения (7) из большого массива экспериментальных данных, полученных одним и тем же методом для конкретной реориентирующейся группы. На рис. 3 приведены значения E_a и $T_{ув}$ для 60 реориентирующихся групп CCl_3 [6–32, 41] (меньшее количество точек по сравнению с рис. 1 объясняется тем, что в ряде случаев температура увядания не достигается до плавления кристалла или не указана авторами). Обработка этих данных стандартным методом наименьших квадратов по формуле (7) дает следующее соотношение:

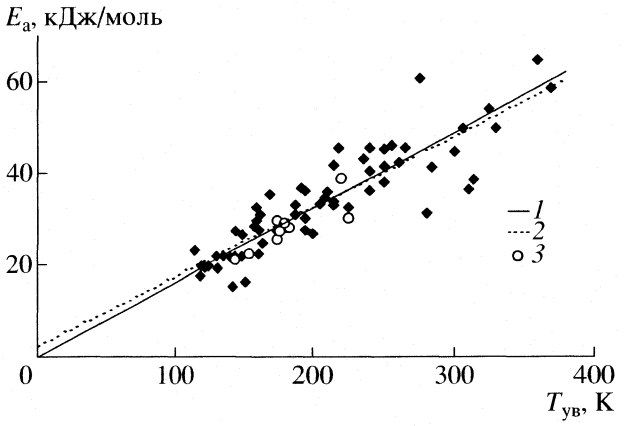


Рис. 3. Соотношение между энергиями активации реориентаций и температурой увядания сигналов ЯКР ^{35}Cl [6–32, 41] для 60 групп CCl_3: *1* – уравнение (9), *2* – уравнение (10), *3* – данные для групп PCl_3 в фосфазосоединениях [48–51].

$$E_a, \text{ Дж/моль} = (164 \pm 3)T_{ув}. \quad (9)$$

(Эту же величину коэффициента дает усреднение его значений для каждой группы.)

Численный коэффициент соотношения (9) несколько отличается от коэффициента в (8). Это различие невелико и находится в рамках 5–10%-ной погрешности, с которой обычно определяется энергия активации из полной температурной зависимости времени T_1. Тем самым подтверждается разумность сделанных в [6–8] оценок E_a для групп CCl_3, которые требуют только незначительной корректировки в сторону увеличения. Используя формулу (9), можно надежно оценить энергию активации реориентаций групп CCl_3 в нескольких десятках химических соединений (см., например, [37, 42–46]), для которых факт реориентаций установлен из поведения зависимостей $\nu(T)$ и определена температура увядания резонансных сигналов от ядер хлора рассматриваемых групп, однако измерения времени T_1 не сделаны. Полученные таким образом количественные оценки E_a в этих соединениях включаются в общую базу данных по реориентационному движению групп CCl_3.

Заметим, что понятие температуры увядания несколько неоднозначно. В качестве этой температуры авторы приводят либо температуру последнего измерения частоты ЯКР, либо температуру, при которой сигнал уже не виден. Кроме то-

го, температура $T_{ув}$ зависит от чувствительности и типа ЯКР-спектрометра. Однако быстрый (экспоненциальный) рост ширины линии при приближении к температуре увядания, очевидно, ограничивает неопределенность в измерении $T_{ув}$ несколькими градусами, что лишь незначительно может сказаться на результате расчета E_a по формуле (9). О неплохой точности расчета по сравнению с ранее рассмотренным случаем говорит то обстоятельство, что погрешности коэффициентов формул (9) и (5) одинаковы, оценка стандартного отклонения точек (s_E = 5350 Дж/моль) на рис. 3 также почти такая же, как и в случае релаксационных данных (рис. 1, см. выше). По аналогии с рис. 1 пунктир на рис. 3 соответствует наилучшей прямой со свободным членом:

$$E_a, \text{ Дж/моль} = (154 \pm 10)T_{ув} + (2300 \pm 2300). \quad (10)$$

Как и в случае релаксационных данных, результаты расчетов E_a по формулам (9) и (10) практически не различаются.

НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ПОЛУЧЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ

Соотношения (5) и (9) позволяют оценить некоторые величины, представляющие интерес при изучении реориентаций групп CCl_3 методом ЯКР. Так, из найденного по МНК значения коэффициента A получаем, что среднее значение коэффициента b в формуле (1b) равно 5.3×10^{12} с$^{-1}$ (или, с учетом погрешности коэффициента A, в виде 68% доверительного интервала $3.4 \times 10^{12} \le b \le 7.6 \times \times 10^{12}$ с$^{-1}$). Зная значение коэффициента b, можно производить оценку E_a прямо из уравнения (1b), измеряя время T_1 при любой температуре, гарантирующей выполнение условия $R_{либр} \ll R_{набл}$; напомним, что проверку данного условия легко сделать, оценив вклад $R_{либр}$ при выбранной температуре, т.е. измерив T_1 при 77 K и приняв показатель степени n в (1a) равным 2.

Согласно [3], для реориентационного движения тетраэдрической группы около оси третьего порядка коэффициент b уравнения (1b) связан с временным множителем τ_0 следующим образом: $b = k_1\tau_0^{-1} = (4/3)\tau_0^{-1}$; отсюда для группы CCl_3 среднее значение $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-13}$ с. Заметим, что близкое значение τ_0 найдено методом ЯМР в работе [47] для реориентационного движения метильных групп CH_3: $\tau_0 = 4.4 \times 10^{-13}$ с.

Если подставить в уравнение (1b) значение $E_a/T_{ув}$ = 164 Дж/(моль K) из (9) и найденный выше коэффициент $b = 5.3 \times 10^{12}$ с$^{-1}$, получим минимальное время T_1, которое в принципе могло бы быть измерено для ядер ^{35}Cl реориентирующейся группы CCl_3 до полного увядания сигнала ЯКР. Это время составляет ~7×10^{-5} с.

Интерес представляет вопрос о степени универсальности полученных соотношений (5) и (9) для описания термоактивированных движений различных видов. Так, эти соотношения, по-видимому, применимы для описания реориентационного движения других хлорированных осесимметричных атомных групп. В качестве примера на рис. 1 и 3 приведены данные, полученные методом ЯКР для реориентирующихся групп PCl_3 в трихлорфосфазосоединениях [48–51], которые практически не нарушают найденных выше количественных соотношений (5) и (9). Однако эти соотношения плохо применимы к движениям типа псевдовращения, например, в хлорфосфоранах [52], поскольку высота потенциального барьера псевдовращения, возможно, сама зависит от температуры образца, а также к реориентационным движениям асимметричных атомных групп и молекул, где значения температур $T_{ув}$ и $T_{усл}$ могут быть разными для неэквивалентных резонирующих ядер в движущейся группе. В этой связи интересны результаты, полученные в упомянутой выше работе [40] для комплексов хлорида алюминия (реориентация ионов $AlCl_4^-$): в этом случае авторами [40] найдено эмпирическое соотношение E_a, Дж/моль = $(210 \pm 20)T_{ув}$. К сожалению, малое количество точек (четыре точки), взятых в обработку, не позволяет сделать достоверных заключений о полученном результате. Очевидно, что поставленный вопрос требует дальнейшего тщательного изучения.

Таким образом, простые полуэмпирические соотношения, связывающие энергию активации реориентаций с характеристической температурой, выбранной определенным общим для разных соединений образом, вполне перспективны для практического использования. При этом надежность таких соотношений определяется объемом экспериментального материала, пригодного для эмпирического нахождения коэффициентов. Данные ЯКР ^{35}Cl для групп CCl_3 вполне обеспечивают необходимую точность их нахождения. Полученное соотношение (5) дает возможность правильной оценки E_a, не прибегая к трудоемкому измерению и анализу полных температурных зависимостей времени T_1. Немаловажным является обоснование использования для этой цели понятия температуры увядания сигналов ЯКР, позволяющее в случае группы CCl_3 обойтись вообще без релаксационных измерений; в частности, это дает возможность сразу существенно увеличить число трихлорметилсодержащих соединений с известной E_a за счет веществ, где для ядер хлора в группах CCl_3 до сих пор измерена только температурная зависимость резонансных частот и найдено значение температуры увядания спектра этих ядер. Очевидно, что поиск подобных соотношений может быть продолжен для других реори-

ентирующихся атомных групп, а также других видов термически активируемых движений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chihara H., Nakamura N.* // Adv. in NQR. V. 4. London. 1980. P. 1.
2. *Alexander S., Tzalmona A.* // Phys. Rev. 1965. V. 138. № 3A. P. 845.
3. *Айнбиндер Н.Е., Амирханов Б.Ф., Изместьев И.В. и др.* // ФТТ. 1971. Т. 13. № 2. С. 424.
4. *Ayant Y.* // Ann. Phys. 1955. V. 10. P. 487.
5. *Gutowsky H.S., Pake G.E., Bersohn R.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 4. P. 643.
6. *Изместьев И.В., Сойфер Г.Б.* // Magn. Reson. and Relat. Phenom. 1971. P. 648 (Proc. XVI Congr. AMPERE. Bucharest. 1970).
7. *Изместьев И.В.* // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 30. № 6. С. 1038.
8. *Кюнцель И.А., Розенберг Ю.И.* // Там же. 1973. Т. 34. № 3. С. 597.
9. *Изместьев И.В., Сойфер Г.Б.* // Там же. 1971. Т. 30. № 5. С. 893.
10. *Kiichi T., Nakamura N., Chihara H.* // J. Magn. Reson. 1972. V. 6. № 4. P. 516.
11. *Mackowiak M., Zdanowska M.* // Acta Phys. Pol. 1975. V. 48A. № 5. P. 723.
12. *Мокеева В.А., Изместьев И.В., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Перм. ун-т, 1976. Вып. 10. С. 44.
13. *Kjuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Shaposhnikov I.G.* // J. Magn. Reson. 1978. V. 32. № 3. P. 403.
14. *Мокеева В.А., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2743.
15. *Гачегов Ю.Н., Гордеев А.Д., Сойфер Г.Б.* // Там же. 1979. Т. 53. № 9. С. 2366.
16. *Кюнцель И.А.* // Там же. 1980. Т. 54. № 1. С. 205.
17. *Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б., Козлов Э.С. и др.* // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 4. С. 822.
18. *Гачегов Ю.Н., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 6. С. 151.
19. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия. Пермь: Перм. ун-т, 1983. Вып. 15. С. 130.
20. *Гачегов Ю.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 5. С. 158.
21. *Markworth A., Weiden N., Weiss A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1987. B. 90. S. 1158.
22. *Nogaj B.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1988. V. 61. № 2. P. 549.
23. *Dimitropoulos C., Mackowiak M.* // Proc. XXIV Congr. AMPERE. 1988. Poland, Poznan. P. 943.
24. *Гачегов Ю.Н., Гордеев А.Д., Кибрик Г.Е. и др.* // Хим. физ. 1988. Т. 7. № 2. С. 197.
25. *Гачегов Ю.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 41.
26. *Wigand S., Asaji T., Ikeda R., Nakamura D.* // Z. Naturforsch. 1992. B. 47a. № 1–2. S. 265.
27. *Hashimoto M., Isono T., Yomesaka N. et al.* // Z. Naturforsch. 1992. B. 47a. № 1–2. S. 293.
28. *Niki H., Igei R., Kyan H. et al.* // Ibid. 1992. B. 47a. № 1–2. S. 299.
29. *Гордеев А.Д., Кюнцель И.А., Мокеева В.А. и др.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35. № 2. С. 54.
30. *Niki H., Odahara H., Tamaki K., Hashimoto M.* // Z. Naturforsch. 1994. B. 49a. № 1–2. S. 273.
31. *Гордеев А.Д., Осипенко А.Н., Сойфер Г.Б.* // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 1. С. 52.
32. *Кюнцель И.А.* // Вестн. Перм. ун-та. 2003. Вып. 1. Физика. С. 60.
33. *Изместьев И.В., Гречишкин В.С.* // Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 5. С. 927.
34. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б., Щепин В.В.* // Там же. 1976. Т. 17. № 1. С. 184.
35. *Кюнцель И.А., Мокеева В.А., Сойфер Г.Б.* // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 9. С. 1282.
36. *Сквайрс Дж.* Практическая физика. М.: Мир, 1971.
37. *Fitchner W., Markworth A., Weiden N., Weiss A.* // Z. Naturforsch. 1986. B. 41a. № 1–2. S. 215.
38. *Уо Дж.С., Федин Э.И.* // ФТТ. 1962. Т. 4. № 8. С. 2233.
39. *Гречишкин В.С., Сойфер Г.Б.* // Радиоспектроскопия: Тр. ЕНИ при Перм. ун-те. Пермь. 1966. Т. 12. Вып. 1. С. 2.
40. *Yamada K., Watanabe Y., Okuda T.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 345. P. 211.
41. *Hashimoto M., Matsumoto S., Kunitomo M. et al.* // Z. Naturforsch. 1994. B. 49a. № 1–2. S. 279.
42. *Pies W., Rager H., Weiss A.* // Org. Magn. Reson. 1971. V. 3. № 2. P. 147.
43. *Hashimoto M.* // Chem. Lett. 1975. № 12. P. 1325.
44. *Hashimoto M., Watanabe M., Takada H.* // J. Magn. Reson. 1979. V. 34. № 3. P. 553.
45. *Hashimoto M., Weiden N., Weiss A.* // Z. Naturforsch. 1980. B. 35a. № 10. S. 1045.
46. *Hashimoto M., Nakamura Y., Adachi M. et al.* // Ber. Bundenges. Phys. Chem. 1989. B. 93. № 4. S. 439.
47. *Eguchi T., Chihara H.* // J. Magn. Reson. 1988. V. 76. № 1. P. 143.
48. *Kjunzel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B., Shaposhnikov I.G.* // Ibid. 1975. V. 20. № 2. P. 394.
49. *Мокеева В.А., Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б.* // ФТТ. 1976. Т. 18. № 10. С. 3120.
50. *Кибрик Г.Е., Кюнцель И.А., Мокеева В.А. и др.* // Журн. структур. химии. 1978. Т. 19. № 4. С. 648.
51. *Романенко Е.А., Поволоцкий М.И.* // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 1. С. 70.
52. *Kyuntsel I.A., Mokeeva V.A., Soifer G.B.* // J. Mol. Struct. 1995. V. 345. P. 49.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1070–1075

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 678.84+543.429.23

ИЗУЧЕНИЕ КСЕРОГЕЛЕЙ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 3-МЕРКАПТОПРОПИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ, С ПОМОЩЬЮ ^{1}H ВМУ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2007 г. Н. В. Столярчук*, И. В. Мельник*, Г. И. Добрянская*, Ю. Л. Зуб*, Б. Алонсо**

**Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев*

E-mail: zub@public.icyb.kiev.ua

***CRMHT – CNRS, Orleans, France*

Поступила в редакцию 15.05.2006 г.

С помощью ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопии изучены ксерогели, содержащие 3-меркаптопропильную группу (в качестве структурирующего агента при их синтезе использованы тетраэтоксисилан, 1,2-*бис*(триэтоксисилил)этан и 1,4-*бис*(триэтоксисилил)бензол. На основании выполненного отнесения сигналов, наблюдающихся в этих спектрах, показано наличие вводимых во время синтеза тиольных групп, а также органических мостиков в каркасе полисилсесквиоксановых образцов. При анализе ^{1}H ВМУ ЯМР-спектров также обнаружено присутствие в ксерогелях небольших количеств спиртов, воды (принимающей участие в образовании водородной связи), а также непрогидролизованных алкоксисилильных групп. В некоторых случаях выполнена идентификация присутствующих в составе ксерогелей структурных единиц (T^n- и Q^m-типов). Показано, что этот метод в комбинации с твердотельной ЯМР-спектроскопией на ядрах ^{13}C и ^{29}Si позволяет осуществить более детальную и достоверную идентификацию состава ксерогелей и природы структурных единиц.

Все возрастающее использование золь–гель-метода [1] при получении катализаторов, адсорбентов, мембран, тонких покрытий и т.д. [2] обусловлено, в первую очередь, значительными возможностями дизайна, которыми он располагает. Особенно широко этот метод, точнее, его гидролитический вариант, используется при получении полисилоксановых материалов [3–5]. В качестве исходных применяются, как правило, алкоксипроизводные кремния (тетраалкоксисиланы, *бис*(триалкокси)силаны и т.п. кремнийорганические соединения), которые после введения воды в присутствии катализатора вступают в реакцию гидролитической поликонденсации. Образующиеся гели после соответствующей обработки превращаются в аэро- или ксерогели, содержащие трехмерный каркас полисилоксановых (или гибридных органосилоксановых) связей.

Введение в исходный раствор трифункциональных силанов, простейшие из которых имеют состав $(RO)_3Si(CH_2)_nR'$, позволяет получать полисилоксановые матрицы с функциональным слоем состава $-(CH_2)_nR'$, закрепленным на их поверхности гидролитически стабильной связью ≡Si–C≡ [3–5]. Для исследования таких матриц в последнее время широко применяется твердотельная КП/ВМУ ЯМР-спектроскопия, в первую очередь на ядрах ^{13}C и ^{29}Si [6] (КП/ВМУ – кросс-поляризация и вращение (образца) под магическим углом). Ее данные позволяют идентифицировать состав полученных ксеро- и аэрогелей, а также природу и соотношение образующих их структурных единиц.

Однако с помощью твердотельной ЯМР-спектроскопии только на упомянутых выше ядрах невозможно установить наличие в образцах воды, силанольных групп, идентифицировать принадлежность алкоксигрупп и т.д. Поэтому в данной работе предпринята попытка применения ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопии с целью расширения возможностей твердотельной ЯМР-спектроскопии при изучении функционализованных полисилоксановых материалов. В качестве исследуемых образцов были выбраны важные в практическом плане ксерогели, содержащие в поверхностном слое 3-меркаптопропильные группы $\equiv Si(CH_2)_3SH$ [7–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ксерогели, функционализированные тиольной группой, получали золь–гель-методом с использованием 3-меркаптопропилтриметоксисилана $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$ (I) и таких структурирующих агентов, как тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (II) [10], 1,2-*бис*(триэтоксисилил)этан $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ (III) и 1,4-*бис*(триэтоксисилил)бензол $(C_2H_5O)_3SiC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$ (IV) [11] (катализатор – F^-). Реакцию совместной гидролитической поликонденсации алкоксисиланов проводили в метаноле (или этаноле), при этом соотношение реагирующих компонентов

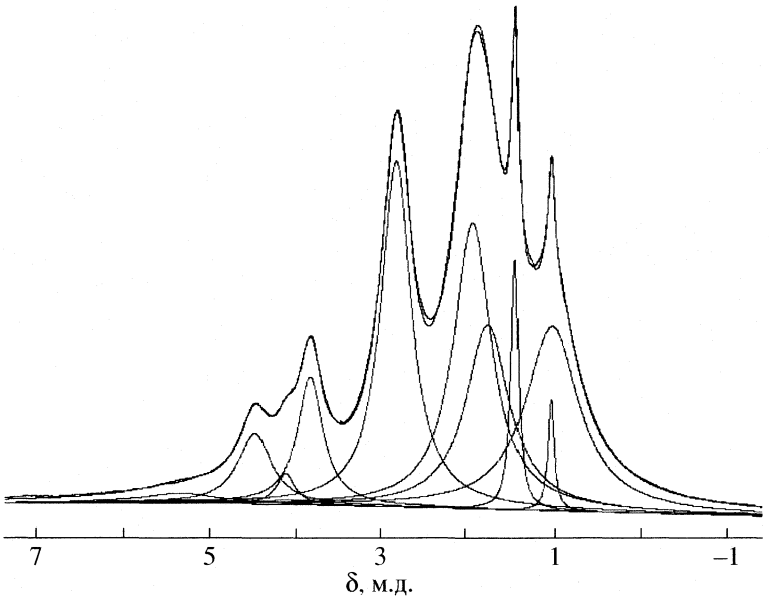


Рис. 1. ^{1}H ВМУ ЯМР-спектр ксерогеля КТ1.

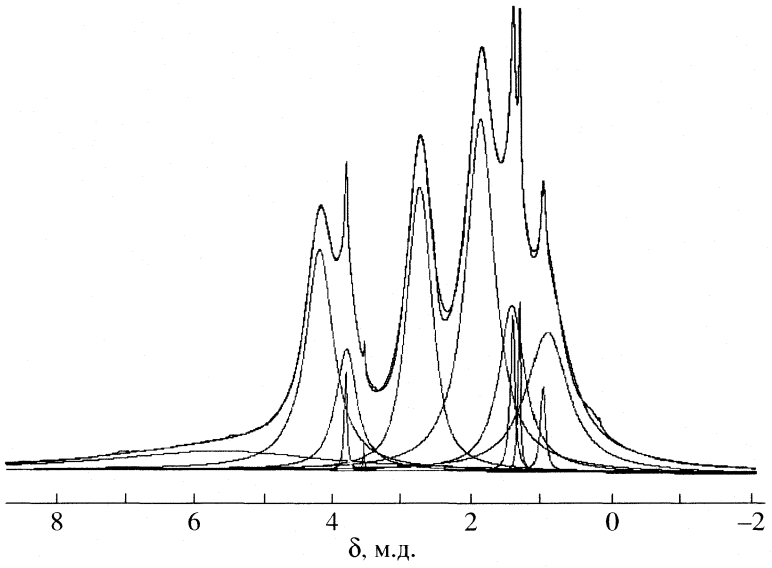


Рис. 2. ^{1}H ВМУ ЯМР-спектр ксерогеля КТ2.

(структурирующий агент/трифункциональный силан) составляло обычно 1 : 1 или 2 : 1 (для II) и 4 : 1 (для III и IV). Полученные ксерогели обладали удельной поверхностью ($s_{уд}$) в интервале 13–970 м^2/г, а содержание HS-групп составляло 1.0–5.0 ммоль/г [10, 11].

^{1}H ВМУ ЯМР-спектры записывали на спектрометре Bruker 750 MHz при частоте 750.16 МГц. Образцы помещали в ротор из ZrO_2 диаметром 2.5 мм, скорость вращения которого составляла 32 кГц. Использовали одноимпульсную методику; импульс подавали под углом 30°, его задержка составляла 5 с, длительность – 1.7 мкс. Количество сканов составляло 16; в качестве внешнего стандарта использовали Q_8Me_8. Обработку полученных спектров вели с помощью программы DMFIT [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 представлены ^{1}H ВМУ ЯМР-спектры для ксерогелей, полученных реакцией гидролитической поликонденсации ТЭОС и МПТМС при соотношении 1 : 1 (образец КТ1) и 2 : 1 (образец КТ2). Отнесение наблюдаемых в этих спек-

Таблица 1. Положение сигналов (δ, м.д.), их относительная площадь (*s*, %) и отнесение в ^{1}H ВМУ ЯМР-спектрах ксерогелей, полученных с использованием II

КТ1		КТ2		Отнесение
δ	*s*	δ	*s*	
5.4	1.5	5.7	9.6	≡Si–O**H***
4.5	4.8	–	–	$\mathbf{H}_2O$
4.1	1.1	4.2	15.7	$\mathbf{H}_2O$
–	–	3.8	0.7	$CH_3C\mathbf{H}_2OH$
3.9	7.3	3.8	6.4	$(CH_3C\mathbf{H}_2O)_{4-x}Si$ и $(C\mathbf{H}_3O)Si\equiv$
–	–	3.5	0.1	$C\mathbf{H}_3OH$
2.8	22.1	2.7	15.6	$SHC\mathbf{H}_2CH_2$–
2.0	22.8	1.9	24.2	$SHCH_2C\mathbf{H}_2$–
1.7	16.0	1.4	10.4	**H**S–
1.5	3.6	1.4	1.7	≡Si–O**H****
–	–	1.3	1.0	$C\mathbf{H}_3CH_2OH$
1.1	1.2	1.0	1.0	$(C\mathbf{H}_3CH_2O)_{4-x}Si$
1.0	19.6	0.9	13.8	$HS(CH_2)_2C\mathbf{H}_2Si\equiv$

* Принимающие участие в водородной связи [15, 18].
** Изолированные силанольные группы [18].

трах сигналов (после деконволюции спектральных кривых) дано в табл. 1. Анализ этих данных приводит к выводу, что синтезированные ксерогели содержат 3-меркаптопропильные радикалы и не содержат продуктов их разложения [13]. Оба ксерогеля содержат также воду, участвующую в водородной связи [14], а образец КТ2 – и спирты, которые легко идентифицируются благодаря их узким сигналам. Однако их содержание, судя по площади сигналов (табл. 1), незначительно: этанола – не более 1%, а метанола – не более 0.1%. Так как методика синтеза этих ксерогелей включала их сушку в вакууме [10], можно предположить, что появление небольших количеств этанола (и метанола) в образце КТ2 связано с протеканием при его хранении реакции конденсации алкоксисилильных и силанольных групп (время хранения образца КТ2 перед получением ^{1}H ВМУ ЯМР-спектра было больше, чем время хранения образца КТ1). Нельзя также исключить, что появление спиртов обусловлено взаимодействием тех же алкоксисилильных групп с молекулами воды – сорбированной или образующейся при конденсации силанольных групп во время хранения образца.

Действительно, согласно данным ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопии (табл. 1), оба ксерогеля, кроме воды, содержат также и силанольные группы. Однако сначала отметим, что ксерогель КТ1, в отличие от КТ2, содержит молекулы воды двух типов. Не исключено, что это связано с составом образца, обусловливающим появление гидрофобных свойств поверхности [10]. В связи с этим можно предположить, что процессы гидролиза остаточных алкоксигрупп с участием воды в КТ1 идут медленнее, чем в образце КТ2. По-видимому, различие в составе указанных образцов ведет и к тому, что ксерогель КТ2 содержит большее по сравнению с ксерогелем КТ1 количество силанольных групп, принимающих участие в водородной связи [15], и меньшее – изолированных силанольных групп (табл. 1).

Ксерогели КТ1 и КТ2, согласно данным ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопии (табл. 1), содержат также в небольших количествах и структурные фрагменты с остаточными алкоксисилильными группами, которые принадлежат продуктам неполного гидролиза I и II. Отметим, что сигнал от протонов остаточной метоксигруппы перекрывается с сигналом от метиленовых протонов остаточной этоксигруппы – об этом свидетельствует как уширение сигнала при 3.8–3.9 м.д. (см. рис. 1 и 2), так и заметное различие в площадях, занимаемых этим сигналом и сигналом при 1.0–1.1 м.д. от метильных протонов остаточной этоксигруппы (табл. 1).

Сделанные выше выводы согласуются с результатами изучения указанных ксерогелей с помощью ^{13}C и ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии [16, 17], которые, во-первых, указывают на присутствие в них метокси- и этоксигрупп. Во-вторых, эти результаты свидетельствуют о присутствии в ксерогелях КТ1 и КТ2 наряду с такими структурными единицами, как T^3 и Q^4, и таких, как T^2, Q^2 и Q^3. С учетом изложенного состав последних структурных единиц в данном случае может быть представлен следующим образом:

$$T^2 - (\equiv SiO)_2Si(OR)(CH_2CH_2CH_2SH)$$

(R = H или CH_3);

$$Q^2 - (\equiv SiO)_2Si(OCH_2CH_3)_2,$$

и/или $(\equiv SiO)_2Si(OH)(OCH_2CH_3)$,

и/или $(\equiv SiO)_2Si(OH)_2$;

$$Q^3 - (\equiv SiO)_3SiOCH_2CH_3 \text{ и/или } (\equiv SiO)_3SiOH.$$

Иными словами, ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопия в отличие от ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии позволяет установить не только присутствие алкоксигрупп в ксерогелях, но и идентифицировать их принадлежность.

^{1}H ВМУ ЯМР-спектры мостиковых полисилсесквиоксановых ксерогелей, функционализированных 3-меркаптопропильной группой, представленны на рис. 3 (образец КБ1, соотношение III/I при синтезе составляло 4 : 1) и на рис. 4 и 5 (образец КБ2, соотношение IV/I также составля-

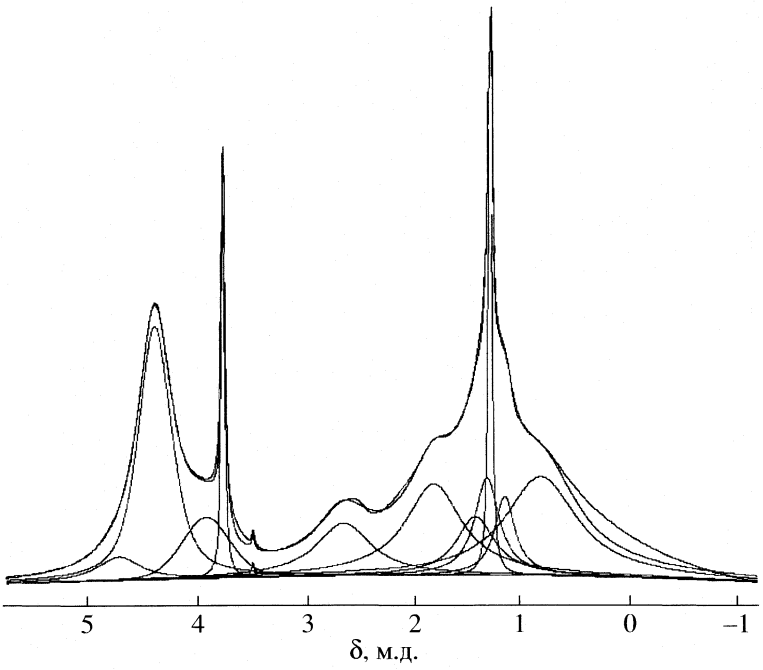


Рис. 3. ^{1}H ВМУ ЯМР-спектр ксерогеля КБ1.

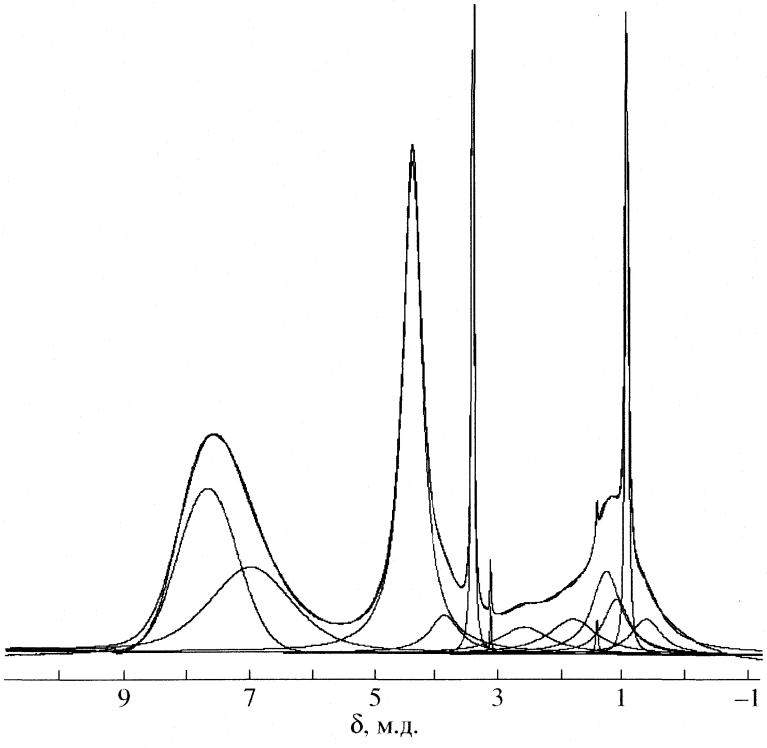


Рис. 4. ^{1}H ВМУ ЯМР-спектр ксерогеля КБ2.

ло 4 : 1). В табл. 2 дано отнесение наблюдаемых сигналов. И в этом случае легко сделать вывод, что синтезированные ксерогели содержат 3-меркаптопропильные радикалы.

В спектрах образцов КБ1 и КБ2 также идентифицируются сигналы от протонов, принадлежащих соответственно этиленовому и фениленовому мостикам структурирующих агентов (табл. 2).

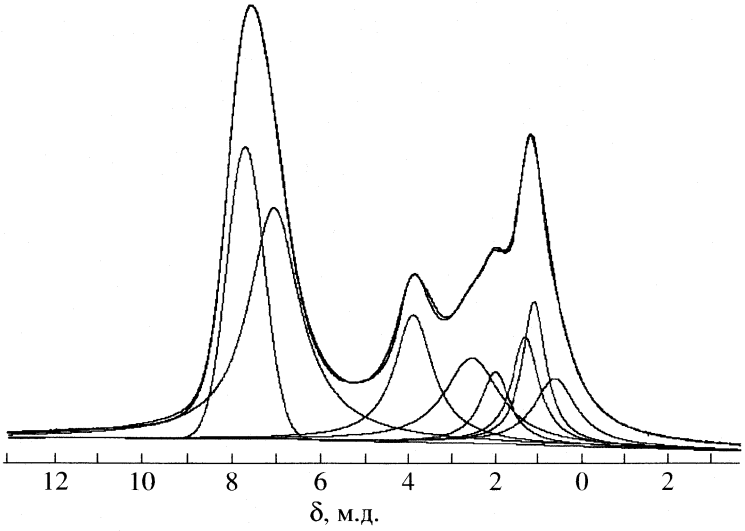


Рис. 5. ^{1}H ВМУ ЯМР-спектр ксерогеля КБ2, высушенного в вакууме при 120°C в течение 4 ч.

Оба ксерогеля содержат также воду и спирты, корректность отнесения сигналов которых не вызывает сомнений благодаря ^{1}H ВМУ ЯМР-спектру образца КБ2, высушенного в вакууме при 120°C в течение 4 ч и помещенного в ротор в инертной атмосфере, не содержащей влаги (рис. 5 и табл. 2). Такая сушка этого образца не ведет к конденсации всех присутствующих в его составе силанольных групп, положение сигнала от протона которых (табл. 2) свидетельствует об их участии в водородной связи [15]. Наличие силанольных групп в ксерогелях, синтезированных с использованием IV в качестве структурирующего агента, ранее было показано и с помощью ИК-спектроскопии [11]. Интересно, что образец КБ2 содержит значительно большее количество силанольных групп, чем образец КБ1 (см. табл. 2). Очевидно, что это обусловлено различной гибкостью фениленового и этиленового мостиков.

В заключение отметим, что в составе ксерогелей КБ1 и КБ2 также присутствует небольшое количе-

Таблица 2. Положение сигналов (δ, м.д.), их относительная площадь (*s*, %) и отнесение в ^{1}H ВМУ ЯМР-спектрах ксерогелей, полученных с использованием III и IV (КБ2' – высушенный в вакууме)

КБ1		КБ2		КБ2'		Отнесение
δ	*s*	δ	*s*	δ	*s*	
–	–	7.7	17.7	7.7	17.8	≡Si–$C_6\mathbf{H}_4$–Si≡
4.7	3.0	7.0	15.7	7.1	29.1	≡Si–O**H***
4.4	20.5	4.4	26.8	–	–	$\mathbf{H}_2O$
3.9	6.0	3.9	3.4	3.9	12.6	$(CH_3C\mathbf{H}_2O)_{3-x}$Si–
3.8	3.7	3.4	5.5	–	–	$CH_3C\mathbf{H}_2OH$
3.5	0.1	3.1	0.2	–	–	$C\mathbf{H}_3OH$
2.7	8.2	2.6	3.7	2.6	11.7	$SHC\mathbf{H}_2CH_2$–
1.8	15.2	1.8	4.6	2.0	5.3	$SHCH_2C\mathbf{H}_2CH_2$Si≡
–	–	1.4	0.2	–	–	≡Si–O**H****
1.4	6.5	1.3	6.8	1.3	7.5	**H**S–
1.3	6.8	1.1	4.1	1.1	8.7	$(C\mathbf{H}_3CH_2O)_{3-x}$Si–
1.3	5.7	0.9	8.4	–	–	$C\mathbf{H}_3CH_2OH$
1.2	4.6	0.7	3.0	0.7	7.3	$HS(CH_2)_2C\mathbf{H}_2$Si≡
0.8	20.0	–	–	–	–	≡Si$(C\mathbf{H}_2)_2$Si≡

* Принимающие участие в водородной связи [15, 18].
** Изолированные силанольные группы [18].

ство структурных фрагментов с непрогидролизованными алкоксисилильными группами (табл. 2). Однако указанные группы принадлежат только продуктам неполного гидролиза *бис*(триэтокси)силанов. Этот вывод соответствует данным ^{13}C КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии, согласно которым такие ксерогели содержат только этоксигруппы [11, 17]. Кроме того, обработка высушенного в вакууме образца КБ2 дейтерированной водой ведет к появлению в его ^{1}H ВМУ ЯМР-спектре (он здесь не приводится) двух дополнительных узких сигналов при 0.9 и 3.4 м.д., которые относятся соответственно к метильным и метиленовым протонам CH_3CH_2OD. По-видимому, в случае образцов КБ1 и КБ2 длительное созревание их гелей (30 и 14 суток соответственно) ведет к полному гидролизу I.

Изучение этих же ксерогелей с помощью ^{29}Si КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии свидетельствует о присутствии в их составе структурных единиц только T^n-типа – T^1, T^2 и T^3 [17]. Однако отсутствие в вышеупомянутых спектрах сигналов в области 46–50 м.д. указывает на то, что в состав этих ксерогелей 3-меркаптопропильные группы входят в виде структурных единиц T^2- и/или T^3-типа, но не T^1. Причем, согласно ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопии, состав структурной единицы T^2, содержащей тиольную группу, в данном случае должен быть следующим: $(\equiv SiO)_2Si(OH)(CH_2CH_2CH_2SH)$.

Что касается структурных единиц T^1 и T^2, образующихся в случае гидролиза и поликонденсации III и IV, то в их состав могут входить как этоксигруппы, так и силанольные группы. Наличие же в составе ксерогелей КБ1 и КБ2 очень незначительных количеств метанола (не более 0.2%, см. табл. 2) свидетельствует о том, что его молекулы находятся в малодоступных местах. Однако при длительном нагревании в вакууме они все же удаляются. Аналогичную картину следует ожидать и в случае образца КТ2.

Таким образом, применение ^{1}H ВМУ ЯМР-спектроскопии для изучения функционализированных ксерогелей, особенно в сочетании с твердотельной ЯМР-спектроскопией на ядрах ^{13}C и ^{29}Si, позволяет осуществить более детальную и достоверную идентификацию их состава и природы структурных единиц. Представляется, что это может быть существенной помощью при совершенствовании методик золь–гель-синтеза полисилоксановых материалов, особенно содержащих полифункциональный поверхностный слой.

Ю.Л. Зуб и И.В. Мельник благодарят НАТО (грант SfP-978006), а И.В. Мельник – также ИНТАС (грант № 04-83-2630) за финансовую поддержку этой работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Acad. Press, 1990.
2. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications // Ed. S. Sakka. Dordrecht: Kluwer, 2005. V. 1–3.
3. *Слинякова И.Б., Денисова Т.И.* Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка, 1988.
4. *Zub Yu.L., Chuiko A.A.* // Colloidal Silica: Fundamentals and Applications // Ed. by H.E. Bergna, W.O. Riberts. Boca Raton: CRC Press, 2006. P. 397–424.
5. *Zub Yu.L., Chuiko A.A.* // NATO ARW "Combined and Hybrid Adsorbents" / Ed. by J.M. Loureiro and M.T. Kartel. N.Y. etc.: Springer-Verlag, 2006. P. 3.
6. *Maciel G.E.* // Solid State NMR of Polymers / Ed. by I. Ando and T. Asakura. Amsterdam: Elsevier, 1998. P. 923.
7. *Yang Q., Liu J., Zhang L. et al.* // Micropor. Mesopor. Materials, 2005. V. 77. P. 257.
8. *Chong A.S.M., Zhao X.S.* // Appl. Surf. Sci. 2004. V. 237. P. 398.
9. *Nam K.H., Gomez-Salazar S., Tavlarides L.L.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 1955.
10. *Добрянская Г.И., Мельник И.В, Зуб Ю.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1071.
11. *Dabrowski A., Barczak M., Stolyarchuk (Shvaykovska) N.V. et al.* // Adsorption. 2005. V. 11. P. 497.
12. *Massiot D., Fayon F., Capron M. et al.* // Magn. Reson. Chem. 2002. V. 40. P. 70.
13. *Brindle R., Pursch M., Albert K.* // Solid State Nucl. Magn. Reson. 1996. V. 6. P. 251.
14. *Bronnimann C.E., Zeigler R.C., Maciel G.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2023.
15. *Saalwachter K., Krause K., Gronski W.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 4071.
16. *Добрянская Г.И., Зуб Ю.Л., Barczak M., Dabrowski A.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 601.
17. *Zub Yu.L., Melnyk I.V., Stolyarchuk N.V. et al.* // Progr. Solid State Chem. 2005. V. 33. P. 179.
18. *Brus J.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2002. V. 25. P. 17.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1076–1084

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.142.4/544.15/544.18/539.193/539.196

НЕЭМПИРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА УСЛОВИЙ ИОНИЗАЦИИ ВОДЫ И АМОРФНОГО ЛЬДА

© 2007 г. Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

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

E-mail: juliet@classic.chem.msu.su; nifest@classic.chem.msu.su

Поступила в редакцию 18.05.2006 г.

На основании результатов квантового динамического моделирования колебательно-возбужденных ассоциатов молекул воды в сочетании с данными о динамической реорганизации кластерных катионов воды, получаемых вертикальной ионизацией нейтральных ассоциатов при дополнительном учете общей жесткости фрагментов сетки водородных связей аморфного льда и теплового возбуждения крутильных колебаний и качаний молекул в жидкой воде оценены характеристические времена реорганизации структуры. Обоснована возможность оценки фотоэлектрического порога аморфного льда из данных об адиабатической ионизации небольших ассоциатов воды, чья структурная релаксация после потери электрона не включает раскрытия циклов и формирования цепочечных структур. Показано, что об условиях пороговой ионизации жидкой воды можно судить по вторым промежуточным потенциалам ионизации нейтральных ассоциатов воды, т.е. по потенциалам, отвечающим формированию катионов, в которых фрагменты H_3O и OH разделены одной молекулой воды. На основании анализа распределения электронной плотности в катионах и нейтральных ассоциатах воды выведена функциональная зависимость потенциалов ионизации от числа молекул. При аппроксимации рассчитанных полных и промежуточных потенциалов ионизации ассоциатов, объединяющих до 12 молекул воды, получены близкие к экспериментальным оценки фотоэлектрических порогов воды и аморфного льда.

Экспериментальное определение порога фотоионизации воды или льда – задача сложная. Для того чтобы предотвратить вторичные процессы, связанные с сольватацией выбитых электронов, измерения проводят в тонком слое образца, получаемом либо намораживанием паров воды на (золотую) пластину [1–4], либо захватом пленки воды поверхностью вращающегося диска, наполовину погруженного в жидкость [5]. В обоих случаях облучению ультрафиолетовым светом подвергается образец, структура которого далека от идеальной тетраэдрической сетки молекул, объединенных водородными связями. Основными поглотителями излучения являются фрагменты этой сильно дефектной сетки водородных связей, причем поверхностные молекулы в них составляют значительную часть. Следовательно, о первичных процессах, инициируемых облучением реального образца воды или льда, можно судить по поведению кластеров молекул воды среднего размера после сообщения им соответствующей избыточной энергии. При этом следует учитывать, что структурная реорганизация кластера ограничена соседними слоями молекул, окружающими данный (вырезаемый нами) фрагмент, и зависит от физических условий эксперимента, прежде всего от температуры.

В работах [6, 7] мы детально проанализировали динамику структурной реорганизации небольших ассоциатов молекул воды, инициированной либо вертикальным отрывом электрона от устойчивой нейтральной частицы, либо таким ее колебательным возбуждением, которое создает условия для отрыва электрона. Процессы первого рода возможны при поглощении ассоциатом воды энергии, равной или превосходящей его вертикальный потенциал ионизации ($I_в$). Второй вариант реализуется, если нейтральной частице сообщить энергию не менее ее адиабатического потенциала ионизации ($I_а$):

$$I_в = E'_e((H_2O)_n^+) - E_e((H_2O)_n), \quad (1)$$

$$I_а = E_e((H_2O)_n^+) - E_e((H_2O)_n), \quad (2)$$

где $E_e((H_2O)_n)$ и $E_e((H_2O)_n^+)$ – энергии нейтрального и заряженного ассоциатов в точках минимума соответствующих поверхностей потенциальной энергии, а $E'_e((H_2O)_n^+)$ – энергия катиона в точке, отвечающей устойчивой конфигурации нейтрального ассоциата. Поскольку речь идет о фотоэлектрическом пороге воды или льда, т.е. о той минимальной энергии, при которой ионизация системы оказывается возможной, мы должны рассматривать процессы второго рода.

На основании квантовых динамических расчетов [6, 7] мы можем приблизительно оценить

энергию кванта, поглощение которого способно инициировать адиабатическую ионизацию кластера определенного размера, окруженного либо почти жесткой сеткой соседних молекул (если это фрагмент льда), либо относительно лабильной системой молекул, совершающих колебательно-вращательные движения (если это фрагмент жидкой воды). Чтобы перейти от оценок, справедливых для небольших ассоциатов воды, к характеристикам образцов конденсированной фазы, следует проследить тенденции в изменении оценок при увеличении числа молекул в ассоциатах. При этом рационально рассматривать такие наборы структур, в которых ассоциат большего размера может быть получен из предшествующего добавлением определенного структурного фрагмента.

Примеры таких наборов приведены на рис. 1: циклический тример, тетрамер, получаемый присоединением к нему одной боковой молекулы, и пентамер, представляющий собой вытянутый тетраэдр с четырехкоординированной молекулой в центре. В качестве другой последовательности можно рассмотреть циклический тетрамер, пентамер, в котором такой циклический тетрамер сопряжен с тримером, и гексамер, имеющий конфигурацию призмы. Еще один вариант – набор циклов разного размера (тетра-, пента-, гексамер). И наконец, как общий (в нашем исследовании – предельный) член всех этих последовательностей можно использовать додекамер в конфигурации клетки, состоящий из нескольких четырех-, пяти- и шестичленных колец и потому включающий большинство из перечисленных выше ассоциатов в качестве структурных единиц.

В представленных на рис. 1 конфигурациях нейтральных кластеров молекул воды присутствуют практически все возможные структурные фрагменты сетки водородных связей (циклы и разветвленные цепочки молекул), объединение которых осуществляется либо через одну общую молекулу, либо "по ребру" цикла (что приводит к появлению трех- и четырехкоординированных молекул воды).

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Все упомянутые выше структуры нейтральных кластеров воды отвечают минимумам на соответствующих поверхностях потенциальной энергии в приближении ограниченного метода Хартри–Фока с учетом поправок второго порядка по теории возмущений Меллера–Плессе (МП2) при использовании атомного базисного набора 6-31G, расширенного диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах (6-31++G**). Оптимальные конфигурации положительно заряженных ассоциатов определены в приближении неограниченного метода МП2: НМП2/6-31++G**. Динамика структурной реорганизации кластеров

Таблица 1. Первый ($I_a^{(1)}$) и второй ($I_a^{(2)}$) промежуточные и полный (I_a) адиабатические потенциалы ионизации (эВ) ассоциатов воды $(H_2O)_n$

n	$I_a^{(1)}$	$I_a^{(2)}$	I_a
4(I)	11.06	9.76	9.57
4(II)	9.90	–	9.37
5(I)	11.01	9.68	9.25
5(II)	10.14	–	9.39
5(III)	9.86	–	9.21
6(I)	11.13	9.81	8.92
6(II)	10.96	9.60	9.07
10	9.82	9.66	8.96
12	9.78	9.55	8.85

Примечание. Прочерк означает отсутствие второго перемещения протона в последовательности шагов оптимизации геометрии катиона, т.е. формируется структура, в которой фрагменты H_3O и OH оказываются непосредственными соседями.

изучена в приближении Борна–Оппенгеймера, в котором силы, определяющие классическое движение ядер, суть производные потенциальной энергии системы, рассчитанной при каждой ядерной конфигурации в приближении НМП2. Шаг по времени составлял 0.05 фс.

Такое приближение корректно описывает состояние электронной подсистемы, поскольку в случае нейтральных и заряженных ассоциатов воды теория возмущений Меллера–Плессе учитывает основные эффекты электронной корреляции. Эволюция же ядерной подсистемы определена классическими уравнениями движения. Такое приближение применимо, если в системе возбуждены преимущественно низкочастотные делокализованные колебания, причем кратность возбуждения невелика, или, если при значительном возбуждении локализованных колебаний интересующий процесс в основном завершается за время, равное нескольким периодам этих колебаний. В рассматриваемых нами системах всегда выполнено либо первое, либо второе условие.

Результирующая кинетическая энергия ядер ассоциата *после вертикального отрыва электрона* равна разности его вертикального и адиабатического потенциалов ионизации. У ассоциатов, объединяющих от четырех до 12 молекул воды, эта величина составляет 2.5–3.0 эВ, т.е. 20000–24000 $см^{-1}$ (см. табл. 1). Поскольку кинетическая энергия ядер увеличивается не мгновенно, а соответственно их постепенному смещению, определяемому градиентом адиабатического потенциала, возбужденными, скорее всего, окажутся не внутри-, а межмолекулярные колебания ас-

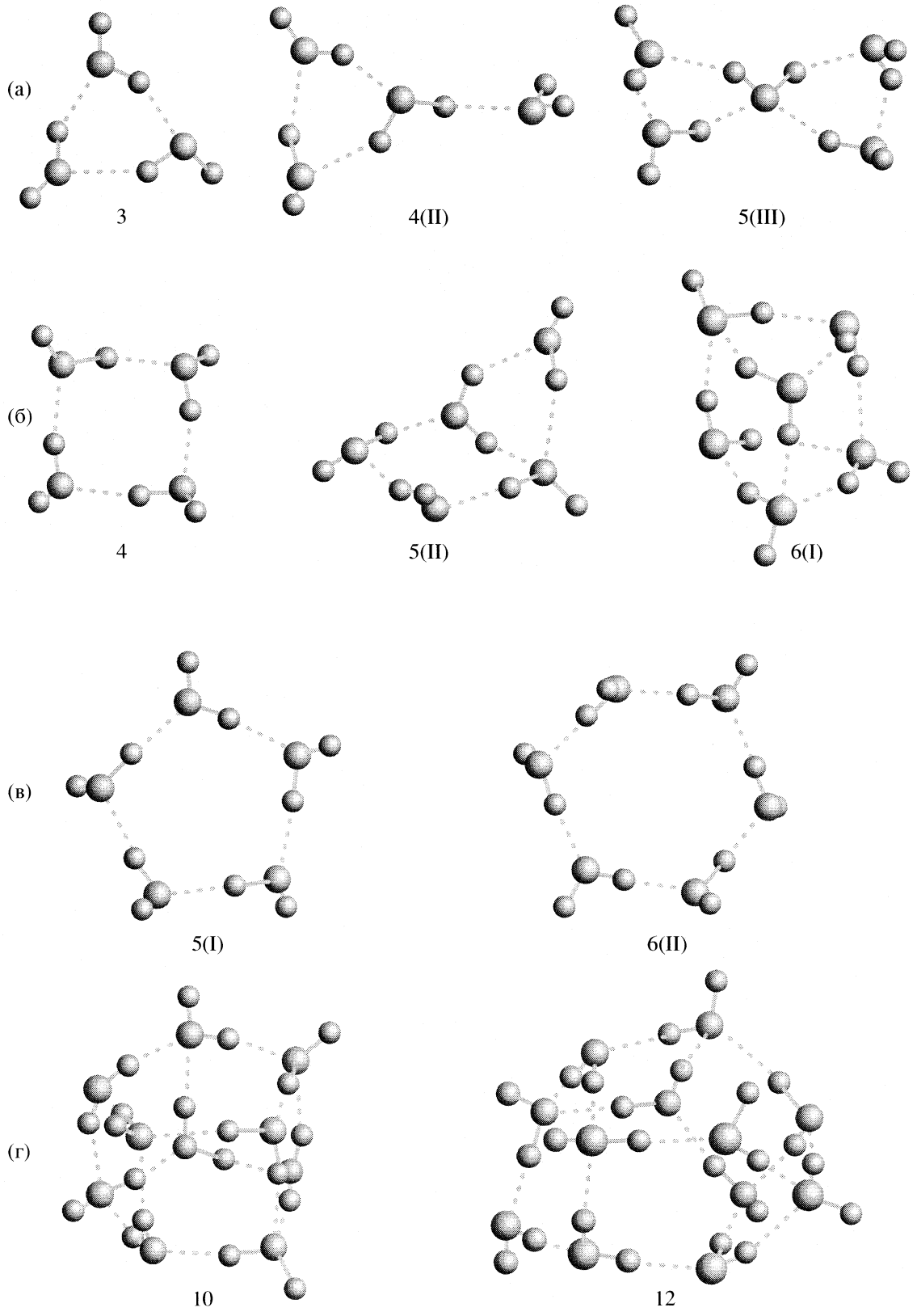


Рис. 1. Наборы структур нейтральных кластеров воды различного типа: а – циклический тример, тетрамер с трехкоординированной молекулой и пентамер с четырехкоординированной молекулой в центре; б – циклический тетрамер, пентамер из трех- и четырехчленного циклов, гексамер с конфигурацией призмы; в – циклические пента- и гексамер; г – декамер и додекамер в конфигурации сетки.

социата. Это относительно низкочастотные, существенно делокализованные колебания, в которые вовлечена, как правило, значительная часть молекул. Число таких колебаний быстро возрастает с увеличением молекулярного размера ассоциата $(H_2O)_n$ и составляет $6(n-1)$, а потому даже при их невысокой частоте (50–1100 $см^{-1}$) наиболее вероятным будет небольшое (от одно- до трехкратного) возбуждение большей их части. Такое распределение энергии соответствует возбуждению колебательно-вращательных движений отдельных молекул и их поступательному движению в пространстве, что при фиксированном центре масс ассоциата приводит к ослаблению водородных связей между молекулами и их удалению друг от друга. Именно это мы и наблюдали в случае катионов, объединяющих от четырех до шести молекул воды, независимо от исходной конфигурации [6].

Динамическая же перестройка ассоциатов молекул воды *после сообщения им энергии, близкой к адиабатическому потенциалу ионизации*, может быть представлена следующим образом. Излучение поглощается небольшим фрагментом системы, а потому наиболее вероятно возбуждение колебаний, в которые вовлечены ядра небольшого числа близко расположенных молекул воды. Наиболее локализованы высокочастотные внутримолекулярные колебания ($\nu > 3200$ $см^{-1}$), отвечающие изменению расстояний O–H. Это либо смещения преимущественно одного протона, не участвующего в водородных связях, либо смещение нескольких протонов водородных связей между молекулами, расположенными в соседних (имеющих две общие молекулы) циклических фрагментах структуры. Существенно локализованы, т.е. затрагивают небольшое число близко расположенных молекул, также смещения протонов водородных связей, изменяющие угол O···H–O ($\nu \sim$ ~ 700–1100 $см^{-1}$). Во все остальные колебания вовлечена бóльшая часть молекул: согласованные изменения валентных углов молекул, а также их качания и крутильные колебания. Самые низкие частоты характерны для поступательных смещений одновременно большого числа молекул относительно общего центра масс системы.

С учетом большой поглощаемой энергии, равной адиабатическому потенциалу ионизации (>8.5 эВ, см. табл. 1), скорее всего, наиболее возбужденными окажутся внутримолекулярные валентные и межмолекулярные колебания с частотой от 700 до 1100 $см^{-1}$. В нашем случае первые колебания являются реакционными, поскольку обусловливают смещения протонов водородных связей и формирование фрагментов H_3O и OH, характерных для структуры катионов. Последние же колебания, напротив, препятствуют искомой реорганизации ядерной подсистемы, искажая конфигурацию водородных связей. Препятствуют процессу и остальные колебания, причем степень их влияния определяется близостью их периодов ко времени перемещения протонов водородных связей. При высоком возбуждении колебаний возможно проявление квантовых эффектов, однако, ими можно пренебречь, если характеристическое время изучаемого процесса не превышает 3–4 периода колебаний. Такое время малó для заметного перераспределения энергии между классическими осцилляторами, моделирующими колебания молекул.

Все квантово-химические и динамические расчеты выполнены с помощью программ GAMESS [8] и PC GAMESS [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Динамическое моделирование реорганизации ассоциатов воды после поглощения ими энергии в диапазоне от $I_а$ до $I_в$ [7] при учете общей жесткости или лабильности структуры (определяемой агрегатным состоянием образца) позволяет найти характеристические времена формирования типичных конфигураций фрагментов сетки водородных связей. Соответственно можно оценить энергию, которая, будучи сообщена нейтральному фрагменту, при определенных условиях приведет к его адиабатической ионизации. При наличии четкой закономерности в изменении этой энергии в зависимости от числа молекул воды оказывается возможной экстраполяция величин, полученных для ассоциатов среднего размера, на нано- или микрофрагменты структуры, т.е. на реальные образцы воды или льда.

Конфигурации, возникающие при адиабатической ионизации ассоциатов воды

Как уже было отмечено, реакционными (способствующими перемещению протонов водородных связей) являются валентные колебания молекул с частотами 3500–3600 $см^{-1}$. Более высокочастотные (~3950 $см^{-1}$) валентные колебания отвечают изменению расстояний между ядром кислорода и тем ядром водорода молекулы, которое не вовлечено в водородную связь. При двух-трехкратном возбуждении каждого из реакционных колебаний циклического тетрамера воды [7] происходит последовательное перемещение протонов водородных связей. На каждое перемещение затрачивается в среднем от 8.5 до 10.5 фс, т.е. время, близкое к одному периоду реакционных колебаний (9.2–9.5 фс). Типичная последовательность точек динамической траектории представлена на рис. 2. Во всех ассоциатах воды небольшого размера (обозначаемых как на рис. 1) периоды реакционных колебаний примерно одинаковы, а их относительное количество возрастает с переходом от простых циклов к структурам типа клетки (табл. 2).

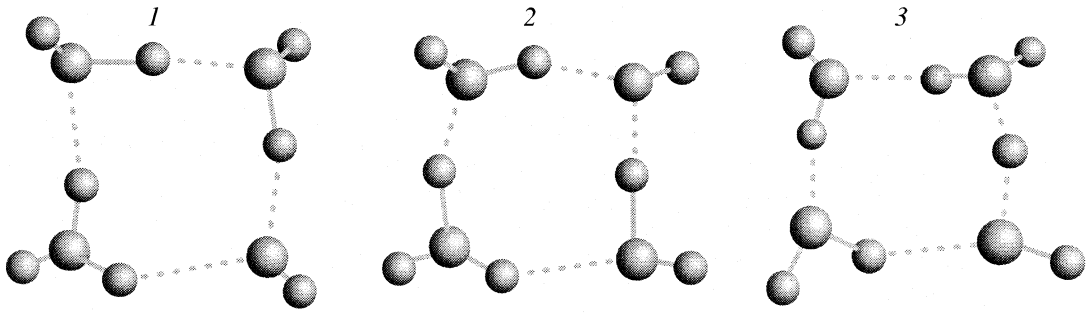


Рис. 2. Отдельные точки динамической траектории, отражающей структурную перестройку циклического тетрамера воды после возбуждения его реакционных колебаний с частотами 3501 и 3620 $см^{-1}$ (четырехкратное возбуждение), 3583 и 3584 $см^{-1}$ (однократное возбуждение); τ = 9.4 (*1*), 23.6 (*2*) и 37.0 (*3*).

Следовательно, характеристические времена перемещений протонов водородных связей должны быть примерно одинаковы в ассоциатах разного размера и конфигурации. Число таких последовательных перемещений, скорее всего, то же, что и при формировании устойчивой структуры катиона после вертикальной ионизации нейтрального ассоциата. Судя по результатам [6], обычно происходит от одного до трех перемещений протонов, так что фрагменты H_3O и OH, возникшие первоначально на месте соседних молекул воды, оказываются разделенными одной или двумя молекулами. Как правило, перемещения протонов происходят до тех пор, пока фрагмент H_3O не оказывается окружен тремя молекулами воды исключительно как донор протонов. Такое расположение возможно лишь в структурах типа клетки, объединяющих не менее 10 молекул воды (рис. 3а). В случае простых циклов (едва ли присутствующих в реальных системах) формируется максимально симметричная конфигурация, в которой фрагменты H_3O и OH расположены "напротив" друг друга (рис. 3б).

На k перемещений протонов требуется ~9.5k фс, однако, последовательность перемещений может быть нарушена, если в системе активны колебания, искажающие водородные связи. Таковы крутильные колебания и качания молекул воды, а также смещения протонов водородных связей, изменяющие углы O···H–O (табл. 3). Искажают траекторию перемещения протонов и деформационные колебания молекул воды, периоды которых составляют 18.0–20.3 фс, а количество всегда равно числу молекул. В целом число колебаний, препятствующих перемещению протонов, как и реакционных колебаний, увеличивается с ростом размера ассоциата, но несколько медленнее. В структурах типа клетки (по-видимому, наиболее близких к реальным фрагментам сетки водородных связей как воды, так и аморфного льда) соотношение реакционных и противодействующих процессу колебаний составляет ~1 : 2.8. В простых циклах это соотношение "хуже": от 1 : 3.2 до 1 : 3.7. Перемещению протонов в наибольшей степени препятствуют те колебания, чей период кратен удвоенному периоду реакционных колебаний, т.е. близок к 20, 40, 60 или 80 фс. Ядра при соответствующих движениях максимально отклоняются от своих равновесных положений через 10, 20, 30 или 40 фс, т.е. как раз к ожидаемым моментам завершения очередного перемещения протона.

Таблица 2. Периоды (τ, фс) и количество (M) реакционных колебаний в кластерах воды $(H_2O)_n$ различной конфигурации

n	τ	M
4 (I)	9.2–9.5	4
6 (I)	9.3–9.6	6
6 (II)	8.5–9.8	7
10	8.7–10.3	15
12	8.9–10.3	17

Период деформационных колебаний, в которые, как было отмечено выше, вовлечены почти все молекулы фрагмента, составляет ~20 фс. И если они возбуждены (что в силу их существенной нелокальности кажется маловероятным), то не сформируется даже контактная пара фрагментов H_3O···OH [7].

С периодом ~40 фс происходят крутильные колебания молекул и смещения мостиковых протонов, изменяющие углы O···H–O, а периоды 60 и 80 фс характерны для качаний молекул либо в своих плоскостях, либо в направлениях вдоль водородных связей. При возбуждении таких колебаний перемещение протонов между ядрами кислорода происходит уже не по прямым линиям, а по довольно крутым дугам. А поскольку максимальное отклонение водородных связей от линейности достигается к концу второго перемещения протона (через ~20 фс), последующие перемещения оказываются невозможными: протоны приобретают заметный импульс в сторону от ассоци-

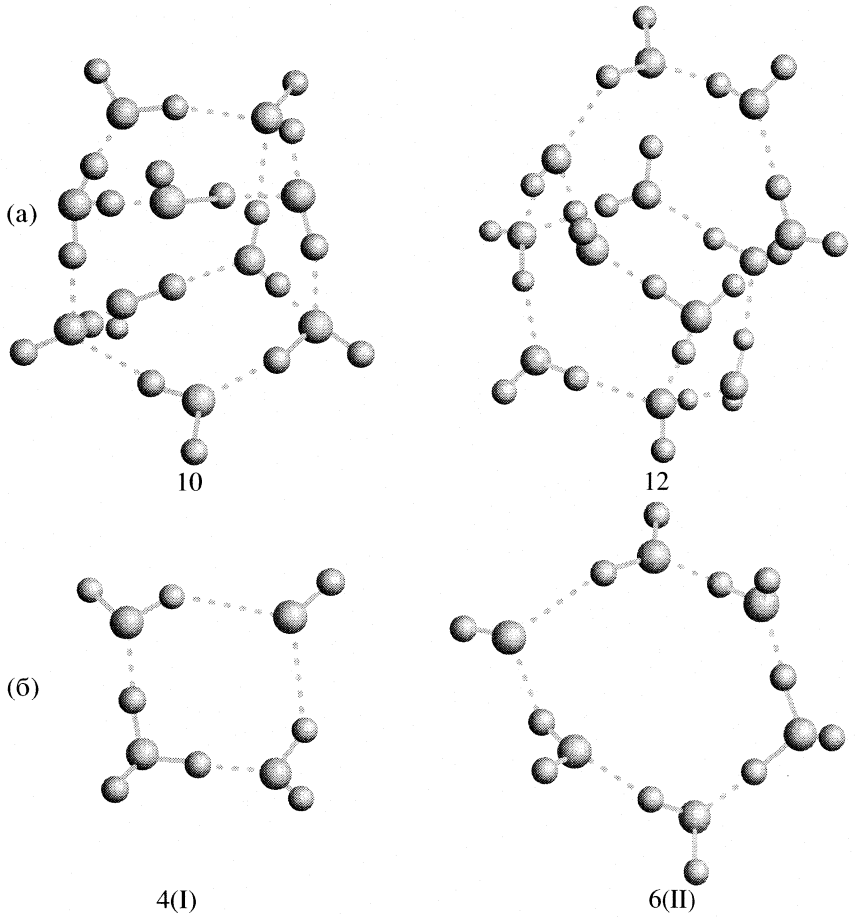


Рис. 3. Равновесные конфигурации положительно заряженных кластеров, возникающих при ионизации декамера и додекамера со структурой типа клетки (а) и простых циклов из четырех и шести молекул воды (б).

ата молекул, а не в направлении соседнего ядра кислорода. Эта закономерность четко проявилась в динамических расчетах колебательно-возбужденного циклического тетрамера [7].

Заметим, что крутильные колебания и качания молекул воды – как раз те движения, которые должны быть заторможены в аморфном льду, но характерны для жидкой воды. Поэтому можно предположить, что в образце льда *вся последовательность* перемещений протонов должна реализовываться с большой вероятностью. Следовательно, минимальная энергия, поглощение которой приведет к адиабатической ионизации, должна быть равна адиабатическому потенциалу ионизации при условии, что в результате ионизации не происходит радикальной перестройки системы связей, в частности раскрытия циклов и образования на их месте цепочечных фрагментов.

В воде же тепловое возбуждение молекул должно с большой вероятностью "прерывать" последовательность перемещений протонов уже после второго шага, т.е. после формирования цепочки $H_3O\cdots H_2O\cdots OH$. Соответственно минимальная энергия, требуемая для ионизации образца, должна быть близка к потенциалу ионизации, отвечающему появлению катиона, в котором фрагменты H_3O и OH разделены одной молекулой воды.

Таблица 3. Периоды (τ, фс) и количество (*M*) колебаний, препятствующих реакционным перемещениям протонов водородных связей в кластерах воды $(H_2O)_n$ различной конфигурации

n	τ	*M*	τ	*M*
	А		Б	
4 (I)	42, 72–81, 106, 131	6	33–40	3
6 (I)	61–81, 117–157	11	35–43	6
6 (II)	32–131, 202	15	41–43	4
10	42–46, 54–76, 103–111, 138–167	23	30–41	7
12	46–77, 110–151	25	30–44	11

Обозначения: А – крутильные колебания и качания молекул, Б – смещения протонов водородных связей, изменяющие углы O…H–O.

Потенциалы ионизации и фотоэлектрический порог воды и льда

Потенциалы ионизации, характеризующие формирование катионов, в структуре которых в результате k перемещений протонов возник фрагмент $H_3O\cdots(H_2O)_{k-1}\cdots OH$, могут быть названы k-ми промежуточными адиабатическими потенциалами ионизации:

$$I_a^{(k)} = E_e^{(k)}(X^+) - E_e(X), \qquad (3)$$

где $E_e(X)$ – потенциальная энергия нейтрального ассоциата при его равновесной конфигурации, $E_e^{(k)}(X^+)$ – энергия катиона, в котором фрагменты H_3O и OH разделены $(k-1)$ молекулами воды.

Первый промежуточный потенциал ионизации зависит от координационного окружения молекулы, которая в случае вертикальной ионизации теряет электрон (табл. 1). Судя по результатам наших квантово-химических расчетов катионов $(H_2O)_n^+$, получаемых вертикальным отрывом электрона от устойчивого нейтрального ассоциата, первое перемещение протона происходит так, чтобы локальное окружение появляющегося фрагмента OH было максимально приближено к "оптимальному": донор протона и акцептор не более, чем двух протонов в водородных связях с соседями.

"Движущая сила" последующих перемещений протонов – формирование структуры, в которой фрагмент H_3O был бы исключительно донором (желательно всех трех) протонов. Поэтому в ассоциатах со структурой типа клетки перемещения протонов заканчиваются, когда фрагмент H_3O оказывается трехкоординированным. В простых же циклах, где это невозможно, процесс продолжается до тех пор, пока не сформируется наиболее симметричная структура, в которой фрагменты H_3O и OH окажутся на диагонали соответствующего многоугольника. При этом второй промежуточный, как и полный адиабатический потенциал ионизации, явно зависит от молекулярного размера системы (табл. 1), что можно объяснить следующим образом.

Адиабатический потенциал ионизации нейтрального ассоциата совпадает с адиабатическим сродством к электрону катиона, а потому равен сумме энергии вертикального присоединения электрона к катиону и энергии последующей реорганизации полученного нейтрального ассоциата. Энергия присоединения электрона может быть оценена как

$$\left| -\langle\psi|\frac{1}{2}\nabla^2|\psi\rangle - \sum_{\alpha=1}^{K}\int Z_\alpha\frac{\rho}{R_{\alpha e}}d\tau + \sum_{k=1}^{N-1}\int\frac{\rho}{r_{ke}}d\tau \right|, \qquad (4)$$

где ψ – соответствующая одноэлектронная функция, ρ – ее бесспиновая плотность; индексы α и k нумеруют ядра и электроны, $R_{\alpha e}$ и r_{ke} – расстояния между присоединяемым электроном и соответственно ядром α и электроном k. Электрон присоединяется к фрагменту OH катиона, и возникает конфигурация $OH^{\delta-}\cdots(H_2O)_k\cdots H_3O^{\delta+}$, где $\delta \sim 0.7$ а.е. Фрагмент OH в простых циклах является акцептором двух протонов соседних молекул воды, а в структурах типа клетки – дополнительно еще и донором собственного протона. Следовательно, вклад в энергию (4), обусловленный взаимодействием с первой координационной сферой OH, должен быть приблизительно одинаков в типичных фрагментах сетки водородных связей воды или льда. Различие определяется взаимодействием с остальной частью системы, для которой справедливо следующее разложение потенциала взаимодействия $1/r_{ij}$ в ряд:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=-n}^{n}\frac{(n-|m|)!}{(n+|m|)!}\frac{r_i^n}{r_j^{n+1}}\times \qquad (5)$$
$$\times P_n^{|m|}(\cos\theta_i)P_n^{|m|}(\cos\theta_j)e^{im(\varphi_i-\varphi_j)},$$

где $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ и $(r_j, \theta_j, \varphi_j)$ – сферические координаты частиц с номерами i и j, причем $r_i < r_j$; $r_{ij} = |r_i - r_j|$ – расстояние между этими частицами; $P_n^{|m|}(\cos\theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра. В нашем случае r_j – это либо ядерная (R_α), либо электронная (r_k) переменная, а r_i – радиальная переменная присоединяемого электрона.

Высшая занятая орбиталь нейтрального ассоциата $(H_2O)_n$, возникающего при вертикальном присоединении электрона к катиону, – фактически $p_y(O)$-орбиталь фрагмента OH. Следовательно, в разложении ее бесспиновой плотности доминируют полиномы $P_2^0(\cos\theta)$ и $P_2^2(\cos\theta)$. Поэтому при подстановке ряда (5) в выражение (4) и интегрировании останутся лишь члены, пропорциональные $1/R_\alpha^3$, т.е. $1/L^3$, где L – линейный размер системы. Учитывая, что объем системы L^3 пропорционален количеству молекул воды n ($L^3 \sim nw$, где w – эффективный объем молекулы воды в сетке водородных связей), мы приходим к зависимости $1/n$ для энергии вертикального присоединения электрона к катиону воды.

Вторая составляющая адиабатического потенциала ионизации – энергия структурной реорганизации фрагмента структуры, движущая сила которой – электростатическое взаимодействие (и тенденция к взаимной нейтрализации) частиц $OH^{\delta-}$ и $H_3O^{\delta+}$, разделенных k молекулами воды. Как было отмечено выше, во фрагментах реальной сетки водородных связей, представляемых ассоциатами со структурой типа клетки, значение k обычно невелико ($k = 1$ или 2), поскольку при образовании катиона перемещения протонов завершаются, как только фрагмент H_3O оказывается

донором всех трех своих протонов в связях с соседними молекулами воды. Это означает, что энергия реорганизации сетки водородных связей воды при нейтрализации фрагментов $OH^{\delta-}$ и $H_3O^{\delta+}$, т.е. при перемещении протона от второго к первому, должна быть близка в системах разного размера и очень слабо зависеть от n.

В случае второго промежуточного потенциала ионизации, который, по-видимому, характеризует адиабатическую ионизацию фрагментов структуры жидкой воды, составляющая, обусловленная перемещением протона после нейтрализации, вообще должна быть почти одинакова в разных системах.

Итак, можно считать, что основной вклад в зависимость и полного, и промежуточного адиабатического потенциала ионизации от числа молекул воды в системе вносит собственно энергия присоединения электрона к катиону, и функциональный вид этой зависимости: $I_a \sim 1/n$.

Теперь, для оценки фотоэлектрического порога аморфного льда построим зависимость адиабатических потенциалов ионизации фрагментов сетки водородных связей, учитывая невозможность их существенной перестройки, т.е. раскрытия циклов и формирования молекулярных цепочек. Это означает, что из имеющегося набора кластерных структур мы должны исключить тетрамер 4 (II), пентамер 5 (III) и гексамер 6 (I). Потенциалы оставшихся ассоциатов очень хорошо ложатся на прямую:

$$I_a, \text{эВ} = 8.51 + 4.05/n. \quad (6)$$

Свободный член этой зависимости дает теоретическую оценку минимальной энергии, поглощение которой может привести к ионизации нано- или микрочастиц аморфного льда: 8.51 эВ.

Для оценки фотоэлектрического порога жидкой воды построим аналогичную зависимость, только теперь на основании промежуточных потенциалов ионизации всех возможных нейтральных ассоциатов:

$$I_a^{(k)}, \text{эВ} = 9.47 + 1.47/n. \quad (7)$$

Обозначение $I_a^{(k)}$ показывает, что при расчете учтены потенциалы ионизации, отвечающие формированию структуры катиона либо после двух последовательных переносов протона (в большинстве случаев), либо только одного, если в оптимальной геометрии данного катиона фрагменты H_3O и OH являются непосредственными соседями. Если из исходного набора исключить данные второго типа (поскольку они характеризуют ионизацию фрагментов, наименее типичных для сетки водородных связей), а также второй потенциал ионизации гексамера 6 (II) (поскольку, как мы выяснили ранее [6], для него последовательности шагов геометрической оптимизации и динамической эволюции несколько различаются), то получится следующая скорректированная зависимость:

$$I_a^{(2)}, \text{эВ} = 9.50 + 0.93/n. \quad (8)$$

Свободные члены уравнений (7) и (8) позволяют оценить фотоэлектрический порог воды: 9.5 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальное рассмотрение спектров колебательных состояний небольших ассоциатов молекул воды позволяет предсказать наиболее вероятные условия ионизации не только небольших ассоциатов молекул воды, но и микрочастиц воды и льда. По форме за перемещения протонов водородных связей ответственны внутримолекулярные колебания с частотами 3500–3600 $см^{-1}$, причем энергетический диапазон практически не расширяется с увеличением числа молекул в ассоциате. Препятствуют перемещениям протонов колебания, при которых искажаются водородные связи: 1) прежде всего деформационные колебания молекул с периодом, вдвое превосходящим характеристическое время перемещения протона между ядрами кислорода; 2) смещения протонов водородных связей, изменяющие углы O···H–O, которые, практически независимо от размера ассоциата, происходят с периодом 30–45 фс; 3) качания и крутильные колебания молекул воды, частотный диапазон которых включает несколько областей: ~40, ~70–80 и >100 фс. Поскольку реакционными являются внутримолекулярные колебания с периодами ~9–9.5 фс, а типичный путь реакции включает два–четыре перемещения протонов (до достижения фрагментом H_3O положения, где все три его протона вовлечены в водородные связи), существенны лишь колебания с периодом не более 80 фс. Это те колебания, которые почти одинаковы по форме и частоте в различных ассоциатах, независимо от размера последних, а потому они должны быть характерны и для фрагментов реальной сетки водородных связей воды и льда. Следовательно, о динамической перестройке структуры конденсированной фазы воды, происходящей за 20–50 фс, можно судить в первом приближении по поведению небольших ассоциатов воды.

Детальный анализ динамической эволюции колебательно возбужденного тетрамера воды позволяет предположить, что в образце аморфного льда поглощение энергии, равной адиабатическому потенциалу ионизации, может инициировать последовательность перемещений протонов, приводящую к формированию структурных фрагментов $H_3O\cdots(H_2O)_k\cdots OH$, типичных для оптимальных конфигураций кластерных катионов воды. В жидкой

воде колебательно-вращательные движения молекул препятствуют перемещениям протонов, и наиболее вероятным должно быть формирование фрагментов с $k = 1$.

Аппроксимируя неэмпирически рассчитанные потенциалы ионизации ассоциатов воды до додекамера включительно (которые отвечают формированию указанных выше структурных фрагментов катионов), мы предлагаем теоретические оценки фотоэлектрического порога воды (9.5 эВ) и аморфного льда (8.5 эВ). Первая оценка близка к экспериментальной величине 9.3 ± 0.3 эВ [5], а вторая – к наиболее точному экспериментальному значению 8.7 ± 0.1 эВ [1], будучи заметно меньше более ранней оценки в 9 эВ [2–4].

Отличие экспериментальных величин от рассчитанных может быть обусловлено рядом причин. Мы рассматриваем потенциалы ионизации устойчивых нейтральных изомеров, тогда как реальные структурные фрагменты сетки водородных связей едва ли имеют оптимальную конфигурацию. А потому энергия, требующаяся для их ионизации, должна быть ниже. С другой стороны, сложно оценить степень дефектности тонких пленок воды и льда, используемых в экспериментах. Если в них есть участки толщиной в две–три молекулы, разделяющие более многослойные области, то в целом пленка может оказаться совокупностью островков, которые и будут ионизоваться при облучении ультрафиолетовым светом. В этом случае, если в процесс вовлечено не более 10–20 молекул, то, судя по уравнениям (6)–(8), энергия ионизации может оказаться на 0.2–0.3 эВ выше предельного значения. Кроме того, в экспериментах с водой измерения проводили при 1.5°C на тонкой пленке жидкости, захваченной поверхностью вращающегося корундового диска. Низкая температура в сочетании со структурирующим влиянием корунда могут заметно снижать вращательную подвижность молекул, что должно приводить к более низкой энергии ионизации по сравнению с требующейся в случае реальных микрообъемов воды. Наконец, необходимо учитывать чувствительность аппаратуры, измеряющей ток электронов. Не исключено, что более низкая оценка фотоэлектрического порога льда, полученная в последней по времени работе [1], объясняется как повышением чувствительности прибора, так и более однородной структурой пленки льда.

В целом можно утверждать, что теоретический анализ структуры, распределения электронной плотности, энергетики и колебательных состояний индивидуальных кластеров молекул воды позволяет оценивать условия ионизации нано- и микрообразцов жидкой воды и аморфного льда, поскольку сопровождающая отрыв электрона реорганизация структуры имеет локальный характер и определяется общими особенностями сетки водородных связей молекул воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33153), ИНТАС (грант № 04-83-3850) и Федеральной Программы поддержки ведущих научных школ (грант РИ-112/001/056). Большая часть динамических расчетов выполнена на кластере компьютеров Graalen, доступ к которому был любезно предоставлен Отделением физической химии Университета Гетеборга (Швеция).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baron B., Hoover D., Williams F.* // J. Chem. Phys., 1978. V. 68. P. 1997.
2. *Baron B., Williams F.* // Ibid. 1976. V. 64. P. 3896.
3. *Brundle R., Roberts M.W.* // Surf. Sci. 1973. V. 38. P. 234.
4. *Atkinson J., Brundle C.R., Roberts M.W.* // J. Chem. Soc. Faraday Disc. 1974. V. 58. P. 62.
5. *Watanabe I., Flanagan J.B., Delahay P.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2057.
6. *Новаковская Ю.В.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 272.
7. *Новаковская Ю.В.* // Там же. 2007. Т. 81. С. 282.
8. *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.
9. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1085–1088

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.163.3

МАГНЕТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФЕРРИМАГНИТНЫХ НАНОСИСТЕМ: ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ МАГНЕТИТ

© 2007 г. В. В. Королев, И. М. Арефьев, А. Г. Рамазанова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vvk@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.

Калориметрическим методом в интервале температур 15–80°С определен магнетокалорический эффект (МКЭ) водной и этанольной суспензии высокодисперсного магнетита, а также магнетитовой магнитной жидкости. В суспензиях на основании температурной зависимости МКЭ установлено термическое окисление магнетита до маггемита. Показано, что для магнитной жидкости температурная зависимость МКЭ имеет экстремальный характер, который связан с магнитным фазовым переходом второго рода.

Уникальные свойства наноматериалов и создание на их основе новейших нанотехнологий обусловливает резкое увеличение научных исследований в этом направлении. Магнитные наносистемы имеют свои особенности, так как наночастицы ферримагнетика – однодоменные, имеют специфику магнитных свойств, а явления на границе раздела фаз уникальны. Магнетотепловые явления в таких системах ранее практически не изучались, в частности нет работ, посвященных экспериментальному изучению магнетокалорического эффекта, зависимости его от природы ферримагнитных наносистем, состава магнитной фазы, температуры, величины магнитного поля.

Исследование магнетокалорического эффекта в таких наносистемах, как магнитные жидкости и высокодисперсные суспензии, вызывает несомненный интерес, так как при наложении магнитного поля наряду с изменением магнитного состояния магнитной фазы происходит структурная перестройка данных систем в магнитном поле [1]. Кроме этого в подобных системах имеют место адсорбционно-сольватационные взаимодействия, которые, по-видимому, вносят определенный вклад в величину магнетокалорического эффекта (МКЭ).

В продолжение ранее опубликованной работы [2] нами исследованы в более широком диапазоне температур МКЭ и теплоемкость образцов магнитной жидкости, магнитной фазой которой является магнетит (объемное содержание магнитной фазы $\varphi = 7.4\%$), а также суспензии магнетита в воде ($\varphi = 35.6\%$) и этиловом спирте ($\varphi = 26.5\%$).

Измерение МКЭ и теплоемкости проводили на автоматизированной микрокалориметрической установке [3]. Измерительная микрокалориметрическая ячейка с изотермической оболочкой, помещалась в межполюсной зазор электромагнита (60 мм) и позволяла измерять величину магнетокалорического эффекта и теплоемкости в магнитных полях от 0 до 0.7 Тл и температурах 15–80°С.

Синтез высокодисперсного магнетита проводили по методике [4] соосаждением солей Fe(II) и Fe(III) избытком аммиака. Полученную суспензию магнетита многократно промывали дистиллированной водой до pH 7. Окончательно степень отмывки от сульфат- и хлорид-ионов проверяли по проводимости промывных вод и доводили до удельной электропроводности 1.77 мкСм/см. Суспензию на основе этанола готовили многократной промывкой и декантацией водной суспензии спиртом. Качество отмывки от воды контролировали ИК-спектроскопически. Магнитную жидкость синтезировали по методике [5]. В качестве поверхностно-активного вещества использовали олеиновую кислоту, а жидкости-носителя (дисперсионной среды) – трансформаторное масло.

Рентгенографическим методом [6] определен средний размер наночастиц магнетита. В магнитной жидкости он составил 10 нм. В водной суспензии частицы размером 6–10 нм и удельной поверхностью 130 $м^2/г$ находились в агрегированном состоянии. Размер агрегатов наибольшей фракции, определенный микроскопическим методом, составил 1 мкм [7].

Следует отметить, что в ходе эксперимента ячейка, заправленная образцом суспензии магнетита или магнитной жидкости, в течение 30 суток, подвергалась многократному включению и вы-

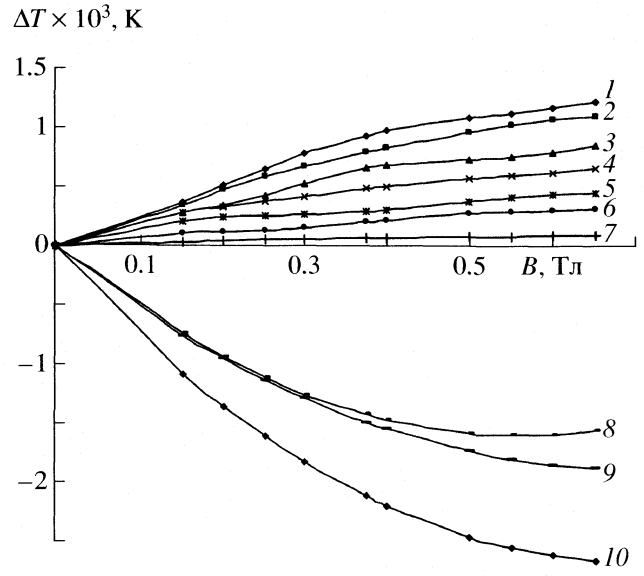


Рис. 1. Зависимости МКЭ водной суспензии магнетита (35.6% магнитной фазы) от величины индукции магнитного поля при температурах: 20 (*1*), 25 (*2*), 30 (*3*), 35 (*4*), 40 (*5*), 45 (*6*), 55 (*7*), 60 (*8*), 70 (*9*), 80°C (*10*).

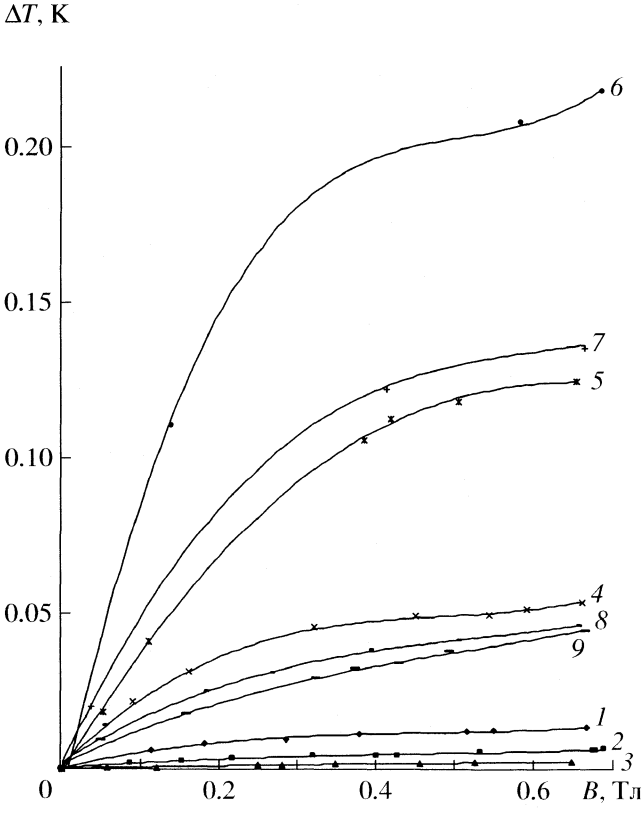


Рис. 2. Зависимости МКЭ образца магнитной жидкости (7.4% магнитной фазы) от величины индукции магнитного поля при температурах: 15 (*1*), 25 (*2*), 45 (*3*), 60 (*4*), 63 (*5*), 65 (*6*), 67 (*7*), 70 (*8*), 75°C (*9*).

ключению магнитного поля, а также многократному нагреву до заданной температуры и последующему охлаждению. Физические свойства магнитной жидкости после воздействия магнитного поля и температуры не изменялись, что подтверждали ее дериватограммы и ИК-спектры, а образцы водной и спиртовой суспензии магнетита изменили свой цвет с черного на светло-коричневый.

Результаты измерения МКЭ образцов суспензий и магнитной жидкости представлены на рис. 1–5. МКЭ суспензий магнетита и магнитной жидкости от величины индукции магнитного поля (рис. 1, 2) при всех температурах и в полях от 0 до 0.7 Тл по абсолютной величине нелинейно возрастает с ростом индукции магнитного поля. До 55°C МКЭ для всех образцов имеет одинаковый порядок величин и тенденцию к изменению. Выше 55°C изотермы МКЭ суспензий магнетита становятся отрицательными (рис. 1, кривые *8–10*), а значения для МКЭ магнитной жидкости возрастают на два порядка (рис. 2).

На рис. 3–5 представлены зависимости МКЭ суспензий и магнитной жидкости от температуры при различных индукциях магнитного поля. В интервале температур 15–50°C величины МКЭ для всех образцов незначительно уменьшаются. Значения МКЭ в образцах при одних и тех же магнитных полях возрастают в следующем порядке: водная суспензия, этанольная суспензия, магнитная жидкость. Последнее изменение, по-видимому, связано с намагниченностью образцов, которая возрастает в том же порядке. Для магнитной жидкости выше 50°C (рис. 5) наблюдается резкое возрастание величин МКЭ, которые достигают максимума при одной температуре (65°C) во всех магнитных полях, причем высота максимума увеличивается с возрастанием магнитного поля. Наличие максимума в данном интервале температур для систем с наночастицами магнетита обнаружено впервые и, по-видимому, связано с магнитным переходом "порядок–порядок" в магнитной структуре магнетита [8].

Для суспензий магнетита имеет место резкий скачок МКЭ (рис. 3, 4), знак МКЭ меняется с положительного на отрицательный. Для водной суспензии скачок наблюдается при 55°C, для спиртовой – при 65°C. Изменение знака и резкое уменьшение МКЭ происходит при всех магнитных полях, причем с увеличением величины магнитного поля скачек МКЭ увеличивается. Такое поведение МКЭ связано с изменением химического состава магнитной фазы водной суспензии, а именно с окислением магнетита до маггемита (γ-Fe_2O_3). При нагревании на воздухе свыше 45°C высокодисперсный магнетит окисляется до γ-Fe_2O_3, меняя цвет с черного на светло-коричневый [7].

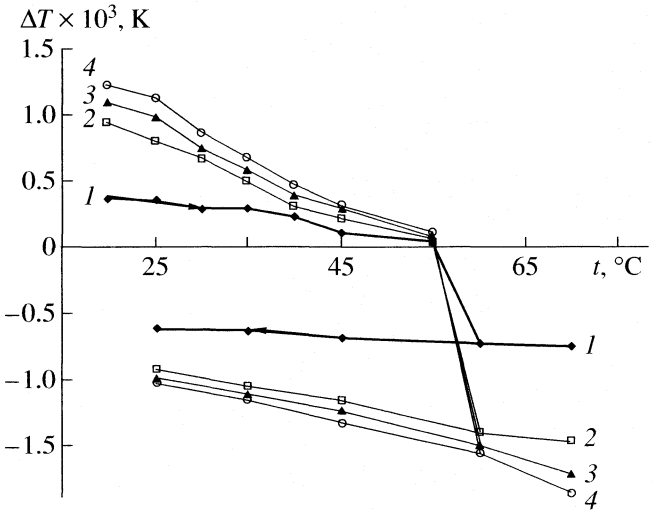


Рис. 3. Зависимости МКЭ водной суспензии магнетита (35.6% магнитной фазы) от температуры в полях: 0.15 (*1*), 0.375 (*2*), 0.50 (*3*), 0.65 Тл (*4*).

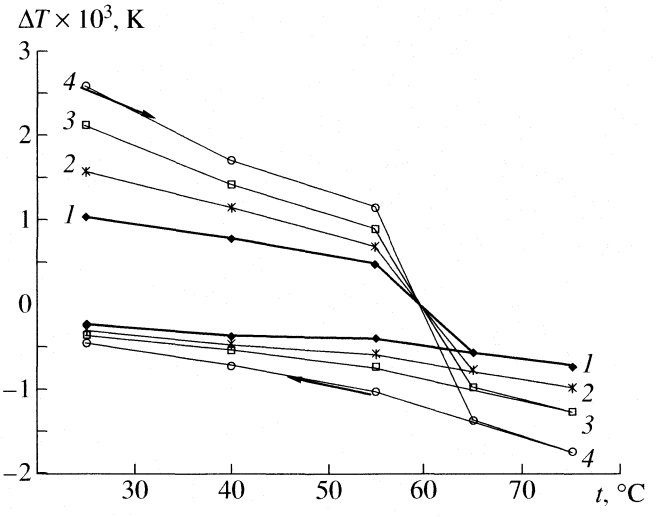


Рис. 4. Зависимости МКЭ спиртовой суспензии магнетита (26.5% магнитной фазы) от температуры в полях: 0.15 (*1*), 0.25 (*2*), 0.375 (*3*), 0.65 Тл (*4*).

Кристаллы γ-Fe_2O_3 так же, как и магнетит, имеют кубическую кристаллическую решетку и ферримагнитны [7]. Для установления состава магнитной фазы образцов после эксперимента использовали метод бихроматометрического титрования для определения железа(II) [9]. Отсутствие железа(II) в образце подтвердило окисление магнетита. Вследствие вышесказанного следует отметить, что температурные кривые МКЭ для обеих суспензий, в отличие от магнитной жидкости, имеют необратимый характер, т.е. с понижением температуры значения МКЭ лежат в отрицательной области.

Наблюдаемые различия в поведении МКЭ от температуры в образцах суспензий и магнитной жидкости связаны с различным состоянием магнитной фазы. В первом случае частицы высокодисперсного магнетита покрыты адсорбционными оболочками из молекул воды и этанола. В магнитных жидкостях наночастицы покрыты мономолекулярным слоем хемосорбированных молекул олеиновой кислоты, которые предотвращают термическое окисление магнетита.

Таким образом, из полевых и температурных зависимостей МКЭ установлено, что значения МКЭ в образцах возрастают в следующем порядке: водная суспензия, этанольная суспензия, магнитная жидкость, что связано с увеличением намагниченности в данных системах. Температурные зависимости суспензий магнетита резко отличаются от магнитных жидкостей. В суспензиях МКЭ меняет знак с положительного на отрицательный. Смена знака МКЭ связана с термическим окислением Fe_3O_4 в γ-Fe_2O_3, вследствие чего температурная зависимость МКЭ для суспензий является необратимой. Для этанольной суспензии смена знака происходит при более высокой температуре, что связано с более прочной адсорбционной оболочкой на поверхности магнетита из молекул этанола в сравнении с оболочкой из молекул воды. Впервые установлено, что температурная зависимость МКЭ для магнитной жидкости имеет экстремальный характер, который связан с магнитным фазовым переходом второго рода.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32996) и программой Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов" (0002-251/П-08/128-134/030603-455).

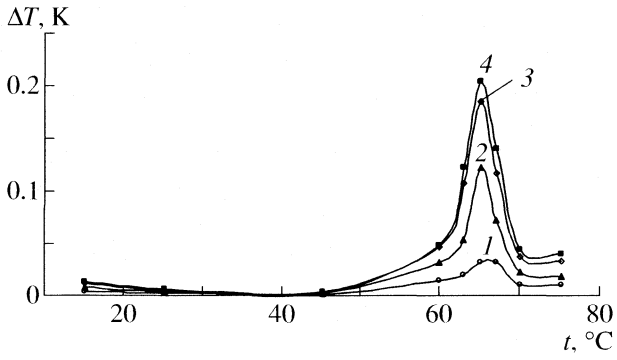


Рис. 5. Зависимости МКЭ магнитной жидкости (7.4% магнитной фазы) от температуры в полях: 0.05 (*1*), 0.15 (*2*), 0.375 (*3*), 0.55 Тл (*4*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О.* Магнитные жидкости. Рига: Зинатне, 1989. 386 с.
2. *Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 548.
3. *Королев В.В., Романов А.С., Арефьев И.М.* // Там же. 2006. Т. 80. № 2. С. 380.
4. *Королев В.В., Завадский А.Е., Яшкова В.И. и др.* // Докл. АН. 1998. Т. 361. № 3. С. 362.
5. *Шмелева Л.А., Савина Л.Н., Дюповкин Н.И., Королев В.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Т. 38. Вып. 6. С. 71.
6. *Завадский А.Е., Королев В.В., Яшкова В.И. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 124.
7. Химическая энциклопедия в 5 томах. М.: Научн. изд. "Большая Российская энциклопедия", 1992. Т. 3. С. 765. Т. 2. С. 254. Т. 5. С. 86.
8. *Белов К.П.* // Успехи физ. наук. 1994. Т. 164. № 6. С. 603.
9. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Т. 2. М.: Химия, 1976. С. 286.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1089–1096

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 539.2-022.532:548.0:539.27

ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ ФАЗЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА

© 2007 г. С. П. Рожков*, В. В. Ковалевский, Н. Н. Рожкова****

Российская академия наук, Карельский научный центр

**Институт биологии, Петрозаводск*

***Институт геологии, Петрозаводск*

E-mail: kovalevski@ krc.karelia.ru, rozhkova@ krc.karelia.ru, rozhkov@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.

Особенности гидратации фуллеренов и нанокластеров шунгитового углерода в водных дисперсиях при разных концентрациях углерода исследованы методом ЭПР спиновых зондов на замороженных образцах. В устойчивых дисперсиях тех и других (при концентрациях углерода 0.1 мг/мл) в координатах зависимости частоты вращения зонда от $1/T$ в диапазоне 257 K – 243 K зарегистрировано плато, вероятно, обусловленное особенностями замораживания воды, локализованной вблизи гидрофобных структур нанокластеров углерода. Твердые фазы, получаемые из пересыщенных водных дисперсий фуллеренов и шунгитов в процессе медленного испарения воды при температурах выше 0°C, проанализированы методами электронной дифракции и электронной микроскопии. Установлено, что в пленках фуллеренов после осаждения наблюдается не менее двух типов фаз: собственно фуллерит с гранецентрированной кубической решеткой и "фаза" с такими же межплоскостными расстояниями, но принципиально иным распределением интенсивностей дифракционных пиков. Сделан вывод, что данная "фаза" представляет собой продукт взаимодействия фуллеренов с водой (подобная "фаза" наблюдается и при осаждении шунгитового углерода). Отмечено, что морфоструктура такой кристаллической "фазы" характеризуется глобулярной формой размерами от 20 до 70 нм для фуллеренов и от 10 до 400 нм для шунгитов. Установлено, что процессы кристаллизации фуллеритов и фуллеренсодержащих фаз весьма критичны к температурным условиям образования: при уменьшении температуры (в пределах от 40 до 1°C) увеличивается содержание новой "фазы".

В последнее время вопросы гидратации графитовых поверхностей [1, 2] и углеродных нанотрубок [3] являются предметом интенсивного теоретического изучения, так как постепенно накапливаются факты о достаточно эффективном взаимодействии углеродных наноструктур с водой. Сейчас разработаны способы получения водных дисперсий фуллеренов с использованием ультразвука [4], и возникает вопрос о механизмах их устойчивости по отношению к агрегации. С другой стороны, процессы агрегации имеют самостоятельный интерес, поскольку их результатом может оказаться образование в определенных условиях поликристаллического или аморфного фуллерита (фуллеренов в твердом состоянии), способного активнее взаимодействовать с водой, чем исходный углеродный материал. Это может быть полезным для биомедицинского использования фуллеренов и других углеродсодержащих структур.

Относительно разбавленная (около 0.1 мг/мл по весу) дисперсия фуллерена C_{60} (C_{60}FWS) представляет собой коричневатый прозрачный раствор, содержащий преимущественно кластеры фуллеренов разного размера, от 3–4 до 60 нм [5]. Вопрос о сольватации фуллеренов и стабильности их растворов даже в неполярных растворителях не решается однозначно [6]. В водных средах пока наибольшее распространение получила модель гидратации за счет образования донорно-акцепторных комплексов молекул воды с фуллереном [5]. Может оказаться, что образование специфических гидратных структур, препятствующих быстрой коагуляции наночастиц, является одним из основных факторов если не термодинамической, то кинетической устойчивости дисперсий. Поэтому изучению свойств этих оболочек должно уделяться первостепенное значение.

Способом ультразвукового сонолиза, разработанным для фуллеренов [4], также удается получить дисперсии шунгитового углерода (ShC). Водные дисперсии исследовались методами динамического светорассеяния и было показано [7], что при концентрации углерода до 0.18 мг/мл они стабильны во времени, при этом углеродные частицы образуют ассоциаты наночастиц – нанокластеры со средним радиусом 100 нм для шунгитов и 35 нм для фуллеренов, с относительной дисперсией 0.3–0.4. В гелях, полученных при медленном

выпаривании воды из дисперсий фуллеренов, методом ДСК обнаружены два пика плавления воды, один из которых принадлежит воде, связанной с нанокластерами углерода. Однако для гелей ShC четкой картины обнаружено не было [7]. Методом квазиупругого рассеяния нейтронов в гелях ShC не удалось выделить вклада связанной воды на фоне объемной [8]. Вместе с тем ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля фиксирует два типа молекул воды, различающихся по коэффициентам самодиффузии. Один из них (D = $= 4 \times 10^{-10}$ м^2/с с весовой долей 0.06) относится к воде, связанной с дисперсными частицами [9]. Величина второго, относящегося к объемной воде, равна $D = 2 \times 10^{-9}$ м^2/с.

Одной из задач работы является исследование состояния воды, связанной с фуллеренами C_{60}/C_{70} и нанокластерами ShC, в зависимости от концентрации углерода. Использовали метод ЭПР гидрофильного спин-зонда, который в качестве репортерской группы регистрировал изменение свойств связанной воды. Вторая задача включала в себя изучение свойств твердой фазы, получаемой из пересыщенных водных дисперсий фуллеренов и ShC в процессе медленного испарения растворителя в предположении, что какая-то часть воды могла сохраниться в структуре фуллерита или сопутствующих ему новых фаз в качестве сольвата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные дисперсии нанокластеров углерода были приготовлены из порошка шунгита I разновидности (месторождения Шуньга, 98% углерода) и порошка фуллеренов, содержащего C_{60}/C_{70} = = 83/16 и ~1 мас. % высших фуллеренов (производство компании "Интеллект", С.-Петербург). Использовали процедуры, предложенные ранее для фуллеренов C_{60} [4]. Для получения коллоидной дисперсии порошок шунгита I с размером частиц <40 мкм, в количестве 1.2 г обрабатывали на ультразвуковом диспергаторе УЗ-2М в воде (40 мл) с добавлением 10 мл смеси толуол–изопропанол до полного испарения толуольной фазы. Затем смесь фильтровали через фильтр "синяя лента" и центрифугировали на центрифуге RotinaR при 5000 об./мин. В результате был получен стабильный серо-коричневатый раствор, опалесцирующий в отраженном свете. Присутствующий в изначальных образцах шунгита SiO_2 уходил при фильтрации. В электронно-микроскопическом эксперименте также анализировали образцы фуллеренов C_{60}FWS, полученные по методу [4] и предоставленные Г.В. Андриевским.

В ЭПР-эксперименте использовался гидрофильный спин-зонд 4-Oxo-TEMPO (Sigma), который вводили в концентрации 0.1 мМ в водные дисперсии ShC разной концентрации (0.1, 1.0 и 10 мг/мл), а также, для контроля, 1 – в водные дисперсии фуллерена C_{60}/C_{70} (0.1 мг/мл) при добавлении 0.015 М NaCl и 2 – без такого добавления, 3 – в дисперсию аэросила с порами ~50 нм (1 мг/мл), 4 – в дистиллированную воду. Снимали спектры ЭПР зонда на радиоспектрометре EMX "Bruker" в диапазоне температур 287 K – 230 K с шагом 1–2 K при охлаждении образцов со скоростью 0.1 K/мин. Так как в узких капиллярах, применяемых в ЭПР-измерениях водных образцов, наблюдается переохлаждение до –10°C, диапазон переохлаждения проходили при нагревании предварительно замороженных до –45°C образцов. Используя модель изотропной диффузии, по соотношению интенсивностей крайних компонент спектра ЭПР с учетом изменения ширины низкопольной линии [10] определяли эффективные значения времени корреляции вращения спин-зонда ($\tau^{эф}$), т.е. времени, за которое ориентация радикала изменяется на угол ~$\pi/2$. Также исследовали изменения изотропной константы СТС спектра a_0, чувствительной к взаимодействию N–O$^{\bullet}$-фрагмента зонда с молекулами воды (полярность окружения).

Для выявления морфологических особенностей фуллеритов и фуллеренсодержащих фаз, образовавшихся при испарении воды, использовали электронно-микроскопические снимки, полученные в режиме "на просвет" образца, нанесенного на медные сеточки, на электронном микроскопе ЭМ-125. Структурные параметры определялись по микродифракционным картинам. Микродифракционные исследования проводились с использованием TlCl-эталона, в том числе путем одновременной съемки эталона и образца [11]. Снятые электронограммы оцифровывались, при наличии кольцевых дифракционных максимумов радиально усреднялись с учетом астигматизма (эллиптичности колец), из общей картины рассеяния вычитался фон неупруго рассеянных электронов и находилось положение дифракционных максимумов (ошибка не более 0.5%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ЭПР-экспериментах наблюдали характер изменения свойств "незамерзающей" воды (водных фракций, в которых проявляется взаимодействие молекул воды с поверхностью углеродсодержащих частиц), доля которой по мере понижения температуры уменьшается [12]. При этом последовательно замерзают фракции воды, локализованные у неполярных (при температурах от –10

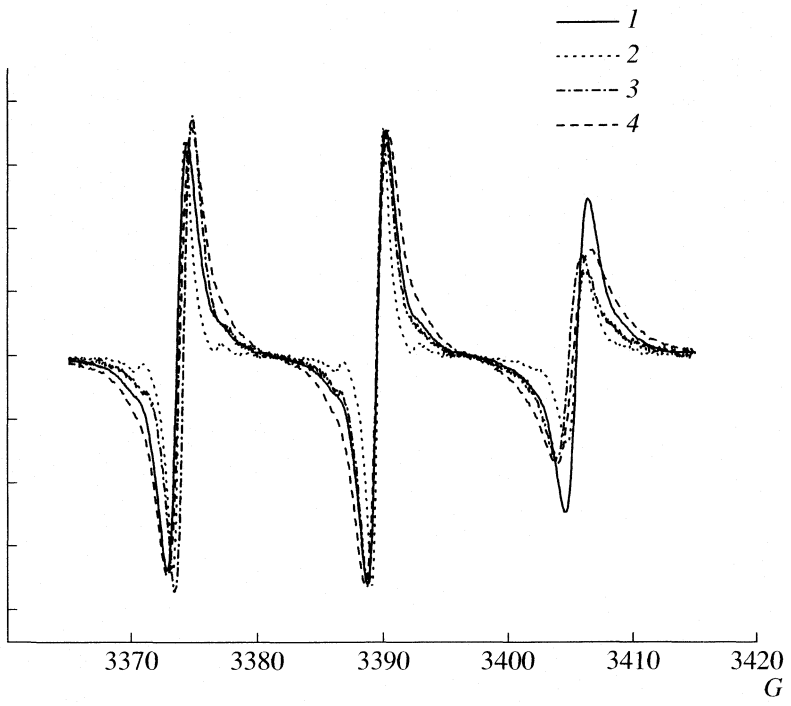


Рис. 1. Экспериментальные спектры ЭПР спин-зонда 4-оху-ТЕМРО в замороженных дисперсиях фуллеренов C_{60}/C_{70} в концентрации 0.1 мг/мл и в воде при соответствующих температурах: *1* – вода, 258 K; *2* – C_{60}/C_{70}, 258 K; *3* – C_{60}/C_{70}, 246 K; *4* – вода, 246 K. Спектры нормированы по центральной компоненте. Реально интенсивности спектров *1* и *4* в два раза меньше, чем *2* и *3*.

до –20°C), а затем у полярных и заряженных групп (вплоть до температур от –70 до –90°C) [13].

В "объемной" воде во всех исследуемых системах при одинаковой температуре сигнал наблюдался один и тот же. При замерзании объемной воды (T < 260 K) подвижность зонда сильно уменьшается, спектры уширяются и начинают проявляться сигналы от зондов, локализованных в слое незамерзшей воды с наибольшей подвижностью у поверхности нанокластеров (рис. 1).

На рис. 2 представлены зависимости эффективной частоты вращения зонда $\lg(1/\tau^{эф})$ от температуры ($1/T$) в замороженных дисперсиях нанокластеров углерода различных концентраций, а также в "объемной" воде. Различия в характере зависимости частоты вращения начинают проявляться во всех образцах в диапазоне температур 250–230 K. Из рис. 2 видно, что частота вращения зонда в разбавленных дисперсиях нанокластеров углерода (кривые *2* и *6*, соответствующие концентрации 0.1 мг/мл фуллеренов и шунгитов соответственно), практически перестает изменяться в диапазоне температур 257–243 K, (что заметно отличает их от остальных образцов) и лишь потом начинает уменьшаться. Подобное поведение спинового зонда на основе динитрофенила, локализованного в полости активного центра специфических антител глубиной до 2 нм, практически в этом же диапазоне температур, ранее было обнаружено в растворе белка при его плавном замораживании [14]. Скорее всего, зонд на молекуле белка и нанокластерах углерода находится в качественно подобном окружении и отражает структурно-динамическое изменение состояния молекул воды при замораживании. Судя по температурному интервалу (от –12 до –28°C) можно предположить, что эта вода локализована преимущественно в гидрофобном окружении, однако сдвиг диапазона в сторону более низких температур может свидетельствовать о наличии полярных групп, либо влиянии капиллярного эффекта переохлаждения воды.

Из рис. 3 видно, что в разбавленных дисперсиях фуллеренов и шунгитов с концентрацией углерода 0.1 мг/мл (кривые *3* и *5*) после замерзания "объемной" воды константа сверхтонкой структуры спектра ЭПР $2a_0$ резко уменьшается от 31.5 до 30.5 Гс в интервале температур от 260 до 245 K. В то же время для "чистой" воды, а также для систем с повышенной концентрацией углерода, в дисперсии аэросила и в присутствии NaCl изменение значительно меньше. Поведение кривых *3* и *5* может свидетельствовать о доминирующей локализации зонда в менее полярном окружении, когда молекулы воды не образуют водородной связи с N–O$^{\bullet}$-фрагментом зонда. В этом случае наиболее

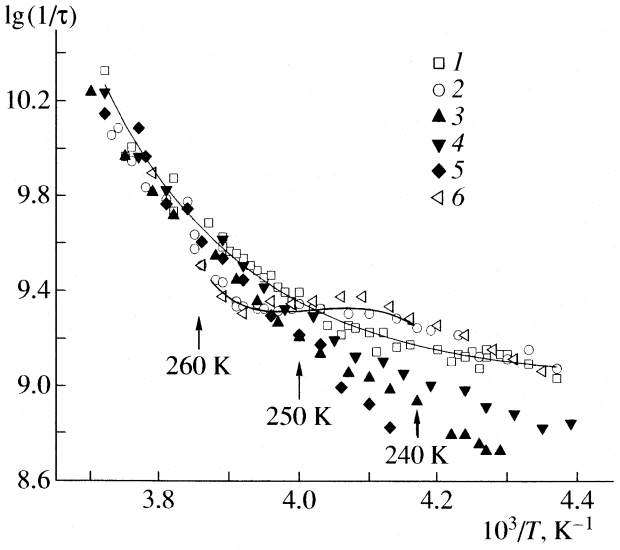


Рис. 2. Зависимости эффективной частоты вращения спин-зонда $\lg(1/\tau)$ от $1/T$ в замороженных воде и в дисперсиях наночастиц углерода различных концентраций: *1* – вода; *2* – 0.1 мг/мл C_{60}/C_{70}; *3* – 0.1 мг/мл C_{60}/C_{70} + 0.015 M NaCl; *4* – 1 мг/мл ShC (дисперсия неустойчива); *5* – 10 мг/мл ShC (дисперсия неустойчива); *6* – 0.1 мг/мл ShC (линии проведены для удобства наблюдения).

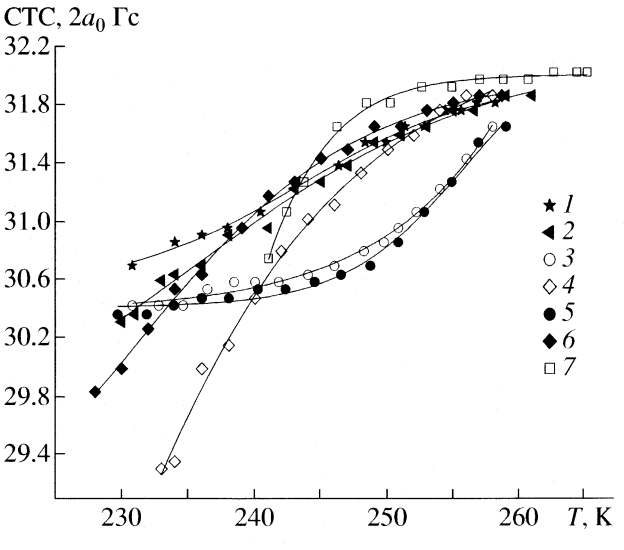


Рис. 3. Зависимости константы сверхтонкой структуры спектра ЭПР спин-зонда $2a_0$ от температуры в замороженных воде и в дисперсиях наночастиц углерода разных концентраций, дисперсии аэросила: *1* – вода; *2* – дисперсия аэросила, 1 мг/мл; *3* – 0.1 мг/мл C_{60}/C_{70}; *4* – 0.1 мг/мл C_{60}/C_{70} + 0.015 M NaCl; *5* – 0.1 мг/мл ShC; *6* – 1 мг/мл ShC (дисперсия неустойчива); *7* – 10 мг/мл ShC (дисперсия неустойчива); (линии проведены для удобства наблюдения).

естественно полагать, что формирующиеся в окрестности зонда структуры из молекул воды обладают замкнутой системой водородных связей и пониженной растворяющей способностью для молекул зонда. На роль таких структур могли бы претендовать циклические пентамеры и гексамеры воды [1], формирующиеся в полостях нанокластеров углерода. Время жизни водных структур в таких полостях (10^{-10}–10^{-9} с) может определять время корреляции вращения зонда [13]. При этом необходимо, чтобы размер полостей не превышал 4 нм [15]. В полостях с размерами 50 нм в аэросиле (кривая *2* на рис. 3) эффекты отсутствуют. В то же время, по данным МУРР и МУНР [16, 17], размер полостей в кластерах фуллеренов и шунгитового углерода, в которых такие водные структуры могли бы формироваться, оценивается от единицы до десятков нм.

Известно [13, 15], что структура воды в гидрофобных полостях чувствительна к внешним воздействиям и подвержена влиянию осмотических сил (как частного случая расклинивающего давления), создаваемых в наших экспериментах либо добавлением NaCl, либо увеличением концентрации углерода. Именно на этой основе могут быть поняты данные рис. 3, относящиеся к разному характеру изменения константы СТС при понижении температуры: резкое уменьшение этой величины в отсутствие осмотического шока (кривые *3* и *5*) и более плавный характер изменения этой величины (кривые *4*, *6*, *7*) при наличии осмотических эффектов. При этом плато на рис. 2 также исчезает (кривые *3*, *4*, *5*). Эффект тем сильнее, чем больше концентрация углерода и, соответственно, меньше устойчивость дисперсии.

После замерзания структур воды в гидрофобном окружении еще остаются фракции воды, связанные с полярными группами на поверхности наночастиц и позволяющие локализованному вблизи этих групп спин-зонду осуществлять относительно быстрое вращение вплоть до температур 230 K, но в разной степени в зависимости от состава раствора и устойчивости к агрегации (рис. 2). Согласно [3, 18], возникновение полярных групп на поверхности углеродных наночастиц может быть обусловлено наличием дефектных участков углеродных структур и их взаимодействием с водой. Распределение полярных групп и характер их гидратации может быть специфическим для каждого из образцов (*3*–*5*) на рис. 2, что может обусловливать регистрируемые различия в температурных зависимостях времен корреляции для этих систем.

Можно ожидать, что фиксируемые в представленных на рис. 2 и рис. 3 эффекты взаимодействия с водой нанокластеров углерода будут проявляться и при дальнейшем увеличении концентрации дис-

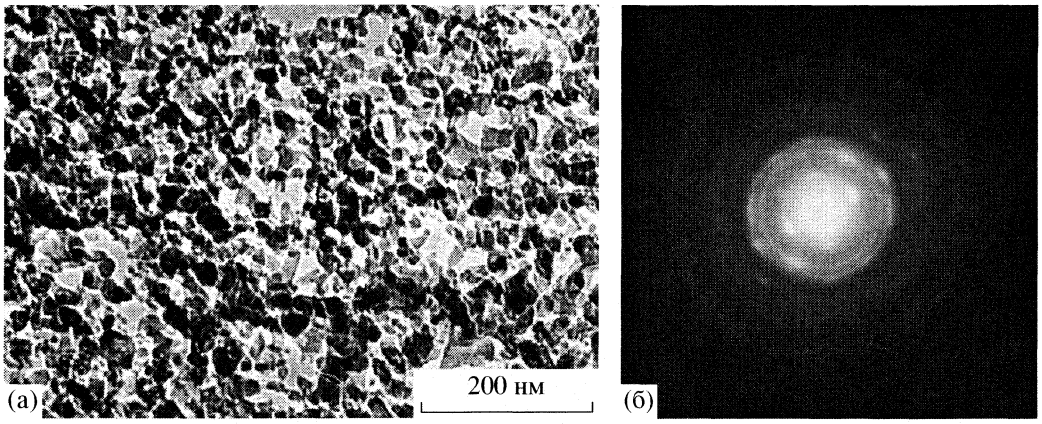


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок, выявляющий глобулярную морфоструктуру исходного порошка фуллеренов (а), и соответствующая ему электронограмма, характерная для кубического фуллерита (б).

персий, вплоть до формирования твердофазных систем, т.е. структура осадков, формируемая в процессе сушки дисперсий, может зависеть от предварительной водной обработки.

Предварительное электронно-микроскопическое исследование выявило, что используемый для приготовления водных дисперсий порошок фуллеренов представляет собой кристаллическую фазу, которая имеет электронограмму, соответствующую кубическому фуллериту (рис. 4б, таблица), и характеризуется глобулярной морфоструктурой (рис. 4а). Дифракционные максимумы по положению и относительным интенсивностям пиков близки к значениям фуллерита (например, JCDDPS 44–0558 и 47–0787). Отсутствие первого двойного максимума (8.7 и 8.18) свидетельствует о том, что фуллерит закристаллизовался в кубической сингонии. Однако различие между вычисленными межплоскостными расстояниями и табличными значениями говорит о дефектности его структуры.

Дальнейшее исследование, проведенное после приготовления водной дисперсии фуллеренов и ее последующего осаждения при комнатной температуре показало, что в осадке также образуется фуллерит, но с более выраженной глобулярной структурой, с размерами глобул от 20 до 70 нм (рис. 5а). В этом же образце при тех же температурах наряду с фуллеритом присутствует "фаза", имеющая игольчатую морфологию (рис. 5б) и дифракционные максимумы с близкими межплоскостными расстояниями (таблица), но принципиально отличающимися значениями интенсивностей (рис. 5г) по отношению к соответствующим пикам фуллерита (рис. 5в). При этом данная кристаллическая структура имеет широкие максимумы с незначительной интенсивностью и для нее характерны размытые гало, соответствующие некристаллической составляющей, которая наблюдалась в ряде работ и, предположительно, образована нескоррелированными друг с другом молекулами фуллеренов [19].

Межплоскостные расстояния (Å) в продуктах осаждения дисперсий фуллеренов (I – фуллерит, II и III – 2 "фаза") и шунгитового углерода (IV – ShC, V и VI – 2 "фаза") при 18°C (I, II, IV, V) и 1°C (III и VI) (точность определения положений максимумов порядка 0.5%)

C_{60}/C_{70}	I	II	III	IV	V	VI
8.24	8.23	8.30	8.30			
5.00	4.98	4.96	4.97			5.97
4.26	4.27	4.26	4.28	3.50		
4.09						3.51
3.25	3.20		3.25		3.06	2.99
3.17		3.18				
2.87	2.87	2.84	2.84	2.10	2.58	2.76
2.72						
2.50						2.29
2.40		2.15			1.95	1.98
			2.01		1.80	1.82
			1.64			1.67
						1.52
			1.41			
			1.27	1.22		

Примечание. Диффузионные максимумы для I – 2.0 и 1.16, II – 1.98 и 1.15.

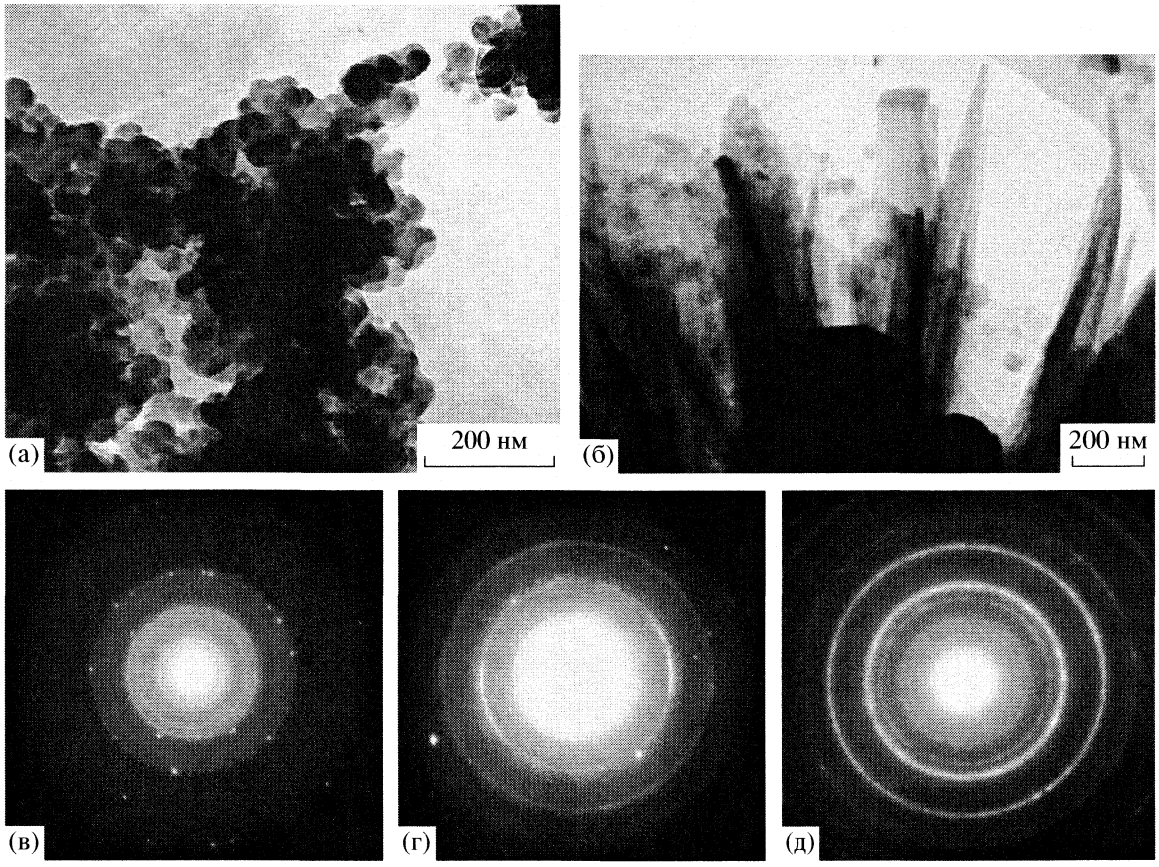


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки (а, б) и электронограммы (в, г, д) фаз, осажденных из водных дисперсий фуллеренов при комнатной (а, б, в, г) и пониженной (д) температурах.

Сохранение положения дифракционных максимумов свидетельствует о том, что положение молекул фуллеренов в кристаллической решетке данной "фазы" фактически не изменяется. Можно предположить, что перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов обусловлено присутствием молекул воды в октопорах ГКЦ-решетки фуллерита [20], т.е. образовавшаяся "фаза" представляет собой продукт взаимодействия воды и фуллеренов.

Осаждение водной дисперсии фуллеренов при температуре ~1°С приводит к тому, что электронограммы второй "фазы" (рис. 5д) становятся более выраженными, исчезают широкие диффузные гало, что определяется более высокой степенью структурного совершенства и отсутствием молекул фуллеренов, образующих аморфную составляющую. При этом размеры глобулярных микрочастиц уменьшаются до 10–50 нм. Осаждение образцов на золотой и медной сеточках не выявляет различий в характере и распределении интенсивностей на электронограммах образцов, что свидетельствует об отсутствии влияния используемых подложек на образование данных структур.

Продукты конденсации водных дисперсий шунгитового углерода являются более сложными. Кольцевые дифракционные максимумы, близкие по положению к (002), (100) и (110) отражениям графита, характеризуют скопления наночастиц ShC (рис. 6а, 6в). При осаждении дисперсии ShC при комнатной температуре кристаллизуется "фаза", также как и из дисперсии фуллеренов, в виде игольчатых или дендритных образований размерами до 1 мкм (рис. 6б). Электронограмма данной кристаллической "фазы", осажденной при комнатной температуре, содержит плохо выраженные дифракционные максимумы и сопровождается аморфной составляющей (рис. 6г). Осаждение дисперсии ShC при температуре ~1°С приводит, также как и в случае фуллеренов, к появлению дополнительных максимумов (рис. 6д, таблица), свидетельствующих о более выраженной кристаллизации данной "фазы". Вместе с тем необходимо отметить, что параметры электронно-дифракционных картин продуктов, полученных из дисперсий фуллеренов и ShC не совпадают, что может свидетельствовать о более сложном составе "фазы", образовавшейся при осаждении водной дисперсии ShC. Об относи-

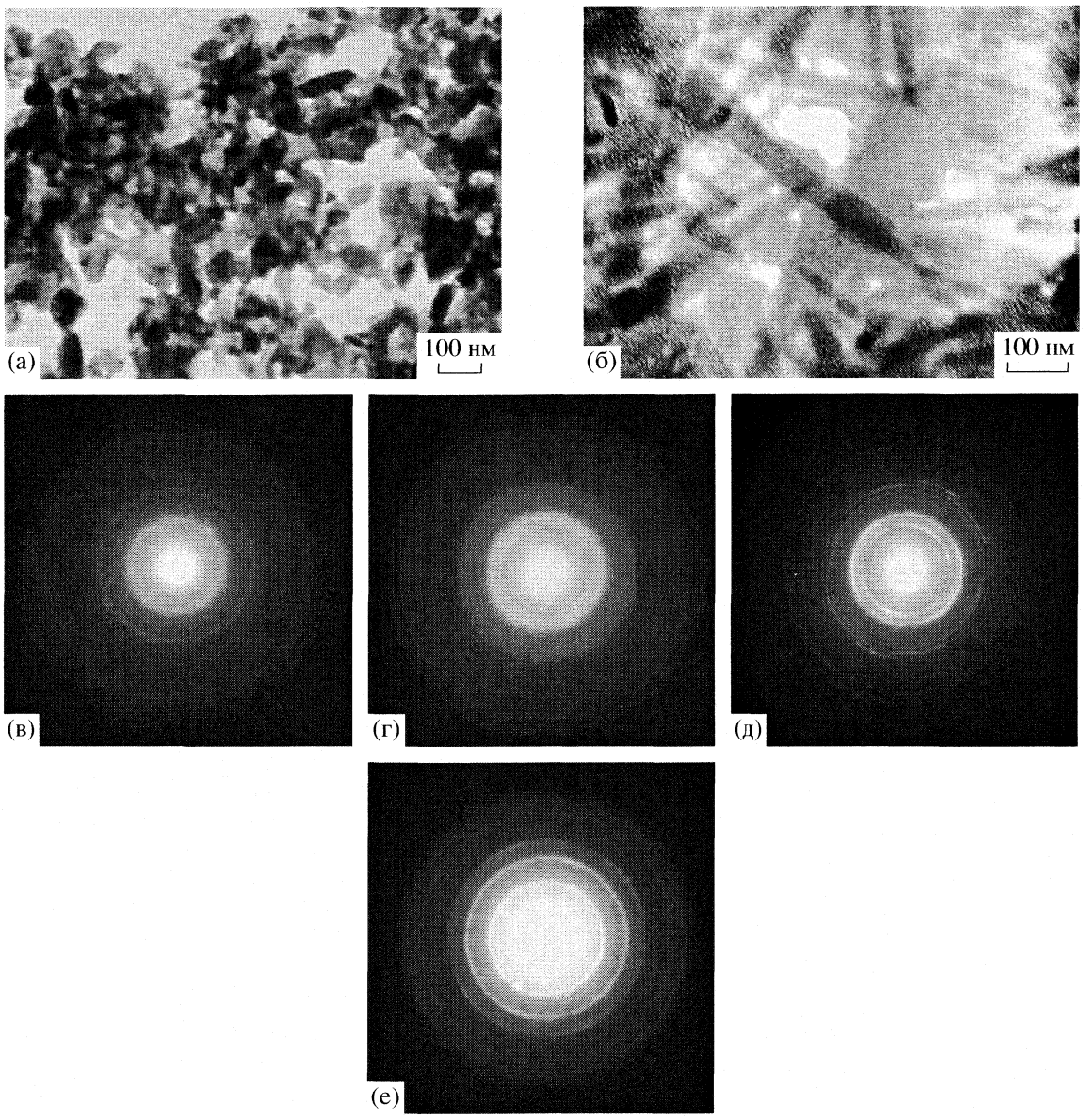


Рис. 6. Типичные морфоструктуры (а, б) и электронограммы (в, г, д, е) осадка дисперсии шунгита: (а, в) – скопления наночастиц шунгитового углерода; (б, г) – игольчатые кристаллы при комнатной и пониженной (д) температурах, (е) – электронограмма осадка при повторном осаждении при 1°С дисперсии фуллеренов после года выдержки.

тельно высокой устойчивости этой "фазы" свидетельствует тот факт, что после годовой выдержки водной дисперсии шунгита и последующем ее осаждении вторая "фаза" сохраняется (рис. 6е),

Таким образом, продукты осаждения водных дисперсий фуллеренов и шунгитового углерода представляют собой сложные системы, характеризующиеся схожей морфологией и появлением относительно устойчивой "фазы", структурная упорядоченность которой растет при понижении температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 03-03-32473) и МНТЦ (грант 2769).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lin C.S., Zhang R.Q., Lee S.T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 14 183.
2. *Li J., Liu T., Li X. et al.* // Ibid. 2005. V. 109. P. 13 639.
3. *Ellison M.D., Good A.P., Kinnaman C.S., Padgett N.E.* // Ibid. 2005. V. 109. P. 10 640.
4. *Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 12. P. 1281.
5. *Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A.B., Dovbeshko G.I.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 364. P. 8.
6. *Bokare A.D., Patniak A.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 87.
7. *Коробов М.В., Авраменко Н.В., Иванова Н.И. и др.* // Тез. III Международной конф. "Углерод:

фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии" М.: МГУ, 13–15 окт. 2004. С. 126.

8. *Благовещенский Н.М., Новиков А.Г., Осава Е., Рожкова Н.Н.* // IV Workshop on investigation at the IBR-2 pulsed reactor. Dubna, June 2005. P. 44.
9. *Рожков С.П., Рожкова Н.Н., Волков В.И.* // Материалы II Российского совещания "Органическая минералогия", 13–17 июня 2005 г. Петрозаводск, С. 159.
10. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
11. *Хейденрайх Р.* Основы просвечивающей электронной микроскопии. М.: Мир, 1966.
12. *Wiggins P.M., Van Ryn R.T.* // Bioelectrochem. Bioenerg. 1987. V. 17. P. 457.
13. *Kaivarainen A.I.* Solvent-dependent flexibility of proteins and principles of their functions. Dordrecht, Boston, London: D. Reidel Publ. Co., 1986.
14. *Kaivarainen A.I., Rozhkov S.P., Franek F., Olshovska Z.* // Folia biologica. 1983. V. 29. P. 209.
15. *Деодар С., Лунер Ф.* // Вода в полимерах / Под ред. С. Роуленд. М.: Мир, 1984. С. 273.
16. *Рожкова Н.Н, Голубев Е.А., Сиклицкий В.И., Байдакова М.В.* // Фуллерены и фуллереноподобные структуры / Под ред. П.А. Витязя и др. Мн.: ИТМО БАН, 2005. С. 100.
17. *Avdeev M.V., Tropin T.V., Aksenov V.L. et al.* // Carbon. 2006. V. 44. P. 954.
18. *Lin T., Zhang W.-D., Huang J., He C.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 13 755.
19. *Королев Ю.М., Козлов В.В., Поликарпов В.М., Антипов Е.М.* // Докл. АН. 2000. Т. 374. № 1. С. 74.
20. *Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Мартыненко В.М. и др.* // Журн. физ. химии. Т. 80. № 4. С. 758.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1097–1105

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.572.7+546.26

Памяти А.А. Чуйко посвящается

КОМПЛЕКСЫ ФУЛЛЕРЕН–КРЕМНЕЗЕМ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ

© 2007 г. Е. Ф. Шека

Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: sheka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 25.04.2006 г.

Проведено квантово-химическое рассмотрение взаимодействия фуллерена C_{60} с наноразмерным кремнеземом. Установлено, что в случае пирогенного кремнезема, или аэросила, молекула фуллерена образует с частицей слабосвязанный комплекс фуллеросил только при взаимодействии ее с силандиольными группами гидроксильного покрова; в противоположность этому молекула фуллерена не связывается с индивидуальным силоксановым циклом и образование фуллеросиликагеля обусловлено удержанием молекулы в поре силикагеля в результате коллективного действия образующих пору циклов. Прогнозируемое медико-биологическое действие препаратов в обоих случаях обусловлено радикальными и донорно-акцепторными характеристиками молекул фуллерена.

Современное компьютерное конструирование лекарств (ККЛ) – хорошо разработанный метод, успешно используемый в практической фармацевтической технологии [1]. Наибольшую известность в этой области получил так называемый докинг, отвечающий поиску наилучшего связывания между органической молекулой и белковой мишенью [2]. И поэтому визитной карточкой ККЛ служат успешно исследуемые многоатомные протеин-лигандовые комплексы (см. для примера работу [2] и ссылки в ней). Из-за огромного числа атомов ККЛ на основе подобных комплексов является многостадийным процессом с использованием различных теоретических приближений на различных стадиях моделирования.

В настоящей работе рассмотрена возможность образования лекарственных препаратов на основе достаточно простых компонентов, компьютерное моделирование которых можно произвести одностадийно (наноразмерный кремнезем (НК) и молекула фуллерена C_{60}). Будут рассмотрены две главные технологические полиморфные модификации НК [3, 4]: пирогенный наноразмерный кремнезем (ПНК), или аэросил, и силикагель (СКГ).

Оба компонента комплекса НК + C_{60}, взятые в отдельности, обладают активным медико-биологическим действием. Широко используется в медицине энтеросорбенты на основе СКГ. Еще более разнообразна активно развивающаяся медицинская химия ПНК, в области которой в течение последних 20 лет было проведено большое число химических, биологических и клинических исследований [5]. Результат этих исследований – лекарственный препарат широкого спектра действия СИЛИКС [6], который показал себя не только как прекрасный энтеросорбент, превосходящий по своим характеристикам все известные сорбенты, но и как эффективное средство для монотерапии разнообразных заболеваний [5]. О медико-биологической активности фуллеренов вообще и фуллерена C_{60} в частности также хорошо известно [7–9]. Основные факторы, определяющие активность обоих веществ, представлены в таблице. Возникает естественный вопрос, какой эффект можно ожидать от объединения этих компонентов.

Идея создания комплексных лекарственных препаратов на основе НК не нова. Использование в качестве наносимых на поверхность ПНК таких

Основные факторы медико-биологической активности пирогенного кремнезема и фуллеренов

СИЛИКС [4]	Фуллерен C_{60} [9]
Высокая гидрофильность поверхности ПНК	Антиоксидантная активность
Высокая эффективность сорбции белков	Нейропротективная активность
Аглютинирование большого количества микроорганизмов и микробных токсинов	Противовирусное действие и антимикробное действие
Адсорбция низкомолекулярных соединений	Ингибирование ферментов
Усиление действия иммунопрепаратов	
Ингибирование агрегации тромбоцитов и др.	

лекарственных препаратов, как амфотерицин и высокодиспергированные лекарственные растения показали [10], что применение подобных композитных систем обусловливает пролонгированное действие препаратов, способно снизить дозу и увеличивает биодоступность лекарственного компонента, отчетливо выявляет синергетическое действие ингредиентов [5]. В свою очередь, композитные системы на основе фуллерена и высокодисперсного кремнезема также известны [11–15]. В качестве носителя использовался высокопористый СКГ. Было показано, что фуллерен адсорбируется и/или удерживается в порах СКГ в значительных количествах. Добавление фуллерена приводит к селективной адсорбции на композите липопротеидов низкой плотности, что делает возможным использование *фуллеренового силикагеля* (в терминологии [11]) в качестве эффективного иммуносорбента для лечения атеросклероза. При этом оставалось невыясненным, как связывается фуллерен с носителем, и насколько изменяются свойства фуллерена при этом связывании.

Что касается связывания фуллерена с ПНК, то в этом случае при взаимодействии гидрофильного субстрата с гидрофобной молекулой удалось обнаружить исключительно низкую в массовом отношении адсорбцию молекулы на немодифицированной поверхности частиц ПНК [16]. При модификации поверхности, например, аминами, адсорбция фуллерена возрастает очень значительно [17]. Исключительно низкая адсорбция фуллерена была обнаружена и на аэрогеле [18]. До настоящего времени остается неясной причина столь сильного различия адсорбционных характеристик различных адсорбентов. В настоящей работе сделана попытка ответить на поставленные вопросы с помощью квантово-химического рассмотрения взаимодействия молекулы фуллерена C_{60} с ПНК и СКГ.

КОМПОЗИТ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ + ФУЛЛЕРЕН C_{60}

Нанодисперсные аморфные кремнеземы получаются при конденсации и/или полимеризации, сопровождающих гидролиз тетрагалогенов кремния, их органических ортоэфиров и солей кремниевой кислоты [3]. Получаемые при этом промышленные продукты носят название аэросила, аэрогеля и силикагеля. Специальным образом сформированная серия экспериментов, направленная на исследование спектров колебаний этих промышленных продуктов, результаты которой обобщены в обзоре [4], показала, что исследованным трем типам кремнеземов соответствуют настолько различные спектры остовов и поверхностных зон, что возникла необходимость отнести указанные вещества к принципиально различным структурным образованиям [4]. Так, спектрально было обнаружено явление, получившее название технологического полиморфизма [19]. Оно легло в основу нового алгоритмического подхода к вычислительному моделированию наноразмерных кремнеземов [19–21], основные положения которого будут использованы и в настоящей работе.

Аэросил (ПНК). Аэросил получается в результате гидролиза четыреххлористого кремния в кислородно-водородном пламени с последующей поликонденсацией образующейся на первой стадии процесса ортосиликатной кислоты. Агломерированные твердофазные зародыши представляют собой практически идеальные частицы. Квантово-химический анализ [22] позволил понять принцип структурного построения ПНК и объяснить особенности его колебательного спектра [23]. Плотная упаковка кремний-кислородных тетраэдров (ККТ) с длинами Si–O-связей, лежащих в узком интервале, образует основу частиц ПНК (рис. 1а). Малые значения силовых констант деформационных (Si–O–Si и O–Si–O) и торсионных колебаний способствуют разбросу в значениях соответствующих углов, что приводит к аморфизации вещества. Основная функциональная группа на поверхности частицы – изолированная силанольная группа. На структурных нерегулярностях поверхности располагаются силандиольные группы, но их концентрация обычно не превышает 10–15% [24]. Позднее с использованием принципов, лежащих в основе моделирования структуры, были разработаны модели границ раздела, образованных частицами ПНК и полисилоксановыми полимерами, позволившие понять причины ужесточения полимеров при добавлении в них ПНК в виде наполнителя [25–27].

Силикагель (СКГ). Силикагель обычно получают из водных растворов силикатов щелочных металлов в присутствии кислоты [28]. При гидролизе силиката металла в водной среде образуются цепочки ККТ разной длины, в которых каждый атом кремния связан с двумя гидроксилами (рис. 1б). В условиях высокой концентрации цепочки замыкаются, образуя циклы с различным числом атомов кремния. Соприкасаясь друг с другом, эти циклы образуют пору силикагеля в форме "плохо надутого футбольного мяча" с гранями различного размера.

Аэрогель. Основа технологического процесса промышленного изготовления этого продукта – катализированный либо кислотой, либо щелочью гидролиз тетраэтилортосиликата [29]. Одновременно с гидролизом происходит образование цепочек силикатного полимера, в которых каждый атом кремния связан с одним гидроксилом (рис. 1в). При соединении и взаимном сшивании цепочек образуется гель.

Как видно из рис. 1, различия в кремний-кислородных структурах обусловливают различия в

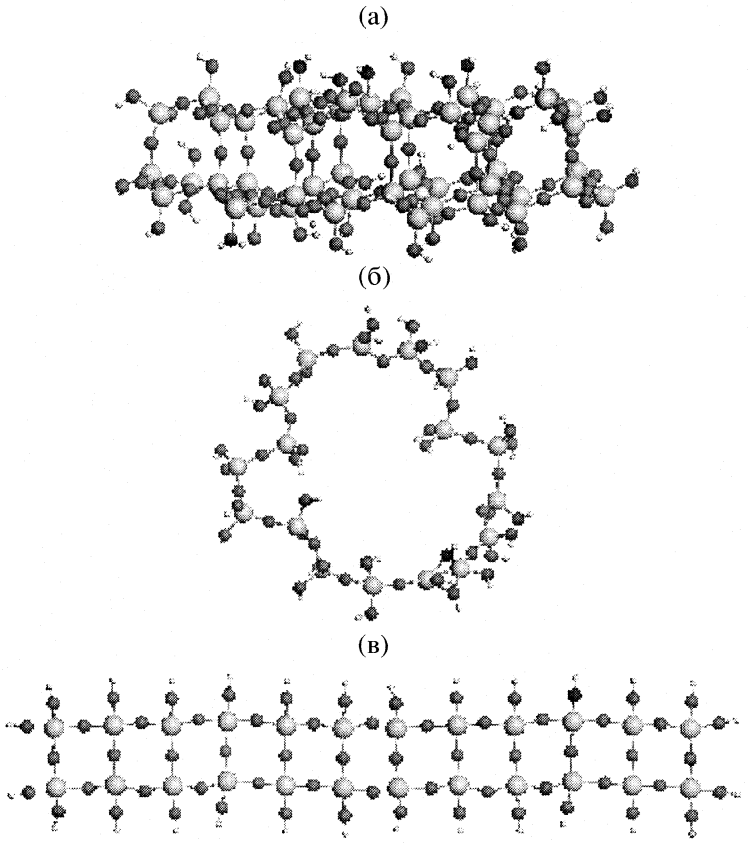


Рис. 1. Кластерные модели нанодисперсного кремнезема; а – фрагмент частицы аэросила Si48as из 48 ККТ, б – силоксановый цикл силикагеля Si17sg из 17 ККТ, в – полимерная цепочка аэрогеля Si24ag из 24 ККТ.

структуре гидроксильных покровов этих продуктов, что, в частности, проявляется в их спектрах колебаний, фиксируемых при неупругом рассеянии нейтронов [4]. В настоящей работе мы рассмотрим взаимодействие молекулы фуллерена C_{60} с НПК, представленным кластером Si48as на рис. 1а, и с СКГ, моделируемым одним и двумя линейными циклами Si17sg. Основное внимание будет обращено на возможное образование *фуллеросила* и *фуллеросиликагеля*. Квантово-химические расчеты выполнялись для синглетного основного состояния с использованием UHF-версии полуэмпирического метода AM1 в рамках вычислительной программы CLUSTER-Z1 [30]. Использование метода UHF при расчете синглетного состояния комплекса обязательно, что связано с особенностями электронной структуры молекулы C_{60} [31, 32].

ФУЛЛЕРОСИЛ

С учетом гетерогенности структуры поверхностного гидроксильного покрова кластера была рассмотрена возможность адсорбции фуллерена на двух участках его поверхности, отличающихся составом гидроксильных групп. На рис. 2 показаны соответствующие стартовые конфигурации комплекса НПК + C_{60}. В первом случае позиция молекулы определялась по кратчайшему расстоянию C_f–O_{siln} от одного из ее атомов углерода C_f до атома кислорода силанольной группы O_{siln}. Во втором случае стартовое расстояние C_f–O_{sild} определялось до атома кислорода силандиольной группы O_{sild}. Атакующий атом углерода выбирался в соответствии с картой химической активности молекулы (подробнее см. [32]). Как оказалось, равновесные структуры комплекса, получаемые в результате полной оптимизации стартовых структур, зависят от стартовых расстояний C_f–O_{siln} и C_f–O_{sild}. Если C_f–$O_{siln} \le 1.2$ Å, а C_f–$O_{sild} \le 1.6$ Å, молекула фуллерена связывается с поверхностью частицы, образуя конфигурации, показанные на рис. 3.

При превышении стартовыми расстояниями заданных предельных условий молекула фуллерена не связывается с поверхностью частицы. В обоих случаях связывание молекулы с поверхностью сопровождается отторжением гидроксила от атома кремния. Высвобожденный таким образом гидроксил присоединяется к атакующему атому C_f, в то время как соседствующий и связанный с ним

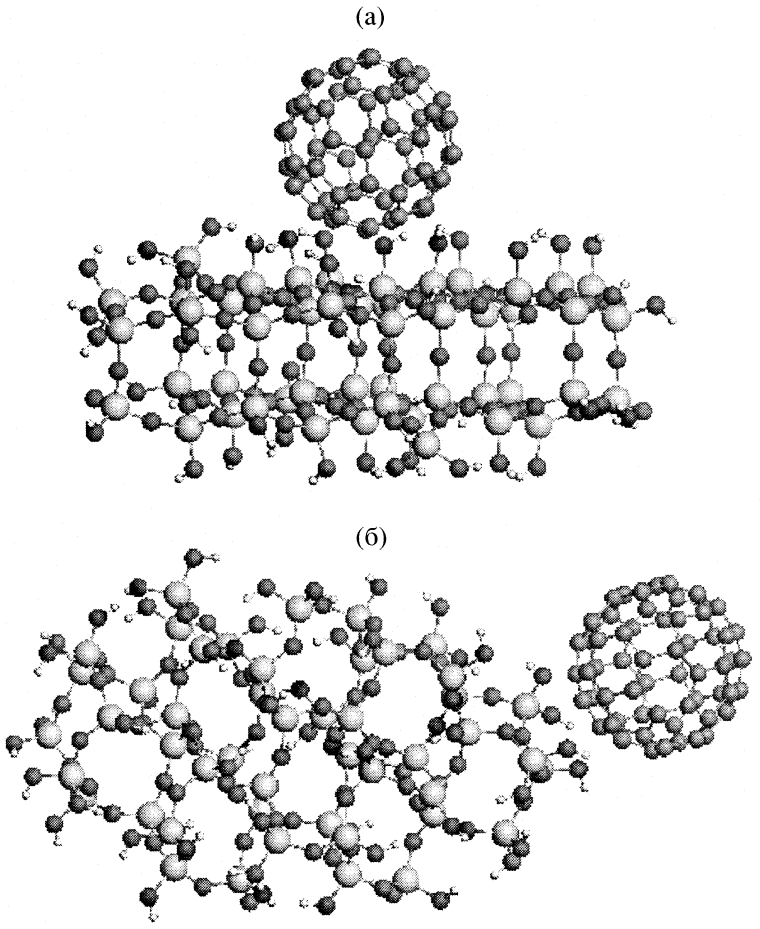


Рис. 2. Стартовые конфигурации комплекса Si48as + C_{60} при расположении фуллерена вблизи силанольных (а) и силандиольных (б) групп.

короткой связью второй атом углерода соединяется с атомом кремния. Но конечные конфигурации отличаются наличием второго гидроксила у атома кремния во втором случае. И это оказывает существенное влияние на энергию связывания молекулы с поверхностью. В первом случае она положительна и составляет +10.38 ккал/моль. Во втором случае энергия связи равна –6.42 ккал/моль. Поскольку силандиольные группы располагаются в основном в дефектных местах гидроксильного покрова частицы, их свойства различаются, что влияет на разброс энергии связи с фуллереном, который достигает для рассмотренного кластера максимальное значение ±1.32 ккал/моль.

Таким образом, присоединение молекулы фуллерена к частице в первом случае требует дополнительной энергии и в обычных условиях происходить не может. Реакция же присоединения во втором случае энергетически возможна. По-видимому, именно ей обязана наблюдаемая экспериментально малозначительная по массе адсорбция фуллерена на ПНК [16]. Согласно этим экспериментальным данным, энергия связи фуллерена с субстратом порядка нескольких ккал/моль. Получаемый продукт может быть назван *фуллеросилом*. Резкая зависимость реакции присоединения от стартового расстояния свидетельствует о наличии значительного барьера. Реакция сопровождается переносом заряда со средним значением 0.42 а.е. от частицы на молекулу фуллерена. Фуллеросил обладает высокими донорно-акцепторными характеристиками (потенциал ионизации и энергия сродства к электрону составляют 9.58 и 2.35 эВ соответственно), источник которых – молекула фуллерена.

Полученные характеристики фуллеросила показывают, что он может претендовать на звание нового фармацевтического препарата. Сравнительно небольшая энергия связи свидетельствует о возможности легкого отсоединения фуллерена от поверхности в биологической среде, в которую он доставляется "верхом" на НПК. Таким образом, фармакологическая активность обоих компонентов может проявиться наилучшим образом. Одновременно с этим ограниченные числом силандиолов заведомо малые концентрации фулле-

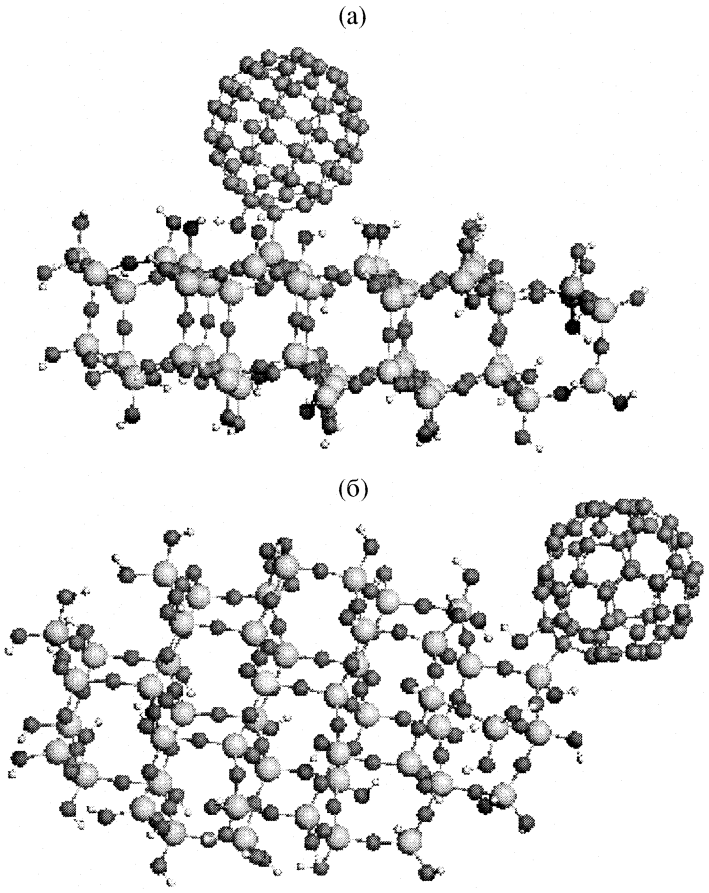


Рис. 3. Равновесные конфигурации комплекса Si48as + C_{60} при расположении фуллерена вблизи силанольных (а) и силандиольных (б) групп.

рена в свете особенностей действия препаратов в особо малых концентрациях [33], возможно, могут быть дополнительным фактором, благоприятствующим возможному фармацевтическому использованию комплекса.

ФУЛЛЕРОСИЛИКАГЕЛЬ

Как уже отмечалось выше, поверхностный покров наноразмерных пор силикагелей образован, главным образом, силандиолами. Согласно обнаруженной главенствующей роли силандиолов при образовании фуллеросила, можно было ожидать, что фуллерен будет охотно присоединяться к кольцевому силоксановому остову. Как оказалось, эти ожидания не находят подтверждения при полном квантово-химическом расчете. На рис. 4 показаны стартовая и равновесная конфигурации комплекса НК + C_{60}, моделируемого одним циклом Si17sg и молекулой C_{60}. При всех разумных значениях стартовых расстояний C_f–O_{sild} молекула фуллерена выталкивается из кольца, независимо от того, позволено ли атомам силоксановой цепочки Si–O–Si оптимизировать свое положение или быть фиксированными. Таким образом, если бы силикагель состоял из отдельных циклов-колец, то фиксация в нем фуллерена была бы невозможна.

Однако в поре, как показывает расчет, фуллерен может быть легко удержан. На рис. 5 представлены результаты расчета для элемента поры СКГ, моделируемой двумя одинаковыми силоксановыми циклами Si17sg. При оптимизации геометрии комплекса структуры силоксановых цепочек были фиксированы, что отвечает экспериментальной ситуации фиксированного твердофазного остова СКГ, положение гидроксилов оптимизировалось. Как видно из рис. 5, молекула фуллерена остается внутри ракушки, лишь несколько изменив свое положение по отношению к стартовой конфигурации. Энергия связи такого комплекса составляет –4.13 ккал/моль. С точностью до 0.0004 а.е. молекула фуллерена и окружающие ее силоксановые створки остаются нейтральными.

Можно "заставить" молекулу фуллерена химически взаимодействовать с одним из кольцевых циклов поры, сближая циклы в поре, как это показано на рис. 6. При фиксированных силокса-

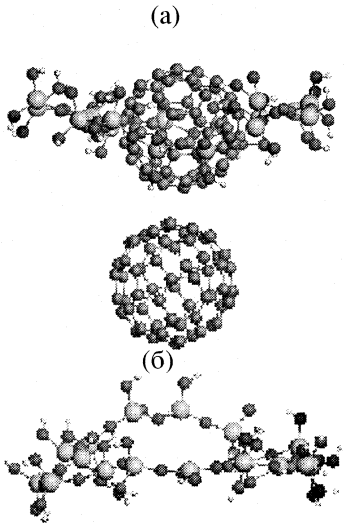


Рис. 4. Стартовая (а) и равновесная (б) конфигурации комплекса Si17sg + C_{60}. При оптимизации геометрии положения атомов Si и O в цикле Si17sg фиксированы.

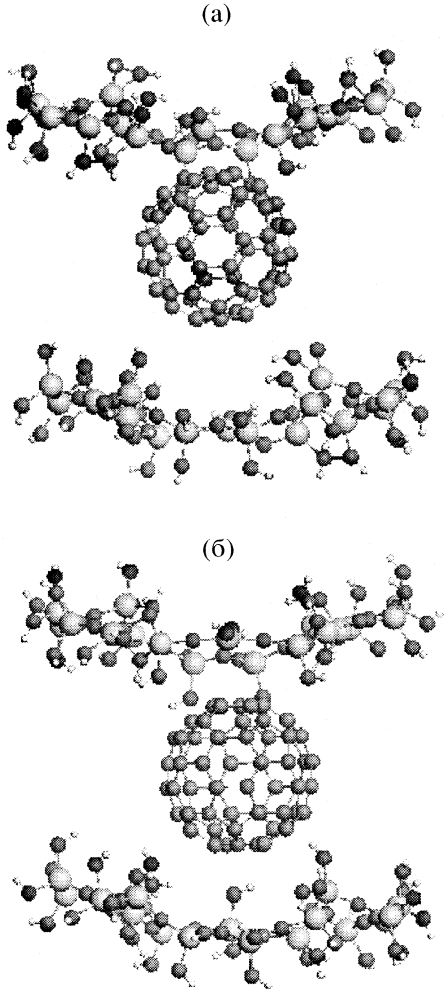


Рис. 5. Стартовая (а) и равновесная (б) конфигурации комплекса Si17sg + C_{60} + Si17sg. При оптимизации геометрии положения атомов Si и O в циклах Si17sg фиксированы.

новых цепочках молекула фуллерена по-прежнему остается в пределах одного из колец, заимствуя из его силандиольного окружения гидроксильную группу и атом водорода. Однако энергия связи этого комплекса составляет огромную положительную величину (41.64 ккал/моль), вследствие чего подобная конфигурация энергетически невыгодна. По-видимому, при рассмотрении внедрения молекул фуллерена в поры СКГ подобные внутрикольцевые конфигурации следует исключить.

Таким образом, удержание молекулы фуллерена в поре СКГ является результатом сбалансированного выталкивания молекулы из каждого цикла поры и не сопровождается образованием новых химических связей. Можно с уверенностью полагать, что подобная ситуация будет осуществляться в поре СКГ любой формы. Очевидно, что из некоторых пор равнодействующей всех приложенных сил молекула будет выталкиваться, в других порах она будет удерживаться, при этом с разными энергиями в разных порах.

Предлагаемая модель заключения фуллерена в порах СКГ, представленная на рис. 7, позволяет объяснить основные экспериментальные данные для фуллеренизированного СКГ [12, 13].

1. Двухступенчатый характер кривой адсорбции липопротеинов низкой плотности (ЛПНП) на фуллеросиликагеле в отличие от одноступенчатой зависимости в случае СКГ, модифицированного ароматическими молекулами, связывается авторами с 3D-структурой адсорбционного элемента. Это предположение полностью согласуется с нашим представлением о том, что пора СКГ с удерживаемой в ней молекулой фуллерена представляет собой единое целое.

2. Увеличение адсорбции ЛПНП при увеличении концентрации фуллерена свидетельствует о том, что молекула фуллерена находится в составе комплексного адсорбционного элемента в мономерной форме, в связи с чем число элементов растет с концентрацией вводимых молекул и ограничивается только числом пор, подходящих для заключения фуллерена.

3. Преимущественная адсорбция на фуллеросиликагеле ЛПНП по отношению к липопротеинам другой структуры также может быть объяснена пространственным строением адсорбционного элемента. Как показано в [28], размер линейных силоксановых циклов лишь в исключительных случаях превышает размер 20–30 звеньев. Как видно из рис. 7, внутренность поры-ракушки, образованной циклами из 17, 28 и 34 ККТ, сравнима по размерам с молекулой фуллерена, вследствие чего последний занимает значительную часть поры, что, несомненно, будет препятствовать проникновению в пору высокомолекулярных липопротеидов.

4. Дополнительное свидетельство преимущественной адсорбции ЛПНП – донорно-акцепторное взаимодействие между ними и фуллереном. Наблюдаемая электронно-обменная адсорбция ЛПНП [13, 14] – несомненное следствие именно этого взаимодействия, в котором ЛНПН выступает в качестве донора, а фуллерен – в качестве акцептора. Как показывает проведенный расчет, высокие донорно-акцепторные характеристики молекулы C_{60} практически не претерпевают изменений при образовании фуллеросиликагеля. Так, значения потенциала ионизации и энергии сродства к электрону составляют 9.60 и 2.41 эВ соответственно для адсорбционного элемента, представленного на рис. 5б (в свободной молекуле эти величины равны 9.86 и 2.66 эВ [34]). Именно высокая энергия сродства к электрону у молекулы фуллерена определяет высокий уровень ее донорно-акцепторного взаимодействия как с простыми аминами [35], так и с ЛПНП.

ПРИРОДА МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФУЛЛЕРЕНА

Хорошо известно, что такие реактивные кислородные вещества (РКВ), как синглетный кислород ($^1O_2$), а также сверхоксидный ($O_2^{\bullet-}$), гидроксильный ($HO^{\bullet}$) и пероксидный ($HOO^{\bullet}$) радикалы играют важную роль в регулировании многих биологических процессов. Нормальные или патологические условия жизнедеятельности биологических систем характеризуются при этом соответствующим уровнем концентрации РКВ [36]. В свою очередь, многие патологии обычно связываются с аномально высоким уровнем переокисления биологических молекул [36], в частности, с переокислением липидов в клеточных мембранах. Одновременно хорошо известно, что подавление уровня переокисления коррелирует с затуханием воспалительных процессов, так что соответствующая терапия с применением антиоксидантов (АО) является успешной для широкого спектра патологических состояний.

Поиск новых водно-растворимых АО показал, что фуллерены и их производные могут быть эффективными АО [9, 37]. Было отмечено, что чем выше степень дериватизации фуллерена, тем меньше его антиоксидантная способность (АС). Наиболее обещающими оказались водные молекулярно-коллоидальные растворы [38], содержащие гидратированные молекулы C_{60} (HyFn = $= C_{60}@\{H_2O\}_n$) [39]. Широкий спектр положительного терапевтического действия HyFn при малых дозах, в ряде случаев сравнимых с гомеопатическими, позволил авторам [37] предположить, что высокая АО-эффективность вещества состоит в его способности регулировать течение

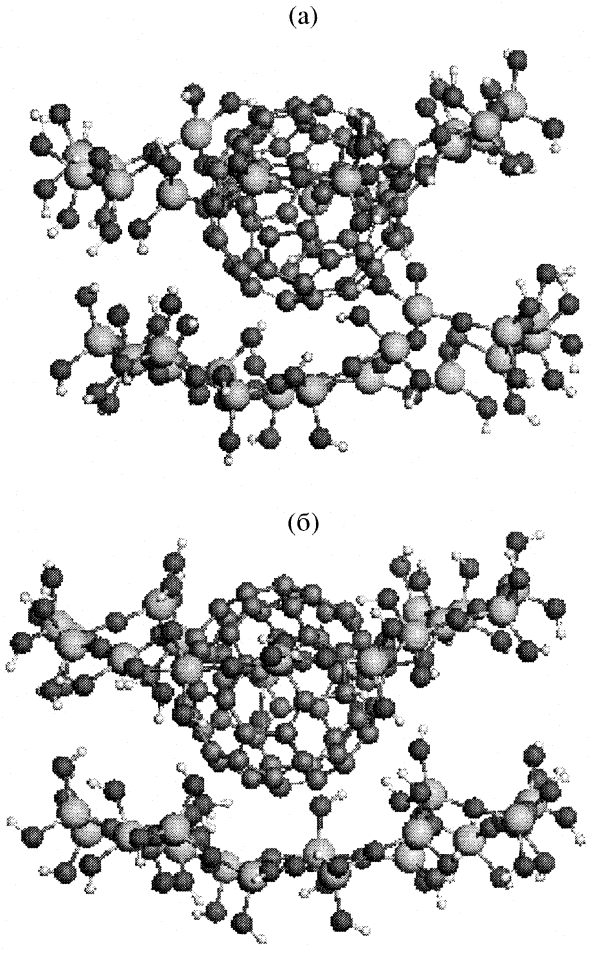


Рис. 6. Измененная стартовая (а) и равновесная (б) конфигурации комплекса Si17sg + C_{60} + Si17sg. При оптимизации геометрии положения атомов Si и O в циклах Si17sg фиксированы.

свободнорадикальных процессов в биологических системах.

Чрезвычайно важным обстоятельством оказалось то, что повышение уровня РКВ в биологической системе при постоянной концентрации HyFn сопровождается возрастанием его АС [40]. По мнению авторов [40], это означает, что HyFn является специфическим поглотителем, вблизи которого происходит концентрирование свободных радикалов. В свою очередь, указанное концентрирование увеличивает вероятность реакций, сопровождающихся рекомбинацией свободных радикалов с последующим образованием нейтральных молекул. В таком случае HyFn действует, с одной стороны, как поглотитель свободных радикалов, а с другой – как регулятор нормального уровня переокисленных БМ.

Отмеченные выше особенности АО-действия HyFn, несомненно, связаны с практически свободно-молекулярным состоянием C_{60} внутри гидратного комплекса. Следует, по-видимому, ожидать,

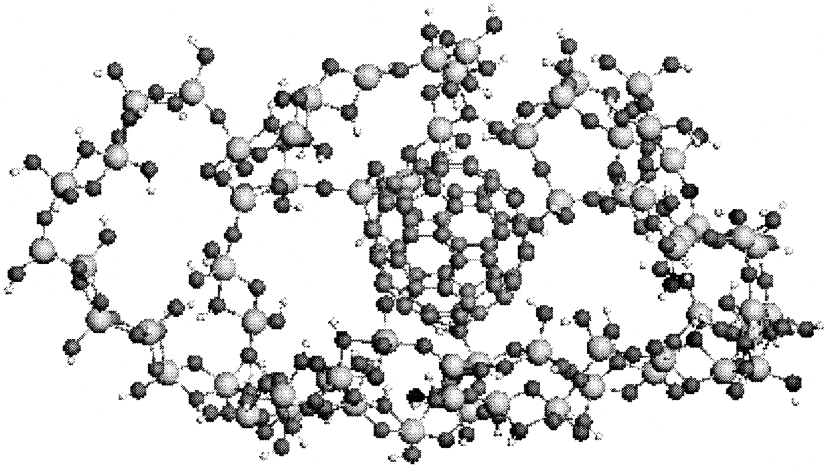


Рис. 7. Модель фуллеросиликагеля. Пора силикагеля образована тремя циклами – Si34sg, Si28sg и Si17sg.

что фуллеросил и фуллеросиликагель должны проявлять подобную АО-активность вследствие слабой связи молекулы фуллерена с твердым носителем. Что касается столь специфическго и "мудрого" [41] действия фуллерена, то оно, несомненно, связано с радикальными свойствами самой молекулы [31, 32]. Будучи сама в определенной степени радикалом вследствие существования у нее эффективно неспаренных электронов, молекула будет охотно взаимодействовать с радикалами. И с этой точки зрения, природа поглотительного действия самой молекулы и ее гидратного комплекса ясна. Поскольку каждая молекула может при этом присоединить десятки радикалов, становится понятным возрастание ее АС при увеличении числа РКВ.

Остаются непонятными истоки регуляторной функции вещества. Некоторое представление о соответствующем механизме можно получить, если вновь вернуться к рассмотренному выше взаимодействию молекулы фуллерена с поверхностью частицы ПНК. Как видно из рис. 3, фуллерен отщепляет гидроксильный радикал от поверхностного атома кремния при взаимодействии как с силанольной, так и с силандиольной группой. Однако энергии этих реакций существенно разнятся, отличаясь даже по знаку. Таким образом, если в первом случае фуллерену выгоднее вернуть гидроксильный радикал на поверхность, то во втором случае более выгодно его отобрать. Поскольку электронные характеристики радикала на поверхности (заряды на атомах, длины связей, индексы валентности) в обоих случаях близки, различие в характере межмолекулярного взаимодействия следует, вероятно, связать с некоторым коллективным эффектом, определяемым конфигурацией атомов, окружающих атакуемый гидроксильный радикал. По-видимому, не будет большим преувеличением предположить, что аналогичные коллективные эффекты в биологической среде будут определять поглотительную или регуляторную функцию вводимого в нее АО в виде фуллереновой молекулы.

Автор выражает глубокую признательность В.А. Тертых и В.Я. Давыдову за полезные и плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-33182, 07-03-00755).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. WangW., Donini O. Reyes C., Kollman P.A. // Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct. 2001. V. 30. P. 211.
2. *Nikitina E., Sulimov V., Zayets V., Zaitseva N.* // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 97. P. 747.
3. *Айлер Р.К.* // Коллоидная химия кремнезема. М.: Мир. 1982.
4. *Шека Е.Ф., Хаврюченко В.Д., Маркичев И.В.* // УФН. 1995. Т. 64. С. 419.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. Київ: Наук. думка, 2003.
6. СИЛІКС: біокорегуючий ентеросорбент. Властивості та клінічне застосування / Ред. А.А. Чуйко. Київ: Біофарма, 2003.
7. *Jensen A.W., Wilson S.R., Schuster D.I.* // Biorg. & Med. Chem. 1996. V. 4. P. 767.
8. *Bianco A., Da Ros T., Prato M., Toniolo C.* // J. Pept. Sci. 2001. V. 7. P. 208.
9. *Пиотровский Л.Б.* // Фундаментальные направления молекулярной медицины. С.Пб.: Росток, 2005. С. 197.
10. *Чуйко А.А., Пентюк А.А.* // Матеріали наук. сессії Відділення хімії НАН України. Харків: Основа, 1998. С. 38.
11. *Седов В.М., Подосенова Н.Г., Андожская Ю.С.* // Эфферентная терапия. 1996. Т. 2. С. 26.

12. *Подосенова Н.Г., Седов В.М., Андожская Ю.С., Кузнецов А.С.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1465.
13. *Подосенова Н.Г., Седов В.М., Кузнецов А.С., Князев А.С.* // Там же. 1999. Т. 73. С. 103.
14. *Подосенова Н.Г., Седов В.М., Шаронова Л.В., Дричко Н.В.* // Там же. 2001. Т. 75. С. 1871.
15. *Седов В.М., Подосенова Н.Г., Кузнецов А.С.* // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. С. 61.
16. *Davydov V.Y., Filatova G.N., Khokhlova T.D.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. & Techn. Sect. 3. Mol. Mat. 1998. V. 10. P. 125.
17. *Davydov V.Y., Sheppard N., Osawa E.* // J. Catal. 2002. V. 211. P. 42.
18. *Piwonski I., Zajac J., Jones D.J. et al.* // Langmuir 2000. V. 16. P. 9488.
19. *Sheka E.F., Khavryutchenko V.D.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. № 3. P.77.
20. *Khavryutchenko V.D., Sheka E.F.* // React. Kinet. Cat. Lett. 1993. V. 50. P. 389.
21. *Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф.* // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35 (2). С. 74.
22. *Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф.* // Там же. 1994. Т. 35 (3). С. 16.
23. *Sheka E.F., Khavryutchenko V.D., Nikitina E.A.* // Phys. Low-Dim. Struct. 1995. № 1. P. 77.
24. *Брей В.В.* // Химия, физика и технология поверхности. Киев: Наук. думка, 1993. Т. 1. С. 75.
25. *Sheka E., Khavryutchenko V., Nikitina E.* // J. Nanopart. Res. 1999. V. 1. P. 71.
26. *Sheka E.F.* // Ibid. 2003. V. 5. P. 419.
27. *Nikitina E.A., Khavryutchenko V.D., Sheka E.F. et al.* // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 11355.
28. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* Силикагель: его получение, свойства и применение. Киев: Наук. думка, 1973.
29. *Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Ashley C.S.* // J. Non Cryst. Solids. 1982. V. 47. P. 47.
30. *Заец В.А.* // CLUSTER-Z1: программа квантово-химических вычислений в *s,p*-базисе. Киев: Институт химии поверхности НАН Украины, 1990.
31. *Sheka E.F.* // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 100. P. 375.
32. *Шека Е.Ф., Заец В.А.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. С. 2250.
33. *Бурлакова Е.Б., Конрадов А.А., Мальцева Е.Л.* // Хим. физика. 2003. Т. 22. С. 21.
34. *Sheka E. F* // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 100. P. 388.
35. *Yevlampieva N.P., Sheka E.F.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2006. V. 14. P. 343.
36. *Wang I.C., Tai L.A., Lee D.D., et al.* // J. Med. Chem. 1999. V. 42. P. 4614.
37. *Andrievsky G., Burenin I.* // Nano Conference 2004, September 14–16, 2004, St. Gallen, Switzerland, Abs. 261.
38. *Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. V. 12. P. 1281.
39. *Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A., Dovbeshko G.I.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 364. P. 8.
40. *Андриевский Г.В., Росляков А.Д., Клочков В.К. и др.* // 6-ая Междунар. конф. "Биоантиоксиданты", апрель, 16–19, 2002, М.: ИБХФ РАН, 2002. С. 36.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1106–1112

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:669.14

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ НА МЕЖФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ/ОКСИДНЫЙ СЛОЙ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ Ni, Cr И ИХ СПЛАВОВ

© 2007 г. Ю. Я. Андреев

Московский государственный институт стали и сплавов (Технический университет)

E-mail: yuandr@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.02.2006 г.

Предложена адсорбционная термодинамическая модель процесса окисления Ni–Cr-сплавов, согласно которой, адсорбция компонента сплава с меньшей поверхностной энергией (никеля) на границе сплав/оксидная пленка (ОП) смещает равновесие твердофазной химической реакции $3NiO + 2Cr = Cr_2O_3 + 3Ni$ (1) в сторону обогащения ОП оксидом NiO. Показано, что общее изменение энергии Гиббса реакции (1) является суммой $\Delta G_{T,S} = \Delta G_T + \Delta G_S$, в которой $\Delta G_T < 0$ – вклад энергии термохимической реакции окисления атомов Ni и Cr, а $\Delta G_S > 0$ – вклад поверхностной энергии образования сплава, связанный с обновлением поверхностного слоя сплава в процессе его окисления. При расчете величины ΔG_S использованы литературные данные о поверхностной энергии чистых металлов ΔG_S°, а также результаты теоретических разработок автора. Показано, что полученная при расчетах равновесия (1) для 1373 K зависимость величины $a_{NiO}^3/a_{Cr_2O_3}$ от содержания Cr в сплаве удовлетворительно коррелирует с опытными данными о составе ОП на Ni–Cr-сплавах. Кроме того, рассчитаны потенциалы оксидно-металлических электродов Ni и Cr в водном растворе (при 298 K), которые по величине практически совпадают с фладе-потенциалами пассивации этих металлов, известными из литературы.

В теории процессов высокотемпературного окисления Ni–Cr- и Fe–Cr-сплавов основное внимание уделяется связи скорости окисления сплавов с фазовым составом окалины. В частности, доказано, что причина низкой жаростойкости этих сплавов в образовании в составе окалины малозащитных оксидов NiO (или соответственно FeO), и наоборот, жаростойкость сплавов возрастает с появлением в составе окалины оксида Cr_2O_3 и его химических соединений с NiO или FeO в виде шпинелей $NiCr_2O_4$ или $FeCr_2O_4$ [1, 2]. Однако остается неясным термодинамический аспект самой возможности образования оксидов NiO(FeO), так как этому препятствует сильное химическое сродство хрома к кислороду. Попытки термодинамического расчета [3, 4] не дали ответа на вопрос о причинах образования оксидов Ni(Fe). В частности, авторы [4] установили, что при $T \geq 800$ K равновесия реакции окисления сплавов Fe–Cr сильно смещены в сторону образования Cr_2O_3, а образование шпинели возможно лишь при снижении содержания Cr в сплаве до ничтожной величины $N_{Cr} = 3 \times 10^{-6}$ ($T = 800$ K). Несовпадение реального и термодинамически возможного фазового состава окалины объясняют главным образом замедленностью диффузии Cr к межфазовой границе сплав/окалина [1, 2, 5]. В данной работе сохраняется термодинамический подход к процессу окисления указанных сплавов, но при анализе межфазового равновесия на границе сплав/оксидная пленка учитывается поверхностная активность компонентов сплава. При расчете реакции окисления сплавов рассматривается более простой случай окисления однофазных сплавов в системе Ni–Cr.

АДСОРБЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ Ni–Cr-СПЛАВОВ

Опыт показывает, что окисление Ni–Cr-сплавов кислородом воздуха быстро завершается образованием оксидной пленки на поверхности сплава. С этого момента времени процесс окисления сплава можно рассматривать как твердофазную (топохимическую) реакцию между сплавом и оксидной пленкой. Термодинамическая вероятность образования одного из компонентов (NiO, Cr_2O_3) в этой пленке определяется равновесием реакции замещения

$$3\langle NiO\rangle + 2\langle Cr\rangle = \langle Cr_2O_3\rangle + 3\langle Ni\rangle. \qquad (1)$$

Угловые скобки указывают на существование твердых растворов в металлической (Ni–Cr) и оксидной ($NiO–Cr_2O_3$) фазах.

В предлагаемой модели мы исходим из того, что в случае пониженной адсорбционной актив-

ности атомов Cr подвижное равновесие (1) может смещаться влево с образованием пленки, обогащенной оксидом NiO.

При анализе межфазового равновесия (1) необходимо учитывать существование некоторого межфазового слоя, исходя из условия равновесия в изолированной системе

$$dU'_{(b)} + dU''_{(b)} + dU_{(S)} = 0, \qquad (2)$$

в которой изменения внутренней энергии в объеме фаз $dU'_{(b)}$ в сплаве и $dU''_{(b)}$ (в оксидной пленке) сопряжены с изменением энергии $dU_{(S)}$ в межфазовом слое между ними, а их сумма соответствует минимуму энергии в этой системе. Другими словами, для равновесия между двумя твердыми фазами энергетически выгодно образование промежуточного слоя. При условии постоянства энтропии в изолированной системе справедливо также равенство для изменения энергии Гиббса в ней

$$dG'_{(b)} + dG''_{(b)} + dG_{(S)} = 0. \qquad (3)$$

Приняв условие равновесного протекания реакции (1), тем самым принимаем, что в любой момент времени на поверхности сплава происходит рост оксидной пленки искомого равновесного состава в виде объемной фазы. Используем уравнение (3) для описания процесса окисления Ni–Cr-сплава. Процесс можно рассматривать как переход массы $dn'_{(i)}$ компонента i сплава из объема сплава ('), где химический потенциал этого компонента есть $d\mu'_{i(b)}$, в поверхностный слой (ПС) сплава с химическим потенциалом $d\mu'_{i(S)}$, а затем после его окисления переход в объемную фазу оксидов (") с химическим потенциалом $d\mu''_{i(b)}$. Сумма соответствующих изменений энергии Гиббса в каждой из фаз:

$$dG'_{(b)} = \mu'_{i(b)} dn'_{i(b)}, \qquad (4)$$

$$dG'_{(S)} = \mu'_{i(S)} dn'_{i(S)}, \qquad (5)$$

$$dG''_{(b)} = \mu''_{i(b)} dn''_{i(b)}, \qquad (6)$$

согласно (3), составит нулевой баланс изменений энергии для равновесия между фазами системы. Так как убыль массы атомов $dn'_{i(b)}$ в объеме сплава сопровождается ее ростом $dn'_{i(S)}$ в ПС, а при последующим переходе массы сплава $dn'_{i(S)}$ в оксидную фазу значение $dn''_{i(b)}$ возрастает, то баланс массы атомов i-го компонента в соседних фазах будет

$$dn'_{i(S)} = -dn'_{i(b)} \text{ и } dn''_{i(b)} = -dn'_{i(S)}. \qquad (7)$$

Суммируя (4)–(6) и используя (7), получим

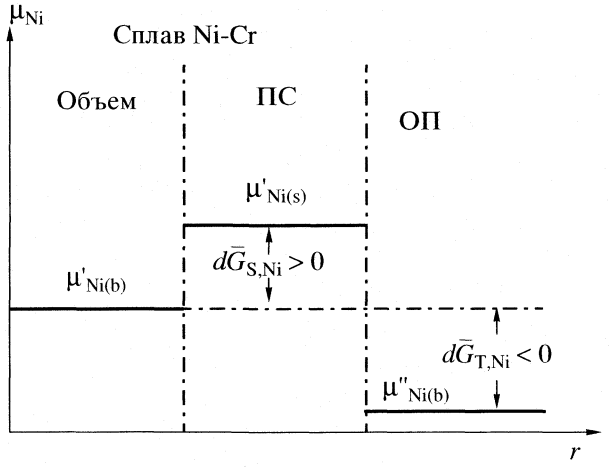


Схема изменения химического потенциала никеля (μ_{Ni}) в граничных фазах сплав Ni–Cr/оксидная пленка (ОП) в ходе реакции (1). В сплаве выделен поверхностный слой (ПС).

$$(\mu'_{i(S)} - \mu'_{i(b)} - \mu''_{i(b)}) dn''_{i(b)} = 0.$$

Отсюда условие равновесия между фазами есть

$$\mu'_{i(S)} - \mu'_{i(b)} = \mu''_{i(b)}. \qquad (8)$$

Левую часть равенства (8) можно определить как адсорбционный потенциал i-го компонента сплава $\Delta\bar{G}_{ad,i}$ в межфазовом слое (подробнее см. ниже):

$$\Delta\bar{G}_{ad,i} = \mu'_{i(S)} - \mu'_{i(b)}. \qquad (9)$$

Например, из (8), (9) следует, что снижение величины $\Delta\bar{G}_{ad,Cr}$ для атомов хрома будет вызывать уменьшение химического потенциала хрома в ОП и соответственно его обогащение никелем.

На рисунке схематически показано распределение химического потенциала никеля μ_{Ni} в контактирующих фазах в ходе реакции Ni–Cr-сплава. В качестве межфазового слоя выступает ПС сплава. Важно, что химической реакции окисления атомов Ni (переход Ni из объема сплава в оксидную фазу) предшествует переход его атомов из объема в ПС сплава. Изменение энергии этого перехода определяется суммой уравнений (4) и (5), отсюда с учетом (7) получим выражение для парциальной поверхностной энергии Ni

$$\Delta\bar{G}_{S,Ni} = (\mu'_{Ni(S)} - \mu'_{Ni(b)}) dn'_{Ni(S)}. \qquad (10)$$

Поверхностную энергию вещества в конденсированном состоянии определяют как избыточную (относительно объема) положительную величину. Так как $d\bar{G}_{S,Ni} > 0$ и $dn'_{Ni(S)} > 0$, то из (10) следует $\mu'_{Ni(S)} > \mu'_{Ni(b)}$, как показано на схеме.

Изменение парциальной энергии Гиббса в термохимической реакции окисления Ni находим, суммируя (4) и (6), откуда с учетом (7) получим

$$d\bar{G}_{T,Ni} = (\mu''_{Ni(b)} - \mu'_{Ni(b)})dn''_{Ni(b)}. \quad (11)$$

Здесь, очевидно, $d\bar{G}_{T,Ni} < 0$ и, следовательно, $\mu''_{Ni(b)} < \mu'_{Ni(b)}$.

Общее изменение парциальной энергии Гиббса реакции окисления Ni в сплаве определяется алгебраической суммой выражений (10) и (11) (это видно также из рисунка):

$$d\bar{G}_{T,S} = d\bar{G}_{T,Ni} + d\bar{G}_{S,Ni}. \quad (12)$$

Уравнение (12) учитывает влияние энергии образования поверхности сплава на термодинамическую возможность его окисления. Это кажется необычным, так как в настоящее время методика расчета термодинамики реакций окисления твердых металлов и сплавов мало отличается от методики расчета гомогенных реакций. Причина состоит, по мнению автора, в недостаточной разработке физико-химических аспектов теории поверхности металлов и сплавов.

Современная теория поверхностной энергии в основном базируется на анализе электронной плотности металлов [5]. К успехам теоретической физики следует отнести разработку методики расчета поверхностной энергии металлов (см., например, в [6]). Однако решение чисто физических проблем оставляет в тени физико-химические проблемы поверхностных явлений, касающиеся металлов и сплавов. Рассмотрим некоторые аспекты этой проблемы.

Справедливо считают, что избыток поверхностной энергии возникает при переходе атомов из объема на поверхность металла, при котором затраты энергии на разрушение связей атома со своими соседями в объеме металла оказываются некомпенсированными вследствие меньшего количества этих связей на поверхности [7, 8]. В результате, как видно из (9), химический потенциал атома (A) на поверхности $\mu_{A(S)}$ больше, чем в объеме $\mu_{A(S)} > \mu_{A(b)}$. Однако традиционно считается, что избыток химического потенциала атомов в ПС уравновешивается растягивающей силой поверхностного натяжения. Под действием этой силы ПС подвергается деформации, что приводит к изменению положения атома в кристаллической решетке, и, следовательно, его химического потенциала в ПС. Это условие механического равновесия в ПС металла оказывается непродуктивным при проведении физико-химического анализа. Оно противоречит природе поверхностного явления, определяемого Ребиндером [9] как явления, вызываемого избытком энергии Гиббса поверхностного слоя и *повышенной активностью* этого слоя (выделено автором). Действительно, в (12) затратный характер энергии образования ПС ($d\bar{G}_S > 0$) не согласуется с самопроизвольным характером химической реакции ($dG_T < 0$), т.е. противоестественным кажется рост величины μ_{Ni} в ходе реакции окисления сплава (рисунок).

Для разрешения этого противоречия используем новую концепцию поверхностной энергии металлов и сплавов, изложенную в [10–16]. В ее основе лежит вакансионная термодинамическая модель (ВТМ) поверхностного слоя металлов. Суть ВТМ достаточно проста. Известно, что у металла имеется склонность к самопроизвольному образованию вакансий (V) в кристаллической решетке, хотя энтальпия образования вакансий в объеме кристалла положительна $\Delta_f H_{V(b)} > 0$ [17]. С другой стороны, мерой поверхностной энергии является энергия связи атома со своими соседями в ПС металла. На удаление атома из ПС металла с образованием поверхностной вакансии (ПВ) затрачивается энтальпия образования ПВ $\Delta_f H_{V(S)} > 0$. Следовательно, мерой поверхностной энергии ΔU_S можно считать энергию образования ПВ, т.е. $\Delta U_S = \Delta_f H_{V(S)}$. Для металлов с кубической решеткой эта энергия составляет часть энергии образования вакансий в объеме при $T = 0$ K [15, 16]:

$$\Delta U_S = \Delta_f H_{V(S)} = Z_{ad}\frac{\Delta_f H_{V(b)}}{Z_0/2}, \quad (13)$$

где Z_{ad} и Z_0 – соответственно координационное число адатома в ПС и атома в объеме кристалла ($Z_{ad} < Z_0$).

Образование вакансии как в объеме, так и в ПС металла происходит самопроизвольно. Поэтому, несмотря на положительную величину $\Delta U_S > 0$, затратный характер образования поверхности металла является только кажущимся. При этом вместо условия механического равновесия в ПС металла выведено другое условие [11]:

$$\Delta G_S = \mu_{A(S)} - \mu_{A(b)} = \mu_{V(S)} - \mu_{V(b)}, \quad (14)$$

которое показывает, что избыток химического потенциала атомов A, определяющий величину поверхностной энергии ΔG_S уравновешивается избытком химического потенциала вакансий V в ПС металла относительно его объема. Уравнения (13) и (14) предсказывают, что ПС металлов [10, 11, 14–16] и сплавов [12, 13] должен быть сильно обогащен вакансиями. Разработанная модель ПС металлов и сплавов может быть определена как адсорбционно-вакансионная. Адсорбционная природа поверхностной энергии сплава также видна из вывода изотермы адсорбции атомов бинарного сплава [13] непосредственно из адсорб-

ционного уравнения Гиббса ($\Delta\sigma = -\Gamma_1\mu_1 - \Gamma_2\mu_2$) в виде

$$\sigma_1^0 + \frac{RT}{A_1}\ln\frac{a_{\text{ad},1}}{a_{1(\text{b})}} = \sigma_2^0 + \frac{RT}{A_2}\ln\frac{a_{\text{ad},2}}{a_{2(\text{b})}}. \qquad (15)$$

Уравнение (15) совпадает с уравнением Жуховицкого [18], выведенным из условия механического равновесия в ПС сплава. Оно показывает, что конкуренция за место в ПС атомов двух сортов, обладающих неодинаковыми энергетическими возможностями, заканчивается установлением соответствующих концентраций (активностей) адатомов. Левая и правая части (15) определяют равенство удельной парциальной поверхностной энергии каждого компонента сплава $\Delta\bar{G}_{\text{S},1}/A_1 = \Delta\bar{G}_{\text{S},2}/A_2$. При этом, если положить равенство величин мольной поверхности компонентов $A_1 = A_2$ (для никеля и хрома их различие невелико), то уравнение (15) упрощается, так что его левую и правую части можно представить одним уравнением

$$\Delta\bar{G}_{\text{S},i} = \Delta G^\circ_{\text{S},i} + RT\ln(a_{\text{ad},i}/a_{i(\text{b})}), \qquad (16)$$

в котором парциальные поверхностные энергии Гиббса обоих компонентов равны $\Delta\bar{G}_{\text{S},1} = \Delta\bar{G}_{\text{S},2}$.

РАСЧЕТ АДСОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ НА ГРАНИЦЕ Ni–Cr-СПЛАВ/ОКСИДНАЯ ПЛЕНКА

Вытекающее из термодинамического анализа процесса окисления Ni–Cr-сплава основное соотношение (12) отнесем к процессу, который включает: 1) термохимическую реакцию окисления атомов Ni и Cr, находящихся в составе ПС сплава и 2) образование нового ПС сплава взамен окисленного.

Если бы термохимическая реакция (1) протекала как окисление атомов Ni и Cr, относящихся к объему сплава, то величина ΔG_T определялась бы обычной формулой

$$\Delta G_\text{T} = \Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 3\Delta G^\circ(\text{NiO}) + RT\ln\frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}a^3_{\text{Ni(b)}}}{a^3_{\text{NiO}}a^2_{\text{Cr(b)}}}, \qquad (17)$$

где индекс (b) относится к активности компонентов в объеме сплава.

Полное изменение энергии Гиббса, связанное с затратой поверхностной энергии сплава в ходе химической реакции (r) обозначим как $\Delta G_{\text{S,r}} > 0$. Суммарное изменение энергии Гиббса, учитывающее обе стороны этого процесса, будет

$$\Delta G_{\text{T,S}} = \Delta G_\text{T} + \Delta G_{\text{S,r}}. \qquad (18)$$

Выражение для затраты поверхностной энергии $\Delta G_{\text{S,r}}$ предстоит вывести. Пусть окисление сплава протекает в виде последовательного окисления тонких толщиной 1–3 атомных слоев. Под толщиной слоя сплава подразумевается слой, в котором сосредоточена поверхностная энергия сплава $\Delta G_{\text{S,a}}$, а изменение химического потенциала в таком слое можно рассматривать как его скачок. Для равновесия сплава со своим паром (vap) величину $\Delta G_{\text{S,a}}$ можно выразить через парциальные величины $\Delta\bar{G}_{\text{S,Ni}}$ и $\Delta\bar{G}_{\text{S,Cr}}$ с учетом мольных долей никеля и хрома (x_Ni и x_Cr) в ПС сплава, т.е. как

$$\Delta G^{(\text{vap})}_{\text{S,a}} = x_\text{Ni}\Delta\bar{G}_{\text{S,Ni}} + x_\text{Cr}\Delta\bar{G}_{\text{S,Cr}}. \qquad (19)$$

Для равновесия поверхности сплава с оксидной пленкой следует учесть стехиометрию реакции (1): на образование трех молей NiO расходуется поверхностная энергия трех молей Ni и на образование одного моля Cr_2O_3 – два моля Cr. Поэтому выражение для интегральной энергии Гиббса, расходуемой на образование нового ПС сплава взамен окисленного, можно записать как

$$\Delta G_{\text{S,a}} = 3x_\text{Ni}\Delta\bar{G}_{\text{S,Ni}} + 2x_\text{Cr}\Delta\bar{G}_{\text{S,Cr}}. \qquad (20)$$

Далее следует учесть, что образование ПС сплава сопровождается заменой активности атомов $a_{i(\text{b})}$, ранее принадлежащих объему сплава, на их поверхностную активность $a_{i(\text{S})}$. Такую замену можно произвести непосредственно в выражении (17) для константы равновесия реакции (1). Вместе с тем переход от объемного состояния атомов к поверхностному можно оценивать энергией адсорбции атомов в межфазном слое с учетом стехиометрии реакции (1):

$$\Delta G_{\text{ad,r}} = RT\ln\left(\frac{a^3_{\text{Ni(S)}}}{a^2_{\text{Cr(S)}}} : \frac{a^3_{\text{Ni(b)}}}{a^2_{\text{Cr(b)}}}\right). \qquad (21)$$

Сумма $\Delta G_{\text{S,a}}$ и $\Delta G_{\text{ad,r}}$ составляет величину межфазовой поверхностной энергии сплава, которая расходуется в реакции (1), т.е.

$$\Delta G_{\text{S,r}} = \Delta G_{\text{S,a}} + \Delta G_{\text{ad,r}}. \qquad (22)$$

Эту энергию можно рассматривать как энергию дезинтеграции кристалла сплава на атомы, которые затем участвуют в химической реакции окисления с образованием оксидов металлов, но с той особенностью, что эта дезинтеграция осуществляется через разрушение ПС сплава.

Далее, подставляя в формулу (18) выражения (17) и (21), получим

$$\Delta G_{\text{S,T}} = \Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) - 3\Delta G^\circ(\text{NiO}) + RT\ln\frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{a^3_{\text{NiO}}} + RT\ln\frac{a^3_{\text{Ni(S)}}}{a^2_{\text{Cr(S)}}} + \Delta G_{\text{S,a}}. \qquad (23)$$

Формулу (23) можно довольно просто интерпретировать: как формулу для гетерогенной химиче-

ской реакции окисления поверхности сплава, обладающей энергией $\Delta G_{S,a}$, с константой равновесия реакции

$$K = a_{Cr_2O_3} a^3_{Ni(S)} / a^3_{NiO} a^2_{Cr(S)}, \quad (24)$$

в которой, по закону действия масс, используются поверхностные активности компонентов сплава вместо объемных.

Формулу (23) можно использовать совместно с уравнениями (15), (16), которые позволяют рассчитать усредненные активности компонентов в поликристаллической поверхности сплава, но они не учитывают различия поверхностной энергии отдельных граней кристалла. Для кристаллов с кубической структурой важно дать расчет поверхностной энергии для граней с низкими индексами (*hkl*) решетки, так как при нагревании кристалла велика вероятность реконструкции (перестройки) исходной поликристаллической структуры поверхности сплава в моноструктуру поверхности с минимальной энергией Гиббса для грани (111) с ГЦК- или грани (110) с ОЦК-структурой сплава. На основе ВТМ с использованием (16) выведено уравнение для обогащения адатомами низкоиндексных граней монокристалла с ГЦК-структурой неидеального твердого раствора металлов [13]:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{N_1}{N_2} \exp\left(\frac{\Delta G^\circ_{S,2} - \Delta G^\circ_{S,1}}{RT}\right) \times \exp\left[\left(1 - \frac{2Z_{ad}}{Z_0}\right)\frac{\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{H}_2}{RT}\right], \quad (25)$$

где $\Delta G^\circ_{S,1}$ и $\Delta G^\circ_{S,2}$ – поверхностные энергии Гиббса граней (*hkl*) чистых металлов 1 и 2; x_1 и x_2 – мольные доли адатомов металлов 1 и 2; Z_{ad} и Z_0 – координационное число соответственно адатома на грани (*hkl*) и атома в объеме кристалла; $\Delta \bar{H}_1$ и $\Delta \bar{H}_2$ – молярные парциальные энтальпии образования твердых растворов для металлов 1 и 2. Подставляя в (25) для ГЦК-структуры числа $Z_0 = 12$ и для грани (111) $Z_{ad} = 3$, получим выражение для последнего сомножителя $\exp[(\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{H}_2)/2]$. Деление разности $\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{H}_2$ на 2 означает, что в расчете поверхностной энергии учитывается только половина парциальной энтальпии $\Delta \bar{H}_i$ для атомов *i*-го сорта в объеме кристалла.

Таким образом, для адсорбции атомов Ni и Cr на поверхности Ni–Cr-сплавов с ГЦК-структурой уравнение (25) будет иметь вид

$$\frac{x_{Ni}}{x_{Cr}} = \frac{N_{Ni}}{N_{Cr}} \exp\left(\frac{\Delta G^\circ_{S,Cr} - \Delta G^\circ_{S,Ni}}{RT}\right) \exp\left[\frac{\Delta \bar{H}_{Ni} - \Delta \bar{H}_{Cr}}{2RT}\right]. \quad (26)$$

Уравнение (26) позволяет рассчитать x_{Ni} и $x_{Cr} = 1 - x_{Ni}$ по известным величинам $\Delta G^\circ_{S,i}$ для чистых металлов и опытным значениям $\Delta \bar{H}_i$ для Ni–Cr-сплавов [19, 20]. Расчетные значения x_{Ni} и x_{Cr} можно использовать в (23), если выразить поверхностную активность каждого компонента как $a_{i(S)} = \gamma_i x_i$ и далее использовать приближение регулярных растворов для поверхностной парциальной энтальпии $\Delta \bar{H}_{i(S)} = RT \ln \gamma_{i(S)}$ с учетом $\Delta \bar{H}_{i(S)} = \Delta \bar{H}_i/2$ (см. выше). Приравнивая левую часть (23) к нулю $\Delta G_{S,T} = 0$ для условия равновесия поверхности сплава с оксидной пленкой и производя указанные выше замены, получим формулу для расчета искомого соотношения $a^3_{NiO}/a_{Cr_2O_3}$

$$RT \ln \frac{a^3_{NiO}}{a_{Cr_2O_3}} = \Delta G^\circ(Cr_2O_3) - 3\Delta G^\circ(NiO) + RT \ln \frac{x^3_{Ni}}{x^2_{Cr}} + \frac{3}{2}\Delta \bar{H}_{Ni} - \Delta \bar{H}_{Cr} + \Delta G_{S,a}, \quad (27)$$

здесь величина $\Delta G_{S,a}$ вычисляется по уравнению (20), а x_{Ni} и x_{Cr} – по уравнению 26.

Основная проблема при использовании (26) – неоднозначность литературных данных о величине поверхностной энергии $\Delta G^\circ_{S,i}$ (поверхностном натяжении σ°_i) чистых металлов. Перспективно использовать данные о ΔG°_S, полученные расчетом по физическим моделям из первых принципов для низкоиндексных граней металлов при $T = 0$ K, в частности, для хрома (ОЦК) $\Delta G^\circ_{S,Cr} = 1.258$ эВ/атом (121380 Дж/моль) и для никеля (ГЦК) $\Delta G^\circ_{S,Ni} = 0.695$ эВ/атом (67060 Дж/моль) [6]. Чтобы использовать эти данные, относящиеся к разным типам решетки у Cr и Ni, необходимо иметь данные для $\Delta G^\circ_{S,Cr}$, относящиеся к гипотетической γ (ГЦК)-структуре хрома. По данным [20], фазовый переход Cr из α (ОЦК)-структуры в γ (ГЦК)-структуру должен сопровождаться возрастанием энергии Гиббса $\Delta G^\circ(\alpha \longrightarrow \gamma) = 10460 + 0.628T$ (Дж/моль). Можно допустить, что изменение поверхностной энергии Cr в этом переходе соответствует изменению энергии полукристалла, т.е.

$$\Delta G^\circ_{S,Cr}(ГЦК) = \Delta G^\circ_{S,Cr}(ОЦК) + \Delta G^\circ(\alpha \longrightarrow \gamma)/2.$$

Возможная ошибка, связанная с этим допущением, очевидно, невелика по сравнению с абсолютной величиной $\Delta G^\circ_{S,Cr}$ (ОЦК).

Бóльшую ошибку можно ожидать при экстраполяции данных по поверхностной энергии, относя-

щихся к $T = 0$ K, на высокие температуры. Для этой экстраполяции мы использовали приближенную формулу [10, 12].

$$\Delta G^\circ_S(T) = \Delta G^\circ_S(T = 0) - L_m(T/T_m), \qquad (28)$$

где T_m и L_m – температура и теплота плавления для чистого металла.

В данной работе в качестве примера приводится расчет отношения $a^3_{NiO}/a_{Cr_2O_3}$ для реакции (1) окисления сплава с 2% ат. Cr при $T = 1373$ K. Используя исходные данные [6], по формуле (28), получили $\Delta G^\circ_{S,Cr}(T = 1373\ K) = 115960$ и $\Delta G^\circ_{S,Ni}(T = 1373\ K) = 55550$ Дж/моль. По формулам регулярных растворов рассчитаны величины $\Delta\bar{H}_{Cr} = \alpha(1 - N_{Cr})^2$ и $\Delta\bar{H}_{Ni} = \alpha N^2_{Cr}$, где величина α взята из [20] для ГЦК-растворов. Далее по уравнению (26) рассчитали $x_{Cr} = 3 \times 10^{-5}$, а затем по формуле (20) – величину $\Delta G_{S,a} = 158940$ Дж/моль. И наконец, по формуле (27), используя табличные данные [21] для $\Delta G^\circ(Cr_2O_3)$ и $\Delta G^\circ(NiO)$ для 1373 K, получили величину $a^3_{NiO}/a_{Cr_2O_3} = 0.29$. Если заменить активности оксидов на их концентрации, то в этом приближении мольная доля NiO в оксидной пленке составляет $N_{NiO} \approx 0.5$, в то время как обычный термодинамический расчет по формуле (17) дает $N_{NiO} = 10^{-12}$. С использованием адсорбционной модели окисления Ni–Cr-сплавов в работе [22] проведен более детальный расчет концентрационной границы содержания хрома в сплавах до 40% ат. Cr для преимущественного образования Cr_2O_3 в оксидной пленке. Показано, что ~100% Cr_2O_3 достигается только при содержании 15–20% Cr в сплаве в соответствии с опытом [1, 2].

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ Ni И Cr

Известно, что в водном растворе Ni и Cr пассивируются с образованием пленок собственных оксидов:

$$Me + nH_2O = MeO_n + 2nH^+ + 2ne^-. \qquad (29)$$

Стандартный потенциал (для раствора с $a_{H^+} = 1$) металл-оксидного электрода рассчитывают по формуле [23] (для Cr берется полуторный оксид $n = 1.5$)

$$E^\circ(Me/MeO_n) = \frac{\Delta G^\circ(MeO_n)}{2nF} + E^\circ_{O_2}, \qquad (30)$$

где $\Delta G^\circ(MeO_n)$ – энергия Гиббса образования оксида металла, а $E^\circ_{O_2}$ – стандартный равновесный потенциал кислородного электрода, равный 1.227 В (pH = 0). Расчет по уравнению (30) для $T = 298$ K при использовании табличных величин $\Delta G^\circ(MeO_n)$ [21] дает

$$E^\circ(Ni/NiO) = 0.13\ В \text{ и } E^\circ(Cr/Cr_2O_3) = -0.60\ В. \qquad (31)$$

Так как причиной пассивации Me является образование фазовой пленки оксида, то сторонники фазовой теории пассивации металлов исходят из предположения, что потенциал пассивации металла E_P равен равновесному потенциалу металл-оксидного электрода $E^\circ(Me/MeO_n)$ [23, 24]. Однако сравнение расчетных данных (31) с экспериментальными значениями E_P:

$$E_{P,Ni} = 0.4\ В\ [23] \text{ и } E_{P,Cr} = -0.25\ В\ [25] \qquad (32)$$

не подтверждает исходного предположения. Это позволило критикам термодинамической модели фазовой теории пассивации Me утверждать, что пассивирующий оксид не находится в термодинамическом равновесии ни с раствором, ни с металлом [26].

Применим представления адсорбционной модели к равновесию Me с оксидной пленкой. Используя (8) для чистого Me

$$\mu^\circ_{Me(S)} - \mu^\circ_{Me(b)} = \mu^\circ_{MeO_n}, \qquad (33)$$

приходим к выводу о существовании скачка химического потенциала атомов Me в ПС металла. Его величина равна поверхностной энергии чистого Me

$$\Delta G^\circ_{S,Me} = \mu^\circ_{Me(S)} - \mu^\circ_{Me(b)}. \qquad (34)$$

Используя далее основную формулу адсорбционной модели окисления (18), получим

$$\Delta G^\circ_{T,S} = \Delta G^\circ_T + \Delta G^\circ_{S,Me}. \qquad (35)$$

Здесь, согласно (22), $\Delta G^\circ_{S,r} = \Delta G^\circ_{S,Me}$, так как для чистого Me значение $\Delta G_{ad,r} = 0$. Далее применяя уравнение Гиббса–Гельмгольца для превращения энергии химической реакции (с учетом расходования поверхностной энергии при окислении Me) $\Delta G_{T,S}$ в электрохимическую энергию

$$\Delta G^\circ_{T,S} = -2nFE^\circ_S(Me/MeO_n) \qquad (36)$$

получим из (35), (36) выражение для равновесного потенциала металл-оксидного электрода

$$E^\circ_S(Me/MeO_n) = \frac{\Delta G^\circ(MeO_n)}{2nF} + E^\circ_{O_2} + \frac{\Delta G^\circ_{S,Me}}{2nF}. \qquad (37)$$

Его величина отличается от значения $E^\circ(Me/MeO_n)$, рассчитанного по формуле (30), на величину потенциала, соответствующего превращению поверхностной энергии металла в электрохимическую (последнее слагаемое формулы (37)).

В расчете ΔG°_S металлов Ni и Cr для $T = 298$ K используем в качестве исходных данные [6] для $T = 0$ K (выше) и формулу (28) температурной за-

висимости $\Delta G^\circ_{S,Me}$, получим $\Delta G^\circ_{S,Ni}$ = 64060 и $\Delta G^\circ_{S,Cr}$ = 118410 Дж/моль. Наконец, расчет искомой величины потенциалов по формуле (37) дает

$$E^\circ_S(Ni/NiO) = 0.46\ В \text{ и } E^\circ_S(Cr/Cr_2O_3) = -0.19\ В. \quad (38)$$

Сравнение результатов термодинамического расчета (38) с экспериментальными данными (32) показывает их практически полное совпадение. Это означает, что, по крайней мере, для Ni и Cr исходная гипотеза фазовой теории пассивации о равенстве потенциала пассивации Me (E_P) равновесному металл-оксидного электрода подтверждается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбционную термодинамическую модель окисления поверхности Ni, Cr и их сплавов можно рассматривать как модель, пригодную для описания окисления поверхности других металлов и сплавов. Наряду с учетом изменения энергии Гиббса в собственно термохимической реакции окисления металла $\Delta G_T < 0$, учитывается существование скачка химического потенциала атомов металла в межфазовом слое на границе металл (сплав)/оксидная пленка в виде поверхностной энергии металла (сплава) $\Delta G_S > 0$. Для чистого металла энергия образования оксида на его поверхности $\Delta G^\circ_{T,S}$ есть сумма энергий Гиббса образования оксида ΔG°_T и поверхностной энергии металла ΔG°_S. Для образования оксида на поверхности сплава к этой энергии добавляется величина адсорбционного потенциала данного компонента сплава на его межфазовой границе с оксидной пленкой. Например, при окислении Ni–Cr-сплава адсорбируется Ni с более высоким адсорбционным потенциалом, что приводит к обогащению пленки оксидом NiO. Результаты теоретического анализа и расчета удовлетворительно согласуются с опытом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мровец С., Вербер Т.* Современные жаростойкие материалы: Справочник / Пер. с польск. М.: Металлургия, 1986. 360 с.
2. *Биркс Н., Майер Дж.* Введение в высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
3. *Кубашевски О., Олкок С.Б.* Металлургическая термохимия / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 391 с.
4. *Wagner C.* // J. Electroch. Soc. 1952. V. 99. P. 369.
5. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. М.: Мир, 1990.
6. *Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L.* // Surf. Sci. 1998. V. 411. P. 186.
7. *Свелин Р.А.* Термодинамика твердого состояния / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1968.
8. *Робертс М.* Макки Ч. Химия поверхности раздела металл–газ. М.: Мир, 1981.
9. *Ребиндер П.* // Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. С. 553.
10. *Андреев Ю.Я.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 3. С. 529.
11. *Андреев Ю.Я.* // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 913.
12. *Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е.* // Там же. 2000. Т. 74. С. 1879.
13. *Андреев Ю.Я.* // Там же. 2002. Т. 76. № 2. С. 338.
14. *Андреев Ю.Я., Кутырев А.Е.* // Там же. 2001. Т. 75 № 4. С. 689.
15. *Андреев Ю.Я.* // Там же. 2005. Т. 79. № 2. С. 239.
16. *Андреев Ю.Я.* // Материаловедение. 2004. № 9. С. 2.
17. *Бокштейн Б.С.* Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
18. *Жуховицкий А.А.* // Журн. физ. химии. 1944. Т. 18. № 5–6. С. 214.
19. *Шанк Ф.А.* Структуры двойных сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1973. С. 293.
20. *Chuang Y.Y., Chang Y.A.* // Z. Metallkunde. 1986. B. 77. S. 460.
21. *Уикс К.Е., Блок Ф.Е.* Термохимические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1965. 240 с.
22. *Андреев Ю.Я., Шумкин А.А.* // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 3. С. 239.
23. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. М.: Химия, 1967. 856 с.
24. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
25. *Kolotyrkin Ya.M.* // Z. Elektroch. 1958. B. 62. S. 664.
26. *Попов Ю.А.* Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука, 1995. 200 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1113–1117

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 539.216.2; 547.2

ПЛЕНКИ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНОГО НИТРОНИЛНИТРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

© 2007 г. Т. А. Дуда*, В. К. Хлесткин, Л. Л. Свешникова***

Российская академия наук, Сибирское отделение

**Институт физики полупроводников, Новосибирск*

***Институт органической химии, Новосибирск*

E-mail: svesh@thermo.isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.04.2006 г.

Синтезирован радикал 2-[4-(гексадецилметиламино)фенил]-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-1-оксил-3-оксид, содержащий сильный донорный заместитель в сопряжении с акцепторной нитронилнитроксидной группой и длинную алкильную цепь. Исследовано поведение монослоев радикала на поверхности воды и условия переноса их на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Методами УФ- и ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния исследованы оптические и структурные характеристики пленок радикала как в индивидуальном виде, так и в смеси с бегеновой кислотой. Установлено образование агрегатов молекул радикала в растворе и в ЛБ-пленке.

Нитронилнитроксильные радикалы представляют собой интересный класс химически стабильных свободных органических радикалов, которые в последнее время все более широко используются для изучения различных физико-химических и биологических систем. Они находят применение в качестве спиновых зондов и pH-чувствительных спиновых меток [1], а также используются для детектирования оксида азота (NO) в биохимических системах [2–6].

Благодаря наличию неспаренного электрона и возможности спинового обмена между молекулами нитронилнитроксиды вызывают наибольший интерес в качестве молекулярных магнитных материалов, как в виде комплексов с переходными металлами, так и в индивидуальном виде [7–9].

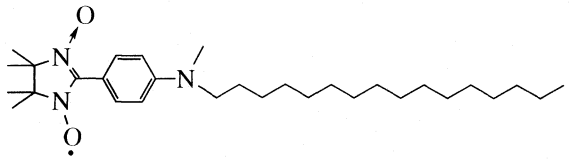
Известно, что пространственное расположение молекул радикала оказывает значительное влияние на свойства материалов, и может регулироваться наличием специфических взаимодействий. Например, как было показано, водородные связи оказывают значительное влияние на ферро- и антиферромагнитные свойства нитронилнитроксидов [10, 11].

Существует ограниченное число работ по получению пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе нитронилнитроксильных радикалов. Так, в [12–14] описано получение и магнитные свойства пленок 2-(4-(гексадецилокси)фенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-1-оксил-3-оксида. В [15, 16] получены и охарактеризованы пленки 2-[3-(1-октадецил)фенил]-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-1-оксил-3-оксида и его OH-аналога.

Настоящая работа посвящена изучению поведения донорно-акцепторного нитронилнитроксильного радикала в организованных слоях. Нами синтезирован радикал 2-[4-(гексадецилметиламино)фенил]-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-1-оксил-3-оксид (1), содержащий сильный донорный заместитель в сопряжении с акцепторной нитронилнитроксидной группой, а также длинноцепочечную алкильную группу. Методом Ленгмюра–Блодджетт сформированы моно- и мультислои радикала (1) и исследованы их оптические свойства, структура и морфология поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитронилнитроксильный радикал 2-[4-(гексадецилметиламино)фенил]-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидроимидазол-1-оксил-3-оксид (1) был синтезирован конденсацией 2,3-дигидроксиламино-2,3-диметилбутана с 4-(гексадецилметиламино)бензальдегидом с последующим окислением по методике, аналогичной [17, 18]



Это соединение представляет собой темно-голубое твердое вещество, т. пл. 73–75°C, хорошо растворимое в органических растворителях (гексан, хлороформ, спирты) и нерастворимое в воде; HRMS: *m/z* для M^+: 486.40595; определено: 486.40224; формула: $C_{30}H_{52}N_3O_2$; *IR*, $см^{-1}$ (KBr):

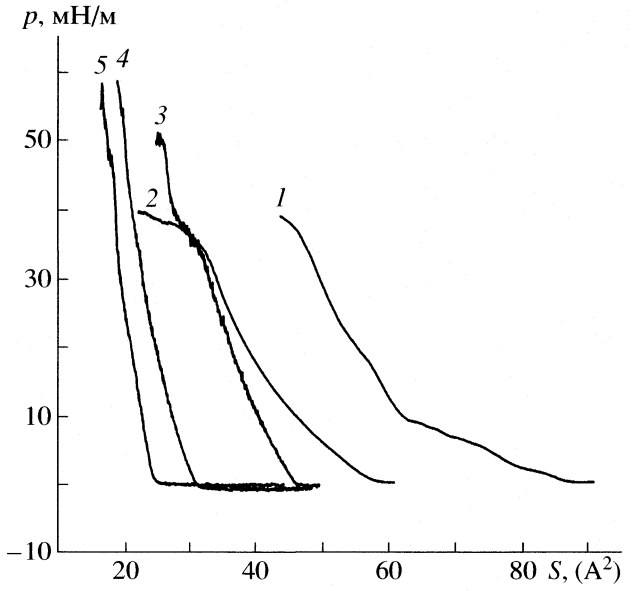


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоев: *1* – радикал; радикал-бегеновая кислота в соотношении: *2* – 1 : 1, *3* – 1 : 5, *4* – 1 : 10, *5* – бегеновая кислота.

2918, 2851, 1672, 1603, 1496, 1467, 1364, 1301, 1211. *UV* (CH_2Cl_2, 1 моль/л), λ_{max}, нм (ε): 336 (3.133), 644 (0.095), 695 (0.093).

Пленки радикала (1) получали методом Ленгмюра–Блоджетт. Для формирования монослоя вещество растворяли в гексане (10^{-4} М) и наносили на поверхность деионизованной воды, фильтруемой через мембраны 0.2 мкм. Перенос монослоя на твердые подложки, в качестве которых использовались кремниевые и кварцевые пластины, осуществлялся по Y-типу при постоянном поверхностном давлении π = 29 мН/м и температуре 21–22°C. Кремниевые пластины предварительно обезжиривали в толуоле и кипятили в растворе HCl : H_2O_2 (в соотношении 1 : 100). Для удаления естественного оксида кремний обрабатывали концентрированной плавиковой кислотой. Для дополнительной гидрофобизации поверхности кварцевых пластин их выдерживали в гексаметилдисилазане в течение 10–20 мин. На твердую подложку радикал (1) переносили как в индивидуальном виде, так и в смеси с бегеновой кислотой в объемных соотношениях: 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10. Исследовались образцы, содержащие 30–50 монослоев.

ИК-спектры радикала (1) в таблетках KBr записывали на спектрометре Bruker Vektor 22; ИК-спектры ЛБ-пленок радикала (1) и его смесей с бегеновой кислотой на ИК-спектрометре Bruker – IFS-113 v в диапазоне 400–5000 $см^{-1}$ с разрешением 2 $см^{-1}$.

Спектры поглощения радикала в УФ- и видимой области в хлористом метилене регистрировались на спектрометре HP Agillent 8453. Спектры поглощения пленок радикала (1) и его смесей с бегеновой кислотой были сняты на спектрометре Shimatzu.

Структуру пленок исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния при отражении от поверхности пленки на малоугловом дифрактометре с позиционно чувствительным детектором АМУР-К (рентгеновская трубка БСВ-22 с медным анодом и никелевым фильтром, с напряжением на трубке 30 кВ) с угловым разрешением детектора 0.02 град.

Морфологию поверхности ЛБ-пленок исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа SOCVER-PRO NT MDT в полуконтактном режиме. Оптические характеристики пленки измеряли на эллипсометре ЛЭФ-3М с рабочей длиной волны лазера 632.8 нм при углах падения луча на образец 60, 65 и 70 градусов. Параметры пленок (*d* – толщина, *n* – показатель преломления) определяли решением многоугловой обратной задачи эллипсометрии в рамках модели однослойной пленки на изотропной кремниевой подложке.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы сжатия монослоев радикала (1) на поверхности воды представлены на рис. 1. Для радикала (кривая *1*) давление коллапса составляет ~40 мН/м, площадь на молекулу ≈70 $Å^2$. Кривые *2–4* получены для смесей радикал/бегеновая кислота в соотношениях 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10 соответственно. Видно, что увеличение доли бегеновой кислоты в смеси приводит к увеличению давления коллапса до 60 мН/м и уменьшению площади, занимаемой молекулой в монослое, до значений 50 и 35 Å (при соотношениях 1 : 5, 1 : 10) соответственно.

Изотермы сжатия, представленные на рис. 1, позволяют характеризовать состояние монослоя на поверхности воды как жидко-растянутое (кривая *1*), переходящее с увеличением доли бегеновой кислоты в конденсированное (кривая *4*). Достаточно большая площадь, занимаемая молекулой в монослое, указывает на то, что молекулы в монослое упакованы неплотно и расположены под углом к поверхности. Действительно, радикал имеет объемную и слабогидрофильную головную группу, что затрудняет плотную и упорядоченную упаковку молекул в монослое.

В ИК-спектрах радикала (1) как в виде порошка, так и пленок ЛБ наблюдаются характерные высокоинтенсивные пики при 1604 и 1360 $см^{-1}$, характеризующие валентные колебания C=N и N–O.

На рис. 2а приведены спектры поглощения в УФ- и видимой области растворов радикала (1) в хлористом метилене CH_2Cl_2 следующих концентраций: 1 – 10^{-4}, 2 – 0.3×10^{-4}, 3 – 0.16×10^{-4}, 4 – 0.8×10^{-5} М. Так, при концентрации радикала

10^{-4} М в спектре наблюдается полоса поглощения с максимумом при 336 нм. При разбавлении раствора в 3 раза появляется плечо в области 280 нм. Разбавление исходного раствора в 6 раз приводит к появлению второго максимума поглощения при 277 нм с интенсивностью в 1.3 раза большей, чем при 336 нм. Дальнейшее разбавление растворов не изменяет вида спектра. Возможно, такие изменения в спектре поглощения являются следствием различной агрегации молекул радикала в зависимости от концентрации его в растворе.

На рис. 2б приведены спектры поглощения в УФ и видимой области ЛБ-пленок радикала (1), полученные из растворов радикала в гексане с концентрациями 10^{-4} (кривая *1*) и 1.7×10^{-5} М (кривая *2*), и для пленки радикала в смеси с бегеновой кислотой при соотношении 1 : 1 (кривая *3*). В спектрах ЛБ-пленок наблюдается одна полоса поглощения при 336 нм. Как видно на рис. 2, при концентрации радикала 10^{-4} М спектры поглощения раствора и пленки имеют одинаковый вид. Однако ни разбавление раствора, ни введение бегеновой кислоты не изменяют характера спектра поглощения пленки. Вероятно, такой эффект связан с различной агрегацией молекул радикала в растворе и ЛБ-пленке.

Проявление разной степени агрегации радикала (1) в ЛБ-пленках продемонстрировано также с помощью атомно-силовой микроскопии. Достаточно крупные шарообразные агрегаты размером от нескольких десятков до сотен нанометров наблюдались в ЛБ-пленке радикала (рис. 3а, б). Подобные агрегаты в ЛБ-пленках органических радикалов были отмечены авторами некоторых работ [13, 14]. В ЛБ-пленке, полученной при добавлении бегеновой кислоты к радикалу в соотношении 1 : 1, такие агрегаты не наблюдались (рис. 4).

На кривой рентгеновского рассеяния от поверхности ЛБ-пленки радикала (1) рефлексов не наблюдается. В смешанных пленках (рис. 5) фиксируются 2–4 брегговских рефлекса слабой интенсивности. Анализ кривых рентгеновского рассеяния от ЛБ-пленок радикала показывает отсутствие слоевой упорядоченности в пленках, что очевидно возникает из-за стехиометрических сложностей, обусловленных большой и слабогидрофильной головной группой радикала. При введении в пленку радикала (1) бегеновой кислоты происходит некоторое упорядочение молекул и улучшается слоевая упаковка пленки. Толщина монослоя, определяемая из спектров малоуглового рентгеновского рассеяния, составляет 26–27 и 29–30 Å для пленок радикал/бегеновая кислота, в соотношении (1 : 1) и (1 : 5) соответственно.

Толщина монослоя в ЛБ пленке радикала, определенная из эллипсометрических измерений, составляет величину ~10 Å при $n = 1.50$. Если принять во внимание, что длина углеводородной цепи в молекуле радикала ~19 Å, то можно предположить, что молекулы в монослое сильно наклонены к поверхности подложки. В смешанных ЛБ-пленках с соотношением радикал/кислота (1 : 1) толщина монослоя ≈22 Å, $n = 1.53$; при соотношении (1 : 5) ≈30 Å, $n = 1.56$.

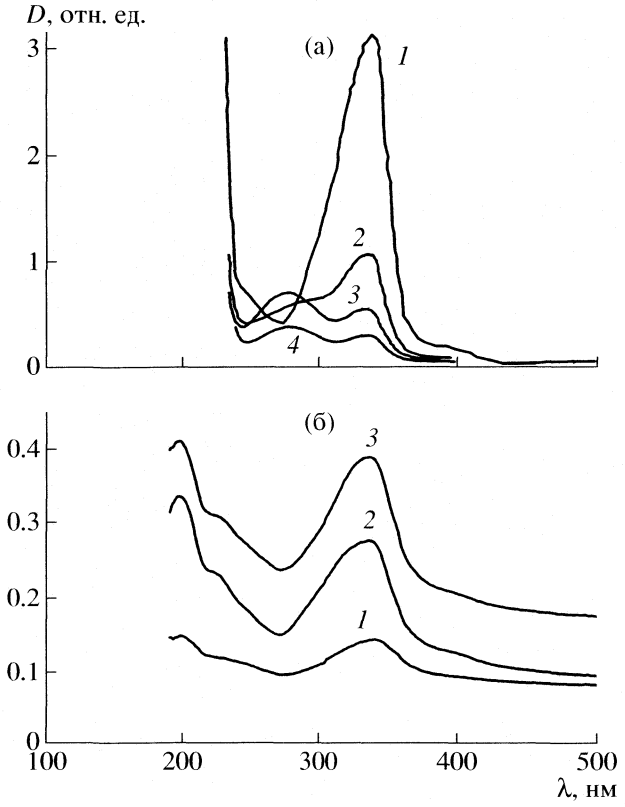


Рис. 2. Спектры поглощения: а – радикала в растворе хлористого метилена, концентрация: *1* – 10^{-4}, *2* – 0.3×10^{-4}, *3* – 0.16×10^{-4}, *4* – 0.8×10^{-5} М, б – ЛБ-пленки при концентрации радикала в гексане, *1* – 10^{-4}, *2* – 1.7×10^{-5}, *3* – радикал/бегеновая кислота в соотношении 1 : 1.

Таким образом, с увеличением доли бегеновой кислоты в пленке толщина монослоя возрастает и при соотношении (1 : 5) приближается к величине, характерной для пленок бегеновой кислоты.

В ходе данной работы установлено, что нитронилнитроксильный фрагмент радикала, даже являясь частью сильно поляризованной молекулы, обладает недостаточной гидрофильностью для образования стабильного монослоя на границе раздела фаз вода–воздух. Тем не менее радикал может быть перенесен на твердую подложку. Для улучшения слоевой упорядоченности пленки монослои переносили в смеси с бегеновой кислотой. Имея в виду чувствительность радикалов к изменению их химического окружения, можно предположить, что подобные материалы могут

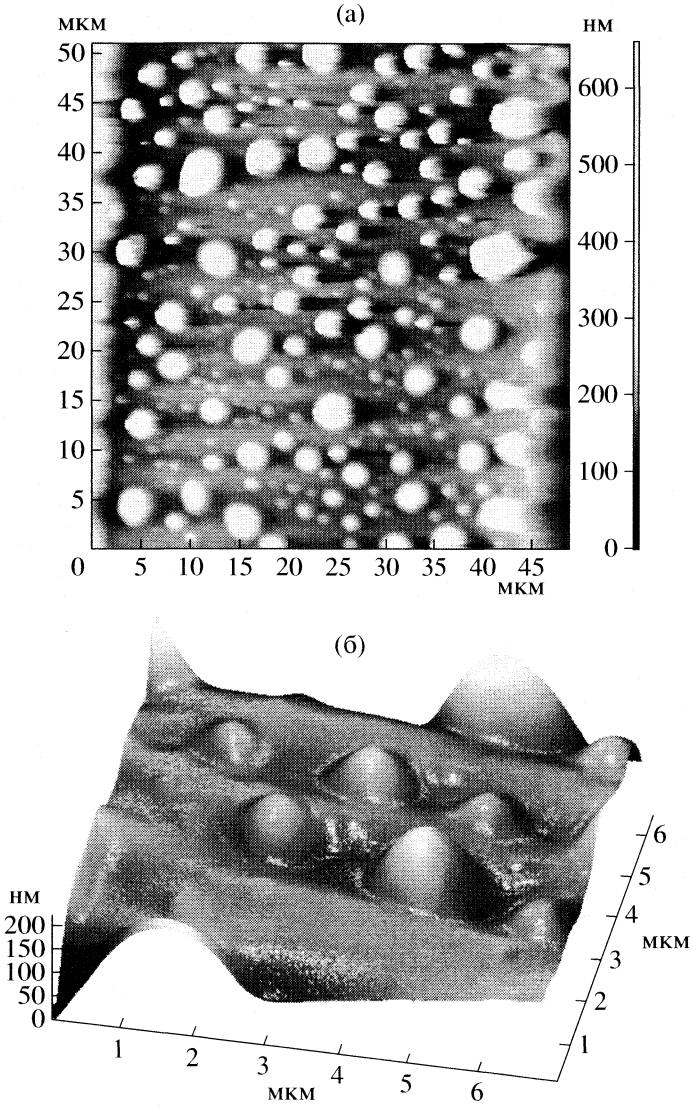


Рис. 3. АСМ-изображение ЛБ-пленки радикала (а); трехмерное изображение (б).

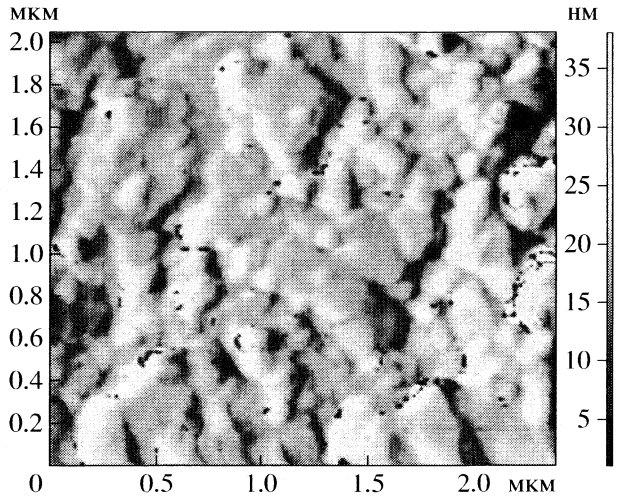


Рис. 4. АСМ-изображение ЛБ-пленки радикал/бегеновая кислота в соотношении 1 : 1.

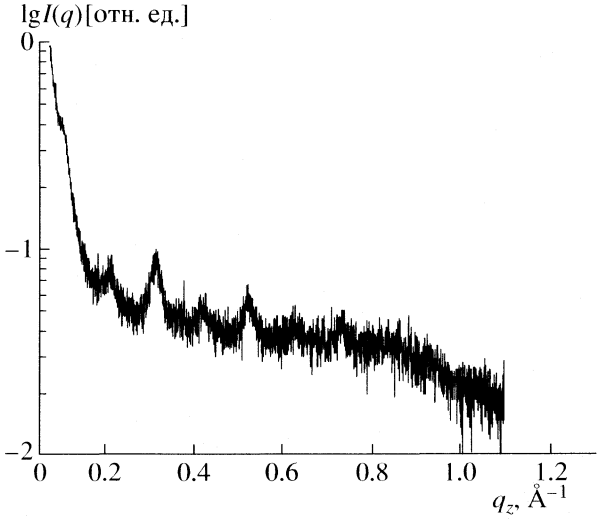


Рис. 5. Кривая рентгеновского рассеяния от ЛБ-пленки радикал/бегеновая кислота в соотношении 1 : 5.

быть использованы для создания ЭПР-сенсоров. Наблюдающиеся в растворах и сохраняющиеся при переносе на подложку агрегаты чистого радикала, будучи самоорганизованными супрамолекулярными наноструктурами, возникающими, по-видимому, за счет диполь-дипольного взаимодействия, представляют определенный интерес как потенциальные квантовые точки с большим количеством неспаренных электронов.

Авторы выражают благодарность П. Гевко за проведение АСМ измерений и К.А. Дембо за проведение рентгеновских измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32563-а) и СО РАН (Интеграционный проект № 50).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Peng L., Chen C., Gonzalez R.C., Balogh-Nair V.* // Int. J. Mol. Sci. 2002. V. 3. P. 1145.
2. *Akaike T., Yoshida M., Miyamoto Y. et al.* // Biochemistry. 1993. V. 32. P. 827.
3. *Joseph J., Kalyanarama B., Hyde J.S.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 1993. V. 192. P. 926.
4. *Woldman Y.Y., Khramtsov V.V., Grigor'ev I.A. et al.* // Ibid. 1994. V. 202. P. 195.
5. *Konorev E.A., Tarpey M.M., Joseph J. et al.* // Free Radical Biol. Med. 1995. V. 18. P. 169.
6. *Pieper G. M., Siebeneich W. J.* // Pharmacol. Exp. Ther. 1997. V. 283. P. 138.
7. *Fedin M.V., Veber S.L., Gromov I.A. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 2315.
8. *Miller J.S., Epstein A.J.* // Angew. Chem. Intern. Edit. 1994. V. 33. P. 385.
9. *Ise T., Shiomi D., Sato K., Takui T.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 4486.
10. *Minguet M., Amabilino D.B., Cirujeda J. et al.* // Chemistry – A European J. 2000.V. 6. P. 2361.
11. *Zakrassov A., Shteiman V., Sheynin Y. et al.* // Helvetica Chimica Acta. 2003. V. 86. P. 1234.
12. *Zhang D., Xu Yu, Ding L. et al.* // Chem. Phys. Letters. 1999. V. 304. P. 236.
13. *Bai C., Zhang P.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 8202.
14. *Xu Yu, Zhang D., Zhang P. et al.* // Thin Solid Films. 1996. V. 284–285. P. 537.
15. *Gallani J.L., Le Moigne J., Oswald L. et al.* // Langmuir. 2001. V. 17. P. 1104.
16. *Le Moigne J., Gallani J.L., Wautelet P.* // Ibid. 1998. V. 14. P. 7484.
17. *Ulman E.F., Osiecki J. H., Boocock D.B.G., Darcy R.* // J. Am. Chem. Soc.1972. V. 94. P. 7049.
18. *Sakurai H., Izuka A., Sugawara T.* // Ibid. 2000. V. 122. P. 9723.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1118–1121

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ СОРБЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ КАОЛИНИТА ХЛОРСИЛАНАМИ

© 2007 г. **Ю. В. Тищенко*, И. В. Глазунова*, Ю. Я. Филоненко*, Г. А. Петухова****

**Липецкий государственный технический университет*

***Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва*

E-mail: sadako@bk.ru

Поступила в редакцию 18.07.2006 г.

Определено количество гидроксильных и алкильных групп на поверхности сорбентов, синтезированных химическим модифицированием. Исследовано взаимодействие хлорсиланов и органосиланов с поверхностью каолинита. Установлена зависимость между pH суспензии полученного сорбента и количеством активных центров на его поверхности.

Химическое модифицирование является одним из методов получения сорбционных материалов [1]. Исследование химической природы активных центров и определение их количества дает возможность разрабатывать новые методы искусственного регулирования поверхностных свойств получаемых синтетических эффективных сорбентов в нужном направлении [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В представленной работе определялось количество гидроксильных и алкильных групп на поверхности сорбентов, синтезированных химическим модифицированием поверхности мономинерализированной алюмосиликатой породы Лукошкинского месторождения Липецкой области хлорсодержащими кремнийорганическими соединениями – хлорсиланами и силоксанами. Химический состав минерала (мас. %) определяли рентгенофлуоресцентным методом: SiO_2 – 73.01, Al_2O_3 – 11.09, CaO – 5.16, Fe_2O_3 – 4.097, MgO – 1.7, $(K, Na)_2O$ – 1.06, H_2O – 2.9, C < 0.005.

На поверхность полученного каолинита иммобилизировались реагенты гомологического ряда: CH_3SiCl_3 – метилтрихлорсилан (МТХС), $(CH_3)_2SiCl_2$ – диметилдихлорсилан (ДМДХС), $(CH_3)_3SiCl$ – триметилхлорсилан (ТМХС), CH_3SiHCl_2 – метилдихлорсилан (МДХС), $C_6H_5SiCl_3$ – фенилтрихлорсилан (ФТХС), $C_2H_5SiCl_3$ – этилтрихлорсилан (ЭТХС), $C_2H_5SiHCl_2$ – этилдихлорсилан (ЭДХС), $(C_2H_5)_2SiCl_2$ – диэтилдихлорсилан (ДЭДХС) и $Si(OC_2H_5)_4$ – силоксан тетраэтоксисилан (ТЭОС) в среде абсолютного растворителя *о*-ксилола. Физико-химические характеристики модификаторов и растворителя представлены в табл. 1 [3].

Продолжительность процесса иммобилизации 4 ч (6 ч для ФТХС и ЭДХС). Концентрация поверхностных силанольных и основных групп рассчитывалась по результатам потенциометрического титрования суспензии силиката с известной массой навески 0.1 н. раствором соляной кислоты. Перед титрованием определяли pH суспензии (табл. 2), затем доводили до значения 11.0–11.9, добавляя определенный объем раствора KOH. В этих пределах pH не наблюдается растворение минералов, поскольку количество прибавленного раствора щелочи оттитровывается раствором HCl в эквивалентных количествах [4].

Таблица 1. Физико-химические свойства модификаторов и растворителя

Модификатор	*M*, г/моль	*t*, °C	ρ, г/см^3	ν	$\mu \times 10^{30}$, Кл м
CH_3SiCl_3	149.480	64.3	1.275	1.400	2.03
$(CH_3)_2SiCl_2$	129.074	70.3	1.066	1.396	2.01
$(CH_3)_3SiCl$	108.652	57.6	0.858	1.389	2.05
CH_3SiHCl_2	115.047	41.1	1.107	1.400	2.00
$C_6H_5SiCl_3$	211.576	201	1.321	1.524	2.07
$C_2H_5SiCl_3$	163.523	98	1.239	1.426	2.04
$C_2H_5SiHCl_2$	129.074	75	1.093	1.415	2.01
$(C_2H_5)_2SiCl_2$	157.128	130	1.106	1.481	2.39
$Si(OC_2H_5)_4$	208.338	168.5	0.933	1.384	2.42
Растворитель					
о-ксилол	106.17	144.4	0.880	1.506	1.74

Обозначения: *M* – молекулярная масса, *t* – температура кипения, ρ – плотность, ν – показатель преломления, μ – дипольный момент.

Количество алкильных групп определялось по данным элементного анализа на углерод с использованием прибора АН-7529. Анализ основан на сжигании навески адсорбента в токе кислорода при 950–1000°С с последующим поглощением диоксида углерода аскаритом и определением количества углерода весовым методом. Данный анализ является наиболее надежным, так как количество углерода соответствует наибольшей массовой доле в составе привитого соединения [2].

Количество силанольных (основных) групп (мкмоль/г) определяли по формуле [5]:

$$a = \frac{N_{HCl} V_{HCl} K Э \times 10^3}{mM},$$

где a – количество силанольных (основных) групп, N – нормальность раствора соляной кислоты, V – объем раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование (отрезок *2* и *3* кривой соответственно для силанольных и основных групп, рис. 1), K – коэффициент нормальности, Э – грамм-эквивалент искомого вещества, m – масса навески, M – молярная масса.

Количество алкильных групп (N, мколь/г сорбента) рассчитывали по уравнению [6]:

$$N = P_C \times 10^3/1.2n_C,$$

где P_C – содержание углерода в образце, %; 1.2 – коэффициент пересчета на содержание углерода в привитых группах, n_C – число атомов углерода в привитой группе.

Исследование взаимодействия хлорсиланов и органосиланов с поверхностью каолинита проводилось ИК-спектроскопией с использованием метода прессования исследуемого вещества. Инфракрасные спектры образцов регистрировали на спектрофотометре IR-40S.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отрезок *1* кривой рис. 1 соответствует нейтрализации кислотой избытка прибавленной щелочи. Отрезок *2* относится к титрованию кислотой образовавшихся в щелочной среде ≡SiO^-K^+-групп в соответствии со схемой [4, 7]:

$$\equiv SiO^-K^+ + HCl \longrightarrow SiOH + KCl.$$

По расходу 0.1 н. раствора кислоты на отрезке *3* определяется содержание искомых ОН-групп. Затем ЭДС суспензии снижается за счет накопления в ней свободной соляной кислоты (отрезок *4*).

Полученные при расчетах результаты приведены в табл. 2.

Из анализа данных экспериментов следует, что с уменьшением дипольного момента привитого реагента концентрация поверхностных силанольных групп падает. Со снижением величины молекулярной массы модификатора, концентрация алкильных групп на поверхности также падает. Наибольшее количество групп C_mH_n на поверхности сорбентов наблюдается при иммобилизации метилтрихлорсилана. Модифицирование каолинита диметилдихлорсиланом снижает эффективность прививки алкильных групп в 2.8 раза, при применении триметилхлорсилана – в 5.8 раз. Наблюдается корреляция между размером элементарной площадки, занимаемой прививаемой группой модификатора и эффективностью прививки хлорсилана.

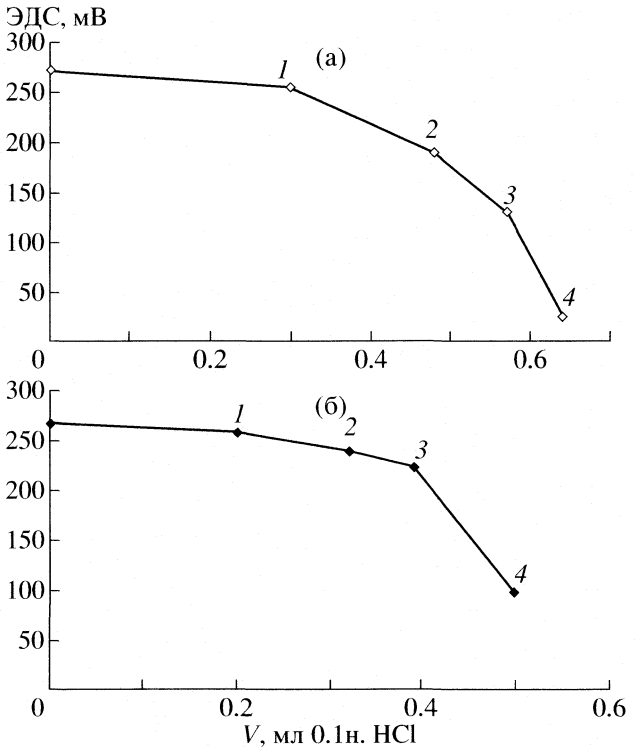
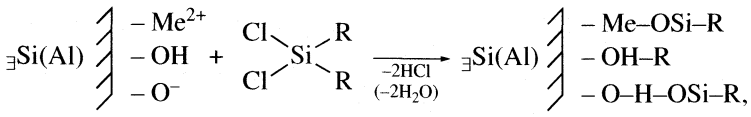


Рис. 1. Экспериментальная зависимость величины ЭДС от объема 0.1 н. HCl, пошедшего на титрование: а – исходный каолинит, б – к-МТХС. Обозначения см. текст.

Иммобилизация хлорсиланов и силоксанов на поверхность каолинита происходит в результате взаимодействия в основном с гидроксильными группами, а также с обменными катионами, координационно-ненасыщенными атомами алюминия и кислородом тетраэдрической сетки. В результате снижается концентрация поверхностных силанольных и основных групп, при этом происходит образование значительного количества активных центров, имеющих другую природу – алкильных групп, закрепившихся на поверхности синтетического сорбента. Общая схема процесса при использовании в качестве реагентов дихлорсиланов можно представить в виде:



где R – H, CH_3, C_2H_5.

Аналогично происходит иммобилизация моно- и трихлорсиланов.

Необходимо отметить, что при модифицировании каолинита метилхлорсиланами увеличивается pH суспензии при этом повышается количество иммобилизованных активных центров. При использовании трихлорсиланов при возрастании pH суспензии количество основных групп на поверхности сорбента возрастает (табл. 1).

Наличие синтезированных активных центров – алкильных групп на поверхности полученного сорбента подтверждают результаты ИК-спектроскопического исследования (рис. 2).

В спектре исходного каолинита (кривая K*1*) наблюдается характерная широкая полоса в области 950–1150 $см^{-1}$ обусловленная валентными Si–O–Si и Si–O колебаниями тетраэдрической связи. Небольшой пик порядка 950 $см^{-1}$ указывает на катион трехвалентного алюминия в структуре каолинита октаэдрической координации [8]. Полоса 460 $см^{-1}$ характеризуется деформационными колебаниями Si–O, а также свидетельствует о наличии примесных катионов Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} в октаэдрических позициях. Область 400–800 $см^{-1}$ – область "комбинированных полос" Si–O–Me^{2+}, частота которых зависит от заряда иона и от расстояния между Me–(O–Si). Отсутствие "чистых" полос Me^{3+}–O обусловлено тем, что связь между заряженными Si^{4+} и легко поляризуемым кислородом сильнее и более ковалентная, чем связь Me^{3+}–O или Me^{2+}–O.

В области более высоких волновых чисел пики 3600 и 3750 $см^{-1}$ вызваны валентными колебаниями гидроксидных групп в пакете Al–OH и мономерными гидроксидными группами, характерными для колебаний OH групп каолинита.

Полосу 3750 $см^{-1}$ следует относить к симметричному колебанию в фазе гидроксидных групп расположенных перпендикулярно на поверхности каолинитовых пакетов. При 3600 $см^{-1}$ – к валентным внутренним OH-группам, расположенным в полости, общей для тетраэдрического и октаэдрических слоев. Полоса 3600 $см^{-1}$ связана с колебаниями группировки Al–OH–O. Полоса 3400 $см^{-1}$ в каолините связана с колебаниями молекул адсорбированной межпакетной воды (полоса водородной связи). Пик 1650 $см^{-1}$ в спектре каолинита проявляется при колебаниях молекул воды, обусловленных изменением дипольного момента, связанного с деформацией. В спектрах модифицированных образцов (кривые F*1*, M*1*, M2, M*3*, T*1*) сохраняется характер поглощения алюмосиликатного остова каолинита. Введение модификаторов увеличивает интенсивность пиков 3750 и

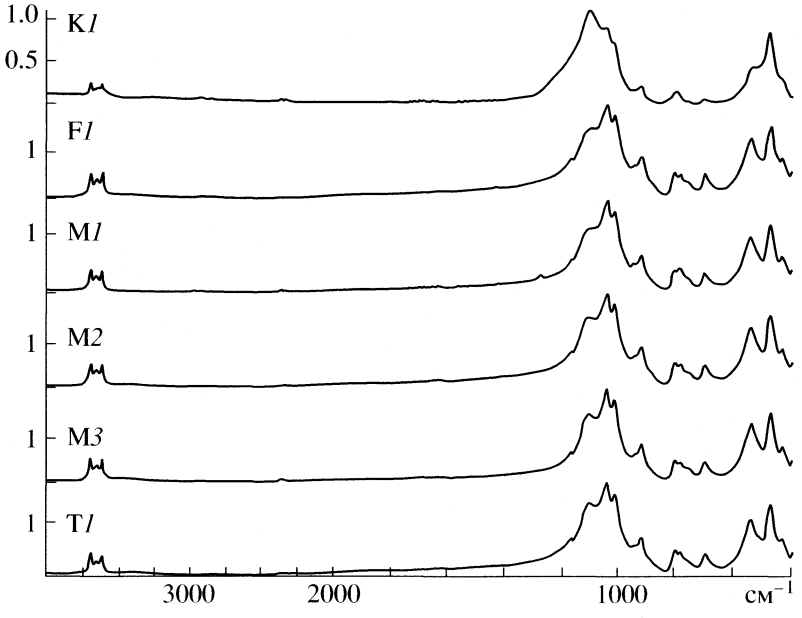


Рис. 2. Результаты ИК-спектроскопического исследования. Кривая K*1* – исходный каолинит, F*1* – каолинит, модифицированный ФТХС, M*1* – МТХС, M2 – ДМДХС, M*3* – ТМХС, T*1* – ТЭОС.

Таблица 2. Исходное значение pH суспензии и содержание поверхностных основных и алкильных групп в мономинерализированном и модифицированных сорбентах (мк моль/г)

Адсорбент	pH	≡SiOH, = $Si(OH)_2$	=Al(Fe)OH	C_mH_n
Каолинит	4.08	88.37	44.19	–
к-МТХС	4.72	58.91	34.37	6290
к-ДМДХС	4.55	44.19	39.28	2221
к-ТМХС	4.51	63.82	29.46	1083
к-МДХС	4.60	43.89	38.70	4885
к-ФТХС	4.95	40.27	35.36	854
к-ЭТХС	4.63	54.01	30.06	3063
к-ЭДХС	4.71	49.10	44.18	3162
к-ДЭДХС	4.73	44.17	39.27	1778
к-ТЭОС	5.32	45.20	27.57	837

3600 $см^{-1}$, что указывает на связывание молекул модификатора с поверхностными группам –OH. В спектрах сохраняется широкая полоса 3400 $см^{-1}$, а также наблюдается смещение полосы связанной воды (1650 $см^{-1}$) в сторону более высоких частот. Это является прямым доказательством того, что часть адсорбированных молекул хлорсиланов и органосилоксанов образует с остаточными гидроксильными группами водородные связи.

В то же время в спектрах модифицированных образцов появляются полосы поглощения 950, 1100 и 1150 $см^{-1}$, которые согласно [9], можно отнести соответственно к деформационным колебаниям связи $Si–CH_3$, $Si–C_2H_5$ и $Si–C_6H_5$, при закреплении модификаторов на обменных катионах. Таким образом, имеет место и непосредственное взаимодействие хлорсиланов и органосилоксанов с обменными катионами двухвалентных металлов.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что наибольшее количество силанольных и основных OH-групп 88.37 и 44.19 мкмоль/г соответственно присутствует на поверхности исходного каолинита. Модифицирование минерала приводит к снижению числа силанольных и гидроксильных групп до 40.27–58.91 мкмоль/г и 27.57–44.18 мкмоль/г. Вместе со снижением числа OH-групп происходит образование значительного количества алкильных групп в результате взаимодействия с обменными катионами, координационно-ненасыщенными атомами алюминия, кислородом тетраэдрической сетки и имеющимися поверхностными гидроксильными группами, что подтверждают результаты ИК-спектроскопического исследования. Иммобилизованные таким образом углеводородные радикалы становятся преобладающими активными центрами полученного при модифицировании сорбента, так как их количество в 6.3–996.2 раза превосходит число исходных поверхностных OH-групп.

Установлена прямая зависимость между pH суспензии полученного сорбента и количеством активных центров на его поверхности при использовании в качестве реагетов метилхлорсиланов и трихлорсиланов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32857).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глазунова И.В., Филоненко Ю.Я.* // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 2. С. 35.
2. *Глазунова И.В., Тищенко Ю.В., Филоненко Ю.Я.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 1. С. 108.
3. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. М.: Химия, 1991. 432 с.
4. *Васильев Н.Г.* // Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов. Киев.: Наукова думка, 1986. 78 с.
5. *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. М.: Химия, 1973. 720 с.
6. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
7. *Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Иванов М.В., Чистяков А.Л.* // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 2. С. 69.
8. *Плюснина И.Н.* Инфракрасные спектры слоистых силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1975. 350 с.
9. *Моцарев Г.В.* Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны / Под ред. Г.В. Моцарев, М.В. Соболевский, В.Р. Розенберг. М.: Химия, 1990. 264 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1122–1129

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.64:537.5

ФОТОРЕФРАКТИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ ИК-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА И ТЕТРА-15-КРАУН-5-ФТАЛОЦИАНИНАТОВ РУТЕНИЯ(II)

© 2007 г. А. Д. Гришина, Ф. Ю. Коннов, Ю. Г. Горбунова, Ю. Ю. Енакиева, Л. Я. Перешивко, Т. В. Кривенко, В. В. Савельев, А. В. Ванников, А. Ю. Цивадзе

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: van@elchem.ac.ru

Поступила в редакцию 20.04.2006 г.

Изучена фотоэлектрическая чувствительность и фоторефрактивные свойства при 1064 нм композитов из поливинилкарбазола, комплексов рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиально-координированными молекулами CO и CH_3OH–$(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ (R_4Pc^{2-} = [4,5,4',5',4",5",4"',5"'-тетракис-(1,4,7,10,13-пентаоксатридекаметилен) фталоцианинат-ион]), в отсутствие и в присутствии ферроцена. Обсуждена природа оптического поглощения в ближней ИК-области в композитах на основе ПВК и комплексов Ru(II) – $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (TED – триэтилендиамин) и $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$. Установлено, что за фотоэлектрические, нелинейные оптические и фоторефрактивные свойства полимерного композита ответственны супрамолекулярные ансамбли, сформированные на основе краун-фталоцианинатов Ru(II).

Работа посвящена созданию фотоэлектрических и фоторефрактивных (ФР) полимерных композитов, чувствительных в ближнем ИК-диапазоне. В работе исследуется возможность использования супрамолекулярных ансамблей (СА) комплекса рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и аксиально-координированными молекулами CO и CH_3OH, физико-химические свойства которых приведены в обзоре [1], в качестве сенсибилизаторов полимерных композитов к длине волны 1064 нм и нелинейных оптических хромофоров. При сочетании этих свойств полимерный материал приобретает фоторефрактивные (ФР) свойства, т.е. при взаимодействии двух пересекающихся лазерных лучей способность усиливать сигнальный (информационный) лазерный луч за счет погашения второго, накачивающего луча. Подавляющее большинство ФР-материалов разработаны на основе пластифицированных полимерных композитов с температурой стеклования, близкой к комнатной, и низкомолекулярных сенсибилизаторов и нелинейных хромофоров. Оптическое поглощение таких композитов не превышает 900 нм. Ранее было установлено, что СА ответственны за оптическое поглощение в ближней ИК области (800–1500 нм) композитов из полиимида, содержащего комплекс рутения(II) с тетра-15-краун-5-фталоцианином и двумя аксиально координированными молекулами триэтилендиамина $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ [2]. Способность усиливать лазерные лучи ИК-диапазона делает эти материалы перспективными для различных фотонных применений, в первую очередь, для использования лучей ближнего ИК-диапазона, 800–1600 нм, в оптической медицинской диагностике и в телекоммуникационных технологиях. ФР-материалы, чувствительные к свету, длиной волны 1064 нм представляют особый интерес, так как могут быть использованы в медицинской диагностике живых тканей. Биологические ткани сильно рассеивают излучение во всем оптическом диапазоне, но достаточно прозрачны в ближней ИК-области (при длинах волн >700 нм). Для диагностики тканей необходимо отделить рассеянное излучение от регулярного (не рассеянного) излучения, несущего полезную информацию о диагностируемом органе. С этой целью используется задержка рассеянного излучения (за счет удлинения оптического пути в рассеивающей среде) по отношению к регулярному в сигнальном луче. Голограмма в ФР-слое формируется только при взаимодействии регулярной части сигнального луча и накачивающего луча, а задержанное рассеянное излучение достигает ФР-слоя после того, как импульс накачивающего луча закончился. Восстановление голограммы производится по стандартной оптической схеме. Для применения в биомедицинских исследованиях в [3] синтезированы полимерные композиты, имеющие ФР-чувствительность при 830 нм в области действия импульсного Ti:сапфирового лазера. Прозрачность тканей возрастает по мере увеличения длины волны электронного поглощения вплоть до 1200 нм и в [4] для использования в медицине предлагаются чувствительные при 1064 нм – в области действия импульсного Nd:YAG лазера многослойные структуры на основе квантовых

ям InGaAs/GaAs. Эти структуры получают по чрезвычайно сложной технологии и актуальной задачей является разработка простых в изготовлении полимерных композитов, имеющих ФР-чувствительность при 1064 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей статье изучены композиты, состоящие из промышленно выпускаемого поливинилкарбазола (ПВК, Aldrich) и допанта – тетра-15-краун-5-фталоцианината рутения(II) с аксиально координированными молекулами CO и CH_3OH–$(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$. Синтез комплекса рутения(II) осуществляли по разработанной ранее методике [5]. Состав и чистоту комплекса контролировали спектральными методами (электронная и ИК-спектроскопия, ЯМР, масс-спектрометрия). Сделана попытка установить природу оптического поглощения в ближней ИК-области в композитах на основе ПВК и комплексов Ru(II) – $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ и $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оптические спектры композитов на основе комплексов Ru(II)

Хорошо известно, что ПВК формирует с акцепторными молекулами электронные донорно-акцепторные (ЭДА-комплексы), обладающие фотоэлектрической чувствительностью [6]. Образование комплексов с наиболее длинноволновым электронным оптическим поглощением в области 1200–1600 нм предполагается в работе [7] при использовании донора карбазола и акцептора бисфталоцианината лютеция ($LuPc_2$) в матрице из таблеток KBr. ЭДА-комплексы получены в результате многочасового прогрева таблеток при 100°C. Авторы отмечают сложность анализа оптического поглощения ЭДА-комплексов в ближней ИК-области, так как оно наложено на IVB-полосу, обусловленную переходом между HOMO и наполовину заполненной молекулярной орбиталью (SUMO) в самой молекуле $LuPc_2$ [7, 8].

Как отмечалось выше, за поглощение в ближней ИК-области в композите из полиимида и комплекса Ru(II), $(R_4Pc)Ru(TED)_2$, ответственны супрамолекулярные ансамбли этих комплексов [2]. Возможное образование фоточувствительных ЭДА-комплексов между ПВК и комплексами рутения потребовало подробного анализа спектров оптического поглощения композитов из ПВК и комплексов Ru(II): $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ и $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$. Спектры оптического поглощения измерены на спектофотометре Shimadzu UV3-101PC. Спектры комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ в тетрахлорэтановом растворе, а также в твердых композитах на основе таких полимеров, как ПММА, ПВК и композита ПВК (80 мас. %) с добавкой этилкарбазола 20 мас. %. представлены на рис. 1. Спектры в твердых слоях измерены в структурах строения ITO (диоксид индия – олово, In_2O_3:Sn)/полимерный композит относительно образца ITO/полимер в отсутствие добавок. Сопоставлены спектры, измеренные до и после прогрева образца. Как в жидких образцах (рис. 1а), так и твердых слоях из ПММА (рис. 1б) наблюдается поглощение в ближней ИК-области, которое простирается до 1300 нм и характеризуется плечом при 900–1000 нм. На рис. 1в представлены оптические спектры композита из ПВК и $(R_4Pc)Ru(TED)_2$. На рис. 1б и в справа приведена разность между поглощением после и до прогрева $A(2) - A(1)$ (*3*). Видно, что длинноволновый оптический спектр $A(2) - A(1)$ в слоях из ПВК близок с поглощением в слое из ПММА. На рис. 1в справа показан дополнительный спектр (*4*), измеренный в композите, в котором ПВК частично заменен этилкарбазолом. Видно, что оптическое поглощение в длинноволновой области не изменяется при замене полимерных звеньев ПВК на низкомолекулярный донор.

Во всех композитах поглощение в области 900–1300 нм по мере увеличения продолжительности нагревания сначала возрастало в течение 5 мин, а затем сохраняло неизменную форму при дальнейшем прогреве в течение 15 мин. Приведенные на рис. 1 спектры в целом воспроизводятся в слоях, содержащих комплекс $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$. Поглощение на рис. 1б, в совпадает с электронным поглощением композита из полиимида и комплекса $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ [2].

Таким образом, в ИК- спектрах композитов на основе ПВК и комплексов Ru(II) не проявляется донорно-акцепторное взаимодействие и, наиболее вероятно, электронное поглощение в ИК-области обусловлено формированием супрамолекулярных ансамблей этих комплексов.

Фотоэлектрические свойства. Была измерена зависимость фототока от приложенного электрического поля $j_{ph}(E)$ при действии Nd:YAG лазера с непрерывным режимом генерации излучения длиной волны 1064 нм при двух интенсивностях излучения 5.1 и 0.28 Вт/см^2. Была применена ячейка типа сэндвича, состоящая из стеклянной подложки с нанесенной прозрачной проводящей пленкой из ITO/барьерного слоя из Al_2O_3/полимерного композита/Ag(пасты). Полимерный композит состоял из ПВК, комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ 5 мас. % в отсутствие или в присутствии ферроцена (Fc) 20 мас. %. Толщина слоя 9–18 мкм. Фототок оценивался по разности между токами, измеренными при освещении и в темноте $j_{ph} = (j_{ph} + j_{dark}) - j_{dark}$.

На рис. 2 приведены полевые зависимости стационарного фототока, т.е. полученного при достижении насыщения после включения лазера, и

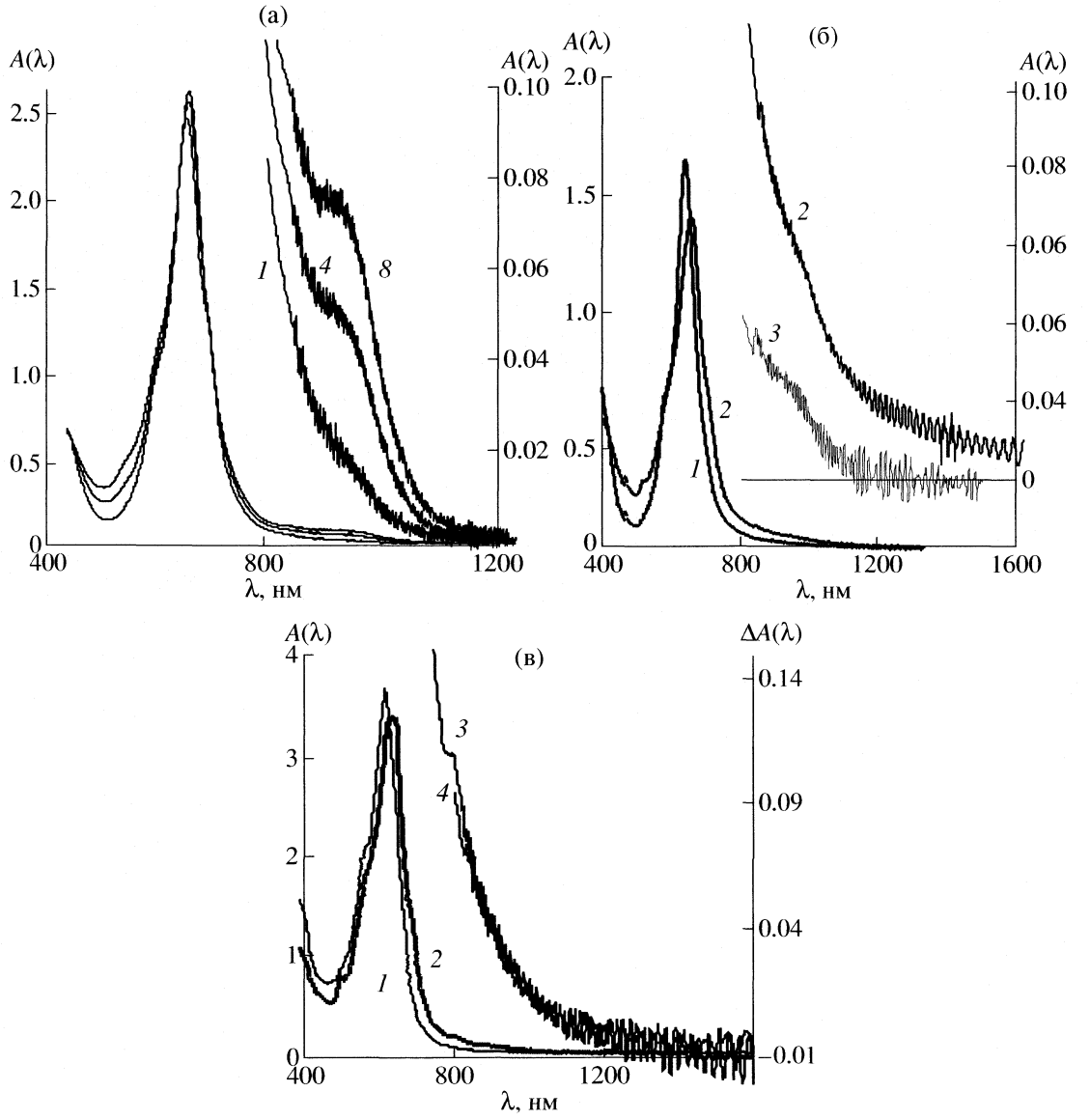


Рис. 1. Изменение спектра электронного поглощения $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ (а) в тетрахлорэтановом растворе при прогреве повторяющимися циклами. Цикл включает 3 мин выдерживание при 70°C и охлаждение до 20°C. Увеличение поглощения при длинах волн >800 нм в результате циклов нагревания (*1*, *4* и *8*) (ордината справа); (б) в слое из ПММА, содержание комплекса 3 мас. %; (в) в слое из ПВК, содержание комплекса 5 мас. %; б и в – слой (*1*) до и (*2*) после 15 мин прогрева при 100°C, (*3*) разность $A(2) - A(1)$ (правая ось ординат), в – приведен дополнительный спектр *4*, представляющий $A(2) - A(1)$ для композита из ПВК (80 мас. %), этилкарбазола (20 мас. %) и комплекса Ru(II). Спектры б и в измерены в структурах строения ITO/полимерный композит относительно образца ITO/полимер в отсутствие добавок.

темнового тока в слоях, содержащих Fc и в его отсутствие. Для ПВК характерен транспорт дырок и транспортными центрами являются карбазольные группы ПВК. На рис. 2 видно, что темновой ток увеличивается при введении Fc, молекулы которого также ответственны за дырочный транспорт. Как и в случае композита из полиимида и $(R_4Pc)Ru(TED)_2$ [2], введение Fc обусловливает многократное увеличение фотогенерированных носителей заряда за счет снижения энергии Гиббса (ΔG) их образования. Действительно, образование ответственных за фототок подвижных носителей заряда при длине волны 1064 нм обусловлено фотовозбуждением СА и последующим образованием дырки по реакции:

$$\begin{aligned} &CA + h\nu \longrightarrow CA^*, \\ &CA^* + ПВК \longrightarrow CA^{-\bullet} + ПВК^{+\bullet}, \quad (\Delta G). \end{aligned} \qquad (1)$$

Далее осуществляется транспорт дырок путем перескока между карбазолильными звеньями ПВК:

$$ПВК^{+\bullet} + ПВК \longrightarrow ПВК + ПВК^{+\bullet} \longrightarrow \text{и т.д.}$$

Переход электрона по реакции (1) является активационным процессом, так как $\Delta G = E^{ox}(Кз) - E^{red}(CA^*)$, $E^{ox}(Кз)$ – равновесный потенциал окисления этилкарбазола, $E^{red}(CA^*) \approx E^{ox}(CA) = 0.56$ В – потенциал восстановления фотовозбужденного СА [2]. При анализе ФР-свойств композитов на основе ПВК обычно приводят значение потенциала ионизации винилкарбазола в твердой фазе 5.9 эВ [9]. Поскольку уровень Ферми насыщенного каломельного электрода (нас. к.э.) отстоит от нулевого уровня на 4.64 эВ [10], то $E^{ox}(Кз) = 5.9 - 4.64 \sim 1.26$ В (нас. к.э.) и в реакции (1) $\Delta G = 1.26 - 0.56 = 0.7$ эВ.

В присутствии молекул Fc вместо реакции (1) протекает процесс:

$$CA^* + Fc \longrightarrow CA^{-\bullet} + Fc^{+\bullet}, \quad (\Delta G_1) \qquad (2)$$

и далее транспорт дырок путем перескока между молекулами Fc:

$$Fc^{+\bullet} + Fc \longrightarrow Fc + Fc^{+\bullet} \longrightarrow \text{и т.д.}$$

Как обсуждалось в [2], фотоперенос электрона по реакции (2) является энергетически выгодным процессом, так как соответствует отрицательной энергии Гиббса $\Delta G_1 = E^{ox}(Fc) - E^{red}(CA^*) \sim -0.18$ эВ ($E^{ox}(Fc) = 0.38$ В (нас. к.э.)).

Фотогенерационная, или квантовая, эффективность (φ) рассчитывалась по полевой зависимости стационарного фототока по уравнению:

$$\varphi(E_0) = j_{ph}(E_0)hc/e\lambda I_0(1 - 10^{-A(1064)}), \qquad (3)$$

где hc/λ – энергия фотона, $(1 - 10^{-A(1064)})$ – поглощенная в слое часть световой энергии.

На рис. 3 представлены полевые зависимости $\varphi(E_0)$, измеренные в композите, содержащем Fc и в его отсутствие. В обоих композитах оптическое поглощение при 1064 нм составляло $A(1064) = 0.04$. Наблюдается почти тридцатикратное возрастание $\varphi(E_0)$ в результате введения Fc в состав композита. Видно также, что в композите, содержащем Fc, значения $\varphi(E_0)$ совпадают между собой при интенсивностях лазерного излучения $I_0 = 0.28$ Вт/см^2 и 5.1 Вт/см^2, что свидетельствует о преобладании одноквантового процесса при сравнительно высокой интенсивности излучения. На рис. 3 сплошная кривая является аппроксимацией экспериментальных точек уравнением Онзагера $\varphi(E_0) = \varphi_0 P(r_0, E_0)$, где φ_0 – квантовый выход связанных, изолированных и термализованных электрон-дырочных пар с начальным радиусом разделения между электроном и дыркой в паре r_0, $P(r_0, E_0)$ – вероятность того, что заряды в электрон-дырочной паре избегут рекомбинации. Как и в ранее опубликованных работах по ФР-композитам с применением сенсибилизаторов *J*-агрегатов цианиновых красителей [11] и углеродных нанотрубок [12], вероятность $P(r_0, E_0)$ рассчитана до степенной зависимости $(E_0)^4$, приведенной в [13]. Экспериментальные точки хорошо совпадают с

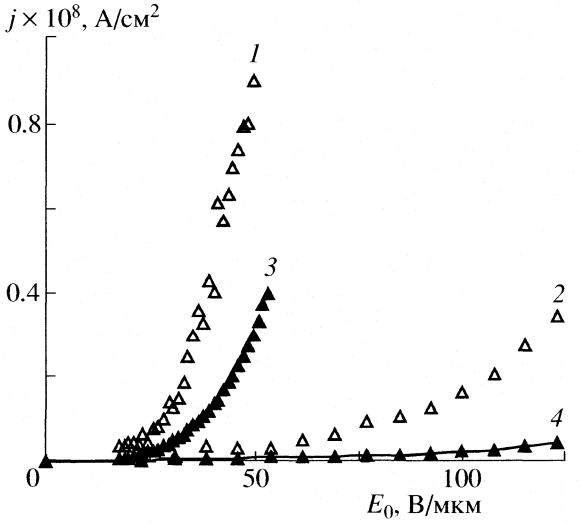


Рис. 2. Полевые зависимости фототока (*1* и *2*) и темнового тока (*3* и *4*) в композитах из ПВК, комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ 5 мас. % в присутствии Fc 20 мас. % (*1*), (*3*) и в его отсутствие (*2*), (*4*).

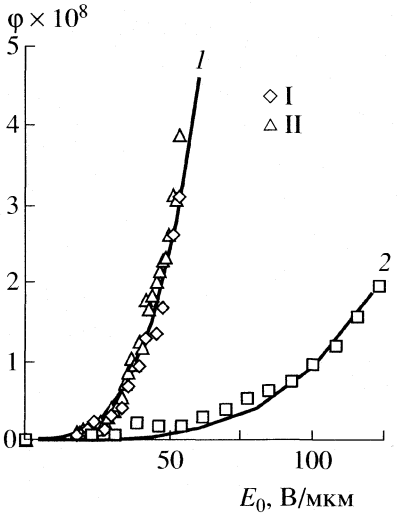


Рис. 3. Полевые зависимости квантовой эффективности $\varphi(E_0)$ в композитах из ПВК, комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ 5 мас. % в присутствии Fc 20 мас. % (*1*) и в его отсутствие (*2*). Интенсивность лазерного излучения I_0 = 0.28 (I) и 5.1 Вт/см^2 (II). Сплошная кривая *1* рассчитана по формализму Онзагера до $(E_0)^4$.

онзагеровской зависимостью при квантовом выходе электрон-дырочных пар $\varphi_0 = 0.01$ в присутствии Fc и $\varphi_0 = 0.00032$ в отсутствие Fc. В обоих случаях начальный радиус разделения зарядов в паре равен $r_0 = 9.8$ Å. Таким образом, введение в слои из ПВК супрамолекулярных ансамблей из комплексов $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ обеспечивает возникновение фотоэлектрической чувствительности при длине волны 1064 нм.

Нелинейные оптические свойства. Оптическую нелинейность оценивали методом генерации второй гармоники в ячейке строения: ITO/Al_2O_3/полимерный слой. При измерении электрод из ITO заземляли, а свободную поверхность полимерного слоя заряжали до определенного отрицательного потенциала нанесением отрицательно заряженных частиц, преимущественно CO_3^-, образующихся при коронном разряде воздуха вблизи поверхности слоя [14]. Слои из ПВК, содержащие комплекс (R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH) 5 мас. %, толщиной ~10 мкм, облучали импульсным Nd:YAG лазером (основная длина волны 1064 нм, длительность импульса 10 нс) в отсутствие коронного разряда и при его включении.

При воздействии лазерного импульса с λ = = 1064 нм появление на выходе из слоя излучения с длиной волны 532 нм свидетельствует о присутствии хромофоров с нелинейными оптическими свойствами. Это излучение выделялось светофильтрами и регистрировалось с помощью фотоумножителя и цифрового вольтметра. Показания цифрового вольтметра были отградуированы в единицах интенсивности второй гармоники J ($J^{0.5} \sim \chi^{(2)}$) по эталонному образцу. Слои из ПВК без добавок не генерируют вторую гармонику. В композитах из ПВК и комплекса Ru(II), по-видимому, в нелинейность дают вклад восприимчивости как второго порядка $\chi^{(2)}$, так и третьего порядка $\chi^{(3)}$, так как обнаруживается слабая генерация второй гармоники лазерного излучения в отсутствие электрического поля. Включение электрического поля (коронного разряда) приводит к увеличению интенсивности второй гармоники. Таким образом, $J^{0.5} \sim (\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E_0)$. При поле E_0 = 12 В/мкм значение $(\chi^{(2)} + \chi^{(3)}E_0) \sim 3$ пм/В.

Сочетание фотоэлектрической чувствительности при 1064 нм с нелинейными оптическими свойствами является достаточной основой для возникновения фоторефракции на длине волны 1064 нм.

Фоторефрактивные свойства. Кинетические кривые двухлучевого взаимодействия были измерены на голографической установке с использованием Nd:YAG лазера непрерывного действия (длиной волны 1064 нм) и ячейки типа сэндвича ITO/Al_2O_3/полимерный композит/ПВС/Al_2O_3/ITO. После высушивания композита в структуре ITO/Al_2O_3/полимерный композит, на поверхность полимерного слоя наносили пленку поливинилового спирта и затем при нагреве до ~100°C прижимали второй электрод/Al_2O_3/ITO. Пленку ПВС наносили с целью ограничения содержания молекулярного кислорода в полимерной композиции [15].

При измерении ФР-свойств ячейка помещалась в область пересечения двух лазерных лучей (~3 мм в диаметре каждый). Эти лучи создают в полимерном слое интерференционную картину. Угол между лучами равен 2θ = 15°, угол между биссектрисой этого угла и нормалью к поверхности ячейки ϕ = 45°. В области ярких интерференционных полос осуществляется фотогенерация электрон-дырочных пар, далее следует их разделение и дрейф в приложенном постоянном электрическом поле E_0 в противоположном направлении до захвата на глубоких ловушках. ФР-эффект возникает в том случае, если заряды разных знаков смещаются на различное расстояние от яркой интерференционной полосы. В результате разделения электронов и дырок образуется периодическое поле пространственного заряда (space charge), E_{sc}, которое направлено перпендикулярно интерференционным полосам [2]. При наличии нелинейных оптических хромофоров периодическое поле индуцирует их электронную поляризацию, что приводит к модуляции показателя преломления Δn, т.е. к формированию фазовой дифракционной решетки. Поле E_{sc} и, следовательно, дифракционная решетка смещены относительно интерференционных полос на фазу $\psi = 2\pi(\pm\Delta x)/\Lambda$, где $\pm\Delta x$ и Λ – пространственный сдвиг и период решетки соответственно. Следствием фазового сдвига является увеличение интенсивности луча (сигнального, или информационного, луча), который распространяется от интерференционной полосы к дифракционной решетке за счет погашения другого луча (накачивающего луча). Если дрейфовая подвижность дырок превышает подвижность электронов, то луч 2 усиливается за счет погашения луча 1 при отрицательном потенциале на выходном электроде. При изменении полярности электродов изменяется направление поля E_0 и фазовый сдвиг меняет знак от $-\psi$ до $+\psi$ и изменяется направление передачи энергии: в этом случае усиливается луч 1, а луч 2 погашается.

Основные измерения ФР-характеристик проведены при использовании полимерного композита из ПВК, комплекса (R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH), 5 и ли 2 мас. % без дополнительных добавок или с добавкой ферроцена (Fc) 20 мас. %. Толщина слоев 6–18 мкм. На рис. 4 представлены кинетические кривые двухлучевого взаимодействия в полимерном композите из ПВК, комплекса (R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH), 5 мас. % и Fc 20 мас. %. Измерения проведены по следующей схеме. Сначала включали луч 2 (интенсивность этого луча на выходе из слоя обозначена как I_{20}) и к выходному электроду прикладывали отрицательный потенциал, создающий внутри образца постоянное поле E_0, направленное от входного электрода (анода) к выходному электроду (катоду). Затем в момент, обозначенный стрелкой вверх, включали луч 1. Это включение, как видно на рис. 4, приводило к увеличению интенсивности луча 2 (в условиях действия луча 1 интенсивность луча 2 обозначена как I_{21}). После того, как интенсивность I_{21} достигала стационарного значения, луч 1 выклю-

чали (на рис. 4 стрелка вниз) и интенсивность луча 2 принимала исходное значение I_{20}. Затем те же измерения проводили при положительном потенциале на выходном электроде (анод и катод менялись местами), при этом, как показано на рис. 4, нижняя ветвь) интенсивность луча 2 не возрастала, а снижалась, одновременно луч 1 усиливался.

Показанные на рис. 4 кинетические кривые изменения интенсивности луча 2 соответствуют зависимостям:

$$\gamma = I_{21}/I_{20} = 1 + (\gamma_0 - 1)[1 - \exp(-(t - t_0)/\tau_e)], \quad (4)$$

$$\gamma = I_{12}/I_{10} = 1 - (\gamma_0 - 1)[1 - \exp(-(t - t_0)/\tau_e)] \quad (5)$$

при отрицательном и положительном потенциалах на выходном электроде соответственно. Как показано на рис. 4, γ_0 – фактор усиления γ после достижения стационарного значения, τ_e (=2.5 с) – время отклика, или постоянная времени формирования дифракционной решетки. Измерения интенсивности луча 1 при включении и выключении луча 2 показали, что луч 1 погашается по зависимости (5) при отрицательном потенциале на выходном электроде и усиливается в соответствии с кривой (4) при положительном потенциале.

В отсутствие барьерного слоя Al_2O_3 кинетическая кривая (4) для луча 2 не приобретала стационарного значения после включения луча 1, а сначала возрастала, достигала максимума и затем снижалась до исходного значения. Такой ход кривой связан с тем, что анод из ITO, как хорошо известно, эффективно инжектирует дырки в полимерные слои с полупроводниковыми свойствами, дырки в приложенном поле дрейфуют к катоду и в условиях замедленного разряда на катоде, создают объемный положительный приповерхностный заряд, который накапливается вблизи катода, обусловливая постепенное снижение действующего внутреннего поля E_0. Поэтому ниже приводятся данные, полученные в ячейках с нанесенным барьерным слоем.

Фактор усиления γ_0 связан с основным ФР-параметром – коэффициентом двухлучевого усиления Г – соотношением

$$\Gamma L = [\ln(\gamma_0 b) - \ln(1 + b - \gamma_0)], \quad (6)$$

где $b = I_1(0)/I_2(0)$ – отношение интенсивностей входных лучей, $L = d/\cos(\phi - \theta)$ – оптический путь луча 2 в слое, d – толщина слоя.

Коэффициент двухлучевого усиления зависит от модуляции показателя преломления Δn и сдвига по фазе между дифракционной и интерференционной решетками:

$$\Gamma = (4\pi\Delta n \cos 2\theta \sin\psi/\lambda). \quad (7)$$

На рис. 5 показано, что в композите из ПВК, $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ и Fc 20 мас. % коэффициент усиления луча 2 при $b = 1$ и отрицательном потенциале на выходном электроде при увеличении приложенного поля от 75 В/мкм до 166 В/мкм растет от Г = 18 до 70 $см^{-1}$ при содержании комплекса 2.5 мас. % и от 30 до 90 $см^{-1}$, если содержание комплекса увеличено до 5 мас. %. В приведенном интервале E_0 время отклика слабо убывает: от ~3 до 2 с. Пунктирной и штриховой линиями даны коэффициенты оптического поглощения в слоях, $\alpha = 2.3A(1064)/d$, равные 15 и 30 $см^{-1}$ при содержании комплекса Ru(II) 2.5 и 5 мас. % соответственно. Как видно на рис. 6, в обоих композитах при значениях $E_0 > 75$ В/мкм коэффициент усиления Г превосходит коэффициент поглощения α.

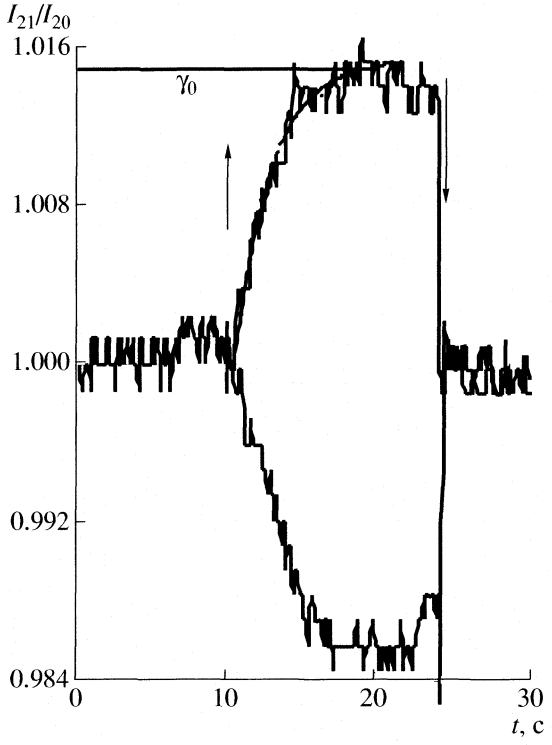


Рис. 4. Кинетические кривые изменения интенсивности луча 2 при отрицательном (верхняя ветвь), а также при положительном потенциале (нижняя ветвь) на выходном электроде. Луч 1 включен (стрелка вверх), выключен (стрелка вниз). Состав композита: ПВК, комплекс $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ 5 мас. % и Fc 20 мас. %. Строение образца: ITO/Al_2O_3/полимерный композит/ПВС/Al_2O_3/ITO. Приложенное поле $E_0 = 105$ В/мкм.

Фактор двухлучевого усиления (γ_0) измерен в композите из ПВК, $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ 5 мас. % и Fc 20 мас. % при различных значениях b. При этом увеличение отношения $b = I_1(0)/I_2(0)$ достигалось снижением интенсивности сигнального луча 2, $I_2(0)$, от максимальной величины $I_2(0) = I_1(0) = 0.14$ Вт/$см^2$ до $I_2(0) = I_1(0)/b$. Экспериментальная зависимость γ_0 от b имеет колоколообразную форму (рис. 6). Фактор двухлучевого усиления, измеренный при поле $E_0 = 105$ В/мкм, при увеличении b от 1 до 6 возрастал от $\gamma_0 = 1.015$ до 1.05, а

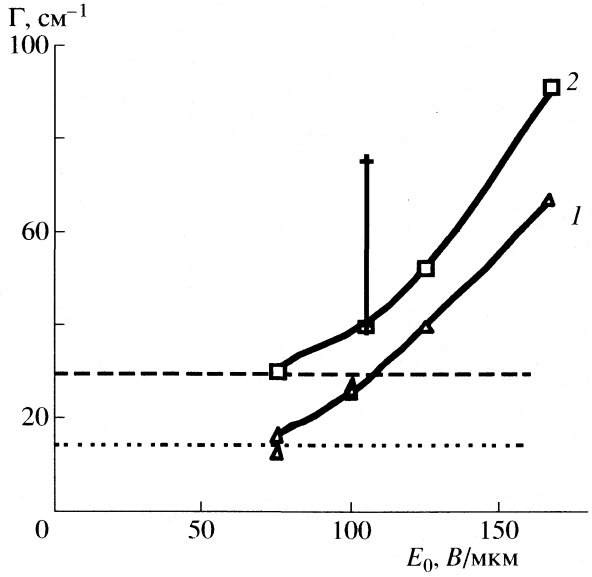


Рис. 5. Полевая зависимость коэффициента двухлучевого усиления Г в композите из ПВК, комплекса $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ и Fc 20 мас. %. Содержание комплекса 2 (*1*) и 5 мас. % (*2*). Вертикальная прямая – возрастание коэффициента Г при увеличении *b* от 1 до 6.

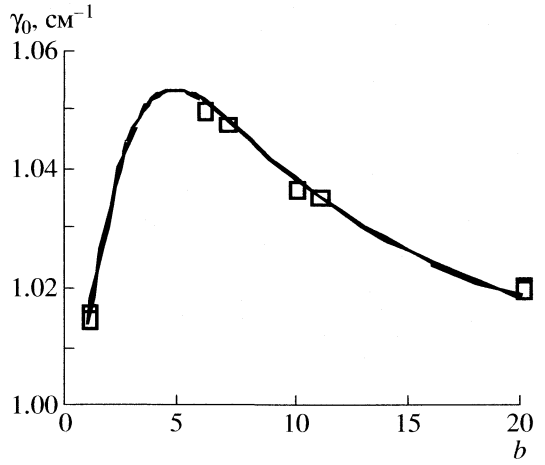


Рис. 6. Зависимость фактора двухлучевого усиления (γ_0) от отношения $b = I_1(0)/I_2(0)$. Композит содержит ПВК, $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ 5 мас. % и Fc 20 мас. %.

затем снижался. Это увеличение γ_0 соответствовало росту коэффициента усиления от Г = 40 до 75 см$^{-1}$ (см. рис. 5). Снижение γ_0 при дальнейшем увеличении *b* обусловлено преобладанием снижения модуляции показателя преломления Δn (см. формулу (7)), которая зависит от амплитуды поля пространственного заряда E_{sc}: $\Delta n \sim E_{sc} + E_{sc}^2$. В свою очередь поле E_{sc} пропорционально модуляции интенсивности света при интерференции $m = 2[I_1(0) \times I_2(0)]^{0.5}/[I_1(0) + I_2(0)] = 2b^{0.5}/(b + 1)]$. Модуляция интенсивности света *m* снижается от 1 до 0.47 при увеличении *b* от 1 до 16. Наилучшему совмещению с экспериментальными точками соответствует показанная на рис. 6 сплошной линией расчетная кривая для фактора усиления $\gamma_0 = (1 + b)/(1 + b \times EXP(-(am + cm^2)))$, в которой $a = 0.85$ и $c = 0.15$.

В соответствии с формулой (7) коэффициент двухлучевого усиления зависит от фазового сдвига ψ. Величина ψ оценена путем подстановки в формулу (7) модуляции Δn, полученной из измерений дифракционной эффективности.

Дифракционная эффективность (η) в отличие от коэффициента Г не зависит от фазового сдвига ψ и связана с модуляцией показателя преломления Δn соотношением

$$\eta = \sin^2(\Delta n \pi d \cos 2\theta)/\{\lambda[\cos(\phi - \theta)\cos(\phi + \theta)]^{0.5}\}. \quad (8)$$

При измерении дифракционной эффективности в качестве считывающего луча использован третий луч длиной волны 633 нм, излучаемый He–Ne-лазером. Этот луч пересекал образец параллельно лучу 1. Поскольку композит обладает фотоэлектрической чувствительностью в этой области, то интенсивность третьего луча уменьшена до $I_3 = 0.02$ мВт/см^2 для ослабления его стирающего действия. Здесь $(\phi + \theta) = 52.5°$ и $(\phi - \theta) = 37.5°$ – углы наклона луча 1 и 2 к нормали к поверхности слоя. Применена следующая последовательность включений: сначала включали считывающий луч 3, затем записывающие решетку лучи 1 и 2. Это включение не приводило к изменению интенсивности луча 3. Затем, через несколько секунд прикладывали поле E_0. В отсутствие электрического поля интенсивность прошедшего через слой луча дается как $I_3(E = 0)$). Приложение поля E_0 обеспечивало условия для формирования дифракционной решетки. После включения постоянного поля E_0, вследствие дифракции, интенсивность прошедшего через слой луча 3 снижалась и достигала постоянного значения $I_3(E = E_0)$. После выключения поля E_0 интенсивность луча 3 возвращалась к исходному значению $I_3(E = 0)$. Величина η определялась по формуле:

$$\eta = [I_3(E = 0) - I_3(E = E_0)]/I_3(E = 0).$$

Измеренная при поле 105 В/мкм дифракционная эффективность составляла 1.5%. Отсюда, рассчитанная по формуле (8) модуляция показателя преломления близка к $\Delta n = 0.0046$. Поскольку в этих условиях коэффициент усиления равен Г = 40 см$^{-1}$, то в соответствии с формулой (7), фазовый сдвиг составляет $\psi = |4.3°|$. Столь малый фазовый сдвиг может быть связан с тем, что заряды обоих знаков подвижны и смещаются в поле E_0 на почти одинаковое расстояние относительно интерференционной полосы. Такое предположение подтверждается при измерении кинетических кривых двухлучевого усиления при повышенных температурах. Измерительная ФР-ячейка типа

сэндвича, приведенного выше строения, включающая композит из ПВК, $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ 5 мас. % и Fc 20 мас. % нагревалась до 45°C. Кинетические кривые двухлучевого усиления луча 2 были измерены в ходе снижения температуры до ~23°C. При температуре ~45°C наблюдается не усиление, а погашение луча 2, но по мере охлаждения образца фактор усиления растет и при температурах вблизи комнатной луч 2 усиливается.

Из этого следует, что дифракционная решетка смещена на фазу $+\psi$ относительно интерференционной полосы при 45°C, но по мере снижения температуры она пересекает интерференционную полосу и смещается в область, соответствующую фазе $-\psi$. Другими словами, в полимерной композиции подвижны как дырки, так и электроны. При повышенных температурах электроны более подвижны, чем дырки, но по мере снижения температуры до комнатной их подвижность уменьшается, и дырки становятся более подвижными, чем электроны.

Таким образом, в композитах из ПВК и $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ за фотоэлектрическую чувствительность при 1064 нм, нелинейно-оптические и, следовательно, фоторефрактивные свойства ответственны супрамолекулярные ансамбли комплексов Ru(II).

Путем аппроксимации уравнения Онзагера к измеренной полевой зависимости квантовой эффективности образования подвижных носителей заряда оценено, что квантовый выход электрон-дырочных пар в композите в присутствии феррооцена составляет $\varphi_0 = 0.01$ и около 0.00032 в его отсутствие, в обоих композитах начальный радиус разделения зарядов в паре составляет $r_0 = 9.8$ Å.

В композите из ПВК, $(R_4Pc)Ru(CO)(CH_3OH)$ (5 мас. %) и Fc (20 мас. %) коэффициент двухлучевого усиления при увеличении приложенного поля от 75 В/мкм до 166 В/мкм растет от $\Gamma = 30$ до 90 $см^{-1}$. Эти значения коэффициента усиления ограничены малым фазовым сдвигом между дифракционной и интерференционной решетками ($\Gamma \sim \sin\psi$). Оценено, что при температуре ~20°C фазовый сдвиг имеет небольшую величину, $\psi = -4.3°$, что связано, по-видимому, лишь с небольшим превышением дырочной подвижности над электронной. Измерено, что при поле $E_0 = 105$ В/мкм увеличение отношения интенсивности накачивающего луча к сигнальному от 1 до 6 приводит к увеличению коэффициента двухлучевого усиления от $\Gamma = 40$ до 75 $см^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 04-03-08051, 05-03-33206, 05-03-32984).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цивадзе А.Ю.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 6.
2. *Ванников А.В., Гришина А.Д., Горбунова Ю.Г. и др.* // Докл. АН. 2005. Т. 403. № 4. С. 489.
3. *Kippelen B., Marder S.R., Hendrickx E. et al.* // Science. 1998. V. 279. P. 54.
4. *Yu P., Balasubramanian S., Ward T.Z. et al.* // Synth. Metals. 2005. V. 155. P. 406.
5. *Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Сахаров С.Г., Цивадзе А.Ю.* // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 12. С. 1966.
6. *Ванников А.В., Гришина А.Д.* // Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984. Гл. 2.
7. *Galmiche L., Mentec A., Pondaven A., L'Her M.* // New J. Chem. 2001. V. 25. № 11. P. 1148.
8. *Orti E., Bredas J.L., Clarisse C.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 2. P. 1228.
9. *Van Steenwinckel D., Hendrickx E., Van Den Broeck K. et al.* // Nonlinear Optics. 2000. V. 35. P. 219.
10. *Гуревич Ю.Я., Плесков Ю.В.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1477.
11. *Ванников А.В., Гришина А.Д., Шапиро Б.И. и др.* // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 6. С. 464.
12. *Licea-Jimenez L., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya. et al.* // Carbon. 2006. V. 44. № 1. P. 113.
13. *Mozumder A.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 11. P. 4300.
14. *Borsenberger P.M., Weiss D.S.* Organic Photoreceptors for Xerography. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1998.
15. *Vannikov A.V., Grishina A.D., Pereshivko L.Ya. et al.* // J. Nonlinear Optical Physics & Materials. 2005. V. 14. № 3. P. 439.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1130–1135

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 577.150.3

ДИССОЦИАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОЛИГОМЕРНЫХ ФОРМ β-ГАЛАКТОЗИДАЗ

© 2007 г. О. С. Пилипенко, Л. Ф. Атякшева, О. М. Полторак, Е. С. Чухрай

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

Поступила в редакцию 05.04.2006 г.

Исследованы процессы диссоциации олигомерных форм β-галактозидаз из различных источников: бактерий *Escherichia coli*, дрожжей *Kluyveromices fragilis* и из печени быка. Определены каталитические константы в реакции гидролиза 2-нитрофенил-β-D-галактопиранозида для димеров и тетрамеров бактериального фермента, димеров и мономеров фермента животного происхождения и димеров дрожжевого фермента. Установлено, что эти величины при 25°C соответственно составляют 180 и 400 $с^{-1}$ для бактериального фермента; 0.01 и 0.08 $с^{-1}$ для β-галактозидазы из печени быка и 45.4 $с^{-1}$ – для дрожжевого фермента; другие олигомерные формы данных β-галактозидаз в исследованных условиях неактивны.

β-галактозидаза (КФ 3.2.1.23) – фермент углеводного обмена микроорганизмов, растений, животных и человека. Ферменты, выделенные из различных организмов или из разных органов одного организма, различаются по своей структуре, функциям и олигомерному составу. Так, β-галактозидазы растений, как правило, представляют собой гетеродимеры, а мономеры неактивны [1]. Исключением являются мономеры β-галактозидаз, выделенных из томатов и чайных листьев [2]. β-галактозидазы выделены из различных органов человека и животных (печень, мозг, кишечник, плацента). По локализации в различных субклеточных структурах и выполняемым функциям можно различить, по крайней мере, три типа β-галактозидаз млекопитающих [3]: лизосомные, растворимые цитозольные и локализованные на внутриклеточных мембранах. Активными формами β-галактозидаз млекопитающих могут быть мономеры, димеры, тетрамеры [4] и мультиферментные комплексы [5]. Из печени человека выделена β-галактозидаза [6], у которой активны мономеры, димеры и декамеры, причем активность мономеров очень незначительна, а активность декамеров вдвое ниже активности димеров. Наиболее многочисленны и разнообразны β-галактозидазы микроорганизмов (бактерии, грибы, дрожжи). К настоящему времени для четырех β-галактозидаз микроорганизмов методом РСА исследованы третичные структуры. Это бактериальные ферменты из *E. coli* [7], *Sulfolobus solfataricus* [8], *Thermus thermophilus A*4 [9] и грибная β-галактозидаза (*Penicillium sp.*) [10].

Рентгеноструктурные исследования показали, что β-галактозидазы *E. coli* и *Sulfolobus solfataricus* – гомотетрамеры с молекулярными массами 464 и 240 кДа соответственно. Активная форма β-галактозидазы *Thermus thermophilus A*4 – гомотример с молекулярной массой 219 кДа, а у β-галактозидазы из грибов *Penicillium sp.* активны мономеры (M = 120 кДа). Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют, что каталитически активными формами большинства β-галактозидаз микроорганизмов обычно являются димеры и тетрамеры, иногда мономеры, а также мультиферментные комплексы. Ассоциаты большего порядка, чем тетрамеры обычно неактивны. Так, например, у дрожжевой β-галактозидазы *Kluyveromyces lactis* каталитически активны димеры и тетрамеры, а мономеры и тримеры неактивны [11]. У бактериального фермента *Saccharopolyspora rectivirgula* активны мономеры [12], у дрожжевой β-галактозидазы *Kluyveromyces fragilis* активны димеры [13], этот фермент в определенных условиях может образовывать неактивные ассоциаты [14, 15]. Наиболее изученная из всех β-галактозидаз – фермент, выделенный из бактерий *E. coli*, – существует в виде активных тетрамеров и димеров, ее мономеры неактивны [7, 16]. В определенных условиях могут существовать также неактивные димеры бактериальной β-галактозидазы *E. coli* [17].

Олигомеры различного состава могут взаимопревращаться в результате процессов ассоциации и диссоциации. Так, например, одна из β-галактозидаз, выделенных из мозга быка [18], в нейтральной области pH представляет собой мономеры, а при сдвиге pH в кислую область происходит ассоциация мономеров в активные димеры. Аналогичным образом ведут себя мономеры кислой β-галактозидазы из селезенки свиньи [19]. Три олигомерные формы β-галактозидазы, выделенные из печени быка, устойчивы при pH 4.5, но диссоциируют с образованием низкомолекулярных форм фермента при pH 7.0 [20]. Кислая β-га-

лактозидаза, обнаруженная в организме крысы, при значениях pH 3.5–4.3 существует в виде тетрамеров (M = 320 кДа), которые в условиях нейтральных значений pH обратимо диссоциируют на димеры и мономеры, имеющие молекулярные массы 180 и 92 кДа соответственно [21]. Фермент, выделенный из мутантных форм *E. coli*, в растворе представляет собой равновесную смесь неактивных димеров и мономеров [17].

Цель данного исследования – определить активности олигомерных форм различных β-галактозидаз и константы равновесия диссоциации, используя зависимость активности фермента от разведения. Это возможно, если олигомеры различного состава обладают разной каталитической активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы β-галактозидазы из четырех различных источников: бактериальный, дрожжевой, грибной и животный ферменты. Использованы следующие препараты: грибная β-галактозидаза *Penicillium canescens* (*P. canescens*), штамм F-178, содержание белка в препарате 15%; дрожжевая β-галактозидаза *Kluyveromyces fragilis* (*Kl. fragilis*), Fluka, с содержанием белка 10%; бактериальная β-галактозидаза *Escherihia coli* (*E. coli*), Sigma, содержащая 80% белка; β-галактозидаза из печени быка, Sigma, с содержанием белка в препарате 95%. Характеристики исследованных ферментов приведены в табл. 1.

Активность ферментов определяли по скорости гидролиза синтетического субстрата – 2-нитрофенил-β-D-галактопиранозида. Один из продуктов гидролиза (*o*-нитрофенол) анализировали спектрофотометрически. Процессы ассоциации–диссоциации в растворах исследовали в оптимуме pH активности при температуре 25°C, а для β-галактозидазы *E. coli* – в интервале температур 4–45°C. При работе с β-галактозидазой *P. canescens* использовали 0.1 M фосфат-цитратный буфер (pH 4.5), при работе с другими β-галактозидазами – 0.1 M фосфатный буфер (pH 7.5). Для достижения равновесия процессов диссоциации растворы ферментов выдерживали при температуре ~20°C в течение 5–6 ч. При повышенных температурах это время было меньше, а при более низких – соответственно увеличивалось.

Полученные экспериментальные зависимости относительной удельной активности β-галактозидаз от разведения (отношение начальной концентрации c_0 к текущей концентрации фермента c) приведены на рис. 1. В табл. 2 даны интервалы исследованных концентраций и удельные активности исследованных β-галактозидаз при начальной (максимальной) концентрации, когда разведение (c_0/c) равно 1.

Таблица 1. Олигомерный состав и свойства исследованных β-галактозидаз

Олигомерный состав*	M, кДа*	Активные формы*	pH	$K_м$, мМ
Бактерии *Escherichia coli*				
Тетрамер	464	Тетрамер	7.0–7.5	0.093
Гомодимер	232	Димер		
Мономер	116			
Дрожжи *Kluyveromices fragilis*				
Гетеродимер	203	Димер	7.2–7.5	1.0
Мономеры	90 и 120			
Ассоциаты				
Грибы *Penicillium canescens*				
Тетрамер	440–560	Тетрамер	4.2–4.5	1.0
Гомодимер	220–280	Димер		
Мономер	110–140			
Печень быка				
Мономер	41	Мономер	7.0–7.5	2.5

* Данные взяты из литературы. Оптимум pH активности и константа Михаэлиса (в pH оптимуме) определены для реакции гидролиза 2-нитрофенил-β-D-галактопиранозида при 25°C.

Как видно из рис. 1 в исследованном интервале активность β-галактозидазы *P. canescens* не зависит от концентрации фермента. Это может быть обусловлено как отсутствием процессов ассоциа-

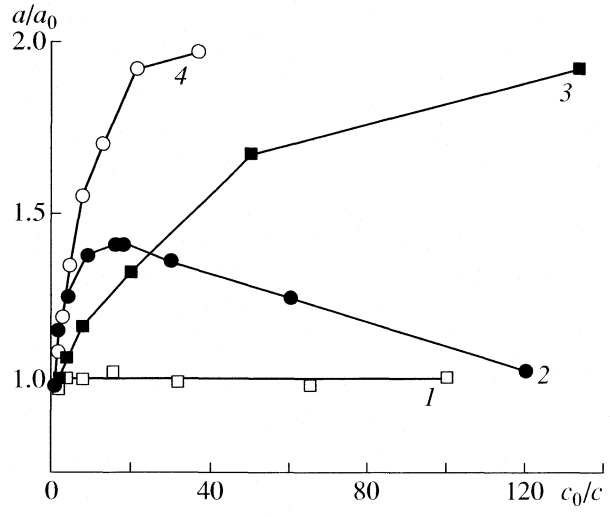


Рис. 1. Зависимости относительной удельной активности (a/a_0) от разведения (c_0/c) для β-галактозидаз из различных источников: *1* – грибы *P. canescens*, *2* – дрожжи *Kl. fragilis*, *3* – бактерии *E. coli*, *4* – печень быка. Температура 25°C, оптимум pH. Интервал исследованных концентраций и удельная активность препаратов при разведении, равном единице (a_0), приведены в табл. 2.

Таблица 2. Удельные активности β-галактозидаз при разведении (c_0/c), равном единице, и интервалы исследованных концентраций. (Удельная активность – число молекул субстрата, превращающихся в 1 с в расчете на 1 активный центр)

c_0, м	a	Δc, м
Escherichia coli		
1.7×10^{-8}	180	1.3×10^{-10}–1.7×10^{-8}
Kluyveromices fragilis		
3.6×10^{-7}	22	2.0×10^{-10}–3.6×10^{-7}
Penicillium canescens		
3.4×10^{-7}	35	3.4×10^{-9}–3.4×10^{-7}
Печень быка		
2.6×10^{-5}	0.036	6.5×10^{-7}–2.6×10^{-5}

Обозначения: a – удельная активность, Δc – интервал концентрации фермента.

ции–диссоциации, так и одинаковой удельной активностью олигомеров, находящихся в равновесии. Данная зависимость неинформативна и не позволяет определить активности разных олигомерных форм фермента. Удельные активности β-галактозидаз, выделенных из бактерий *E. coli* и печени быка, возрастают с увеличением разведения, что может быть обусловлено диссоциацией олигомеров на более активные составляющие. Зависимость удельной активности β-галактозидазы *Kl. fragilis* от концентрации фермента проходит через максимум. Такая зависимость свидетельствует, что активный фермент может диссоциировать с образованием менее активных субъединиц, а также образовывать менее активные (или неактивные) ассоциаты.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения активности олигомерных форм β-галактозидаз использованы разработанные ранее подходы [22]. В общем случае схему процесса диссоциации тетрамерного фермента (например, β-галактозидаза *E. coli*) можно представить следующим образом:

$$E_4 \Leftrightarrow 2E_2 \Leftrightarrow 4E_1, \qquad (1)$$

где E_4, E_2 и E_1 – тетрамеры, димеры и мономеры соответственно.

Если исходной олигомерной формой фермента являются димеры (β-галактозидаза из *Kl. fragilis*) или мономеры (печень быка), то на практике можно ожидать выполнения правой части схемы (1). Величина удельной активности фермента складывается из двух слагаемых, каждое из которых представляет собой произведение удельной каталитической активности соответствующей олигомерной формы на ее долю. Для системы:

$$2p \Leftrightarrow P$$

справедливо выражение:

$$a = a_1\frac{[p]}{[E]_0} + a_2\frac{2[P]}{[E]_0} = a_2 + \frac{2(a_1 - a_2)}{1 + (1 + 8K[E]_0)^{1/2}} = a_1 + (a_2 - a_1)\frac{(1 + 8K[E]_0)^{1/2} - 1}{(1 + 8K[E]_0)^{1/2} + 1}, \qquad (2)$$

где a_1 и a_2 – удельная активность продуктов диссоциации p и ассоциатов фермента P соответственно. Если ассоциаты фермента не обладают ферментативной активностью или в разбавленных растворах фермента активностью ассоциатов можно пренебречь, то преобразованием уравнения (2) можно получить:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{2K_{acc}}{a_1^2}A, \qquad (3)$$

и определить из экспериментальной зависимости удельную активность продукта диссоциации (a_1).

Если величина a_1 определена верно, то экспериментальные данные должны спрямляться в координатах уравнения

$$a = a_2 + \left(\frac{(a_1 - a_2)}{2K_{acc}}\right)^{1/2}\left(\frac{(a_1 - a)}{[E]_0}\right)^{1/2}, \qquad (4)$$

что позволяет определить величины a_2 и K_{acc}.

На рис. 2 приведены экспериментальные результаты для фермента из печени быка в координатах уравнений (3) и (4). Полученные значения удельных активностей димеров и мономеров данного фермента приведены в табл. 3. Известно, что биологически активной единицей нейтральной β-галактозидазы из печени быка являются мономеры [23]. Наблюдаемое на опыте уменьшение удельной активности при увеличении концентрации фермента обусловлено ассоциацией активных мономеров с образованием менее активных димеров. Их удельные активности составляют 0.080 и 0.012 молек./(с акт. ц.) соответственно, т.е. различаются более чем в шесть раз.

Зависимость удельной активности β-галактозидазы из *Kl. fragilis* от ее начальной концентрации (рис. 3) проходит через максимум. Каталитически активной единицей данного фермента являются димеры [13, 14], поэтому можно предположить, что при концентрациях $<2 \times 10^{-8}$ М снижение активности фермента обусловлено диссоциацией димера на неактивные мономеры. При более высоких концентрациях фермента преобладают процессы ассоциации активных димеров с образованием ме-

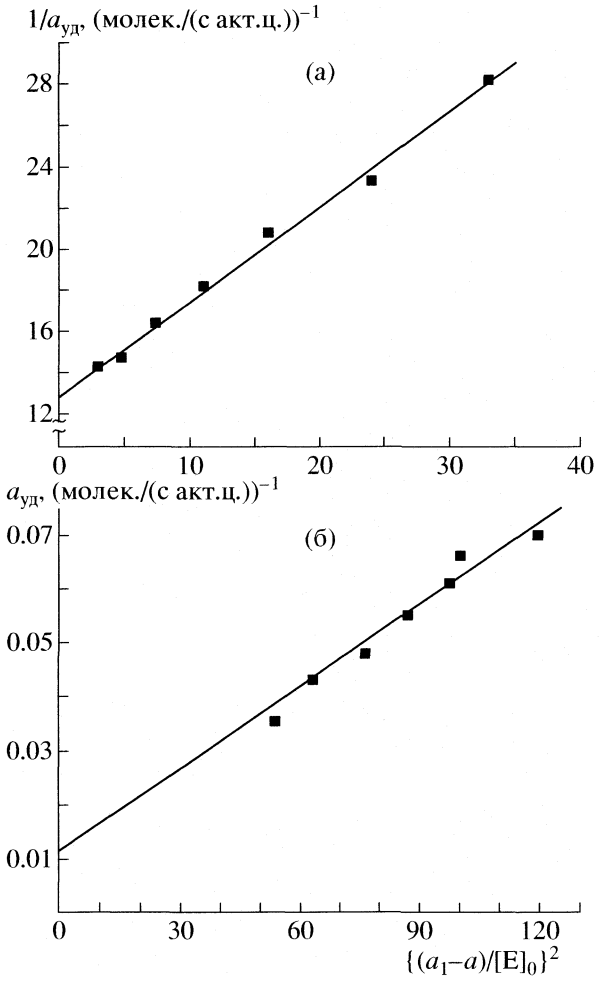


Рис. 2. Определение удельной активности мономеров (а) β-галактозидазы из печени быка линеаризацией экспериментальных данных в координатах уравнения (3) и удельной активности димеров (б) в координатах уравнения (4). Удельные активности мономеров (a_1) и димеров (a_2) определены из отрезков, отсекаемых от оси ординат.

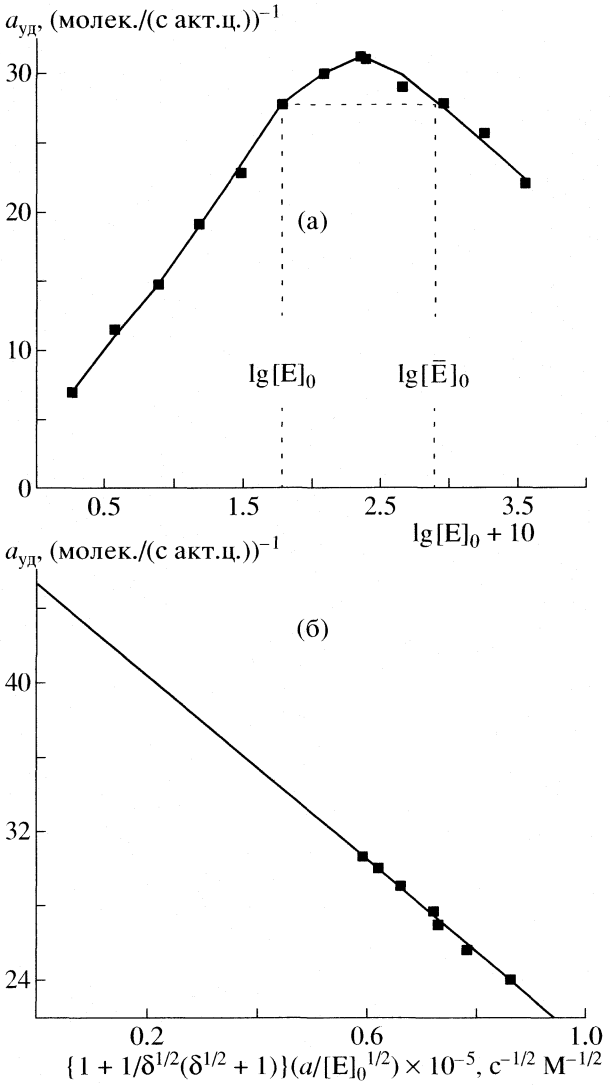


Рис. 3. Зависимость удельной активности β-галактозидазы из дрожжей *Kl. fragilis* от концентрации фермента (а) и определение активности димеров и равновесной константы ассоциации мономеров K_1 "разностным методом" (б); $[\bar{E}]_0 = \delta[E]_0$. Удельная активность димеров (a_2) определена из величины отрезка, отсекаемого от оси ординат, K_1 – из углового коэффициента полученной прямой (б).

нее активных (неактивных) тетрамеров и ассоциатов более высокого порядка. Образование таких ассоциатов по механизму димеризации или бесконечной линейной ассоциации предполагали авторы [15], обнаружившие уменьшение каталитической активности β-галактозидазы из *Kl. fragilis* при увеличении концентрации фермента. Авторы [14] получили электронные микрофотографии ассоциатов данного фермента, содержащие 9–10 субъединиц.

При $a_0 = 0$ и $a_4 = 0$ в схеме (1), зависимость a от $[E]_0$ определяется тремя кинетическими параметрами: активностью димеров a_2, константой ассоциации K_1 для равновесия $2E_1 \Leftrightarrow E_2$ и константой ассоциации K_2 для равновесия $2E_1 \Leftrightarrow E_4$. Величины a и $[E]_0$ связаны следующим соотношением:

$$\left(1 - \frac{a}{a_2}\right) - \left(\frac{a}{2a_2K_1[E]_0}\right)^{1/2} - 4K_4[E]_0^3\left(\frac{a}{2a_2K_1[E]_0}\right)^2 = 0, \qquad (5)$$

$$K_4 = K_2K_1^2.$$

Для расчета кинетических параметров из экспериментальной зависимости удельной активности от концентрации фермента (рис. 3а) использовали "разностный метод" [22]. Для этого на кривой

Таблица 3. Параметры равновесных процессов ассоциации–диссоциации в растворах β-галактозидаз из различных источников (рассчитаны на мономер β-галактозидазы массой 116, 100 и 41 кДа для фермента бактериального, дрожжевого и животного происхождения соответственно). Температура 25°C

Источник фермента	*Escherichia coli*	*Kluyveromyces fragilis*	Печень быка
Равновесие в растворе	$E_4 \Leftrightarrow 2E_2$	$E_4 \overset{K_2}{\Longleftrightarrow} 2E_2 \overset{K_1}{\Longleftrightarrow} 4E_1$	$E_2 \Leftrightarrow 2E_1$
K, М	1.0×10^{-9}	$K_1 = 2.7 \times 10^{-9}$ $K_2 = 8.3 \times 10^{-8}$	7.0×10^{-6}
k, c^{-1}	400 (димер) 180 (тетрамер)	45.4 (димер) мономеры и тетрамеры неактивны	0.012 (димер) 0.080 (мономер)

Обозначения: K – константа диссоциации, k – каталитическая константа.

зависимости a от $[E]_0$ были выбраны две точки с одинаковой ординатой (a) и с абсциссами $[E]_0$ и $[\bar{E}]_0 = \delta[E]_0$, где $\delta > 1$, как показано на рис. 3. Параметры a_2 и K_1 определены (рис. 3б) линеаризацией экспериментальных данных в координатах уравнения

$$a = a_2 - \left(\frac{a_2}{2K_1}\right)^{1/2}\left\{\left[1 + \frac{1}{\sqrt{\delta}(\sqrt{\delta}+1)}\right]\left(\frac{a}{[E]_0}\right)^{1/2}\right\}. \quad (6)$$

После нахождения a_2 и K_1 параметр K_4 рассчитывали по формуле

$$K_4 = \frac{\{2a_2K_1/a[E]_0\}^{3/2}}{4\sqrt{\delta}(\sqrt{\delta}+1)}. \quad (7)$$

Определенная из экспериментальных данных удельная активность димеров (a_2) β-галактозидазы из *Kl. fragilis* составляет 45.4 молек./(с акт.ц.) Значения констант ассоциации мономеров (K_1) и димеров (K_2) составляют 3.7×10^8 M^{-1} и 1.2×10^7 M^{-1} соответственно. Полученные данные свидетельствуют, что β-галактозидаза *Kl. fragilis* активна в интервале концентраций 10^{-9}–10^{-7} М, а максимальную активность, соответствующую максимальной концентрации димеров, проявляет при концентрации ~2×10^{-8} М.

Активными формами бактериальной β-галактозидазы *E. coli* являются тетрамеры и димеры, мономеры фермента неактивны. При температуре 25°C для этого фермента реализуется только левая часть схемы (1), а правая часть данной схемы (диссоциация димеров) преобладает при температурах 40°C и выше. В результате диссоциации тетрамеров образуются более активные димеры, и удельная активность фермента при 25°C возрастает с увеличением разведения (см. рис. 1). Удельную активность димеров бактериальной β-галактозидазы определяли линеаризацией экспериментальных данных в координатах уравнения (3), активность тетрамеров оценивали из предела, к которому стремится активность при увеличении концентрации фермента. Активность димеров бактериальной β-галактозидазы более чем в два раза выше активности ее тетрамеров. Полученные данные представлены в табл. 3.

Проведенное исследование подтвердило данные литературы о существовании активных димеров и тетрамеров у β-галактозидазы из *E. coli*, активных димеров у дрожжевого фермента из *Kl. fragilis* и активных мономеров у β-галактозидазы из печени быка. Показано, что в растворах β-галактозидазы из печени быка мономеры обратимо ассоциируют с образованием менее активных димеров. У дрожжевого фермента из *Kl. fragilis* димеры – единственная активная форма. При ассоциации и диссоциации димеров образуются неактивные формы фермента. Таким образом, димеры – общая активная форма исследованных нами бэта-галактозидаз, причем их активности различаются на порядки (см. табл. 3).

Суммарная каталитическая активность олигомерного фермента зависит от относительного содержания его форм, обладающих разной активностью. Относительное содержание олигомеров разного состава определяется константой равновесия диссоциации (ассоциации) и зависит от начальной концентрации фермента и температуры. Проведенное нами исследование показало, что бактериальная β-галактозидаза из *E. coli* в 0.1 М фосфатном буфере pH 7.5, температуре 25°C и концентрациях, превышающих 1.0×10^{-8} М, существует в виде активных тетрамеров. При меньших концентрациях данного фермента тетрамеры диссоциируют с образованием более активных димеров, общая активность ферментного препарата возрастает. При концентрации бактериальной β-галактозидазы ~3.5×10^{-10} М содержание димеров и тетрамеров в равновесной смеси приблизительно одинаково. При концентрации фермента 3.5×10^{-9} М и температуре 25°C содержание димеров в растворе бактериальной β-галактозидазы составляет ~9%, уменьшается до 3% при 10°C и возрастает до 15–20% при 30°C. При температурах, превышающих 35°C, активность бактериаль-

ного фермента начинает уменьшаться за счет образования неактивных мономеров. Образование неактивных субъединиц в результате обратимой диссоциации олигомера происходит в результате разрушения структуры конформационного замка (многоточечный контакт между белковыми глобулами в олигомере) и является начальной стадией необратимой инактивации олигомерного фермента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Triantafillidou D., Georgatsos J.G.* // J. Protein Chemistry. 2001. V. 20. № 7. P. 551.
2. *Halder J., Bhaduri A.* // J. Natr. Biochem. 1997. V. 8. № 7. P. 378.
3. *Leparou S., Padrines M., Placier G., Colas B.* // Biochim. Et Biophys. Acta. 1997. V. 1336. № 3. P. 522.
4. *Skudlarek M.D., Tulsiani D.R., Orgebin-Crist M.C.* // Biochem. J. 1992. V. 286. P. 907.
5. *Frost R.G., Holmes E.W., Norden A.G.W.* // Ibid. 1978. V. 175. P. 181.
6. *Heyworth V., Neumann E.F., Wynn C.H.* // Ibid. 1981. V.193. P. 773.
7. *Jacobson R.H., Zhang X-J., DuBose R.F., Matthews B.W.* // Nature. 1994. V. 369. P. 761.
8. *Aguilar C.F., Sanderson I., Moracci M. et al.* // J. Mol. Biol. 1997. V. 271. № 5. P. 789.
9. *Hidaka M., Fushihobu S., Ohtsu N. et al.* // Ibid. 2002. V. 322. № 1. P. 79.
10. *Rojas A.L., Nagem R.A.P., Neustroev K.N. et al.* // JMB. 2004. V. 343. P.1281.
11. *Becerra M., Cerdan E., Gonzalez Siso M.B.* // Biotechn. Techniques. 1998. V. 12. P. 253.
12. *Harada M., Inohara M., Nakao M. et al.* // J. Biol. Chem. 1994 V. 269. P. 22021.
13. *Ladero M., Santos A., Garcia J.L. et al.* // Enzyme and Microbial Technology. 2002. V. 30. P. 392.
14. *Mahoney R.R., Whitaker J.R.* // J. of Food Science. 1978. V. 43. P. 584.
15. *Лайдсаар Р.Б., Паппель К.Э., Кестнер А.И. и др.* // Вестн. МГУ. Химия. 1982. Т. 23. № 4. С. 354.
16. *Poltorak O.M., Chuhkrai E.C., Atyaksheva L.F., Torshin I.Yu.* // Rus. J. of Physical Chemistry. V. 74. Suppl. 3. 2000. P. 5559.
17. *Gallaher C.N., Huber R.E.* // Biochemistry. 1997. V. 36. P. 1281.
18. *Yamamoto Y., Nishimura K.* // Int. J. Biochem. 1986. V. 18. № 4. P. 327.
19. *Hiraiwa M., Uda Y.* // J. Biochem. 1986. V. 100 P. 707.
20. *Hiraiwa M., Shiraishi T., Uda Y.* // Ibid. 1986. V. 100. № 1. P. 255.
21. *Skudlarek M.D., Tulsiani D.R., Orgebin-Crist M.C.* // Biochem. J. 1992. V. 286. P. 907.
22. *Курганов Б.И.* Аллостерические ферменты. М.: Наука, 1978. 248 с.
23. *Distler J.J., Jourdian G.W.* // J. of Biol. Chem. 1973. V. 248. № 19. P. 6772.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1136–1139

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ БИЛИРУБИН–СОЛИ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ–КРЕМНЕЗЕМ

© 2007 г. Н. Н. Власова, Л. П. Головкова, О. В. Севериновская

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: vlabars@i.com.ua

Поступила в редакцию 26.04.2006 г.

Изучено взаимодействие билирубина с некоторыми желчными солями в водных растворах. Рассчитаны константы связывания билирубина с димерами таурохолата и тримерами тауродезоксихолата. Исследована адсорбция билирубина и желчных кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема. Показано, что конъюгированные с таурином желчные кислоты практически не адсорбируются на поверхности кремнезема из мицеллярных растворов; адсорбция билирубина уменьшается при повышении концентрации желчных солей в растворе; сродство свободного билирубина к поверхности кремнезема не зависит от природы желчной кислоты; комплексы билирубина с желчными солями обладают меньшим сродством к поверхности, чем свободный билирубин.

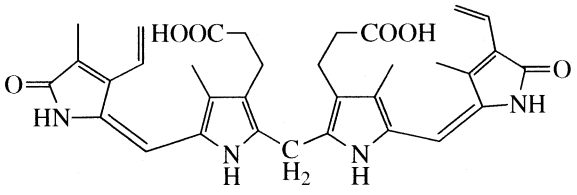
Билирубин, желто-оранжевый пигмент – продукт катаболического распада гема в печени, в избыточных количествах служит причиной ее заболеваний [1]. Известно также, что его осаждение из желчи является немаловажным фактором в образовании желчных камней [2]. Было показано, что высокодисперсный кремнезем в качестве энтеросорбента оказывает положительное действие при лечении заболеваний печени [3]. Основой такого терапевтического эффекта может быть адсорбция билирубина и солей желчных кислот. Нами была изучена адсорбция билирубина и желчных кислот из индивидуальных водных растворов [4, 5]. Билирубин практически не растворим в воде при кислых и нейтральных значениях pH вследствие образования внутримолекулярных водородных связей [1]. В нормальной желчи билирубин солюбилизирован желчными солями. Желчные соли играют важную роль во многих физиологических и биологических системах благодаря своим поверхностно-активным свойствам [6]. Большинство желчных солей в водных растворах формируют молекулярные агрегаты (мицеллы) и солюбилизируют многие не растворимые в воде соединения. В желчи человека существует несколько типов желчных солей. Желчные соли, конъюгированные с таурином, обычно представлены в наибольших количествах.

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия билирубина и желчных солей (таурохолата и тауродезоксихолата натрия) в водных растворах и их адсорбции на поверхности высокодисперсного кремнезема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

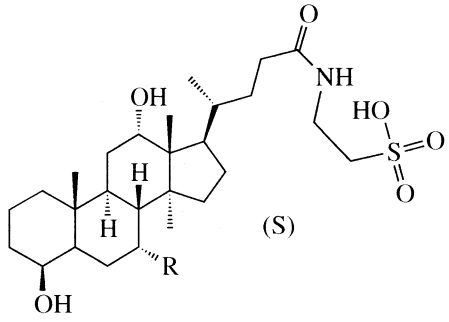
В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем А-300 с удельной поверхностью 300 $м^2/г$ (Украина, г. Калуш), билирубин, таурохолат натрия и тауродезоксихолат натрия ("ч", Fluka, Швейцария).

Взаимодействие билирубина (B)



(B)

с желчными кислотами (S)



(S)

(R = OH (таурохолевая),
R = H (тауродезоксихолевая) кислоты)

в растворе изучали спектрофотометрически (спектрофотометр Specord M-40 (Carl Zeiss, Германия)) для серий растворов с постоянной концентрацией билирубина (10 мкмоль/л) и переменными концентрациями желчных солей (от 1 до 20 ммоль/л) при pH 7.4 (фосфатный буфер) и температуре

37°C. Концентрации билирубина определяли по собственному поглощению в видимой области, желчных кислот – по поглощению продукта реакции с концентрированной серной кислотой.

Адсорбцию билирубина и желчных кислот изучали при той же температуре (37°C). Такая температура была выбрана для того, чтобы избежать возможного гелеобразования при высоких концентрациях желчных солей и для приближения к физиологическим условиям. Навески кремнезема добавляли к растворам, содержащим постоянную концентрацию билирубина и различные концентрации желчных солей (см. выше), так что концентрация кремнезема составляла 10 г/л. Все суспензии выдерживали в течение 1 ч в темноте во избежание фотохимического разложения билирубина. Кремнезем отделяли центрифугированием (8000 об/мин, 10 мин). Определяли равновесные концентрации билирубина и желчных солей. Величины адсорбции компонентов рассчитывали по разности исходных и равновесных концентраций.

Константы комплексообразования в растворе и на поверхности рассчитывали с помощью программы GRFIT [7], которая может быть использована для расчета равновесий как в растворах, так и в гетерогенных системах.

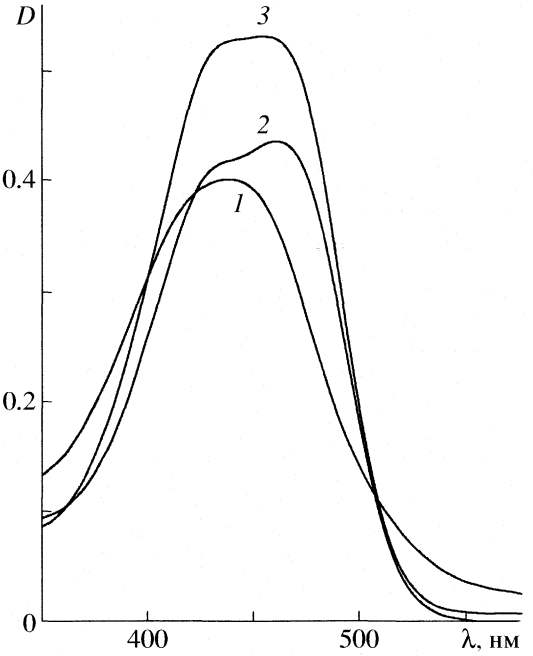


Рис. 1. Спектры поглощения билирубина (10 мкмоль/л) в буферном растворе (*1*) и в растворе, содержащем 20 ммоль/л таурохолата (*2*) или тауродезоксихолата (*3*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие билирубина (B), таурохолата и тауродезоксихолата изучали спектрофотометрически путем сравнения характеристик поглощения билирубина в фосфатном буфере (pH 7.4) и в растворе желчных солей. В буферном растворе в спектре поглощения билирубина наблюдается слегка асимметричная полоса с максимумом при 438 нм. В присутствии желчных солей положение полосы поглощения билирубина изменяется: при концентрациях желчных солей от 1 до 6–8 ммоль/л она сдвигается в область коротких длин волн (~420 нм). При увеличении концентрации желчных солей до 20 ммоль/л эта полоса сдвигается в длинноволновую область (460–480 нм) (рис. 1). В соответствии с данными [8], мы предположили, что такое поведение полосы поглощения билирубина может быть объяснено двумя типами взаимодействия между билирубином и желчными солями.

Для лучшего понимания механизма взаимодействия билирубина и желчных солей мы рассмотрели состав растворов желчных солей в зависимости от их концентрации. В работе [9] отмечается, что процесс самоассоциации желчных солей не совпадает с моделью мицеллообразования, характерной для типичных поверхностно-активных веществ с гибкой цепью, а, скорее, представляет собой постепенное увеличение размеров образующихся агрегатов. Была предложена следующая модель образования мицелл: при концентрациях ниже 1 ммоль/л желчные кислоты существуют преимущественно в виде мономеров. При концентрациях от 1 до 10 ммоль/л наблюдается образование малых ассоциатов (димеров для таурохолевой кислоты, и тримеров – для тауродезоксихолевой кислоты). В области концентраций от 10 до 50 ммоль/л образуются большие агрегаты (первичные мицеллы), в состав которых димеры и тримеры входят как структурные единицы.

Состав и концентрационные области существования ассоциатов, образованных таурохолатом натрия и тауродезоксихолатом натрия в водных мицеллярных растворах, изучены в [10, 11]. Показано, что состав мицелл зависит от pH, ионной силы и концентрации желчной соли. По приведенным в [10, 11] диаграммам распределения агрегатов с различной степенью ассоциации и различным содержанием ионов натрия мы выбрали данные, соответствующие нашим экспериментальным условиям, и рассчитали константы ассоциации для таурохолата и тауродезоксихолата по уравнению:

$$nS \longleftrightarrow S_n, \qquad (1)$$

где $n = 2$, $\lg K = 2.68 \pm 0.06$ для таурохолата и $n = 3$, $\lg K = 6.03 \pm 0.05$ для тауродезоксихолата.

Для более полной характеристики изменений, происходящих в присутствии желчных солей, были записаны дифференциальные спектры серий

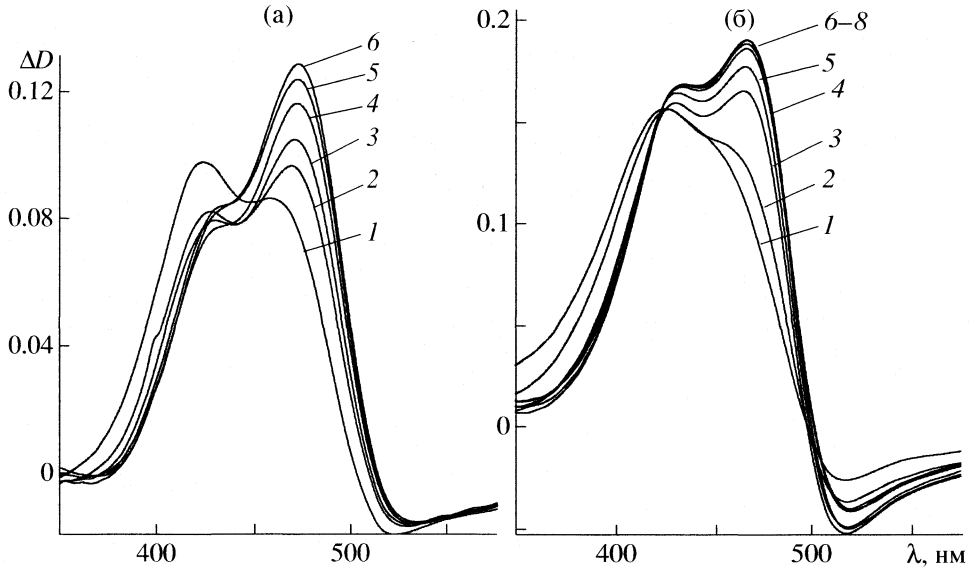


Рис. 2. Дифференциальные спектры поглощения растворов билирубина (10 мкмоль/л) с различными концентрациями таурохолата (а: *1* – 2, *2* – 6, *3* – 8, *4* – 12, *5* – 16, *6* – 20 ммоль/л) и тауродезоксихолата (б: *1* – 1, *2* – 3, *3* – 7, *4* – 12, *5* – 14, *6* – 15, *7* – 18, *8* – 20 ммоль/л).

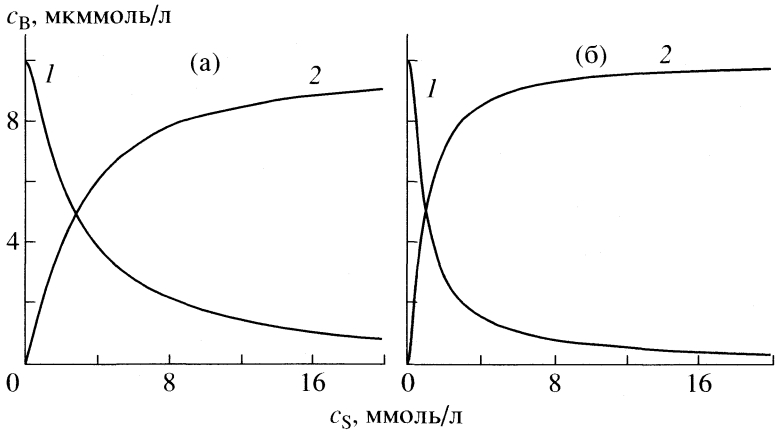


Рис. 3. Концентрации свободного билирубина (*1*) и связанного (*2*) с димерами таурохолата (а) или тримерами тауродезоксихолата (б) в зависимости от концентрации желчных солей (c_S).

растворов, содержащих постоянную концентрацию билирубина (10 мкмоль/л) и различные количества S (1–20 ммоль/л). Результаты представлены на рис. 2. Предположив, что различие интенсивностей поглощения при 475 и 468 нм обусловлено комплексообразованием билирубина с димерами таурохолата и тримерами тауродезоксихолата соответственно, мы рассчитали соответствующие константы связывания:

$$S_n + B \longleftrightarrow S_n - B, \qquad (2)$$

$n = 2$, $\lg K = 3.16 \pm 0.07$ для таурохолата и $n = 3$, $\lg K = 3.75 \pm 0.06$ для тауродезоксихолата. Используя полученные константы связывания, мы рассчитали концентрации свободного и связанного билирубина в растворах, содержащих желчные соли, с помощью программы GRFIT (рис. 3).

В соответствии с [8], мы предположили, что мономеры желчных кислот взаимодействуют с билирубином по гидрофильному механизму. Это приводит к гипсохромному сдвигу полосы поглощения билирубина по сравнению с наблюдаемой в индивидуальном буферном растворе. Димеры и тримеры желчных кислот, по-видимому, образуют с билирубином прочные комплексы по гидрофобному механизму, что служит причиной батохромного сдвига полосы поглощения билирубина.

Была изучена адсорбция билирубина и желчных солей из их совместных растворов как функция концентрации желчной соли. Все концентра-

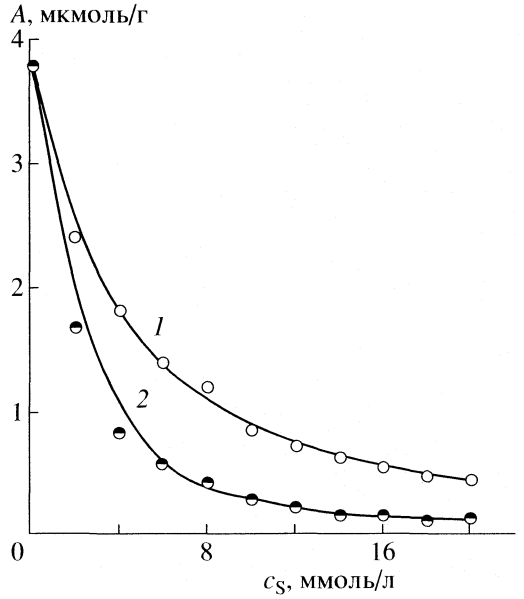


Рис. 4. Адсорбция билирубина на поверхности кремнезема из растворов, содержащих таурохолат (*1*) и тауродезоксихолат (*2*); линии – расчет, точки – экспериментальные значения адсорбции.

ции B и S были такими же, как и при спектрофотометрическом изучении их взаимодействия в растворе.

Таурохолат и тауродезоксихолат практически не адсорбируются из совместных с билирубином растворов при pH 7.4. Адсорбция билирубина уменьшается с увеличением концентрации желчных солей (рис. 4). Сравнение этих результатов с диаграммами распределения билирубина позволило нам предположить, что билирубин адсорбируется на поверхности кремнезема из растворов, содержащих желчные соли, только в свободной форме. Мы рассчитали константу равновесия реакции билирубина с силанольными группами поверхности, используя программу GRFIT для модели постоянной емкости двойного электрического слоя [12]. Эта модель применима для высокой ионной силы, которая обусловлена в данном случае использованием фосфатного буфера. Были приняты во внимание все реакции ассоциации желчных солей (1) и их взаимодействие с билирубином в растворе (2). Было найдено, что адсорбция билирубина из растворов с различными желчными солями характеризуется одной и той же константой равновесия реакции ($\lg K = 2.17 \pm 0.03$), независимо от природы желчных солей.

Таким образом, количественно изучено взаимодействие билирубина с таурохолатом и тауродезоксихолатом в водных мицеллярных растворах. Обнаружено, что адсорбция билирубина из совместных с желчными солями растворов на поверхности высокодисперсного кремнезема определяется концентрацией свободного билирубина. Билирубин прочно связывается с желчными солями, и сродство таких комплексов к поверхности, очевидно, меньше, чем указанных солей. По нашему мнению, это важно для удаления из организма именно избыточных количеств билирубина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bilirubin / Ed. by K. Heirwegh and S.R. Brown. Boka Raton: CRC Press, 1982.
2. *Crowther R.S., Soloway R.D.* // Seminars in Liver Disease. 1990. V. 10. P. 171.
3. *Штатько Е.И.* Экспериментальное обоснование применения полисорба в качестве средства для лечения острых кишечных инфекций и вирусных гепатитов: Дис. ... канд. мед. наук. Винница, 1993.
4. *Власова Н.Н., Белякова Л.А., Головкова Л.П. и др.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 902.
5. *Власова Н.Н., Головкова Л.П., Севериновкая О.В.* // Там же. 2005. Т. 79. № 8. С. 1482.
6. Sterols and Bile Acid / Ed. by H. Danielsson and J. Sjovall. Amsterdam: Elsevier, 1985.
7. *Ludwig Chr.* GRFIT, a Program for Solving Speciation Problems. Internal Report of University of Bern, 1992.
8. *Carey M.C., Koretsky A.P.* // Biochem. J. 1979. V. 179. P. 675.
9. *Feroci G., Fini A., Fazio G., Zuman R.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 178. P. 339.
10. *Bottari E., Festa M.R.* // Langmuir. 1996. V. 12. P. 1777.
11. *Bottari E., Festa M.R., Franco M.* // Analyst. 1999. V. 124. P. 887.
12. Aquatic Surface Chemistry / Ed. by W. Stumm in W. Stumm. N.Y.: Wiley, 1987.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1140–1143

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 532.61;541.122.2

КОРРЕЛЯЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ПАРЦИАЛЬНОЙ ЭНТРОПИИ

© 2007 г. В. Ф. Коливердов

Ростовский государственный университет

E-mail: privatdocent@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.09.2005 г.

Выведенное автором уравнение корреляции температурного коэффициента, парциальной энтропии и адсорбции подтверждено измерениями поверхностного натяжения растворов щелочей. Колебательный характер изменений парциальной энтропии объяснен образованием кристаллогидратов.

В [1] приводится выражение для температурного коэффициента поверхностного натяжения в зависимости от ряда термодинамических величин

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{c^\alpha} = -S + \sum_{i=1}^{\kappa}\Gamma_i\left(S_i^\alpha - V_i^\alpha\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{c^\alpha}\right), \qquad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение, T – температура, c – концентрация, α – символ жидкой фазы, S – поверхностная плотность избыточной энтропии чистого основного вещества, i – символ номера компонента примеси, κ – число компонентов примеси, Γ – адсорбция, S_i^α – парциальная энтропия на одну молекулу сорта i в фазе α, V_i^α – парциальный объем на одну молекулу сорта i в фазе α, P – давление.

Следуя представлениям Гиббса, мы выбрали разделяющую поверхность таким образом, чтобы сумма величин $V_i^\alpha\Gamma_i$ обратилась в ноль. Тогда (1) запишется в виде

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{c^\alpha} = -S + \sum_{i=1}^{\kappa}\Gamma_i S_i^\alpha. \qquad (2)$$

Для растворов, состоящих из двух компонентов, это выражение еще более упрощается:

$$(\partial\sigma/\partial T)_c = -S + \Gamma_1 S_1^\alpha. \qquad (3)$$

В работе [2] выражение (3) дано без вывода и показано, что для 13 систем сильноразбавленных растворов металл–щелочной металл в эксперименте наблюдается корреляция адсорбции и температурного коэффициента, соответствующая выражению (3). Но выражение (3) справедливо во всем диапазоне концентраций и не только для металлических растворов. В настоящей работе для исследования были выбраны растворы другого типа, а именно водные растворы щелочей NaOH и KOH во всем диапазоне растворимости от полного насыщения до чистой воды. Это тем более интересно, что изучение насыщенных металлических растворов по методике [2] невозможно вследствие образования тугоплавких интерметаллических соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения поверхностного натяжения проводили методом максимального давления в пузырьке воздуха в интервале от 20 до 80°C. Вода дистиллированная. После измерения контрольной политермы для чистой воды добавляли навеску щелочи для создания раствора наибольшей концентрации. После измерения политермы первого раствора добавляли калиброванное количество чистой воды и производили расчет новой концентрации и т.д. Плотность растворов определяли по таблицам [3, 4]. Погрешность измерений не более 0.5%.

В расчетах учитывали поправки на глубину погружения капилляра, причем учитывали и изменение плотности раствора, а также эллиптичность капилляра, его тепловое расширение и возможные искажения сферичности пузырька. Окончательно достоверность измерений оценивали путем сравнения с табличными данными. В наших измерениях контрольная кривая для чистой воды совпадала со справочными данными в пределах 0.6–0.7%.

Высоту столба жидкости в манометрической трубке и глубину погружения капилляра измеряли катетометром КМ-6 с ценой деления 0.01 мм.

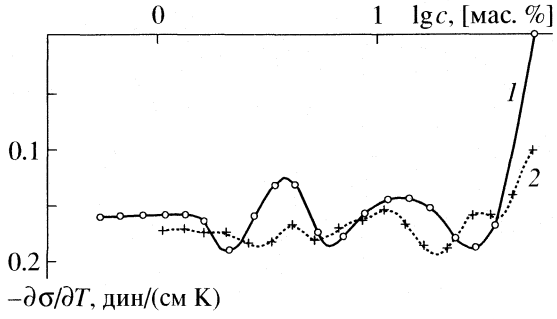
Измерения диаметра капилляра производили на микроинтерферометре Линника МИИ-4 с ценой деления 1 мкм. Капилляр использовали диаметром 0.505 мм с эллиптичностью 0.4%, т.е. поперечные диаметры отличались всего на 1–2 мкм.

Во избежание внесения загрязнений в приборе не применяли резиновых пробок и стеклянных кранов со смазкой. Измерительную ячейку с капилляром и вспомогательную посуду, которая входила в соприкосновение с исследуемыми веществами, предварительно несколько часов травили в хромпике и многократно промывали дистиллированной водой.

При определении температурного коэффициента поверхностного натяжения существенное значение имеет точность определения температуры. Например, измерение температуры 20°C термометром с ценой деления 1 K сразу дает ошибку 2.5%. Поэтому в нашей работе применяли контрольные термометры с ценой деления 0.2 K; кроме того, использовали схему стабилизации температуры.

Измерительную ячейку помещали в специально изготовленный термостат, состоящий из двух тонкостенных стеклянных стаканов с воздушной прослойкой. Во внутреннем стакане находились нагревательная жидкость (вода), два электрических нагревателя, контактный термометр и контрольный термометр. Нагреватель № 1 по градуировочной кривой задавал постоянный нагрев на температуру на 3–4 K ниже необходимой. Недостающие 3–4 K поддерживал в колебательном режиме малоинерционный нагреватель № 2 с помощью контактного термометра и электронного реле. Чувствительность контактного термометра такова, что размыкание цепи происходит при зазоре в сотые доли миллиметра. Если 1 K на шкале термометра занимает 1 мм, то зазор соответствует сотым долям градуса. Такая высокая чувствительность контактного термометра обеспечивала хорошую стабильность температуры. Контрольный термометр с ценой деления 0.2 K колебаний температуры "не замечал" и показывал постоянную температуру. Наибольшая ошибка в определении температуры была 0.5%.

Опыт с растворами NaOH повторяли полностью дважды. Первый опыт сразу выявил возможность обнаружения эффекта и характерное поведение кривой. В этом опыте проводили многократные варианты на воспроизводимость при повторных прогревах и охлаждениях. Выяснилось, что для четкого выявления максимумов и минимумов необходима более частая дозировка концентрации. Во втором опыте, результаты которого приводятся на рисунке, повторные измерения проводили выборочно.



Зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения от концнетрации щелочи в водных растворах NaOH (*1*) и KOH (*2*).

Для всех растворов точки на политермах хорошо ложились на прямую. Величину наклона политерм определяли по методу наименьших квадратов. Наибольшее отклонение экспериментальных точек от рассчитанной прямой было не более 0.4%. Для расчета ошибки измерения уравнения политермы удобно представить в виде:

$$\sigma = \sigma_{20} + b(t - 20), \qquad (4)$$

где σ_{20} – поверхностное натяжение при 20°C; b – температурный коэффициент поверхностного натяжения; t – температура, °C. В выражении (4) все величины, кроме b, измеряются в эксперименте с известными ошибками. Поэтому погрешность температурного коэффициента b определяли как сумму погрешностей σ, σ_{20} и t, она равнялась 2%.

Различие между минимумом и максимумом, например, для растворов KOH в области концентраций 3–6 мас. % составляло 10.6%, что в 5 раз больше ошибки измерений. Для других минимумов и максимумов это превышение намного больше.

Выборочные замеры для некоторых растворов в цикле нагрев–охлаждение показали повторяемость в пределах 0.7%. В некоторых случаях после остывания производили замер, и опыт откладывали на 12 ч. Повторный замер после перерыва показывал совпадение с предыдущим.

Использовали щелочь NaOH марки "х.ч." с содержанием основного компонента ≥99%. "Загрязнения" состояли главным образом из карбоната Na_2CO_3 (1%) и смежной щелочи, т.е. KOH (0.01%). Остальные примеси составляли от 3×10^{-5} до $5 \times \times 10^{-3}$%. Щелочь KOH марки "ос.ч." с содержанием основного компонента ≥86%, карбоната K_2CO_3

(1.0%), NaOH (0.01%) и других примесей от 5×10^{-6} до 2×10^{-3}%. Остальные 13% – вода.

Оценку влияния примесей производили следующим образом. Добавка поверхностно-неактивного компонента увеличивает поверхностное натяжение приблизительно пропорционально мольной концентрации [3]: $\sigma = \sigma_0 + M\Delta\sigma$, где σ и σ_0 – поверхностное натяжение раствора и воды соответственно, M – мольная концентрация примеси, $\Delta\sigma$ – добавка поверхностного натяжения при $M = 1$ моль/л.

В настоящей работе все примеси и сами щелочи являются поверхностно-неактивными по отношению к воде. Поэтому вклад каждого компонента в формирование поверхностного натяжения будет приблизительно пропорционален процентному составу, т.е. на два порядка для карбоната и на четыре и более порядков для остальных примесей меньше, чем для основного компонента. Другими словами, влияние примесей остается за пределами чувствительности прибора.

Оценка влияния примесей по другому критерию будет описана ниже после обсуждения результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений приведены на рисунке. Отмеченные на рисунке концентрации представляют обычно принятое у химиков содержание щелочи в растворе. Но в выражении (3) величины Γ_1 и S_1^α относятся к поверхностно-активному компоненту. В водных растворах щелочей, как отмечалось раньше, поверхностно-активным компонентом является вода. Это необходимо иметь в виду при сравнении кривых для водных растворов щелочей с кривыми для металлических растворов [2].

Как и для металлических растворов [2], в растворах щелочей по мере изменения концентрации температурный коэффициент поверхностного натяжения проходит ряд минимумов и максимумов. Поскольку адсорбция в этой области концентраций имеет монотонный характер, наличие минимумов и максимумов обязано своим происхождением парциальной энтропии S_1^α. Мы связываем это с образованием кристаллогидратов.

В фундаментальной монографии [5] на примере рассмотрения температурной зависимости поверхностного натяжения раствора бромида натрия методом, отличным от нашего, А.И. Русанов показал наличие структурных изменений в поверхностном слое раствора. Обнаруженная нами связь в виде формулы (3) позволяет продолжить и развить дальше его идею. В частности парциальная энтропия S_1^α, относящаяся к жидкой фазе, дает возможность распространить область структурных изменений на всю жидкую фазу.

Полагая, что наиболее организованные упорядоченные структуры (кристаллогидраты) соответствуют минимумам парциальной энтропии S_1^α, по данным рисунка можно определить концентрации, при которых образуются кристаллогидраты. Для растворов NaOH минимумы S_1^α наблюдаются при концентрациях 2.3, 6.4, 26.6 мас. %. По этим концентрациям можно определить расстояния между молекулами NaOH (или между ионами Na^+) и количество молекул воды, приходящихся на одну молекулу щелочи.

Для растворов KOH, как видно из рисунка, характер зависимости температурного коэффициента от концентрации совершенно такой же, как и для NaOH. Минимумы, соответствующие кристаллическим структурам в поверхностном слое и в объеме, наблюдаются при концентрациях 3.0, 5.3, 20 и 30 мас. %. Вопрос о сопоставлении полученных данных с рентгенограммами [6–10] изучается.

Результаты настоящей работы позволяют предложить другой критерий оценки влияния примесей, в литературе ранее не упоминаемый, а именно – по величине $d\sigma/dT$ в соответствии с (2). Из (2) следует, что каждый компонент примеси может давать серию минимумов и максимумов, подобную изображенным на рисунке. Минимальная концентрация, по нашим данным, ограничивается величиной 2–3 мас. %. Для конкретного примера 1% примеси карбоната в исходной щелочи даст в 50%-ном растворе щелочи 0.5% карбоната, что значительно меньше необходимого. Поэтому влияние карбоната и тем более других примесей по этому критерию обнаруживаться не будет.

Таким образом, в эксперименте четко прослеживается корреляция, предсказываемая теорией [1, 2], между температурным коэффициентом поверхностного натяжения и парциальной энтропией.

В заключение выражаю благодарность сотрудникам кафедры общей физики РГУ за внимательное обсуждение работы. Благодарю И.Л. Шукаева за помощь в подборе литературы [8–10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

2. *Коливердов В.Ф.* // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 9. С. 2360.
3. *Кей Д., Лэби Т.* Таблицы физических и химических величин. М., 1962.
4. *Пери Дж.* Справочник инженера-химика. Т. 1. Л.: Химия, 1960.
5. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
6. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960.
7. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
8. *Mootz D., Seidel R.* // Anorg. Allgem. Chem. 1990. B. 582. S. 162.
9. *Hemily D.* // Comtp. Rend. Hebdomedaire Acad. Sci. 1953. V. 236. P. 1579.
10. *Ruettev H., Mootz D.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1991. B. 601. S. 73.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1144–1146

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.123:546.657'659'661'711'21

ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ МАНГАНИТОВ НЕОДИМА, САМАРИЯ И ЕВРОПИЯ НА ВОЗДУХЕ

© 2007 г. О. М. Федорова, В. Ф. Балакирев, Ю. В. Голиков

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: fom55@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2006 г.

На основе рентгенофазового анализа гомогенных фаз и гетерогенных композиций с общей формулой $Ln_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu; $0.90 \le x \le 1.20$; $\Delta x = 0.02$), полученных керамическим синтезом из оксидов на воздухе в температурном интервале 900–1400°C, определены границы растворимости оксидов Ln_2O_3 и марганца в $LnMnO_{3\pm\delta}$. Результаты представлены в виде фрагментов фазовых диаграмм систем Ln–Mn–O на воздухе. Предположено, что растворимость оксидов Ln_2O_3 в $LnMnO_{3\pm\delta}$ обусловлена дефектами кристаллической структуры, а оксидов марганца – наряду с этой причиной – реакцией диспропорционирования $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$ с последующим частичным замещением катионов Ln^{3+} двухвалентным марганцем в кубооктаэдрических позициях перовскитоподобной кристаллической решетки.

К манганитам редкоземельных элементов ($RMnO_3$, где R = La, Pr, ...Dy), обладающим перовскитоподобной кристаллической структурой, в настоящее время привлечено довольно пристальное внимание исследователей. Это связано с обнаружением магнеторезистивного эффекта, возникающего при их легировании оксидами щелочноземельных элементов, свинца, висмута, кадмия и другими. В то же время в литературе имеются сведения о возможности существования у таких манганитов довольно обширных областей гомогенности по металлическим компонентам. Применительно к системам Ln–Mn–O (Ln = Nd, Sm, Eu) это отражено в работах [1–5].

Цель настоящей работы – выявление границ областей гомогенности манганитов неодима, самария и европия на воздухе как первого этапа масштабного исследования нестехиометрии манганитов редкоземельных элементов. В этой связи объектами настоящего исследования стали гомогенные твердые растворы и гетерогенные композиции с общей формулой $Ln_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ (Ln = Nd, Sm, Eu; $0.9 \le x \le 1.2$). Логика выбора конкретных составов и температур их синтеза становится очевидной при рассмотрении рис. 1–3. Способ их получения керамическим синтезом из оксидов подробно описан в [5].

Результаты рентгенофазового анализа (дифрактометр АДП2-01, CuK_α-излучение) объектов исследования приведены на рис. 1–3. Они представлены там точками (позиции *1–3*), которые совмещены с фазовыми диаграммами систем Nd–Mn–O [6], Sm–Mn–O и Eu–Mn–O [5], т.е. на рис. 1–3 представлены дополненные по сравнению с [5, 6] фрагменты фазовых диаграмм этих систем. Области P на рис. 1–3 представляют собой интересующие нас области гомогенности рассматриваемых манганитов, обладающих орторомбической перевоскитоподобной кристаллической структурой, принадлежащей пространственной группе Pbnm [1–6].

Обращает на себя внимание внешнее сходство рис. 1–3. Это позволяет сделать вывод об общих чертах, присущих областям гомогенности всех трех обсуждаемых манганитов. Наблюдается незначительная, хотя и превышающая ошибку экс-

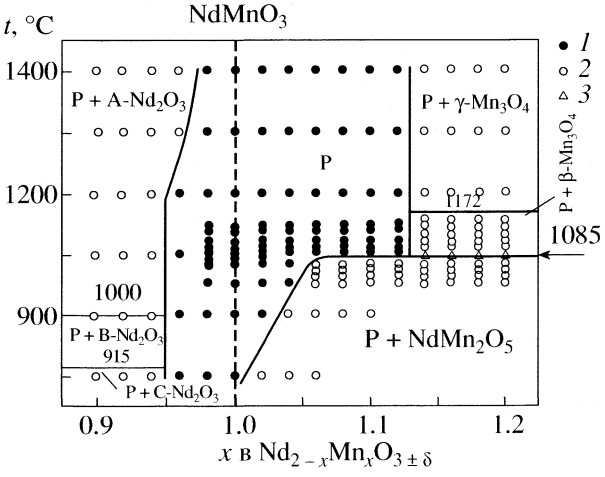


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы Nd–Mn–O на воздухе; *1* – одна твердая фаза, *2* – две, *3* – три; P – область гомогенности твердого раствора $Nd_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$, A-$Nd_2O_3$, B-$Nd_2O_3$, C-$Nd_2O_3$ – гексагональная, моноклинная и кубическая модификации оксида неодима соответственно.

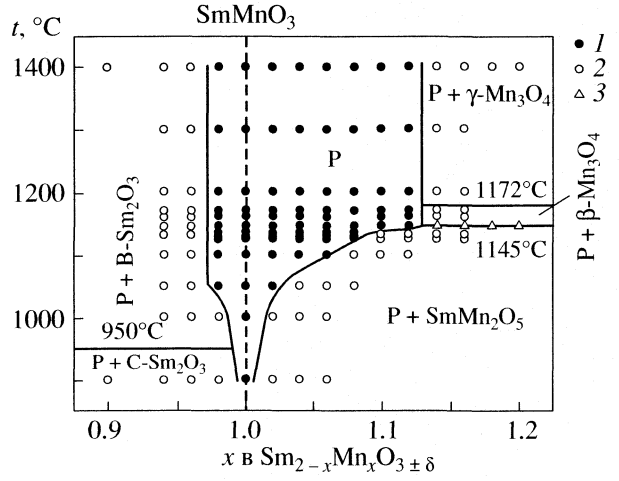


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы системы Sm–Mn–O на воздухе. Обозначения см. рис. 1.

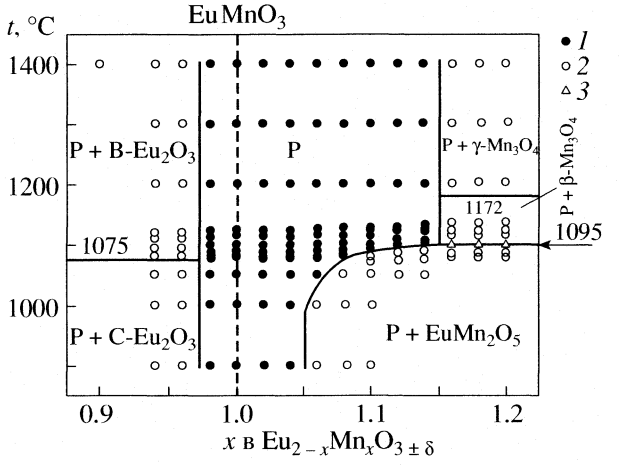


Рис. 3. Фрагмент фазовой диаграммы системы Eu–Mn–O на воздухе. Обозначения см. рис. 1.

перимента, растворимость Ln_2O_3 (Ln = Nd, Sm, Eu) в стехиометрических $LnMnO_{3\pm\delta}$. Учитывая, что рассматриваемые манганиты обладают перовскитоподобной кристаллической структурой, легко понять, что для катиона Ln^{3+} запрещено расположение в октаэдрических позициях решетки. Следовательно, растворимость Ln_2O_3 в $LnMnO_{3\pm\delta}$ может быть обусловлена главным образом вакансиями в октаэдрической подрешетке рассматриваемых манганитов, а из этого с неизбежностью следует и возникновение кислородной нестехиометрии в них.

Специфика каждой из систем наблюдается в изменении растворимости Ln_2O_3 в $LnMnO_{3\pm\delta}$ при изменении температуры синтеза. Так, при повышении этой температуры прослеживается тенденция к понижению растворимости Nd_2O_3 в $NdMnO_{3\pm\delta}$ (рис. 1), повышению растворимости Sm_2O_3 в $SmMnO_{3\pm\delta}$ (рис. 2), а растворимость Eu_2O_3 в $EuMnO_{3\pm\delta}$ в пределах ошибки эксперимента остается неизменной (рис. 3). Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют объяснить эти качественные различия, равно как и количественные значения растворимости Ln_2O_3 в $LnMnO_{3\pm\delta}$ для каждого конкретного случая.

Гораздо существенней растворимость Mn_3O_4 ($Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$) в $LnMnO_{3\pm\delta}$ (границы областей P и P + β-Mn_3O_4, P + γ-Mn_3O_4 на рис. 1–3). Для манганитов неодима и самария предельными составами при этом являются $D_{0.87}Mn_{1.13}O_3$ (D = Nd, Sm), а для манганита европия – $Eu_{0.85}Mn_{1.15}O_3$. Для всех трех манганитов растворимость Mn_3O_4 в них остается неизменной при изменениях температуры синтеза. Не влияет на растворимость и полиморфное превращение Mn_3O_4 при 1172°C [7]. Растворимость Mn_3O_4 в $LnMnO_{3\pm\delta}$ столь существенна, что уже не может быть интерпретирована с позиций дефектности кристаллической решетки последних.

На основе данных рентгенографии, нейтронографии и магнитных измерений установлено, что в орторомбическом перовскитоподобном твердом растворе $Pr_{1-x}Mn_{1+x}O_3$, синтезированном на воздухе при 1400°C, катионы двухвалентного марганца замещают часть катионов трехвалентного празеодима в кубооктаэдрических кристаллографических позициях перовскитоподобной структуры [8]. Логично предположить, что и в случае рассматриваемых манганитов происходит то же самое, т.е. причиной широких областей гомогенности $Ln_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при сосуществовании с Mn_3O_4 является известная реакция диспропорционирования $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$ [7] с последующим замещением части катионов Ln^{3+} двухвалентным марганцем в кубооктаэдрических кристаллографических позициях перовскитоподобной решетки. Для подтверждения или опровержения такого предположения необходимо проведение структурных исследований твердых растворов $Ln_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$.

Гораздо трудней объяснить резкое расширение с ростом температуры синтеза области гомогенности манганитов $Ln_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ при их сосуществовании с бинарными оксидами $LnMn_2O_5$ ($Ln^{3+}Mn^{3+}Mn^{4+}O_5$). Это расширение на рис. 1–3 описывается границей фазовых областей P и P + + $LnMn_2O_5$. Вероятно, проявляются все перечисленные факторы, т.е. при относительно низких температурах (до ~1050°C) растворимость $LnMn_2O_5$ в $LnMnO_{3\pm\delta}$ обусловлена дефектами кристаллической решетки последних, а вблизи температур четырехфазных (с учетом газовой фазы) равновесий существенную роль играет реакция диспропорционирования марганца. Следует учитывать и

кислородную нестехиометрию, которая экспериментально зафиксирована для манганита неодима в [1, 3], а для манганита самария – в [4].

Таким образом, интерпретация полученных результатов требует проведения исследования кислородной нестехиометрии манганитов $Ln_{2-x}Mn_xO_{3\pm\delta}$ в зависимости от их состава по металлическим компонентам (величины x) и температуры синтеза, а также, как минимум, их рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32120 а) и гранта Президента Российской Федерации молодым российским ученым и поддержке ведущих научных школ НШ-5566.2006.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maguire E.T., Coats A.M., Skakle Ja.M.S., West A.R.* // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. № 6. P. 1337.
2. *Босак А.А.* Состав, структура и свойства некоторых редкоземельных манганитов и материалов на их основе (керамика, тонкие пленки и туннельные гетероструктуры): Автореф. дис. … канд. хим. наук. М.: МГУ, 2002. 26 с.
3. *Kitayma K., Kanzaki T.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 158. № 2. P. 236.
4. *Kitayama K., Koboyashi M., Kimoto T.* // Ibid. 2002. V. 167. № 1. P. 160.
5. *Голиков Ю.В., Балакирев В.Ф., Титова С.Г., Федорова О.М.* // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2294.
6. *Cherepanov V.A., Barkhatova L.Yu., Petrov A.N.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 229.
7. *Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г.* Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 398 с.
8. *Pollert E., Jirak Z.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. № 2. P. 262.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1147–1148

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.939

ОЧИСТКА КРИПТОНОКСЕНОНОВОЙ СМЕСИ ОТ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

© 2007 г. В. С. Адамов, В. А. Яткин

ОАО "Московский коксогазовый завод"

E-mail: yatkinda@km.ru

Поступила в редакцию 11.07.2006 г.

Для очистки криптоноксеноновой смеси от фторсодержащих газов (тетрафторметана, гексафторида серы) использован активный оксид алюминия. Установлено, что в результате реакции взаимодействия, происходящей при 580°С, образуется трифторид алюминия; объемная доля примесей уменьшается от сотен до 0.1 млн$^{-1}$ и меньше.

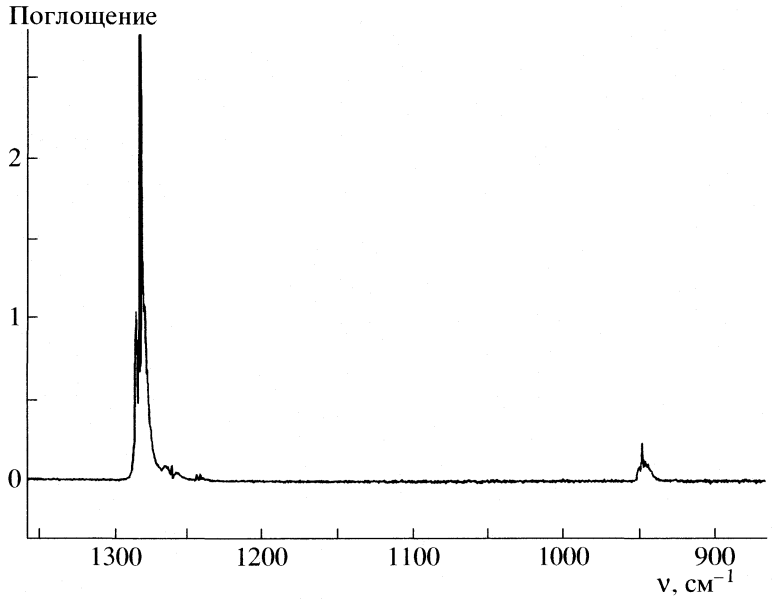
Основным источником получения редких инертных газов криптона и ксенона является атмосферный воздух. На крупных производствах разделения воздуха получают криптоноксеноновую смесь (ККС) с объемной долей криптона в сумме с ксеноном от 99.5% [1]. Наряду с ростом производства технических газов постоянно повышаются требования к их чистоте. В работе [2] рассмотрена степень чистоты постоянных газов, в частности, в образцах криптона и ксенона объемная доля основных компонентов составляет 99.9998%. Однако отечественные стандарты не регламентируют содержания в криптоне и ксеноне фторсодержащих газов – тетрафторметана (CF_4), гексафторэтана (C_2F_6), гексафторида серы (SF_6), объемная доля которых в атмосферном воздухе непрерывно растет и в настоящее время в ККС может достигать нескольких десятков или сотен млн$^{-1}$ (ppm). При разделении ККС и получении чистых продуктов методом низкотемпературной ректификации тетрафторметан практически полностью переходит в криптоновую фракцию, а гексафторэтан и гексафторид серы – в ксеноновую фракцию.

Существует несколько способов очистки криптона и ксенона от фторсодержащих газов. Один из них – низкотемпературная адсорбционная очистка криптона цеолитом NaX [3]; криптона [4] и ксенона [5] – активированным углем. Недостатками этого способа являются, во-первых, невозможность очистить весь криптон и ксенон, так как адсорбционные способности очищаемого газа и примеси даже при низких температурах отличаются незначительно; во-вторых, сложность технологической схемы производства; в-третьих, большие потери криптона и ксенона при регенерации адсорберов. Предложен способ очистки ККС поглощением фторсодержащих газов смесью магния с активным оксидом алюминия при повышенной температуре [6]. Недостаток этого метода – использование пожароопасного магния. Другие способы (ректификационная очистка продуктов, очистка геттерными материалами) также имеют свои недостатки, в частности, сложность технологической схемы и высокую себестоимость очистки.

На установке по производству криптона и ксенона [7] для очистки ККС авторами использован активный оксид алюминия А2 ГОСТ 8136 в гранулированном виде. Гранулы имеют следующую характеристику: длина 4–25 мм, диаметр 4–6 мм, насыпная плотность 550–750 г/л. Активный оксид алюминия обычно используется для поглощения небольших количеств фторсодержащих газов (F_2, HF, BrF_5, UF_6 и др.) из сбросных газов производства фосфорных удобрений и тепловыделяющих элементов атомной энергетики [8]. При эксперименте очистке подверглась ККС с объемной долей тетрафторметана 133 млн$^{-1}$ и гексафторида серы 23 млн$^{-1}$. Гексафторэтана в ККС обнаружено не было.

Для анализа использованы инфракрасный спектрометр "Varian 2000 FT-IR" и газовая кювета с изменяемой оптической длиной от 1 до 16 м. Максимум поглощения тетрафторметана происходит при 1283 см$^{-1}$, гексафторида серы – при 948 см$^{-1}$. На рисунке представлена спектрограмма ККС до очистки. Объем реактора с активным оксидом алюминия 40 л, рабочая температура 580°С. Расход очищаемой ККС 70 л/мин. Перед входом в реактор смесь предварительно нагревается сначала в теплообменнике обратным потоком, затем на стенках реактора – электронагревателем мощностью 3.5 кВт. Направление потока газа – снизу вверх, давление 0.25 МПа. Взаимодействие оксида алюминия с гексафторидом серы описывается реакцией, аналогичной реакции взаимодействия с гексафторидом урана [8]:

$$3SF_6 + 3Al_2O_3 \longrightarrow S_3O_8 + 6AlF_3 + 0.5O_2.$$



Спектрограмма криптоноксеноновой смеси до очистки.

Взаимодействие оксида алюминия с тетрафторметаном описывается реакцией

$$3CF_4 + 2Al_2O_3 \longrightarrow 4AlF_3 + 3CO_2.$$

Образующийся в результате реакций трифторид алюминия остается в реакторе в твердом виде. Газообразные продукты реакций (кроме кислорода) задерживаются в адсорбере и удаляются из него в процессе регенерации. После реактора фторсодержащих газов в ККС не обнаружено. Предел чувствительности прибора при максимальной оптической длине (16 м) – объемная доля примесей 0.1 млн$^{-1}$. Данный способ очистки имеет следующие преимущества:

– очистке подвергается исходная ККС, а не конечные продукты, что упрощает технологическую схему и снижает себестоимость очистки;

– очищается вся ККС;

– в процессе очистки отсутствуют потери криптона и ксенона;

– степень очистки отвечает возросшим требованиям к чистоте продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Головко Г.А.* Криогенное производство инертных газов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение, 1983. 416 с.
2. *Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
3. *Кузнецова Т.А., Егоров Е.Н., Толмачев А.М.* // Высокочистые вещества. 1992. № 2. С. 50.
4. *Архаров А.М., Савинов М.Ю., Бондаренко В.Л. и др.* // Холодильная техника. 2005. № 10. С. 24.
5. *Архаров А.М., Савинов М.Ю., Бондаренко В.Л. и др.* // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2005. № 8. С. 24.
6. *Адамов В.С., Ваксман В.Ф., Волокитин Л.Б. и др.* Способ отделения газовых примесей от газовых смесей: Пат. РФ № 2205059 от 15.10.2001 // Бюл. № 15 от 27.05.2003.
7. *Тимофеев Ю.Д., Измайлов В.Р., Адамов В.С. и др.* // Технические газы. 2006. № 2. С. 43.
8. *Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б.* Улавливание и переработка фторсодержащих газов. М.: Атомиздат, 1975. 240 с.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1149–1150

ХРОНИКА

АНАТОЛИЙ ПАВЛОВИЧ ПУРМАЛЬ (1927–2006)

5 апреля 2007 г. исполнилось бы 80 лет главному научному сотруднику Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, доктору химических наук, профессору Московского физико-технического института (государственного университета), соросовскому профессору Пурмалю Анатолию Павловичу, одному из крупнейших специалистов в области гомогенного окислительно-восстановительного катализа, яркому представителю научной школы, созданной Нобелевским лауреатом, академиком Н.Н. Семёновым.

А.П. Пурмаль окончил химический факультет МГУ в 1949 г. Ему выпала счастливая судьба выполнять кандидатскую диссертация под руководством известного физикохимика А.В. Фроста, оказавшего огромное влияние на формирование научного мировоззрения молодого аспиранта. В 1954 г. А.П. Пурмаль начал работать в Институте химической физики АН СССР в лаборатории выдающегося советского ученого академика В.В. Воеводского. В ИХФ РАН он прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией, руководителя комплекса лабораторий.

С 1963 по 1967 г. А.П. Пурмаль – заместитель директора-организатора Института белка АН СССР академика А.Е. Браунштейна. Научные интересы А.П. Пурмаля на долгие годы оказались связаны с моделированием механизмов действия таких окислительно-восстановительных ферментов, как каталаза и пероксидаза с помощью комплексов металлов переменной валентности. Именно данной проблеме была посвящена докторская диссертация А.П. Пурмаля, успешно защищенная в 1971 г. Один из важнейших результатов этого этапа научной деятельности А.П. Пурмаля – гипотеза об особой роли двух- и полиядерных металлокомплексов в окислительно-восстановительном катализе. Она стимулировала как дальнейшие исследования механизмов каталитического действия металлокомплексов, так и изучение закономерностей простых одно- и двухэлектронных превращений. Для решения указанных проблем в ИХФ была создана лаборатория ионных окислительно-восстановительных процессов под руководством А.П. Пурмаля.

Исследования реакций с участием сильных окислителей либо восстановителей позволили обнаружить простые реакции, в которых реализуется двухэлектронный перенос, и установить связь между их кинетическими и термодинамическими характеристиками. Введение понятия "кинетического редокс-потенциала" позволило обобщить данные по реакциям внешнесферного одноэлектронного переноса в виде единой корреляционной зависимости. Важным результатом этих исследований явилось заключение об определяющем влиянии структуры двухэлектронных редокс-потенциалов реагентов на вероятность реализации одно- либо двухэлектронного переноса. Существенный вклад внесли исследования, выполненные под руководством А.П. Пурмаля, в развитие представлений о механизмах окислительного действия дифторида ксенона.

В 80-е годы А.П. Пурмаля заинтересовали экологические проблемы, связанные с окислительно-восстановительными превращениями, в наибольшей степени – проблема кислотных дождей, тесным образом связанная с катализом ионами металлов переменной валентности окисления сульфита в водном растворе. А.П. Пурмалю принадлежат физически ясные идеи о вырожденно-разветвленном характере катализа ионами железа этой реакции и природе синергетического эффекта в ее парном катализе ионами железа и марганца. Фундаментальные представления о механизме этих цепно-каталитических реакций, развитые А.П. Пурмалем, впервые позволили интерпретировать весь объем имеющихся кинетических данных, включая и кажущиеся, на первый взгляд, противоречивыми. В рамках данных представлений удалось осознать роль каталитических процессов в формировании атмосферных кислотных осадков. Исследования А.П. Пурмаля были связаны главным образом с решением вопросов фундаментальной науки, однако нередко им решались и практические задачи.

Педагогическая деятельность А.П. Пурмаля в МФТИ продолжалась более 50 лет. Его лекции, практические занятия и семинары пользовались популярностью у студентов так же, как и написанные им книги по химической кинетике и термодинамике. А.П. Пурмаль активно участвовал в подготовке высококвалифицированных специалистов. Среди его учеников много докторов и кандидатов наук, они успешно работают как в науке, так и в бизнесе. А.П. Пурмаль – автор многих

книг, учебных пособий и более 200 научных статей в отечественных и зарубежных изданиях.

А.П. Пурмаль был не только крупным ученым, не только прекрасным педагогом, но и широко эрудированным популяризатором науки. Его увлекательные лекции по разным вопросам науки надолго останутся в памяти, а такие книги, как "Экспонента в химии", "Как превращаются вещества", являются прекрасными образцами доступного изложения фундаментальных положений науки.

А.П. Пурмаль был разносторонне одаренным человеком, спортсменом, туристом, заядлым рыболовом, хорошо знал и любил поэзию, живопись, он был душой любой компании. Рядом с ним было интересно работать и радостно жить.

12 ноября 2006 г. ушел из жизни замечательный человек, но в нашей памяти и делах Анатолий Павлович останется навсегда.

Друзья, коллеги, ученики

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2007, том 81, № 6, с. 1151–1152

ХРОНИКА

МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ШУЛЬЦ (1919–2006)

9 октября 2006 г. скончался академик РАН, Герой Социалистического Труда, дважды лауреат Государственной премии Михаил Михайлович Шульц, крупный ученый в области физической химии.

Михаил Михайлович родился 1 июля 1919 г. в Петрограде, в семье морского офицера. С ранних лет проявилась его одаренность в самых разнообразных областях. Он прекрасно рисовал, увлекался радиотехникой, но, в конце концов, победил интерес к химии, и в 1937 г. М. М. Шульц поступил на химический факультет Ленинградского государственного университета. С началом Великой Отечественной войны он добровольцем ушел на фронт. В 1942 г. стал начальником химической службы отдельного пулеметно-артиллерийского батальона. Имеет ряд воинских наград. После окончания войны вернулся на химический факультет Ленинградского университета и закончил его в 1947 г. по кафедре физической химии. В этом же году поступил в аспирантуру. Его руководителем был выдающийся ученый Борис Петрович Никольский, М.М. Шульц стал основным продолжателем его исследований.

Бóльшая часть научной жизни и деятельности М.М. Шульца прошла в Санкт-Петербургском (Ленинградском) университете, где он последовательно работал в качестве ассистента, доцента, руководителя лаборатории электрохимии стекла НИИ химии, профессора кафедры физической химии, а в последние годы – профессора кафедры термодинамики и кинетики. В 1967–1972 гг. он был деканом химического факультета, в 2006 г. избран Почетным профессором СПбГУ.

В 1972 г. М.М. Шульц стал директором Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова и возглавлял этот институт до 1998 г. Работу в институте М.М. Шульц продолжал до последних дней, оставаясь одновременно профессором химического факультета СПбГУ. В 1972 г. М.М. Шульц был избран членом-корреспондентом, а в 1979 г. действительным членом АН СССР.

Основные научные достижения М.М. Шульца связаны с изучением свойств стекол и оксидных расплавов, решением широкого круга теоретических и прикладных проблем ионометрии, в особенности pH-метрии. В своих кандидатской (1951 г.) и докторской (1964 г.) диссертациях и в последующих работах М.М. Шульц предложил термодинамически строгое доказательство металлических функций стеклянного электрода, изучил механизм транспорта ионов в мембранах различной природы, химические процессы и структурную роль компонентов в стеклах. На кафедре физической химии ЛГУ под его руководством был разработан набор стекол для pH-метрии, стекла с металлическими электродными функциями и стеклянные редокс-метрические электроды. Эти разработки заложили основы создания в СССР предприятий по выпуску соответствующего аналитического оборудования и приборов. М.М. Шульц был ближайшим соратником академика Б.П. Никольского, возглавившего деятельность по созданию отечественной pH-метрии. Результаты исследований в указанном направлении нашли чрезвычайно широкое применение во многих отраслях промышленности, сельском хозяйстве, медицине и научных исследованиях.

Второе значительное направление работ М.М. Шульца (в сотрудничестве с Б.П. Никольским, А.В. Сторонкиным, А.И. Русановым и другими, также связанное с университетом) – исследование фундаментальных проблем термодинамической теории гетерогенных систем. Здесь особо следует выделить уточнение формулировки принципа Ле-Шателье–Брауна, установление термодинамических закономерностей протекания фазовых и химических превращений в закрытых системах, разработку методов изучения сложных систем с образованием твердых растворов.

В Институте химии силикатов М.М Шульц организовал лабораторию по изучению процессов получения стекол с заданными свойствами. С применением разнообразных методов были осуществлены широкие исследования свойств оксидных расплавов и стекол. Глубокие термодинамические познания, опыт изучения комплексов в стеклообразных системах позволили М.М. Шульцу создать единую картину взаимодействий катионов и анионных образований, предложить вместе с сотрудниками способы оценки кислотности–основности оксидного расплава. Одна из основных технических разработок института под руководством М.М. Шульца – материалы для тепловой защиты космического корабля многоразового использования "Буран".

М.М. Шульцем была создана ведущая научная школа "Термодинамика и химическое строение стекол и оксидных расплавов"; 45 его учеников защитили кандидатские диссертации, пятеро стали докторами наук, один избран членом-корреспондентом РАН.

Список научных трудов М.М.Шульца содержит более 500 наименований, в том числе четыре монографии, учебные пособия, тематические сборники под его редакцией.

Исследования М.М. Шульца были дважды отмечены Государственными премиями СССР (1973 г. – за теорию стеклянного электрода, 1986 г. – за изучение транспорта ионов в биологических и модельных мембранах); дважды ему присуждалась Первая университетская премия; он награжден премией им И.В. Гребенщикова РАН (2000 г.), Менделеевской премией Правительства Санкт-Петербурга и Санкт-Петербургского научного центра РАН (2003 г.).

Активную научную работу М.М. Шульц сочетал с педагогической: в университете М.М. Шульц читал общий курс физической химии, специальные курсы, небольшие специальные курсы он вел и в Технологическом университете. В СПбГУ и в Институте химии силикатов он руководил работами аспирантов, консультировал докторантов. М.М. Шульц постоянно вел большую научно-организационную работу, являясь членом многих межотраслевых и академических советов, председателем научного совета РАН по керамическим материалам, членом Ученых и диссертационных советов в СПбГУ и ИХС, председателем или членом оргкомитетов Всесоюзных, Всероссийских и Международных конференций.

Многочисленные ученики, товарищи, друзья и коллеги М.М. Шульца сохранят память о нем как о прекрасном ученом, крупном деятеле, ярком человеке.

Сдано в набор 15.12.2006 г. Подписано к печати 11.04.2007 г. Формат бумаги $60 \times 88^{1}/_{8}$
Цифровая печать Усл. печ. л. 24.0 Усл. кр.-отт. 7.9 тыс. Уч.-изд. л. 25.0 Бум. л. 12.0
Тираж 324 экз. Зак. 223

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