

Том 82, Номер 7

ISSN 0044-4537

Июль 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.malk.ru>



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 7 2008 Июль

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. Азатын, 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, 2008 г.
© Редакция «Журнала физической химии» (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 7, 2008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Клатратообразование и фазовые равновесия в системе тиомочевина–бромформ
Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин, Д. В. Пинаков, Н. И. Алферова 1207
- Взаимодействие метастабильной фазы теofilлина с парами воды
А. А. Матвиенко, В. В. Болдырев, А. А. Сидельников, С. А. Чижик 1212
- Теплоемкость и плотность растворов диодидов кадмия и ртути в метилпирролидоне при 298.15 К
А. Н. Новиков, В. А. Василёв 1217
- Давление насыщенного пара в системе таллий–кадмий
В. Н. Володин, В. Е. Храпунов, Р. А. Исакова 1221

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Theoretical Study of Normal and Inverse Electron Demand Cycloaddition Reactions between Cyclohexadiene with 2-Aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides
S. Ayadi, M. Abderrabba 1227
- Кинетика диспропорционирования пероксида водорода в присутствии палладий(II)порфиринов с закономерно изменяющейся структурой макроцикла
Т. Н. Ломова, М. Е. Клюева, О. В. Косарева, М. В. Клюев 1233
- Уравнение скорости газожидкостной реакции первого порядка
А. Н. Пряхин, А. Н. Игнатъев, В. В. Лунин 1240

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Влияние воды на физико-химические характеристики ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазола
Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. М. Пименова, М. С. Груздев 1246
- Влияние размера и упаковки молекул на объемно-термические свойства растворов
Е. С. Баланкина 1252
- Метод расчета энергий Гиббса гидрофобного эффекта и специфического взаимодействия неэлектролитов в водных растворах
Б. Н. Соломонов, И. А. Седов 1259
- Кинетика и механизм растворения кристаллов фторида свинца в воде
Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, А. С. Лось, З. П. Кульгина, В. В. Маличенко 1264
- Зависимость плотности растворов галогенидов щелочных металлов от состава смешанного растворителя метилпирролидон–вода
А. Н. Новиков, О. Ф. Ленина, В. А. Василёв 1270
- Растворимость озона в водных растворах серной, фосфорной и хлорной кислот
А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Лунин 1275
- Синтез структур ядро–оболочка Cd(OH)₂/CdS методом химического осаждения из водных растворов
А. С. Ворох, Н. С. Кожевникова, А. А. Урицкая, А. Магерл 1282

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Применение модели погруженного атома к расплаву свинца
Д. К. Белащенко 1288
- Density Functional Theory Study on the Interaction between Formamide and Guanine
An-guo Zhang, Mei Qin, Zheng-yu Zhou, Zhao-kun Jia, and Rui-yan Hou 1295

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

- Получение и свойства нанослоев оксидов хрома на полупроводниковых матрицах
Ю. К. Ежовский, В. Ю. Холкин 1304
- Фуллерит C_{60} , интеркалированный фреоном CH_2F_2
Ю. М. Шульга, В. М. Мартыненко, С. А. Баскаков, Г. В. Шилов, Е. Е. Хоркин, Т. Н. Фурсова, А. В. Баженов, А. Ф. Шестаков, Ю. Г. Морозов 1310
- Структура фуллерена C_{66} , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, и эндодрального металлофуллерена $Sc_2@C_{66}$: квантово-химические расчеты
А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко 1315
- Термодинамические свойства гидридов фуллеренов $C_{60}H_{2n}$
Л. С. Карпушенкова, Г. Я. Кабо 1321
- Формирование наночастиц сплава Pt–Ru в углеродной матрице в условиях ИК-пиролиза
М. Н. Ефимов, Э. Л. Дзидзигури, Е. Н. Сидорова, К. О. Чупрунов, Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева 1327
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Дефекты и особенности структуры и свойств оксидов алюминия
В. Б. Копылов, К. А. Александров, Е. В. Сергеев 1331
- Самодиффузия воды и предельных алифатических спиртов в катионообменных мембранах
В. И. Волков, В. В. Котов, Г. А. Нетесова 1337
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Термодинамические характеристики удерживания изомерных молекул трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана на сорбентах различной природы в условиях газовой хроматографии
С. Н. Яшкин, А. А. Светлов, Д. А. Светлов 1342
- Нетрадиционные варианты тонкослойной хроматографии
В. Г. Березкин 1350
- Капиллярная газохроматографическая колонка с пористым слоем на основе мезофазного мезопористого материала
Ю. В. Патрушев, В. Н. Сидельников, М. К. Ковалев, М. С. Мельгунов 1355
-

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Термохимия растворения L- α -аланил-L- α -аланина в смесях вода–спирты при 298.15 К
В. И. Смирнов, В. Г. Баделин 1359
-

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Особенности влияния немезоморфных замещенных бензонитрилов на диэлектрические свойства жидкокристаллических цианобифенилов
Е. В. Александрійская, С. А. Кувишинова, И. В. Новиков, В. В. Александрійский, Т. В. Тарарькина, В. Е. Майзлиш, В. А. Бурмистров 1364
- Испарение жидкости в условиях конвективной неустойчивости в газовой фазе
В. А. Каминский, Н. Ю. Обвинцева 1368
-

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Влияние высоковольтного импульсного электрического разряда на адсорбцию ионов на активированных углях
М. М. Гафуров, Д. А. Свеишникова, С. В. Ларин, К. Ш. Рабаданов, З. Э. Шабанова, А. А. Юсупова, А. Ш. Рамазанов 1374
- Определение коэффициента молекулярной диффузии барометрическим методом
О. А. Каширская, В. А. Лотхов, В. В. Дильман 1378

Молекулярная подвижность производных 2-пропенилфенола, способных к образованию водородной связи <i>А. М. Маггеррамов, М. Р. Байрамов, И. Г. Мамедов</i>	1382
Температура плавления и ангармонизм колебаний решетки твердых тел <i>Б. Д. Сандитов, М. В. Дармаев, Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов</i>	1385

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Методика исследования сорбции паров этанола мономолекулярной пленкой Ленгмюра–Блоджетт арахидоновой кислоты <i>А. И. Михайлов, Е. Г. Глуховской</i>	1387
--	------

ДИСКУССИИ

О разделительной способности и термодинамической работе разделения для трехпоточного устройства при равновесном разделении бинарной газовой смеси <i>Г. А. Сулаберидзе, В. Д. Борисевич</i>	1392
О термодинамической работе разделения компонентов бинарной смеси <i>В. П. Чижков, В. Н. Бойцов</i>	1397

Contents

Vol. 82, No. 7, 2008

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

Clathrate Formation and Phase Equilibria in the Thiourea–Bromoform System <i>G. N. Chekhova, Yu. V. Shubin, D. V. Pinakov, and N. I. Alferova</i>	1207
The Interaction of the Theophylline Metastable Phase with Water Vapor <i>A. A. Matvienko, V. V. Boldyrev, A. A. Sidel'nikov, and S. A. Chizhik</i>	1212
The Heat Capacity and Density of Solutions of Cadmium and Mercury Diiodides in Methylpyrrolidone at 298.15 K <i>A. N. Novikov and V. A. Vasilev</i>	1217
Saturated Vapor Pressure in the Thallium–Cadmium System <i>V. N. Volodin, V. E. Khrapunov, and R. A. Isakova</i>	1221

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

Theoretical Study of Normal and Inverse Electron Demand Cycloaddition Reactions between Cyclohexadiene and 2-Aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides <i>S. Ayadi and M. Abderrabba</i>	1227
The Kinetics of Disproportionation of Hydrogen Peroxide in the Presence of Palladium(II)porphyrins with Regularly Changing Macroring Structures <i>T. N. Lomova, M. E. Klyueva, O. V. Kosareva, and M. V. Klyuev</i>	1233
An Equation for the Rate of a First-Order Gas–Liquid Reaction <i>A. N. Pryakhin, A. N. Ignat'ev, and V. V. Lunin</i>	1240

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Influence of Water on the Physicochemical Characteristics of 1-Butyl-3-methylimidazole Bromide Ionic Liquid <i>L. M. Ramenskaya, E. P. Grishina, A. M. Pimenova, and M. S. Gruzdev</i>	1246
The Influence of the Size and Packing of Molecules on the Volume-Thermal Properties of Solutions <i>E. S. Balankina</i>	1252
A Method for Calculating the Gibbs Energies of Hydrophobic Effects and Specific Interactions of Nonelectrolytes in Aqueous Solutions <i>B. N. Solomonov and I. A. Sedov</i>	1259
The Kinetics and Mechanism of Solution of Lead Fluoride Crystals in Water <i>B. A. Kulikov, E. B. Los', [N. V. Kulikova], A. S. Los', Z. P. Kulygina, and V. V. Malichenko</i>	1264
Dependence of the Density of Solutions of Alkali Metal Halides on the Composition of Methylpyrrolidone–Water Mixed Solvents <i>A. N. Novikov, O. F. Lenina, and V. A. Vasilev</i>	1270
The Solubility of Ozone in Aqueous Solutions of Sulfuric, Phosphoric, and Perchloric Acids <i>A. V. Levanov, I. V. Kuskov, E. E. Antipenko, and V. V. Lunin</i>	1275
The Synthesis of Nucleus–Shell Cd(OH) ₂ /CdS Structures by Chemical Precipitation from Aqueous Solutions <i>A. S. Vorokh, N. S. Kozhevnikova, A. A. Uritskaya, and A. Magerl</i>	1282

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Embedded Atom Model of Molten Lead <i>D. K. Belashchenko</i>	1288
---	------

A Density Functional Theory Study of Interaction between Formamide and Guanine <i>An-guo Zhang, Mei Qin, Zheng-yu Zhou, Zhao-kun Jia, and Rui-yan Hou</i>	1295
--	------

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

The Preparation and Properties of Chromium Oxide Nanolayers on Semiconducting Matrices <i>Yu. K. Ezhovskii and V. Yu. Kholkin</i>	1304
Fullerite with Intercalated Freon CH ₂ F ₂ <i>Yu. M. Shul'ga, V. M. Martynenko, S. A. Baskakov, G. V. Shilov, E. E. Khorkin, T. N. Fursova, A. V. Bazhenov, A. F. Shestakov, and Yu. G. Morozov</i>	1310
The Structure of Fullerene C ₆₆ , which Does not Obey the Rule of Isolated Pentagons, and Endohedral Metallofullerene Sc ₂ @C ₆₆ : Quantum-Chemical Calculations <i>A. R. Khamatgalimov and V. I. Kovalenko</i>	1315
The Thermodynamic Properties of Fullerene Hydrides C ₆₀ H _{2n} <i>L. S. Karpushenkova and G. Ya. Kabo</i>	1321
The Formation of Pt–Ru Alloy Nanoparticles in a Carbon Matrix under IR Pyrolysis Conditions <i>M. N. Efimov, E. L. Dzidziguri, E. N. Sidorova, K. O. Chuprunov, L. M. Zemtsov, and G. P. Karpacheva</i>	1327

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Defects and Characteristics of the Structure and Properties of Aluminum Oxides <i>V. B. Kopylov, K. A. Aleksandrov, and E. V. Sergeev</i>	1331
The Self-Diffusion of Water and Saturated Aliphatic Alcohols in Cation-Exchange Membranes <i>V. I. Volkov, V. V. Kotov, and G. A. Netesova</i>	1337

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Thermodynamic Characteristics of Retention of Tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]decane Isomer Molecules on Different Sorbents in Gas Chromatography <i>S. N. Yashkin, A. A. Svetlov, and D. A. Svetlov</i>	1342
Nontraditional Variants of Thin Layer Chromatography <i>V. G. Berezkin</i>	1350
A Capillary Gas Chromatographic Column with a Porous Layer Based on a Mesophase Mesoporous Material <i>Yu. V. Patrushev, V. N. Sidel'nikov, M. K. Kovalev, and M. S. Mel'gunov</i>	1355

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

The thermochemistry of Solution of L- α -Alanyl-L- α -Alanine in Water–Alcohol Mixtures at 298.15 K <i>V. I. Smirnov and V. G. Badelin</i>	1359
--	------

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

Effects of Nonmesomorphic Substituted Benzonitriles on the Dielectric Properties of Cyanobiphenyl Liquid Crystals <i>E. V. Aleksandriiskaya, S. A. Kuvshinova, I. V. Novikov, V. V. Aleksandriiskii, T. V. Tararykina, V. E. Maizlish, and V. A. Burmistrov</i>	1364
Evaporation of a Liquid under the Conditions of Convective Instability in the Gas Phase <i>V. A. Kaminskii and N. Yu. Obvintseva</i>	1368

SHORT COMMUNICATIONS

The Effects of High-Voltage Pulse Electric Discharges on Ion Adsorption on Activated Carbons <i>M. M. Gafurov, D. A. Sveshnikova, S. V. Larin, K. Sh. Rabadanov, Z. E. Shabanova, A. A. Yusupova, and A. Sh. Ramazanov</i>	1374
---	------

The Determination of Molecular Diffusion Coefficients by the Barometric Method <i>O. A. Kashirskaya, V. A. Lotkhov, and V. V. Dilman</i>	1378
The Molecular Mobility of 2-Propenylphenols Capable of Hydrogen Bonding <i>A. M. Magerramov, M. R. Bairamov, and I. G. Mamedov</i>	1382
Melting Temperature and Anharmonicity of Lattice Vibrations in Solids <i>B. D. Sanditov, M. V. Darmaev, D. S. Sanditov, and V. V. Mantatov</i>	1385

METHODS AND TECHNIQUES OF PHYSICOCHEMICAL STUDIES

A Procedure for Studying the Sorption of Ethanol Vapor with a Monomolecular Langmuir–Blodgett Arachic Acid Film <i>A. I. Mikhailov and E. G. Glukhovskoi</i>	1387
--	------

DISCUSSIONS

The Separating Ability and Thermodynamic Work of Separation for a Three-Flow Unit during the Equilibrium Separation of a Binary Gas Mixture <i>G. A. Sulaberidze and V. D. Borisevich</i>	1392
On the Thermodynamic Work of Separation of Binary Mixture Components <i>V. P. Chizhkov and V. N. Boitsov</i>	1397

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.49+541.572.7

КЛАТРАТООБРАЗОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ТИОМОЧЕВИНА–БРОМОФОРМ

© 2008 г. Г. Н. Чехова, Ю. В. Шубин, Д. В. Пинаков, Н. И. Алферова

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева, Новосибирск

E-mail: shubin@che.nsk.su

Поступила в редакцию 21.03.2007 г.

Методами физико-химического анализа в интервале температур 270–455 К изучены фазовые равновесия в бинарной системе тиомочевина (хозяин)–бромформ (гость). Определены стехиометрия и область устойчивости впервые обнаруженного соединения канального типа $\text{CHBr}_3 \cdot 2.40(2)(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Установлено, что при нагревании клатрат инконгруэнтно разлагается (424.0 ± 0.8 К) на ромбическую тиомочевину и компонент-гость. При изучении изотермы растворимости тиомочевина – бромформ – уксусная кислота показано, что при 293 К соединение термодинамически устойчиво в интервале концентраций компонента-гостя 100–35 мас. %, уменьшение его содержания в равновесном маточнике приводит к появлению на дифрактограммах рефлексов исходной α -модификации хозяина. Определены параметры ромбоэдрической ячейки (пр. гр. $R\bar{3}c$): $a = 15.89(1)$ Å, $c = 12.40(1)$ Å; $V = 2711(6)$ Å³, $d_{\text{выч}} = 2.000$ г/см³, $d_{\text{экср}} = 1.98(2)$ г/см³. Проведено сравнение способа укладки молекул бромформа со способом организации гостевой подсистемы для соединений включения с изученными веществами.

В последние годы заметно возрос интерес к соединениям включения (СВ) – соединениям, построенным по принципу включения молекул одного вида (“гость”) в полости кристаллического каркаса из молекул другого вида – “хозяин” (гидрохинон, мочевины, тиомочевина, вода, декстрины, амилоза, графит, фториды и окиси графита и др. [1–3]). Как правило, полость, соответствующая форме и размеру молекулы-гостя, в “готовом виде” не существует: исходный α -каркас хозяина перестраивается в иную модификацию – β -каркас, метастабильный относительно исходной устойчивой α -модификации лишь в присутствии молекул-гостей и при соответствующих термодинамических условиях (температура, давление, соотношение концентраций компонента-гостя и компонента-хозяина). Так, в отличие от исходной ромбической α -модификации тиомочевины (пр. гр. $Pbnm$, $d_{\text{выч}} \approx d_{\text{экср}} \approx 1.405$ г/см³, $k_{\text{уп}} = 0.74$, $T_{\text{пл}} = 453$ К) клатратообразующий сотовидный каркас β -тиомочевины относится к ромбоэдрической сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$ [1], $d_{\text{выч}} \approx 0.82$ г/см³, $k_{\text{уп}} \approx 0.35$ – 0.41 [4]). Вследствие неустойчивости β -каркаса (значение коэффициента упаковки “полого” каркаса слишком мало для твердого тела) и отсутствия явно выраженного направленного взаимодействия гость-хозяин и гость-гость СВ ромбоэдрической тиомочевины чрезвычайно чувствительны к условиям равновесия, что затрудняет не только изучение их свойств, но и установление самого факта существования соединения. В литературе отсутствуют

данные о возможности включения бромпроизводных метана в каналы ромбоэдрической тиомочевины. Проведение нами физико-химического исследования бинарной системы тиомочевина – бромформ в широком интервале температур и концентраций не только выявило наличие соединения канального типа, но и позволило определить ряд его свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тиомочевину марки “ос. ч.”. Бромформ, очищенный многократной перекристаллизацией с последующей перегонкой, имел $T_{\text{пл}} = 280.9$ и $T_{\text{кип}} = 422.7$ К. Фазовые переходы в бинарной системе в интервале температур от 270 до 460 К регистрировали методом дифференциально-термического анализа (ДТА), детально описанным в работе [5]; способ приготовления образцов и последовательность операций изложены в [6]. В зависимости от области диаграммы скорость нагревания бинарных смесей (гость + хозяин) варьировали от 2.0 до 9.5 К/мин (основная часть работы выполнена при скорости нагревания 3.0 К/мин). Масса образцов составляла 30–50 мг. Точность измерения температуры обратимых фазовых переходов ± 0.4 К. Составы фаз оценивали построением треугольников Таммана [7] и уточняли методами изопиестирования, препаративным, измерением плотности выращенных кристаллов и Скрейнемакера [8] в классическом варианте (метод “влажного остатка”). По методу

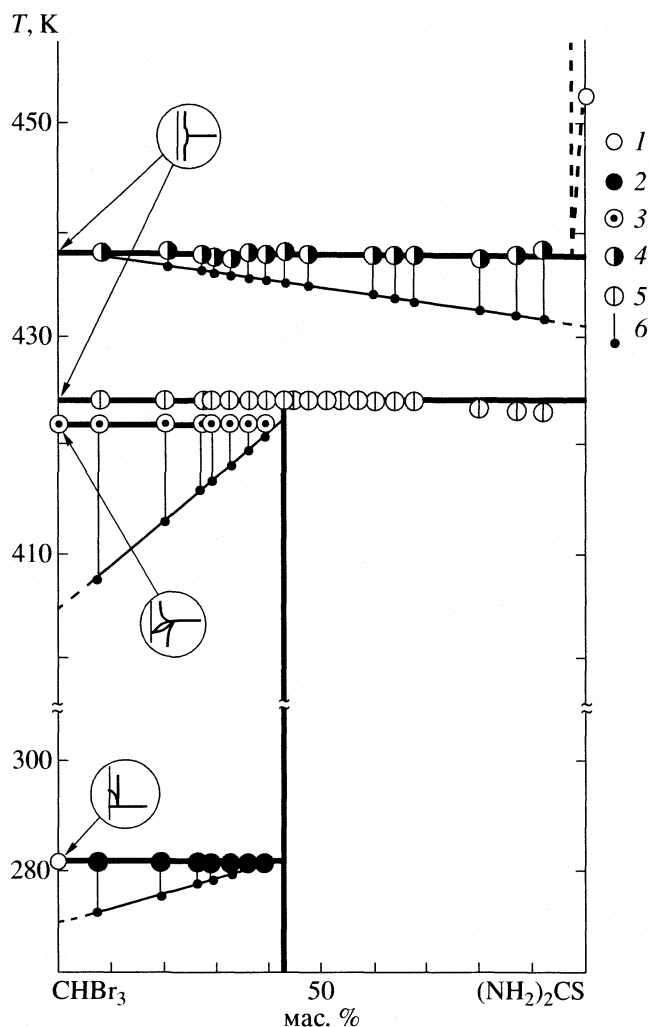


Рис. 1. Бинарная система тиомочевина – бромформ; 1 – плавление (тиомочевины и бромформа) и кипение бромформа; 2 – солидус, 3 – равновесие пар + жидкая фаза + клатрат, 4 – равновесие пар + жидкая фаза + тиомочевина, 5 – равновесие пар + клатрат + тиомочевина, 6 – удельные величины остановок на кривых нагревания.

Скрейнемакерса изучали изотерму растворимости (393.1 ± 0.1 К) тройной системы тиомочевина – бромформ – уксусная кислота.

Предварительно на смесях, содержащих тиомочевину, бромформ и кислоту, было установлено, что в течение 2–3 месяцев компонентность системы не нарушалась, т.е. химического взаимодействия между компонентами тройной системы не происходило. Равновесие в системе устанавливалось (в зависимости от содержания в реакционной смеси компонента-гостя) за 17–30 ч. За установлением равновесного состояния следили по “движению кинетического луча” в поле диаграммы. Тиомочевину определяли титрованием 0.05 н. раствором азотной кислоты с индикатором дифенилкарбазоном [9], уксусную кислоту – 0.05 н.

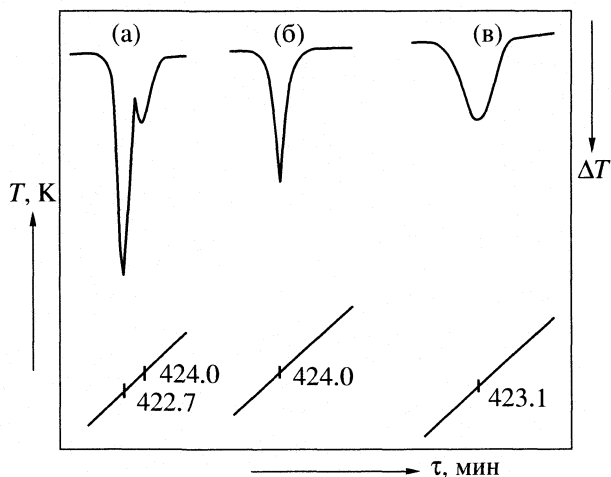


Рис. 2. Кривые нагревания в области температур 418–430 К: а – для бинарных смесей, содержащих до 40 мас. % тиомочевины (рис. 1), б – кристаллического клатрата, в – бинарных смесей, содержащих 45–92 мас. % тиомочевины.

раствором щелочи с индикатором тимоловым синим. Навески, отбираемые для анализа, составляли 0.3–2 г (в зависимости от концентрации определяемого вещества). Вся мерная посуда была калибрована по воде [10]. Коэффициенты вариации единичного титрования $W_{(NH_2)_2CS} = 0.27$ и $W_{CH_3COOH} = 0.17$.

Дифрактограммы образцов кристаллического СВ и “влажного остатка” снимали при комнатной температуре (дифрактометр ДРОН-3М, излучение CuK_{α} , графитовый монохроматор на отраженном пучке) в изолированной тefлоновой пленкой кювете при наличии маточника, равновесного относительно твердой фазы. Плотность кристаллов определяли флотационным способом с использованием в качестве инверсионной жидкости растворов толуола и бромбензола. ИК-спектры поглощения исходной ромбической тиомочевины и клатрата тиомочевины с бромформом регистрировали на фурье-спектрометре Scimitar FTS 2000. Образцы для съемки готовили по стандартной методике прессованием навесок (1 мг) в таблетки с КВг. Спектр чистого компонента-гостя снимали между пластинами из КВг.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2 и в табл. 1 представлены результаты изучения бинарной системы. Диаграмма перитектического типа с вырожденной эвтектикой, температура которой (280.7 К) практически совпадает с температурой плавления чистого бромформа (280.9 К). Ромбическая тиомочевина в изученной концентрационной области (скорость нагрева 3.0 К/мин) плавится при температуре $437.9(\pm 1.7)$ К. Кривую ликвидуса дополнительно не уточняли: со-

держание тиомочевина в жидкой фазе при температуре невариантного равновесия (условно невариантного [7]) пар + жидкая фаза + нестехиометрическая фаза (табл. 1) не превышало 0.08 мас. %. По данным РФА, нестехиометрическая фаза – классический клатрат (СВ) на основе ромбоэдрической модификации хозяина: дифрактограмма этого соединения по положениям и соотношениям интенсивностей рефлексов идентична дифрактограммам соединения тиомочевина с типичным клатратообразователем циклогексаном [1, 11] и клатрата с тетрагидрофураном [4, 12]. Во всей области существования СВ температура его разложения фиксировалась лишь на 1.3 К выше температуры кипения чистого компонента-гостя (422.7 К). Близость температур разложения клатрата и трехфазного равновесия пар + жидкость + клатрат (рис. 2а) не позволяла с приемлемой точностью определить состав соединения по методу Таммана (табл. 1).

Состав соединения включения определяли серией изопиестических измерений (табл. 2), одно из которых представлено на рис. 3, и уточняли изучением изотермы растворимости (293 К) трехкомпонентной системы с установлением составов кристаллизующихся фаз по методу Скрейнемакера. Следует отметить, что в концентрационной области существования СВ, богатой компонентом-гостем, отбор на анализ навесок “влажного остатка” вызывал значительные затруднения из-за более высокой плотности маточника по сравнению с “плавающей” твердой фазой. Пересечение лучей Скрейнемакера с осью гость-хозяин происходило “в точке”, которая соответствовала содержанию тиомочевина в твердой фазе 42.02 мас. %. Результаты представлены на рис. 4 и в табл. 2. Область существования клатрата – от 100 до 37.2 мас. % компонента-гостя в равновесной жидкой фазе.

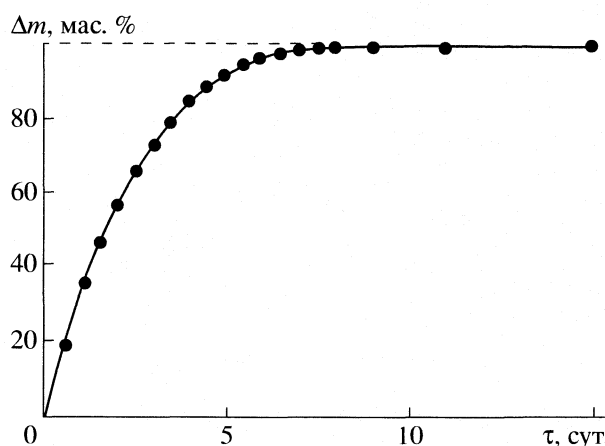


Рис. 3. Насыщение ромбической тиомочевина бромформом при 291 К во времени с образованием соединения $\text{CHBr}_3 \cdot 2.40(2)(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

Таблица 1. Температуры и составы фаз для соответствующих равновесий в бинарной системе тиомочевина (ТМ) – бромформ по данным ДТА и метода Таммана (ж – жидкая фаза, СВ – соединение включения (клатрат))

Равновесие	T, K	m
Эвтектика	280.7 ± 0.2	2.51(9)
Пар + ж + СВ	422.7 ± 0.4	2.40(12)
Пар + СВ + ТМ	424.0 ± 0.8	–

Таблица 2. Состав клатрата по данным методов Скрейнемакера (I), изопиестирования (II), препаративного (III) и плотности (IV)

Метод	m	n	T, K
I	2.41(4)	19	293
II	2.40(2)	6	291
III	2.34(8)	3	293
IV	2.46(9)	7	298

Примечание. По методу IV при расчете использовали параметры элементарной ячейки, определенные в настоящей работе, а также данные о строении молекулы тиомочевина [14] и значения ван-дер-ваальсовых радиусов [15, 16]; n – число измерений, T – температура проведения опыта.

Дальнейшее уменьшение содержания бромформа в маточнике сопровождалось появлением на дифрактограммах рефлексов ромбической тиомочевина. Состав эвтонической “точки” – 59.90%

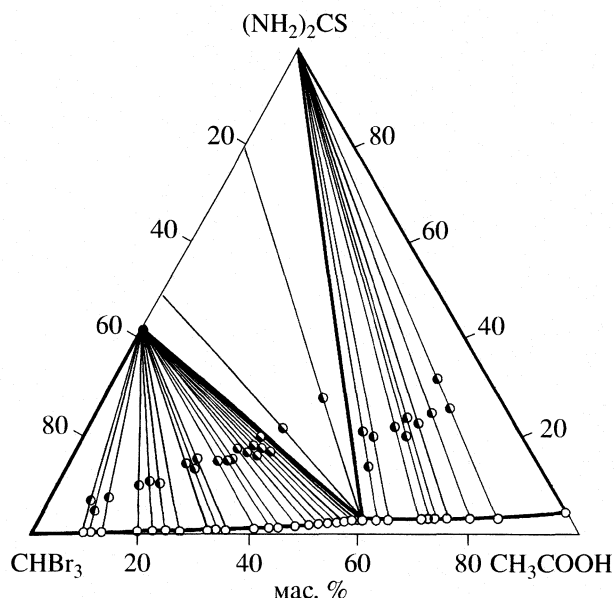


Рис. 4. Изотерма растворимости ($293.0 \pm 0.1 \text{ K}$) системы тиомочевина – бромформ – уксусная кислота. Состав эвтонического раствора, разделяющего области кристаллизации клатрата и ромбической тиомочевина 2.87 мас. % тиомочевина, 59.90 мас. % уксусной кислоты.

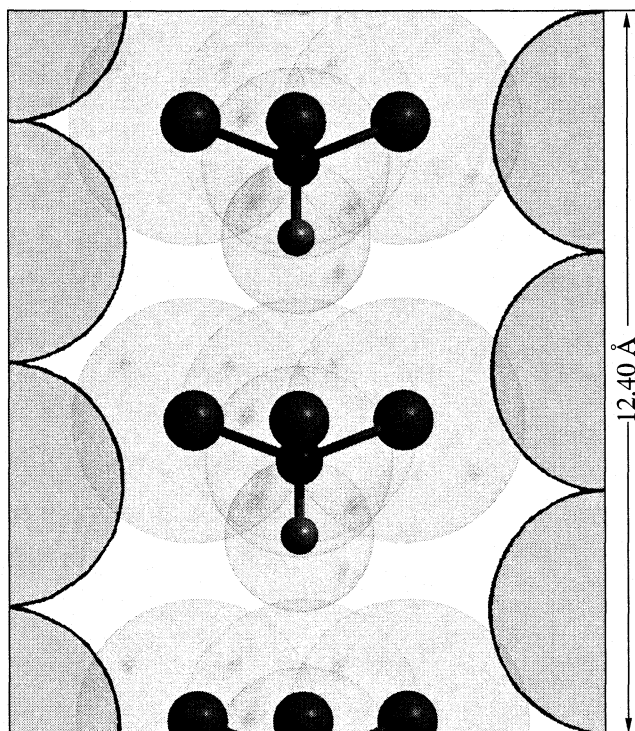


Рис. 5. Модель укладки молекул бромформа в каналах ромбоэдрической тиомочевины. Затемнены фрагменты молекул хозяина.

уксусной кислоты и 2.87 мас. % тиомочевины. Клатрат инконгруэнтно растворяется в уксусной кислоте. Термостатирование с перемешиванием гетерогенной смеси в клатратной области, имеющей состав маточника, близкий к эвтоническому (59.45% уксусной кислоты и 2.81% тиомочевины) в течение 47 суток не приводило согласно анализу к разрушению соединения. С использованием температурного хода растворимости в рамках концентрационной области кристаллизации клатрата на изученной изотерме (рис. 4) были выращены кристаллы, для которых определены состав (анализ на тиомочевину) и плотность. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Согласно средневзвешенному значению, полученному с учетом статистического веса [13] результата каждого метода (табл. 2), состав соединения включения $\text{CHBr}_3 \cdot 2.40(\pm 0.02)(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Сравнение полученного соотношения гость/хозяин со стехиометрией СВ с хлороформом $\text{CHCl}_3 \cdot 2.3(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ [5] свидетельствует о том, что в случае бромформа наблюдается незначительное увеличение количества молекул хозяина, приходящегося на молекулу-гостя, вызванное, по всей видимости, большим ван-дер-ваальсовским радиусом брома. Длина ромбоэдрического канала, которая приходится на одну молекулу-гость (5 Å), значительно меньше размера молекулы бромформа при свободном вращении (~7.8 Å) и практически совпадает с одной из проек-

ций его молекулы ($7.2 \times 7.0 \times 4.9$ Å). По данным ИК-спектроскопии, переход ромбической (исходной) тиомочевины в ромбоэдрическую сопровождается незначительными сдвигами в низкочастотную область полос поглощения (п.п.) валентных $\nu_{\text{N-H}}$ (3381.0–3379.2, 3277.6–3273.9, 3179.3–3167.3 cm^{-1}) и деформационных $\delta_{\text{N-H}}$ (1620.0–1612.5 cm^{-1}), $\delta_{\text{C-N}}$ (454.7–451.7 cm^{-1}) колебаний. Это можно связать с изменением системы водородных связей при перестройке структуры и разным окружением молекул хозяина в α - и β -модификациях.

В спектре клатрата (помимо п.п. тиомочевины) присутствует п.п. малой интенсивности (1139.9 cm^{-1}), которая смещена относительно п.п. 1147.8 cm^{-1} (скелетные колебания молекулы бромформа); кроме того, наблюдаются сдвиги п.п. деформационного колебания в высокочастотную область $\delta_{\text{C-H}}$ (692.3–717.1 cm^{-1}) и валентного $\nu_{\text{C-Br}}$ (639.4–635.1 cm^{-1}) – в низкочастотную. Сохранение в спектре клатрата всех п.п. и незначительные изменения волновых чисел свидетельствуют об отсутствии химического взаимодействия гостя и хозяина. О межмолекулярном, в основном ван-дер-ваальсовском, характере этого взаимодействия свидетельствует и то, что растворение клатрата в воде сопровождается появлением двух жидких фаз – водного раствора тиомочевины и жидкого бромформа.

На рис. 5 представлена модель укладки молекул бромформа в каналах ромбоэдрической тиомочевины, отвечающая найденному значению $m = 2.40$ и параметрам элементарной ячейки, которые определены методом порошка в настоящей работе. Из геометрических построений (с учетом метрики каркаса, строения молекул тиомочевины и бромформа и значений ван-дер-ваальсовых атомных радиусов элементов-органогенов) следует, что локализация молекул-гостей в определенных зонах канала не происходит. Молекулы располагаются в виде непрерывной цепочки по всей его длине с сохранением принципа “максимальной занятости мест” [14, 17], чему, по-видимому, способствует наличие тройной оси поворота, как у молекул-гостей, так и у канала хозяина. При этом незначительное изменение ориентации одной молекулы-гостя (рис. 5) может повлечь перестройку всей гостевой подсистемы. И хотя число способов ориентации молекул-гостей относительно друг друга и фрагментов молекул матрицы достаточно велико, реализовываться должны лишь те, которые соответствуют минимуму энергии Гиббса общей клатратной системы.

Например, при исследовании монокристалла клатрата ромбоэдрической тиомочевины с гексахлорэтаном методом РСА (295 К) обнаружены [18] пять ориентаций молекул-гостей относительно оси канала. Относительные вклады каждой из пяти обнаруженных ориентаций составляют 26, 18 (соосные ориентации) и три по 19%. Однако даже

найденное статистическое распределение молекул гексахлорэтана по пяти положениям, задаваемым позициями разупорядоченных атомов углерода и хлора, не решает до конца проблему организации гостевой подсистемы в “бесконечном” канале. Вопрос, происходит ли чередование отдельных молекул разной ориентации в определенной последовательности или же они объединены в своеобразные домены со смешанной или одинаковой ориентацией молекул-гостей, остается открытым. Можно добавить, что в изученных на сегодняшний день высокотемпературных (ромбоэдрических) СВ тиомочевинных молекулы включенного вещества в той или иной степени разупорядочены [11, 19–25]. Ряд структурных исследований посвящен разработке описательной классификации типов беспорядка в гостевой подсистеме и поиску варианта соосной с каналом ориентации молекул-гостей [22, 25, 26].

Таким образом, изучение бинарной системы типа гость–хозяин позволило установить факт существования ранее неизвестного канального соединения ромбоэдрической тиомочевинной с бромформом, определить область существования клатрата и предложить модель организации общей супрамолекулярной системы, учитывающую метрику каркаса, стехиометрию соединения включения и отвечающую принципу плотной упаковки молекул-гостей в каналах хозяина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Non-Stoichiometric Compounds / Ed. by L. Mandelcorn. N.Y., L.: Academic Press, 1964. P. 598.
2. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокотемпературные соединения включения. Киев: Наукова думка, 1982. С. 192.
3. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Химия, 1980. С. 296.
4. Чехова Г.Н. Составы клатратов мочевины, тиомочевины и гидрохинона: Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1978. С. 224.
5. Чехова Г.Н., Шубин Ю.В., Месяц Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1188.
6. Чехова Г.Н., Дядин Ю.А., Оглезнева И.М. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987. Вып. 1. С. 70.
7. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. С. 503.
8. Schreinmakers F.A.H. // Z. phys. Chem. 1893. S. 75.
9. Яцимирский К.Б., Асташева А.А. // Журн. аналит. химии. 1956. Т. 11. С. 442.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1967. С. 106.
11. Lenne H.-U. // Acta Cryst. 1954. № 7. S. 1.
12. Чехова Г.Н., Семенов А.Р., Кригер Ю.Г. и др. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 9. С. 1580.
13. Сквайрс Дж. Практическая физика. М.: Мир, 1971. С. 246.
14. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 558.
15. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Журн. структур. химии. 1974. Т. 15. № 1. С. 118.
16. Зефиоров Ю.В., Зоркий П.М. // Там же. 1976. Т. 17. № 4. С. 745.
17. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspective. Weinheim; N.Y.; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
18. Солодовников С.Ф., Чехова Г.Н., Романенко Г.В. и др. // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 2. С. 348.
19. Hough E.B., Nicholson D.G. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. № 1. P. 15.
20. Gopal R., Robertson B.E., Rutherford J.S. // Acta Crystallogr. 1989. C45. P. 257.
21. Fait J.F., Fitzgerald A., Caughlan C.N., McCandless F.P. // Ibid. 1991. C47. P. 332.
22. Marsh R.E., Kapon M., Hu S., Herbstein F.H. // Ibid. 2002. B58. P. 62.
23. Yeo L., Harris K.D.M., Kariuki B.M. // J. Solid State Chem. 2001. 156. P. 16.
24. Yutronic N., Merchan J., Jara P., Gonzales G., Galland M.T. // J. Incl. Phenom. Macrocyc. Chem. 2003. 45. P. 51.
25. Harris K.D.M., Thomas J.M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. № 7. P. 1095.
26. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. В 2-х т. М.: Мир. 1982.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ФАЗЫ ТЕОФИЛЛИНА С ПАРАМИ ВОДЫ

© 2008 г. А. А. Матвиенко, В. В. Болдырев, А. А. Сидельников, С. А. Чижик

*Российская академия наук, Сибирское отделение,
Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск
Новосибирский государственный университет*

E-mail: matvienko@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.03.2007 г.

Определены условия гидратации метастабильной и стабильной фаз теофиллина. Измерены давления двухфазных равновесий метастабильная фаза/моногидрат и стабильная фаза/моногидрат при 25, 30 и 35°C. Показано, что метастабильная фаза начинает реагировать с парами воды при меньшей относительной влажности, чем стабильная. Рассмотрены процессы, происходящие с метастабильной и стабильной фазами теофиллина в различных диапазонах давлений паров воды. Обнаружено необычное поведение метастабильной фазы при 25°C и относительной влажности 47%: при неизменных значениях давления паров воды и температуры теофиллин первоначально гидратируется, а затем теряет воду и в конечном итоге становится опять безводным. Показано, что в системе происходят два последовательных процесса: образование моногидрата теофиллина из метастабильной фазы и его разложение в стабильную фазу; соотношение скоростей этих двух процессов определяет содержание моногидрата в данный момент времени.

Многие лекарственные препараты образуют гидраты [1]. В процессе производства лекарственной формы или при хранении готового препарата возможна дегидратация гидрата или гидратация безводного вещества. Поэтому изучение процессов дегидратации и гидратации лекарственных форм имеет не только научный, но и практический интерес [1]. Кроме того, известны случаи, когда при дегидратации гидратов лекарственных форм образуется метастабильная фаза безводного вещества [2–4]. Образование метастабильных фаз представляет особый интерес, поскольку они имеют не только другую структуру, но и показывают другие физические и химические свойства. В некоторых случаях было показано, что метастабильные фазы имеют более высокие растворимость и скорость растворения, что чрезвычайно важно для фармации [5].

Теофиллин – широко используемое антиагматическое лекарственное средство. Он существует в виде безводной формы ($C_7H_8N_4O_2$) и моногидрата ($C_7H_8N_4O_2 \cdot H_2O$). Безводная форма теофиллина имеет две стабильные полиморфные модификации. Форма А устойчива при комнатной температуре и обратимо превращается в высокотемпературную форму I вблизи температуры плавления [6]. В работе [3] впервые было показано, что при дегидратации моногидрата теофиллина в вакууме или при низкой влажности образуется метастабильная фаза безводного теофиллина (А*). Данная фаза может быть получена только

при дегидратации моногидрата и со временем необратимо переходит в стабильную фазу (А). Фазовый переход $A^* \rightarrow A$ значительно ускоряется при повышении температуры и относительной влажности [3, 4]. В работе [3] было показано значительное различие в скорости растворения и растворимости метастабильной и стабильной фаз. В [7] отмечается различие в поведении этих двух фаз при прессовании.

Цель данной работы – сравнительное исследование взаимодействия метастабильной и стабильной фаз теофиллина с парами воды. Критические условия устойчивости и кинетика гидратации стабильной фазы теофиллина изучались ранее [8–11]. Исследование гидратации метастабильной фазы теофиллина выполнено впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве исходного материала использовали безводный теофиллин (Sigma T1633, 99%). Для получения моногидрата теофиллина безводную фазу растворяли в дистиллированной воде при 50°C. Насыщенный раствор охлаждали. Образовавшиеся игольчатые кристаллы моногидрата отфильтровывали и высушивали в эксикаторе над насыщенным раствором $BaCl_2$. Метастабильную фазу теофиллина получали разложени-

ем моногидрата в вакууме ($p < 10^{-2}$ мм рт. ст.) при комнатной температуре в течение 12 ч.

Измерение давления паров воды над двухфазными системами А/моногидрат и А/моногидрат.* Смесь стабильной фазы теофиллина (А) и моногидрата в соотношении 1:1 перетирала в ступке и помещала в установку для измерения давления. Измерительный элемент установки – преобразователь абсолютного давления САПФИР-22ДА-2230. Точность измерения давления составляла ± 0.05 мм рт. ст. Измерения проводили при 25, 30 и 35°C. Температуру поддерживали с точностью ± 0.5 К. Предварительно из системы откачивали воздух, затем измеряли давление. Стационарное значение давления устанавливалось менее чем за 2 ч от начала измерения. Подобный эксперимент выполняли для смеси метастабильный теофиллин/моногидрат. Помимо описанного способа подготовки образца, использовали и другой способ. Моногидрат теофиллина дегидратировали до степени превращения $\alpha = 50\%$ в вакууме. Затем откачку прекращали и измеряли давление паров воды над двухфазной системой. Измерения показали, что результаты слабо зависят от способа подготовки образца.

Измерение кинетики взаимодействия метастабильной фазы теофиллина с парами воды при 47%-ной относительной влажности. Бюкс с навеской метастабильного теофиллина (2 г) помещали в термостатированный герметичный контейнер с насыщенным раствором LiNO_3 . Температура контейнера $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Давление водяных паров над насыщенным раствором LiNO_3 при этой температуре составляет 11.2 мм рт. ст. (относительная влажность 47%). Кинетику измеряли весовым методом. Для этого бюкс периодически вытаскивали из контейнера и взвешивали. Точность определения массы ± 1 мг.

Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия метастабильной фазы теофиллина с парами воды. Съёмку порошковых дифрактограмм проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М. Условия съёмки: CuK_α -излучение, скорость измерения 1 град/мин, шаг 0.05 град. Для предотвращения взаимодействия с атмосферными парами воды кювету с образцом затягивали тонкой полимерной пленкой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для того чтобы определить пределы устойчивости стабильной и метастабильной модификаций теофиллина, было проведено измерение давления паров воды над двухфазными системами А/моногидрат и А*/моногидрат. Зависимость давления паров воды от времени для двухфазных систем А*/моногидрат и А/моногидрат, измеренная при 30°C, представлена на рис. 1. В системе А/мо-

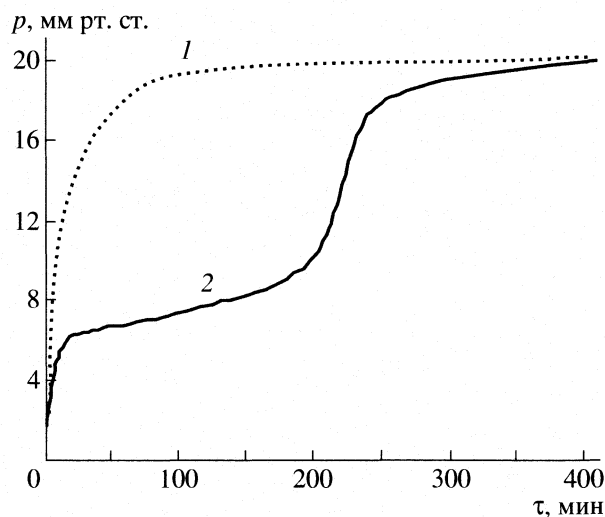


Рис. 1. Динамика изменения давления паров воды над двухфазными системами стабильная фаза/моногидрат (1) и метастабильная фаза/моногидрат (2) при 30°C.

ногидрат давление паров воды после кратковременного стремительного роста выходит на стационарное значение – 20.2 мм рт. ст. (относительная влажность 63.5%). Временная зависимость давления паров воды в системе А*/моногидрат принципиально отличается. Кривая имеет две ступеньки – два временных участка, в течение которых давление слабо зависит от времени. Первый участок устанавливается после 30 мин от начала измерения и длится ~2 ч. Затем происходит быстрое увеличение давления в системе и выход на новую ступеньку. Максимальное значение давления на второй ступеньке – 20 мм рт. ст. Оно почти совпадает с полученным для системы А/моногидрат. Следовательно, в процессе измерения происходит превращение метастабильной модификации теофиллина в стабильную модификацию ($A^* \rightarrow A$).

Следует отметить, что при хранении метастабильной модификации в вакууме или при низкой влажности (над прокаленным силикагелем) фазовый переход идет достаточно медленно. Полное превращение происходит в течение нескольких недель. Но по данным [3, 4], пары воды значительно увеличивают скорость превращения. Таким образом, первая ступенька соответствует равновесию между метастабильной фазой и моногидратом, а вторая – равновесию между стабильной модификацией и моногидратом. В качестве равновесного давления над системой метастабильная фаза/моногидрат было выбрано максимальное значение на

Экспериментальные значения равновесных давлений паров воды над двухфазными системами А/моногидрат и А*/моногидрат (соответственно p_1 и p_2 , мм рт. ст.) при различных температурах

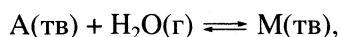
$t, ^\circ\text{C}$	p_1	p_2
25	14 (58.5)	6.5 (27)
30	20.2 (63.5)	9 (29)
35	28.4 (67.3)	14 (33)

Примечание. В скобках – относительная влажность, %.

первом линейном участке – 9 мм рт. ст. Измеренные зависимости давления паров воды от времени, полученные при 25 и 35°C, качественно не отличались от представленной на рис. 1.

Измеренные давления двухфазных равновесий метастабильная фаза/моногидрат и стабильная фаза/моногидрат при 25, 30 и 35°C представлены в таблице. Следует отметить, что представленные в таблице данные по устойчивости стабильной фазы теофиллина (А) близки к полученным в работах [8, 9]. Анализ данных таблицы показывает, что метастабильная фаза начинает реагировать с парами воды при меньшей относительной влажности, чем стабильная фаза. Значения равновесных давлений паров воды для двухфазных систем А*/моногидрат и А/моногидрат различаются более чем в 2 раза. При повышении температуры метастабильная и стабильная фазы начинают реагировать с парами воды при более высокой относительной влажности.

Рассмотрим причину различия равновесных давлений паров воды над системами А*/моногидрат и А/моногидрат. Запишем выражения для констант равновесия реакций гидратации стабильной и метастабильной модификаций теофиллина:



$$K_1 = 1/p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{A/M}),$$

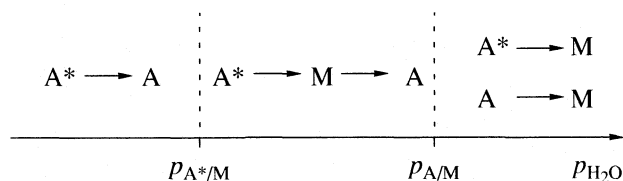
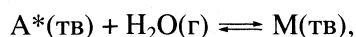


Рис. 2. Диаграмма превращений метастабильной и стабильной модификаций теофиллина при различных давлениях паров воды.

$$K_2 = 1/p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{A}^*/\text{M}).$$

В результате обеих реакций образуется один и тот же продукт – моногидрат теофиллина. Поскольку состав твердых компонентов остается неизменным, то константы реакций обратно пропорциональны парциальному давлению водяных паров в каждом случае. Отношение констант реакций будет определяться разностью энергий Гиббса стабильной и метастабильной модификаций ($\Delta G_{\text{A}^* \rightarrow \text{A}}$) и обратно пропорционально давлению паров воды над двухфазными системами.

$$\frac{K_1}{K_2} = \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{A}^* \rightarrow \text{A}}}{RT}\right) = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{A}^*/\text{M})}{p_{\text{H}_2\text{O}}(\text{A/M})}. \quad (1)$$

Из выражения (1) следуют два важных вывода.

1. Поскольку $\Delta G_{\text{A}^* \rightarrow \text{A}} < 0$, то равновесное давление водяных паров над двухфазной системой метастабильная фаза/моногидрат должно быть всегда ниже, чем над системой стабильная фаза/моногидрат. Поэтому метастабильная фаза начинает реагировать с парами воды при меньшей относительной влажности, чем стабильная фаза.

2. Степень различия равновесных давлений паров воды над двухфазными системами определяется энергетикой фазового перехода $\text{A}^* \rightarrow \text{A}$.

Рассмотрим, какие процессы должны происходить с метастабильной и стабильной фазами теофиллина в различных диапазонах давления паров воды (рис. 2).

Давление паров воды ниже давления двухфазного равновесия метастабильная фаза/моногидрат. При $p_{\text{H}_2\text{O}} < p_{\text{A}^*/\text{M}}$ метастабильная и стабильная фазы теофиллина не будут взаимодействовать с парами воды. Единственный возможный процесс – фазовый переход метастабильной фазы в стабильную фазу ($\text{A}^* \rightarrow \text{A}$).

Давление паров воды выше давления двухфазного равновесия стабильная фаза/моногидрат. При $p_{\text{H}_2\text{O}} > p_{\text{A/M}}$ будет происходить гидратация обеих фаз с образованием моногидрата теофиллина ($\text{A} \rightarrow \text{M}$, $\text{A}^* \rightarrow \text{M}$).

Промежуточный интервал давлений паров воды ($p_{\text{A}^/\text{M}} < p_{\text{H}_2\text{O}} < p_{\text{A/M}}$).* Интересное поведение может наблюдаться в промежуточном диапазоне давлений паров воды. Метастабильная фаза должна гидратироваться с образованием моногидрата. Но образующийся моногидрат будет разлагаться в случае появления в системе стабильной модифика-

ции теофиллина. Стабильная модификация образуется в результате фазового перехода $A^* \rightarrow A$, который, как уже отмечалось ранее, значительно ускоряется парами воды.

Таким образом, в системе будут происходить два последовательных процесса: образование моногидрата теофиллина из метастабильной фазы ($A^* \rightarrow M$) и его разложение в стабильную фазу теофиллина ($M \rightarrow A$). Соотношение скоростей этих двух процессов будет определять содержание моногидрата в данный момент времени. Параллельно будет происходить фазовый переход $A^* \rightarrow A$. Такое многообразие процессов может привести к очень интересному поведению системы. При неизменных значениях влажности и температуры теофиллин первоначально будет гидратироваться, а затем начнет терять воду и в конечном итоге станет опять безводным ($A^* \rightarrow M \rightarrow A$).

Для того чтобы подтвердить это предположение, была измерена кинетика взаимодействия метастабильной модификации теофиллина с парами воды при 25°C и 47%-ной относительной влажности. Выбранное давление паров воды (относительная влажность 47%) принадлежит к промежуточному диапазону давлений, т.е. оно меньше $p_{A/M} = 58.5\%$, но больше $p_{A^*/M} = 27\%$. Результат представлен на рис. 3. Первоначально наблюдается быстрое увеличение массы образца – происходит гидратация метастабильного теофиллина. Затем скорость взаимодействия замедляется, степень гидратации достигает максимального значения и начинается медленное уменьшение массы. Масса образца почти возвращается к первоначальному значению через 2 сут после начала эксперимента.

Было проведено исследование фазового состава образца при различных временах реакции. На рис. 4 представлены порошковые дифрактограммы исходного метастабильного теофиллина, промежуточного продукта после 2.5 ч взаимодействия ($\alpha = 38\%$) и конечного продукта (48 ч, $\alpha = 0.3\%$). Как мы видим, после 2.5 ч взаимодействия на дифрактограмме появляются рефлексы моногидрата и стабильной модификации теофиллина, а интенсивность рефлексов исходного метастабильного теофиллина уменьшается. На дифрактограмме образца после 48 ч взаимодействия ($\alpha = 0.3\%$) отсутствуют рефлексы моногидрата. Продуктом реакции является безводный теофиллин в стабильной модификации. Кроме того, дифрактограмма показывает, что в конечном продукте присутствует небольшое количество исходной метастабильной модификации.

Таким образом, определены условия гидратации метастабильной и стабильной модификаций теофиллина. Измерены значения давлений двухфазных равновесий метастабильная фаза/моногидрат и стабильная фаза/моногидрат при различ-

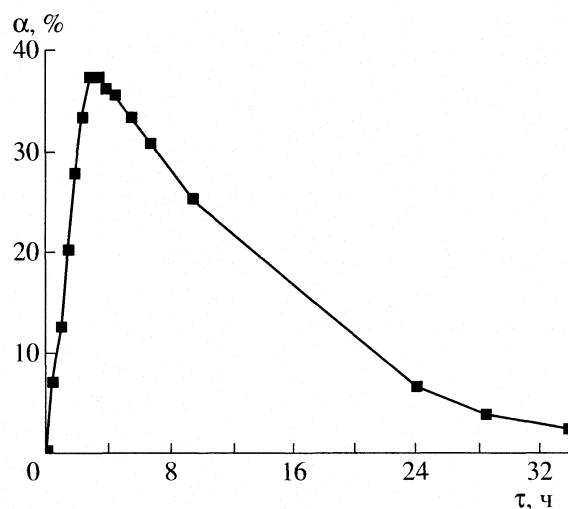


Рис. 3. Кинетика взаимодействия метастабильного теофиллина с парами воды при 25°C и относительной влажности 47%; α – степень превращения в моногидрат теофиллина.

ных температурах. Показано, что метастабильная фаза начинает реагировать с парами воды при меньшей относительной влажности, чем стабильная фаза. Выделены три диапазона давлений паров воды, которые характеризуются различными превращениями метастабильной фазы теофиллина. Измеренные значения давлений двухфазных равновесий являются границами этих диапазонов. При низкой относительной влажности ($p_{\text{H}_2\text{O}} < p_{A^*/M}$) наблюдается только фазовый переход метастабильной фазы в стабильную фазу. Метастабильная фаза может существовать в течение нескольких недель при хранении в эксикаторе с прокаленным силикагелем (относительная влажность 0%). Скорость фазового перехода значительно возрастает при увеличении влажности. Когда влажность окружающего воздуха превышает $p_{A^*/M}$, начинается гидратация метастабильной фазы с образованием моногидрата теофиллина. Образующийся моногидрат разлагается в контакте со стабильной модификацией теофиллина. Стабильная модификация образуется при фазовом переходе $A^* \rightarrow A$. В результате наблюдается необычное поведение: при неизменных значениях относительной влажности и температуры теофиллин гидратируется, а затем теряет воду и в конечном итоге становится опять безводным. При высокой влажности ($p_{\text{H}_2\text{O}} > p_{A/M}$) происходит быстрое превращение метастабильного теофиллина в моногидрат. Описанные превращения имеют общий характер и должны происходить с метастабильными фазами в других веществах.

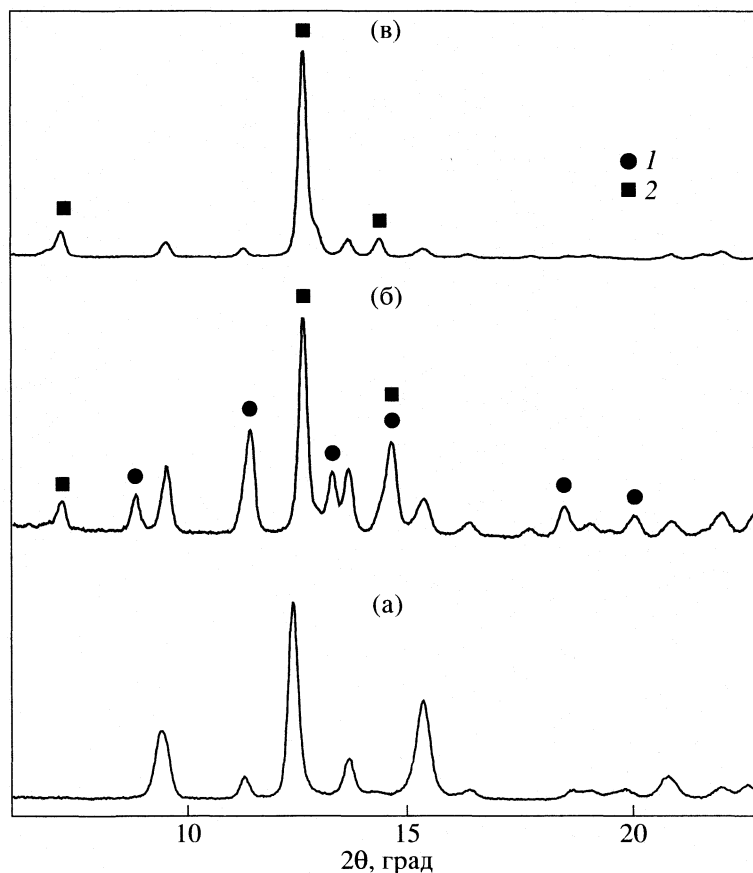


Рис. 4. Гидратация метастабильного теофиллина при 25°C и относительной влажности 47%. Порошковые дифрактограммы исходного метастабильного теофиллина А* (а), промежуточного продукта гидратации ($\alpha = 38\%$) после 2.5 ч реакции (б) и конечного продукта ($\alpha = 0.3\%$) после 48 ч реакции (в). Рефлексы (1) соответствуют фазе моногидрата, а рефлексы (2) – стабильной фазе теофиллина А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32547).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khankari R.K., Grant D.J.V.* // *Thermochemica Acta*. 1995. V. 248. P. 61.
2. *Han J., Suryanarayanan R.* // *Pharm. Res.* 1996. V. 13S. P. 356.
3. *Phadnis N.V., Suryanarayanan R.* // *J. Pharm. Sci.* 1997. V. 86. P. 1256.
4. *Airaksinen S., Karjalainen M., Rasanen E. et al.* // *Int. J. Pharm.* 2004. V. 276. P. 129.
5. *Urakami K., Shono Y., Higashi A. et al.* // *Chem. Pharm. Bull.* 2002. P. 263.
6. *Suzuki E., Shimomura K., Sekiguchi K.* // *Ibid.* 1989. V. 37. P. 493.
7. *Suihko E., Lehto V., Ketolainen J. et al.* // *Int. J. Pharm.* 2001. V. 217. P. 225.
8. *Otsuka M., Kaneniwa N., Kawakami K., Umezawa O.* // *J. Pharm. Pharmacol.* 1990. V. 42. P. 606.
9. *Ticehurst M.D., Storey R.A., Watt C.* // *Int. J. Pharm.* 2002. V. 247. P. 1.
10. *Otsuka M., Kaneniwa N., Kawakami K., Umezawa O.* // *J. Pharm. Pharmacol.* 1991. V. 43. P. 226.
11. *Makoto O., Tozuka Y., Oguchi T., Yamamoto K.* // *Chem. Pharm. Bull.* 2001. V. 49. P. 1526.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.8:536.6:532.14

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ РАСТВОРОВ ДИИОДИДОВ КАДМИЯ
И РТУТИ В МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 К

© 2008 г. А. Н. Новиков*, В. А. Василёв**

*Новомосковский институт Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

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

E-mail: uroboros@newmsk.tula.net

Поступила в редакцию 04.04.2007 г.

Методами калориметрии и денсиметрии исследованы теплоемкость и плотность растворов диiodидов кадмия и ртути в метилпирролидоне (МП) при 298.15 К. Полученные данные обсуждены в связи с особенностями сольватации и комплексообразования в растворах изученных солей. Рассчитаны стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы ($\bar{C}_{p_2}^\circ$ и \bar{V}_2°) исследованных электролитов в МП. Определены стандартные значения теплоемкости $\bar{C}_{p_i}^\circ$ и объема \bar{V}_i° ионов Cd^{2+} и Hg^{2+} в растворе МП при 298.15 К.

Макроскопические свойства растворов электролитов являются результатом взаимодействий частиц растворенного вещества между собой и с растворителем. При этом среди всего многообразия взаимодействий в растворах наиболее существенным является взаимодействие ионов с растворителем, как с отдельными его молекулами, так и со структурой в целом [1]. При значительном отличии свойств и структуры воды и апротонного диполярного растворителя метилпирролидона (МП), на первый взгляд кажется удивительной относительная простота установленных нами [2–5] соотношений между термодинамическими свойствами растворов электролитов в воде и МП. Однако при более детальном рассмотрении оказывается, что эти соотношения справедливы, с некоторыми исключениями [5], только для растворов галогенидов щелочных металлов и неприменимы к растворам солей других металлов, в частности элементов побочных подгрупп. Причиной этого является склонность *d*-элементов к комплексообразованию, а индивидуальное строение и устойчивость комплексов с разными лигандами приводят к существенным различиям в свойствах растворов.

В настоящей работе исследованы растворы иодидов кадмия и ртути (II) в МП. Ионам элементов подгруппы цинка свойственна высокая степень ковалентности связи металл–иод, обусловленная значительной поляризующей способностью этих ионов [6]. Это приводит к неполной диссоциации в растворах, возможности образования ацидокомплексов, сольватоккомплексов, смешанных комплексов [7, 8]. В растворах связи катионов металлов подгруппы цинка с молекулами

растворителя также имеют значительную долю ковалентности [9]. Процессы комплексообразования отражаются на теплоемкостных и объемных свойствах растворов [9–11], поэтому исследование растворов диiodидов кадмия и ртути в МП представляет определенный интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Иодид кадмия квалификации “ч.д.а.” дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, а затем из абсолютного этанола. Иодид ртути (II) (красная форма) квалификации “ч.д.а.” дважды перекристаллизовывали из ацетона. Перекристаллизованные соли сушили 3–4 ч на воздухе при 343 К, а затем в течение 48 ч под вакуумом при 333 К. Очистка и анализ растворителя описаны в [5]. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключающей контакт вещества с влагой воздуха. Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры [12]. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \times 10^{-3}$ Дж/(г К). Для исследования плотности растворов (ρ) использована прецизионная пикнометрическая установка [13], а в области больших разбавлений магнитно-поплавковый денсиметр [14]. Погрешность измерения плотности растворов составляла соответственно $\pm 2 \times 10^{-5}$ и $\pm 3 \times 10^{-6}$ г/см³.

Таблица 1. Средние значения теплоемкости и плотности растворов диодидов кадмия и ртути в МП при 298.15 К и различных концентрациях

m , моль/кг МП	C_p , Дж/(г К)	m , моль/кг МП	ρ , г/см ³
CdI ₂			
0.0000	1.7529	0.0000	1.028022
0.1000	1.7149	0.0401	1.040115
0.2001	1.6744	0.1007	1.05821
0.3001	1.6381	0.1991	1.08741
0.5000	1.5703	0.2993	1.11660
0.7503	1.4905	0.4978	1.17324
1.0005	1.4204	0.7518	1.24333
1.2505	1.3627	1.0033	1.31013
1.5004	1.3136	1.2514	1.37380
		1.4922	1.43320
HgI ₂			
0.0000	1.7529	0.0000	1.028022
0.0995	1.6886	0.0501	1.046895
0.1995	1.6307	0.0987	1.06502
0.3002	1.5784	0.2000	1.10249
0.5000	1.4857	0.2983	1.13814
0.7501	1.3838	0.4993	1.20938
1.0000	1.3050	0.7504	1.29536
		0.9960	1.37590

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений C_p и ρ представлены в табл. 1. Для исследованных иодидов d -металлов, как для большинства неорганических солей, наблюдается уменьшение C_p растворов с увеличением концентрации. На основании экспериментальных данных о C_p и ρ вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_C и объемы Φ_V диодидов кадмия и ртути в МП, концентрационные зависимости которых представлены на рисунке. Величины Φ_C не описываются линейной зависимостью от корня квадратного из молярной концентрации раствора m . Зависимость

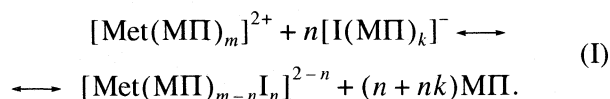
$$\Phi_C = f(m^{1/2}) \quad (1)$$

имеет заметный изгиб в области концентраций $m \cong 1$, меньший тангенс угла наклона для системы HgI₂ – МП, а для системы CdI₂ – МП наклон

противоположный тому, который наблюдается для растворов галогенидов щелочных металлов в МП [2].

Зависимости $\Phi_V = f(m^{1/2})$ близки к линейным, однако для растворов HgI₂ в МП также наблюдается нехарактерное для растворов электролитов незначительное уменьшение величин Φ_V с ростом концентрации. Это свидетельствует о том, что в исследуемых системах имеет место иной характер взаимодействия между компонентами, чем в растворах солей щелочных металлов. Ранее для водных растворов иодида кадмия был установлен отличный от других электролитов наклон зависимости (1) [15], который, по мнению авторов, является следствием автокомплексобразования. Этот процесс, сопровождающийся образованием ацидокомплексов, по данным [16] преобладает над всеми другими процессами, протекающими в водных растворах (образованием аквакомплексов, гидролизом и т.д.).

В литературе отмечается склонность иодида кадмия к автокомплексобразованию [6–8], которое частично происходит даже в очень разбавленных растворах и понижает концентрации ионов Cd²⁺ и I⁻. Растворение галогенидов кадмия и ртути в апротонных диполярных растворителях (МП, ДМФА, ДМСО, ДМАА и др.) приводит к образованию сольватоккомплексов, ацидокомплексов и неоднородных комплексов с различными лигандами [17–19]. Их устойчивость зависит от химической природы растворителя (прежде всего от полярности и донорной способности), и особенностей сольватации иона-комплексобразователя и лигандов. Если стабильность комплексных частиц $[\text{MetI}_n]^{2-n}$ выше прочности сольватоккомплексов $[\text{Met}(\text{MP})_m]^{2+}$ и $[\text{I}(\text{MP})_k]^-$, то иодид-ионы относительно легко вытесняют молекулы растворителя из внутренней координационной сферы сольватоккомплекса:



В апротонных диполярных растворителях сольватация анионов протекает в значительно меньшей степени, чем катионов [19–21], что приводит к чрезвычайно высокой реакционной способности анионов в таких растворителях [22] и смещению равновесия (1) в сторону образования ацидокомплекса. Вместе с тем МП, как растворитель с высокой электронодонорной способностью (донорное число $DN = 27.3$ [23]), относится к “жестким” основаниям [24] и способствует разрушению ацидокомплекса, причем $[\text{CdI}_n]^{2-n}$ разрушается в большей степени, чем $[\text{HgI}_n]^{2-n}$, так как ион Cd²⁺ является несколько менее “мягкой” кислотой, чем Hg²⁺. Поэтому, на наш взгляд, в рас-

творе диодида ртути в МП при любых концентрациях присутствуют очень устойчивые из-за преимущественно ковалентного характера связей как сольватоккомплексы Hg^{2+} , так и ацидокомплексы (по данным [17] в растворе МП $[\text{HgI}_4]^{2-}$ имеет $\lg K_{\text{уст}} = 37.6$). Характер зависимости $\Phi_V = f(m^{1/2})$ свидетельствует о прочности и неизменности состава комплексов ртути в широком диапазоне концентраций.

В растворе диодида кадмия в МП при различных концентрациях раствора присутствуют различные ионные формы кадмия (в основном преобладают комплексы переменного состава $[\text{Cd}(\text{МП})_{m-n}\text{I}_n]^{2-n}$), что, на наш взгляд, и обуславливает аномальный ход зависимости (1). В то же время на зависимости $\Phi_V = f(m^{1/2})$ отмеченные эффекты не находят такого явного отражения, что подтверждает вывод [9] о заметно большей чувствительности теплоемкости к образованию комплексов, чем объемных свойств.

Для нахождения стандартных парциальных мольных величин $\bar{C}_{p_2}^\circ = \Phi_C^\circ$ и $\bar{V}_2^\circ = \Phi_V^\circ$, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_V = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями вида

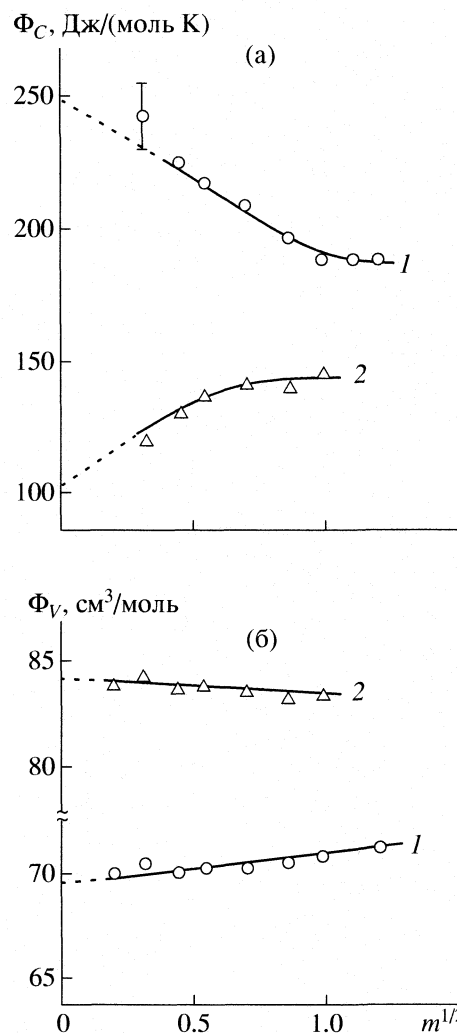
$$\Phi = \Phi^\circ + am^{1/2} + bm, \quad (2)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты, а линейные участки зависимостей (1) – уравнениями линейной регрессии, с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi$. Значения $\bar{C}_{p_2}^\circ$ и \bar{V}_2° диоидов кадмия и ртути в МП приведены в табл. 2. Полученные величины не соответствуют установленным нами ранее [3] соотношениям:

$$\bar{C}_{p_{2(i)}}^\circ(\text{МП}) = -0.602\bar{C}_{p_{2(i)}}^\circ(\text{H}_2\text{O}), \quad (3)$$

$$\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{МП}) = 0.784\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{H}_2\text{O}), \quad (4)$$

где $\bar{C}_{p_{2(i)}}^\circ$ и $\bar{V}_{2(i)}^\circ$ стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы электролитов и



Концентрационные зависимости кажущихся мольных теплоемкостей (а) и объемов (б) диоидов кадмия и ртути в МП при 298.15 К; 1 – CdI_2 , 2 – HgI_2 .

ионов в МП и в воде. Это также подтверждает отмеченную специфику исследуемых растворов.

Разделение величин $\bar{C}_{p_2}^\circ, \bar{V}_2^\circ$ на ионные составляющие проводили на основании значений $\bar{C}_{p_i}^\circ(\text{МП}), \bar{V}_i^\circ(\text{МП})$ для иодид-иона в МП [3, 5] и исходя из усло-

Таблица 2. Стандартные парциальные мольные теплоемкости $\bar{C}_{p_{2(i)}}^\circ$ и объемы $\bar{V}_{2(i)}^\circ$ диоидов кадмия и ртути и ионов в МП при 298.15 К

Параметр	CdI_2	HgI_2	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Γ^-
$\bar{C}_{p_{2(i)}}^\circ$, Дж/(моль К)	249 ± 5	105 ± 5	161 ± 5	17 ± 5	44 ± 2 [5]
$\bar{V}_{2(i)}^\circ$, см ³ /моль	69.3 ± 0.3	84.3 ± 0.3	20.9 ± 0.3	35.9 ± 0.3	24.2 ± 0.2 [3]

вия аддитивности парциальных мольных величин. Результаты расчета приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 272 с.
2. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
3. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
4. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1394.
5. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
6. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. Кн. 2. М.: Химия, 2001. 583 с.
7. Спицин В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. Ч. 2. М.: Изд-во МГУ, 1994. 624 с.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. Ч. 2. М.: Мир, 1969. 496 с.
9. Латышева В.А. Водно-солевые растворы. Системный подход. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1998. 344 с.
10. Василёв В.А., Власенко К.К., Соловьева С.Г. и др. // Сб. Термодинамика и строение растворов. Иваново: ИХТИ, 1979. С. 116.
11. Василёв В.А., Бурлай Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 2. С. 216.
12. Михайлин Б.В., Воробьев А.Ф., Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1937.
13. Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1960. № 12. С. 2082.
14. Воробьев А.Ф., Василёв В.А., Михайлин Б.В., Мальков И.В. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2493.
15. Воробьев А.Ф., Мальков И.В., Василёв В.А. О влиянии ацидокомплексообразования на теплоемкость и плотность водных растворов иодида кадмия. М., 1982. 8 с. – Деп. в ВИНТИ 25.12.1982, № 5536–82.
16. Макарова Л.Л., Зайцев Ю.М., Бахметьева Л.М. // Журн. общей химии. 1980. Т. 50. № 9. С. 1910.
17. Vreant M. // Bull. Soc. Chim. 1971. P. 725.
18. Самойленко В.И., Ляшенко В.И., Полищук Н.В. // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2984.
19. Голуб А.М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. Вып. 6. С. 961.
20. Гутман В. // Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 220 с.
21. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
22. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
23. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1975. V. 15. № 2. P. 207.
24. Пирсон Р. // Успехи химии. 1971. Т. 40. В. 7. С. 1259.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.873.73.001

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА В СИСТЕМЕ ТАЛЛИЙ–КАДМИЙ

© 2008 г. В. Н. Володин, В. Е. Храпунов, Р. А. Исакова

РГП Центр наук о земле, металлургии и обогащения Министерства образования и науки
Республики Казахстан, Алматы

E-mail: volodin@inp.kz

Поступила в редакцию 09.04.2007 г.

На основании величин давления пара составляющих в системе таллий–кадмий, определенного методом точек кипения (изотермический вариант) и методом потока, найдены термодинамические характеристики паровой и конденсированной фазы в области существования жидких растворов, представленные температурно-концентрационными зависимостями. Диаграмма состояния дополнена фазовыми переходами жидкость–пар при атмосферном давлении и в вакууме 100 и 10 Па с определением границ области сосуществования жидкости и пара.

Интерес к термодинамическим свойствам системы таллий–кадмий обусловлен процессами дистилляционного рафинирования металлов, входящих в систему, а также разделения промежуточных продуктов на основе указанных элементов.

Жидкие сплавы таллий–кадмий относятся к системам с неограниченной растворимостью. Паровая фаза над ними подчиняется первому закону Коновалова: пар обогащается компонентом, прибавление которого к смеси повышает общее давление при определенной температуре или понижает температуру кипения смеси при определенном давлении.

Состав пара, а следовательно, и состав конденсата при дистилляции рассчитывают на основании фазового перехода жидкость–пар диаграммы состояния, т.е. зависимостей температуры кипения сплавов с изменением состава и соответствующего этой температуре состава пара. Для диаграмм металлических систем такие фазовые переходы за редким исключением отсутствуют. При определении границ фазового перехода жидкость–пар необходима температурно-концентрационная зависимость парциального давления пара каждого из металлов, составляющих бинарную систему.

Термодинамическим исследованиям системы кадмий–таллий посвящено несколько работ [1–5]. Автором [1] приведены зависимости коэффициента активности составляющих, представленные формулами Крупковского для температурного интервала 500–1000 К в виде:

$$\lg f_{\text{Cd}} = \frac{329}{T}(1 - x_{\text{Cd}})^{1.56} \quad \text{и} \quad (1)$$

$$\lg f_{\text{Tl}} = \frac{329}{T} \left[(1 - x_{\text{Cd}})^{1.56} - \frac{1.56}{0.56}(1 - x_{\text{Cd}})^{0.56} + \frac{1}{0.56} \right],$$

где f_i – коэффициент активности компонента; T – температура, К; x_{Cd} – атомная доля кадмия.

В [2] определены парциальные и интегральная энтальпии смешения сплавов кадмий–таллий при 623 К (350°C) в интервале концентраций 4.66–82.22 ат. % Тl. Энтальпия смешения системы ($H_{\text{Cd-Tl}}^{\text{смеш}}$) положительна во всем интервале концентраций компонентов и соответствует зависимости:

$$H_{\text{Cd-Tl}}^{\text{смеш}} = 11574x_{\text{Tl}} - 15831x_{\text{Tl}}^2 + 4257x_{\text{Tl}}^3 + 2160x_{\text{Tl}}(1 - x_{\text{Tl}})e^{-19.5x_{\text{Tl}}} \pm 64 \text{ Дж/г-ат}, \quad (2)$$

где x_{Tl} – атомная доля таллия в сплаве. Максимум теплоты смешения (2.39 кДж/г-ат) при 623 К соответствует 44.6 ат. % Тl.

В [3] на основании диаграммы состояния рассчитаны парциальные и интегральная энтальпии образования сплавов при 603 К (330°C), положительные для всех составов, с максимумом 2.42 кДж/г-ат при ~60 ат. % Тl и активности кадмия и таллия в сплаве, характеризующие положительное отклонение системы от идеальной. Автором приведен фрагмент фазового перехода жидкость–пар до температуры 1000°C при атмосферном давлении.

Собственно определение давления пара кадмия при 513–553 К по скорости испарения и на его основании термодинамических функций системы приведено в [4]. Авторами установлено, что изменение энтальпии имеет знакопеременный характер: отрицательно до концентрации ~45 ат. % Cd, положительно – при содержании >50 ат. %, с максимумом 2.42 кДж/г-ат при ~70–80 ат. % Cd.

В [5] определение давления пара выполнено методом переноса для 673–823 К. Найдено незначительное отрицательное отклонение системы от

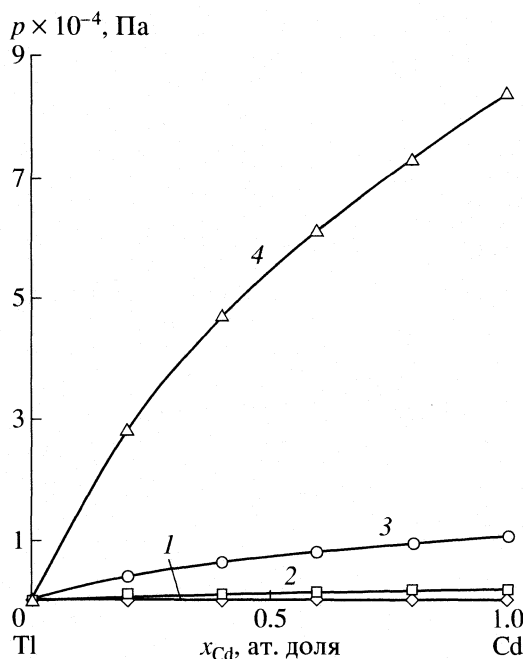


Рис. 1. Зависимости суммарного давления пара в системе таллий–кадмий от состава при: 673 (1), 773 (2), 873 (3), 1023 (4); точки на кривых – давление пара кадмия.

идеальной и приведено изменение температуры кипения при атмосферном давлении и 100 Па.

Таким образом, из обзора работ следует некоторая противоречивость данных. Неполные сведения, касающиеся перехода жидкость–пар, приведены лишь в двух из них. Кроме того, с точки зрения процессов дистилляционного разделения металлов от примесей наибольший интерес представляют области с малой концентрацией кадмия в таллии и наоборот. Поскольку дистилляционные процессы для этих металлов осуществляют, как правило, в среднем вакууме, важным является нахождение границ фазового перехода при низких давлениях. Результаты исследования изложены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очевидным является факт существования жидкости до температуры ее кипения. В связи с невозможностью явления кипения металлических растворов вследствие высокой плотности составляющих, температура кипения определена равной температуре, при которой сумма парциальных давлений кадмия и таллия равна атмосферному давлению (101325 Па), или 100 и 10 Па, давлениям, при которых, как правило, осуществляют процессы дистилляционного рафинирования металлов.

В этой связи, выполнено определение давления пара кадмия при малых концентрациях каждого из металлов, на основании которого инте-

грированием уравнения Гиббса–Дюгема найдены термодинамические функции и давление пара таллия.

Давление пара кадмия над сплавами на основе кадмия определено методом точек кипения (изотермический вариант), отличием которого являлся учет количества испарившегося кадмия и изменения состава до достижения точки кипения [6], на основе таллия – методом потока.

Приготовление бинарных сплавов выполнено плавлением навесок кадмия (99.999 мас. % основного элемента) и таллия (99.96 мас. %) в эвакуированных кварцевых ампулах при температуре, на 40–50°C превышающей линию ликвидус для каждого состава, и выдержке при этой температуре 3 ч с периодическим (2–3 раза) перемешиванием путем встряхивания ампулы. По окончании выдержки, во избежание неравномерного распределения компонентов при кристаллизации, производили закаливание в воде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментальных определений давления пара кадмия и его активности, найденной как отношение давление пара над сплавом к давлению пара над чистым компонентом, приведены в табл. 1 и аппроксимированы формальной температурно-концентрационной зависимостью:

$$\ln p_{\text{Cd}} = \frac{472x_{\text{Cd}}^2 - 1232.1x_{\text{Cd}} - 11335.9}{T} + 23.165 + \ln x_{\text{Cd}} \quad (3)$$

Давления пара кадмия (Па), рассчитанные по уравнению (3), и соответствующие им активности (расчетные) также представлены в табл. 1.

Общая погрешность измерений определена как сумма относительных погрешностей независимых измерений: для метода точек кипения – температуры – 1% (от нижнего предела), давления – 0.5%, взвешивания – 0.1%, обработки зависимости изменения массы во времени 2.23%, аппроксимации экспериментальных данных 4.41%, равная 8.24%; для метода потока – 6.91%.

Температурно-концентрационная зависимость давления пара таллия (Па), полученная интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема, представлена выражением:

$$\ln p_{\text{Tl}} = \frac{472x_{\text{Tl}}^2 - 655.9x_{\text{Tl}} - 19203.1 - 288.1 \ln x}{T} + 22.732 + \ln x_{\text{Tl}} \quad (4)$$

Зависимость суммарного давления пара кадмия и таллия, рассчитанного на основании (3), (4)

Таблица 1. Давление пара кадмия (p_{Cd}) и его активность (a) в сплавах с таллием (x_{Cd} – содержание Cd в сплаве, Δ – погрешность)

x_{Cd} , ат. %	T , К	p_{Cd} , кПа (опыт)	a_{Cd} (опыт)	a_{Cd} (расчет)	p_{Cd} , кПа (расчет)	Δ , %
97.19	673	0.175	0.973	0.984	0.177	-1.01
97.25	673	0.190	1.057	0.984	0.177	+7.35
96.12	973	43.123	0.940	0.973	44.622	-3.36
95.87	953	33.400	0.945	0.972	34.325	-2.69
94.24	673	0.165	0.918	0.958	0.172	-4.07
94.34	673	0.176	0.979	0.969	0.174	+1.14
93.25	963	40.131	0.996	0.954	39.161	+2.48
93.20	953	34.400	0.974	0.954	33.686	+2.12
91.07	673	0.170	0.945	0.952	0.171	-0.58
90.88	673	0.180	1.001	0.951	0.171	+5.26
90.13	973	40.870	0.891	0.930	42.631	-4.13
90.05	973	41.800	0.911	0.932	42.737	-2.19
88.73	673	0.165	0.918	0.940	0.169	-2.37
88.81	673	0.164	0.912	0.940	0.169	-2.96
87.33	973	42.300	0.922	0.914	41.902	+0.95
87.54	973	41.220	0.898	0.916	41.989	-1.83
84.22	673	0.170	0.945	0.917	0.165	+3.03
84.24	673	0.160	0.890	0.917	0.165	-3.03
82.83	973	41.350	0.902	0.884	40.540	+2.00
82.96	973	40.920	0.892	0.885	40.581	+0.84
80.93	673	0.159	0.884	0.901	0.162	-1.82
80.68	673	0.170	0.945	0.900	0.162	+4.94
78.95	983	43.730	0.840	0.865	45.017	-2.86
79.14	973	40.415	0.881	0.860	39.430	+2.50
60.10	673	0.153	0.851	0.797	0.143	+6.99
59.79	973	32.120	0.700	0.728	33.404	-3.84
32.50	673	0.115	0.640	0.597	0.107	+7.48
31.90	973	22.800	0.497	0.489	22.412	+1.72
12.67	673	0.065	0.363	0.314	0.057	+15.33
12.67	673	0.050	0.279	0.314	0.057	-11.33
12.67	973	11.905	0.260	0.238	10.892	+9.30
12.67	973	11.330	0.247	0.238	10.892	+4.02
7.59	773	0.320	0.174	0.180	0.332	-3.61
7.59	773	0.301	0.164	0.180	0.332	-9.35
7.59	973	7.540	0.164	0.151	6.925	+8.88
7.59	973	6.851	0.149	0.151	6.925	-1.07
3.12	773	0.130	0.071	0.079	0.146	-10.96
3.12	773	0.150	0.082	0.079	0.146	+3.42
3.12	1073	9.120	0.062	0.061	8.926	+2.17
3.12	1073	8.535	0.058	0.061	8.926	-4.38
1.50	823	0.184	0.039	0.037	0.176	+5.11
1.50	823	0.163	0.034	0.037	0.176	-7.39
1.50	1073	3.965	0.027	0.030	4.368	-9.22
1.50	1073	4.238	0.029	0.030	4.368	-2.98

Примечание. $|\Delta_{cp}| = 4.41$.

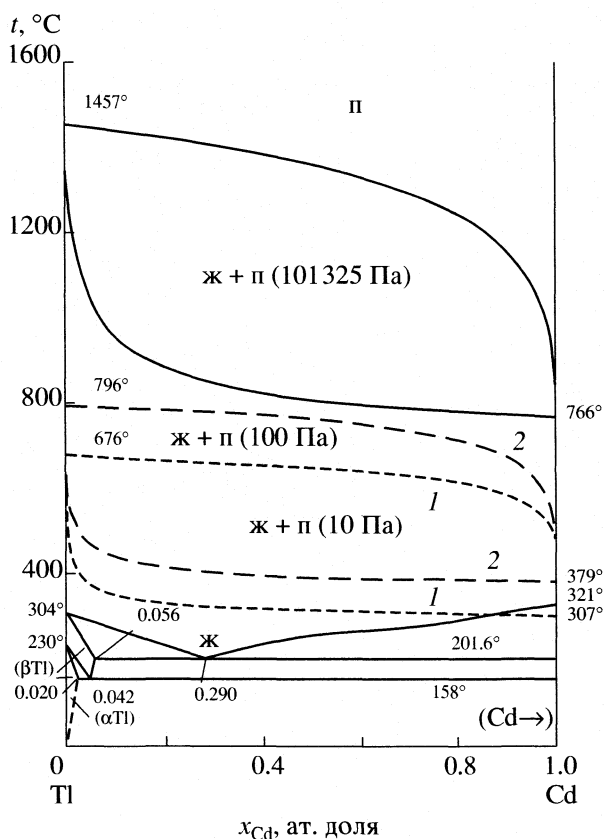


Рис. 2. Диаграмма состояния таллий–кадмий. Фазовые переходы жидкость–пар – наши данные; 1, 2 – границы переходов, соответствуют давлению 10 (1) и 100 Па (2).

над сплавами таллий–кадмий, практически равная давлению пара кадмия из-за малых величин давления пара таллия (рис. 1), не имеет экстремумов, что свидетельствует в соответствии с законами Коновалова об отсутствии азеотропных смесей – нераздельно кипящих жидкостей в системе и затруднений при дистилляционном разделении сплавов на составляющие.

На основании зависимостей давления пара таллия и кадмия (3), (4) определены границы фазового перехода жидкость–пар: температура кипения сплавов во всем интервале концентраций и соответствующий каждой температуре кипения состав паровой фазы (пропорциональный парциальным давлениям кадмия и таллия над кипящим раствором определенного состава). Линии изменения температуры кипения от состава и изменения состава пара над кипящими растворами с изменением состава кипящих растворов являются границами области сосуществования жидкости и пара в бинарной системе.

Рассчитанные таким образом границы фазовых переходов жидкость–пар для 101325, 100 и 10 Па нанесены на фазовую диаграмму состояния таллий–кадмий, заимствованную из [7] и приве-

денную на рис. 2. В соответствии с фазовой диаграммой область существования жидкой фазы при атмосферном давлении (101325 Па) ограничена по температуре, а область сосуществования жидкой и паровой фазы, наоборот, велика. Понижение давления до 100 и 10 Па приводит к значительному уменьшению области существования жидких сплавов (по температуре). Понижение давления над сплавами в равновесных условиях до 10 Па сопровождается снижением температуры кипения жидких растворов (пунктирная линия). Вследствие этого возможен (при концентрации <10 ат. % Tl) процесс кристаллизации собственно кадмия в интервале 307–321°C в двухфазной области (Cd + ж), что приведет к образованию настывлей на элементах конструкции. Исходя из этого, процессы вакуумной дистилляции кадмия из двойных сплавов с концентрацией таллия до 10 ат. % (16.81 мас. %) необходимо вести при давлении >20 Па.

Границы области сосуществования жидкости и пара (температура кипения раствора с различной концентрацией составляющих и состав пара над ним) при атмосферном давлении (101325 Па), 100 и 10 Па соответствуют данным табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что понижение давления над бинарными сплавами способствует снижению концентрации таллия в паровой фазе при давлении 100 Па и 10 Па на 2 порядка. При концентрации в сплаве 5×10^{-1} ат. % Cd в паровой фазе присутствует лишь 1.042 ат. % (при 100 Па) и 2.063 ат. % (при 10 Па) таллия, что является положительным фактором при дистилляционном разделении сплавов на исходные элементы.

На основании зависимостей давления пара определены парциальные ($\Delta \bar{F}_i^{\text{исп}} = -RT \ln p_i$) и интегральная энергия Гельмгольца испарения сплавов (Дж/моль):

$$\Delta F_{\text{Tl-Cd}}^{\text{исп}} = x_{\text{Cd}} \Delta \bar{F}_{\text{Cd}}^{\text{исп}} + x_{\text{Tl}} \Delta \bar{F}_{\text{Tl}}^{\text{исп}}, \quad (5)$$

представленная следующей зависимостью:

$$\Delta F_{\text{Tl-Cd}}^{\text{исп}} = (3925 x_{\text{Tl}}^2 + 56694 x_{\text{Tl}} + 100570 + 2395.3 x_{\text{Tl}} \ln x_{\text{Tl}}) - \quad (6)$$

$$- T(96.77 x_{\text{Cd}} + 93.17 x_{\text{Tl}}) - 8.3T(x_{\text{Cd}} \ln x_{\text{Cd}} + x_{\text{Tl}} \ln x_{\text{Tl}}).$$

Анализируя (6), можно видеть, что повышение температуры сопровождается уменьшением энергии испарения Гельмгольца и сдвигает равновесие к области испарения сплавов, т.е. приближает величину $\Delta F_{\text{Tl-Cd}}^{\text{исп}}$ к отрицательным значениям, что является термодинамическим условием протекания процесса. Графическое отображение

Таблица 2. Изменение температуры кипения (t_k) и состава паровой фазы от состава сплава таллий–кадмий при разном давлении

x_{Cd} , ат. доля	101325 Па		100 Па		10 Па	
	t_k , °С	x_{Tl} , ат. доля	t_k , °С	x_{Tl} , ат. доля	t_k , °С	x_{Tl} , ат. доля
1.0	766.5	0	378.7	0	306.8	0
0.8	779.9	2.460×10^{-4}	382.5	4.820×10^{-6}	309.4	1.304×10^{-6}
0.6	796.8	5.060×10^{-4}	386.6	7.613×10^{-6}	312.0	1.885×10^{-6}
0.4	823.0	1.012×10^{-3}	393.1	1.205×10^{-5}	316.2	2.757×10^{-6}
0.2	879.6	2.982×10^{-3}	409.2	2.817×10^{-5}	327.6	5.960×10^{-6}
0.1	952.7	8.991×10^{-3}	431.6	7.595×10^{-5}	344.2	1.545×10^{-5}
5×10^{-2}	1041.1	2.746×10^{-2}	459.2	2.249×10^{-4}	364.9	4.483×10^{-5}
1×10^{-2}	1273.0	0.262	540.0	3.251×10^{-3}	425.0	6.392×10^{-4}
5×10^{-3}	1350.3	0.476	581.6	1.042×10^{-2}	455.6	2.063×10^{-3}
1×10^{-3}	1432.9	0.853	688.5	0.130	537.6	3.056×10^{-2}
5×10^{-4}	1444.8	0.923	729.3	0.296	575.8	8.972×10^{-2}
1×10^{-4}	1454.6	0.984	780.3	0.756	645.0	0.502
5×10^{-5}	1455.8	0.992	788.2	0.868	659.6	0.698
0	1457.0	1.0	796.5	1.0	676.0	1.0

Обозначения: x_{Cd} – содержание Cd в сплаве, x_{Tl} – содержание Tl в паре.

функции изменения энтропии с составом раствора, полученной как:

$$\partial \Delta F_{Tl-Cd}^{исп} / \partial T = -\Delta S_{Tl-Cd}^{исп}, \quad (7)$$

проходит через экстремум–минимум, соответствующий 40 ат. % Cd в сплаве, предположительно из-за некоторого упорядочения атомов в паровой фазе вследствие образования димеров или ассоциатов разноименных атомов.

При рассмотрении термодинамических характеристик жидкой конденсированной фазы (активностей и коэффициентов активности кадмия и таллия) установлено положительное отклонение системы от закона Рауля. С повышением температуры система приближается к идеальной – $\lim_{T \rightarrow T_k} f_i = 1$ (где T_k – температура кипения), что соответствует общему характеру поведения металлов в сплавах – повышение температуры уменьшает отклонение от закона. Полученные нами данные наиболее близки к таковым в исследовании [1].

На основании результатов экспериментов и известных зависимостей – $\Delta \bar{G}_i^{смеш} = RT \ln a_i$ (где a_i – активность i -го компонента в растворе) определены парциальные энергии составляющих и, аналогично (5), интегральная энергия Гиббса (Дж/моль)

растворов для 673–1173 К в области существования жидких сплавов, представленная выражением:

$$\Delta G_{Tl-Cd}^{смеш} = -3925x_{Tl}^2 + 3925x_{Tl} - 2395.3x_{Tl} \ln x_{Tl} + 8.3T(x_{Cd} \ln x_{Cd} + x_{Tl} \ln x_{Tl}). \quad (8)$$

Образование жидких сплавов в системе таллий–кадмий сопровождается незначительным эндотермическим эффектом:

$$\Delta H_{Tl-Cd}^{смеш} = \Delta G_{Tl-Cd}^{смеш} + T \Delta S_{Tl-Cd}^{смеш}, \quad (9)$$

достигающим у эквимольного сплава 1.81 кДж/моль.

Численные значения энергии смешения Гиббса, рассчитанные по выражению (8), отрицательны во всем интервале концентраций, незначительны по величине с минимумом (при графическом отображении) –2.06 кДж/моль при 673 К и –4.362 кДж/моль при 1073 К у эквимольных сплавов. Отсутствие изменения кривизны зависимости функции (8) от состава на обратную свидетельствует о стабильности жидких растворов и неспособности их к расслоению.

Таким образом, на основании величин давления пара определены термодинамические функции жидкой и паровой фаз системы таллий–кадмий, что позволило определить границы фазовых переходов жидкость–пар при атмосферном давлении и в вакууме и судить о поведении составляю-

щих при испарении в вакууме. Весьма большая разница величин давления пара таллия и кадмия, состав паровой фазы свидетельствуют о возможности достаточно полного разделения системы дистилляцией на составляющие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ptak W.* // Arch. Hutnictwa. 1955. Т. 1. В. 1. S. 53.
2. *Wittig F.E., Müller E.* // Z. Metallkunde. 1960. В. 51. Н. 4. S. 226.
3. *Predel B.* // Ibid. 1964. В. 55. Н. 9. S. 530.
4. *Евсеева Г.В., Евсеев А.М., Зенкевич Л.В.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 5. С. 801.
5. *Володин В.Н.* // Компл. исп. мин. сырья. 2001. № 6. С. 45.
6. *Володин В.Н., Храпунов В.Е., Кенжалиев Б.К. и др.* // Изв. вузов, Цвет. металлургия. 2005. № 3. С. 22.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с.

Theoretical Study of Normal and Inverse Electron Demand Cycloaddition Reactions between Cyclohexadiene with 2-Aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-Oxides

© 2008 S. Ayadi, M. Abderrabba

Unité de recherche Physico-Chimie Moléculaire.IPEST, Boîte postale 51, 2070 la Marsa, Tunisie

E-mail: sameh_ayadi2003@yahoo.fr

Received February 12, 2007

Abstract – In this work we study the Diels-Alder reactions between the cyclohexadiene with a series of 2-aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides (**5a–d**). Basing on various calculation methods such as SCF/6-31G* and DFT/B3LYP with the standard basis set 6-31G*, we discuss, from a thermodynamic point of view, the possibility of these reactions. The reactions between a series of 6-nitrobenzotriazole 1-oxides (**5aa₁–ab₁**) with the cyclohexadiene are also studied.

INTRODUCTION

An experimental study showed that the addition of excess cyclohexadiene to a solution of dinitrobenzofuroxane (DNBF) in CHCl_3 at 0°C resulted, after 5 days, in the formation of a product which was readily isolated as white crystals. The authors of [1] obtained the monoadduct **4**. The conclusion of this work shows that the addition of cyclohexadiene to the DNBF gives two kinds of reactions (Fig. 1).

The reaction (I) is an inverse electron demand Diels-Alder one (IEDDA): The DNBF reacts as a diene and the doublet of cyclohexadiene as a dienophile. The compound **3** was obtained.

The reaction (II) is on the other hand a normal electron demand Diels-Alder one (NEDDA): the DNBF reacts as dienophile and the cyclohexadiene as diene. The compound **4** was obtained.

Other study shows that nitrobenzofuroxane is able to react as dienophile or diene in Diels-Alder reactions [2–5]. Recently, experiments show that the 4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide possesses an electrophile character weaker than of the nitrobenzofuroxane DNBF [6–9].

We found it interesting to study a theoretical Diels-Alder reaction between the cyclohexadiene with a series of 2-aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides (**5a–d**), which have various substituents as: 2'- R_1 , 4'- R_2 and 6'- R_3 (Fig. 2) [6–9]. It is specially interesting for scientists in experimental workshop.

We determined first the method that converges better for these molecules. We optimized then the geometry of the compound **4** by two methods such as SCF/6-31G* and DFT/B3LYP with the standard basis set 6-31G*. Later, we studied the influence of substituents R_1 , R_2 and R_3 in the reaction between the cyclohexadiene and the 2-aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides

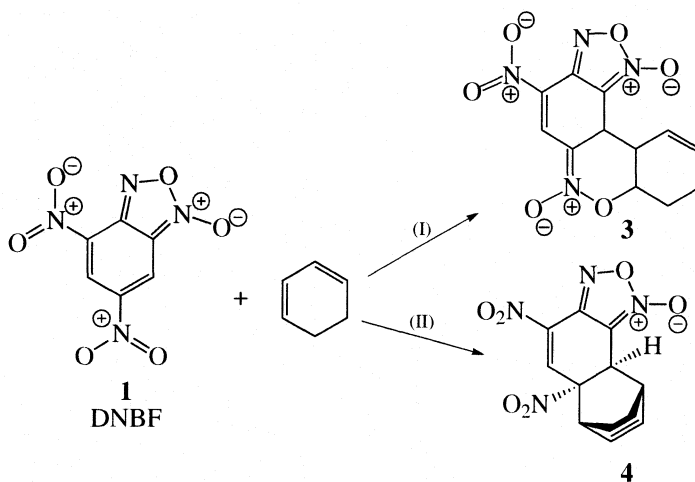


Fig. 1. Two kinds of reactions between cyclohexadiene and DNBF.

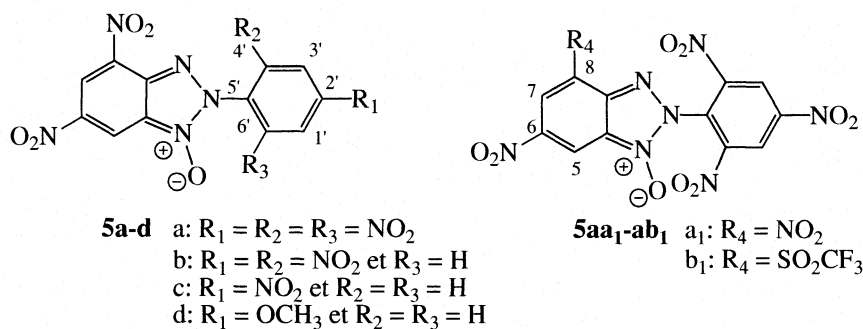


Fig. 2. The structural formula of the compound **5a-d** and **5aa₁-ab₁**.

(**5a-d**). In the end, we studied from the thermodynamic point of view the possibility and the influence of substituent (R_4) on the reactions between cyclohexadiene with a series of (2',4',6'-trinitrobenzotriazole) 6-nitrobenzotriazole 1-oxides (**5aa₁-ab₁**) to see if it was possible to predict feature character of every reaction before an experimental test (Fig. 2).

Table 1. Selected optimized geometrical parameters for the monoadduct **4**

Parameter	SCF/6-31G*	DFT/6-31G*	X-ray [2]
C1-C4	1.326	1.324	1.322
C3-C11	1.554	1.556	1.557
C9-C10	1.320	1.317	1.315
C4-N5	1.472	1.475	1.474
C2-N12	1.556	1.559	1.559
C4-C15	1.447	1.448	1.449
C21-C22	1.520	1.521	1.523
C2-C8	1.562	1.563	1.563
C1-C2	1.498	1.508	1.506
N12-O13	1.212	1.203	1.207
C15-C4-C1	121.52	121.43	121.49
C4-C1-C2	124.81	123.64	124.43
C1-C2-C3	119.73	120.42	117.81
C2-C3-C16	112.84	107.38	110.89
C10-C9-C8	105.82	100.31	107.31
C11-C10-C9	112.97	112.83	114.73
C3-C11-C10	102.53	102.84	107.77
C3-C16-C15	131.63	129.31	128.35

Note. Distances are in Angstrom (\AA) and angles in degrees ($^\circ$).

THEORETICAL STUDY OF THE COMPOUND **4**

Calculation method. Calculations are done at the SCF level with a standard basis set 6-31G* of the GAUSSIAN 98 program [9] and using the DFT method with the B3LYP hybrid functional [10, 11]. The choice of the last method is justified by its efficiency in the treatment of systems of this type [12]. The geometry of various critical points on the potential energy surface was fully optimized with the gradient method available in GAUSSIAN 98. All structures are depicted with ORTEP program [13]. Calculations of harmonic vibrational frequencies were performed to determine the nature of each critical point.

Results. In order to determine the reliability of the calculation methods in treatment of systems of this type, we optimized the geometry of the compound **4**. Putting in mind the stereochemistry of this molecule, we compare our theoretical results with the experimental X-ray data [2]. Table 1 compiles some geometric parameters of the optimized molecule and the X-ray data. The Fig. 3 shows the stereochemistry of the molecule **4** optimized at the DFT level.

The SCF/6-31G* and DFT methods give results which come close to the experimental X-ray of the compound **4**. We notice that the DFT method gives better results. Therefore the calculation method of DFT/B3LYP with the standard basis set 6-31G* is more reliable with systems of this type [12].

THERMODYNAMIC STUDY

While using the DFT/B3LYP with the standard basis set 6-31G* of the GAUSSIAN 98 program [9], we studied, from the thermodynamic point of view the Diels-Alder reactions between the cyclohexadiene with a series of 2-aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides (**5a-d**) [5-8]. We noticed that DNBF molecule **1** and a series of dinitrobenzotriazole (**5a-d**) have a same motif **6**:

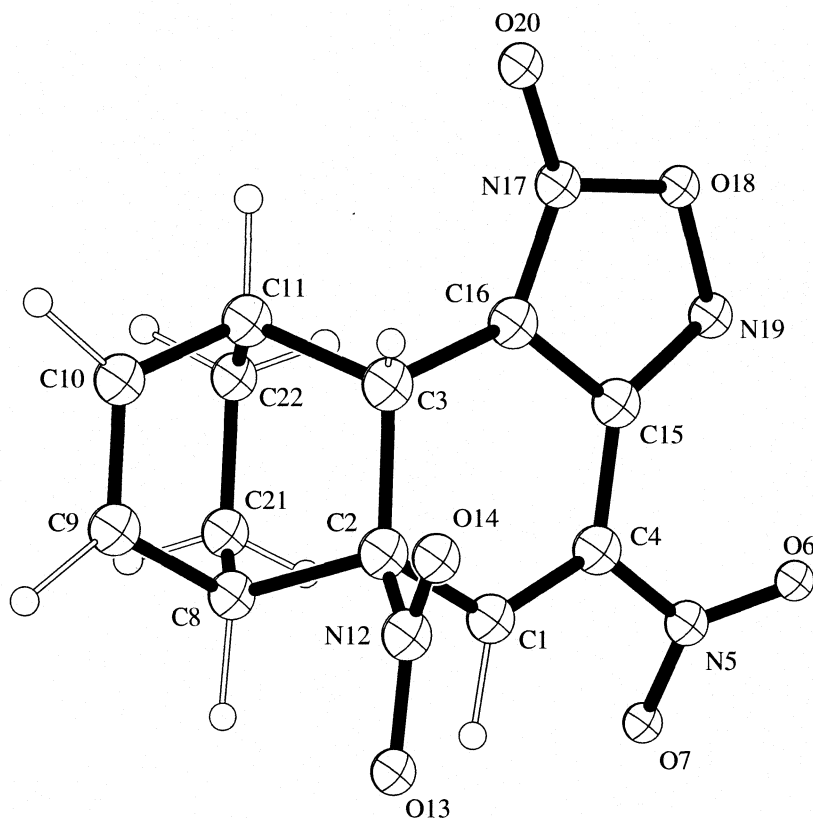
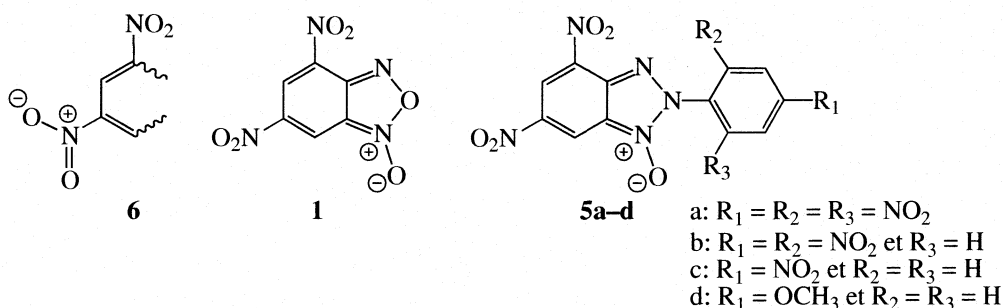


Fig. 3. DFT/B3LYP optimized geometries of the monoadduct 4.



We found it interesting to study all cases of the reaction between the cyclohexadiene with the heterocyclic molecules such as DNBF **1** and a series of 2-aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides (**5a–d**) (Fig. 4). We also discussed from a thermodynamic perspective the possibility of these reactions. In each case (I) and (II) we determined the variations of free energy $\Delta_r G$, energy $\Delta_r E$, and enthalpie $\Delta_r H$. The Table 2 represents their values obtained by the DFT/B3LYP with the standard basis set 6-31G*.

The reaction (I) is an inverse electron demand Diels-Alder one. We can say that the heterocyclic molecules may behave as heterodienes. The cyclohexadiene have a dienophilic behaviour. In the case of the cyclohexadiene interaction with the benzotriazolic compounds such as 2-(2',4'-dinitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5b**,

2-(4'-nitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5c** and 2-(4'-methoxyphenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5d**, reactions are not possible from the thermodynamic point of view, since the variations of free energy $\Delta_r G$ are positive (Table 2). In the case of cyclohexadiene interactions with the 2-(2',4',6'-trinitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole-1-oxide **5a** and the benzofuroxane **1**, we found a negative variation of free energy $\Delta_r G$, respectively equal to -6.3 and $-18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Therefore these reactions are thermodynamically possible.

On the other hand the reaction (II) is a normal electron demand Diels-Alder one. In this case heterocyclic molecules behave as heterodienophiles and the cyclohexadiene have a dienic behaviour. We notice that reactions are possible in the case of the interaction between cyclohexadiene and the heterocyclic molecules

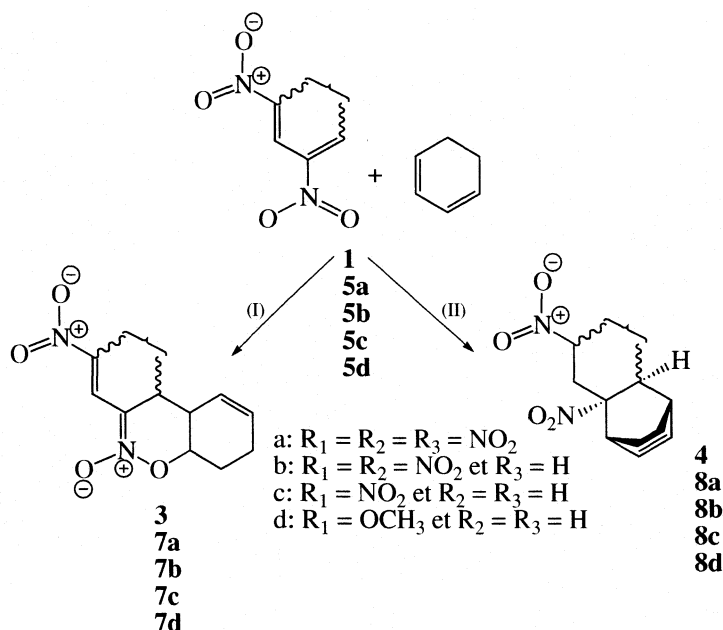


Fig. 4. DFT study of reactions between the cyclohexadiene and some heterocyclic molecules such as the benzofuroxane **1** and the series of 2-aryl-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides (**5a-d**).

such as the benzofuroxane **1** and 2-(2',4',6'-trinitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5a**. The variation of free energy, $\Delta_r G$ are equal to -12.4 and -20.1 kcal mol $^{-1}$ respectively. The interaction of cyclohexadiene with the benzotriazolic compounds such as 2-(2',4'-dinitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5b**, 2-(4'-nitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5c**

and 2-(4'-methoxyphenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5d**, is associated with positive variations of free energy. Therefore, it seems that these reactions are really possible to realise.

Finally, the addition of cyclohexadiene to **5a** gives negative variations of free energy for both reactions (I) and (II). It confirms the possibility of these reactions. We also notice that the variation of free energy of reaction (II) is more important in absolute value, than that of reaction (I). Therefore, the reaction (II) gives always the major product. Our results show that the most activated benzotriazole 1-oxide structure **5a** is the only one up to give Diels-Alder reactions. Therefore, these results must be taken into account by synthesisers.

Table 2. Thermodynamic results $\Delta_r G$, $\Delta_r E$ and $\Delta_r H$ (kcal mol $^{-1}$) for some reactions calculated at the DFT/B3LYP level of theory

Product	$\Delta_r E$	$\Delta_r H$	$\Delta_r G$
Reaction (I)			
3	-25.4	37.4	-18.1
7a	-17.1	19.3	-6.3
7b	18.9	35.1	10.4
7c	25.6	20.3	16.2
7d	30.3	15.3	21.9
7aa₁	-21.3	40.1	-10.4
7ab₁	10.4	16.7	5.3
Reaction (II)			
4	-17.9	16.8	-12.4
8a	-24.5	21.3	-20.1
8b	19.6	13.7	14.7
8c	23.1	11.4	19.3
8d	21.4	24.3	27.4
8aa₁	-16.3	32.1	-14.1
8ab₁	11.7	16.3	7.2

In this work we studied also the possibility of the reactions between cyclohexadiene and 2-(2',4',6'-trinitrophenyl)-6-nitrobenzotriazole substituted by $R_4 = \text{SO}_2\text{CF}_3$ or $R_4 = \text{OH}$ (Fig. 5).

We determined the variation of free energy in both reactions (I) and (II) (see Table II). The reactions between cyclohexadiene and the compound **5ab₁** ($R_4 = \text{OH}$) are not possible from the thermodynamic point of view, since the variations of free energy are positive. Whereas the reactions between cyclohexadiene with the compound **5aa₁** ($R_4 = \text{SO}_2\text{CF}_3$) are possible, since the variations of free energy are negative. Therefore these reactions are possible from the thermodynamic point of view.

We also notice that the variations of the free energy corresponding to reaction between cyclohexadiene and **5aa₁** ($R_4 = \text{SO}_2\text{CF}_3$) are larger in absolute value than the variations of free energy corresponding to reaction between cyclohexadiene and **5a**. When we compare the in-

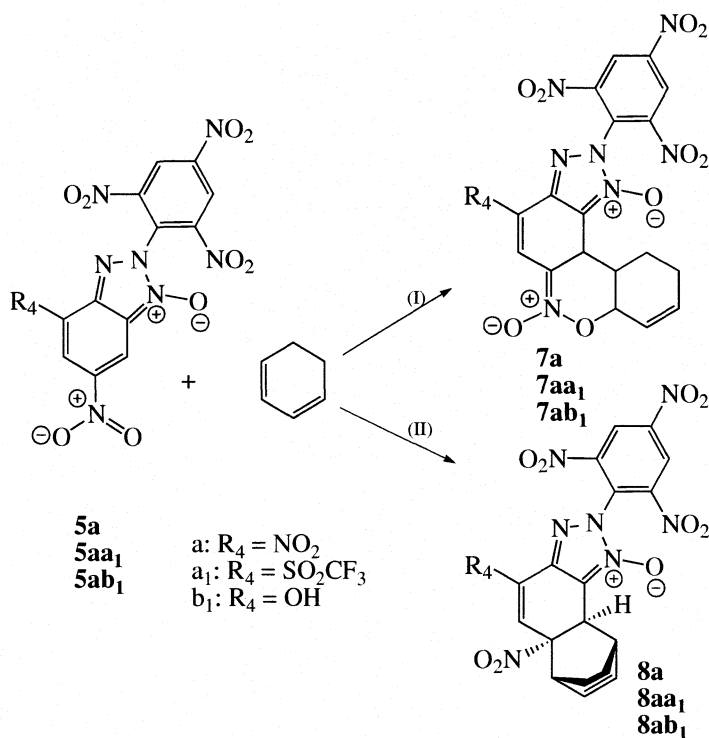


Fig. 5. DFT study of reactions between the cyclohexadiene with the series of 2-(2',4',6'-trinitrophenyl) 6-nitrobenzotriazole 1-oxides (**5aa₁**–**ab₁**) and the 2-(2',4',6'-trinitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxides **5a**.

fluence of the R₄ group of the series **5aa₁**–**ab₁** and the compound **5a** for the cycloaddition with cyclohexadiene, we can say that only the compound **5aa₁** (R₄ = SO₂CF₃) appears as more reactive than (**5a**) (R₄ = NO₂).

The relative energies as well as corrections of zero point energy (ZPE) and thermal enthalpies are gathered in Table 3. As for the thermodynamic variables, we consider **8aa₁** as the most stable isomer. The isomer of type **7aa₁**, is only 5.7 kcal mol⁻¹ less stable than **8aa₁**.

CONCLUSION

We study the Diels–Alder reactions between the cyclohexadiene and a series of 2-aryl-4,6-dinitrobenzotriazole (**5a**–**d**), which are specially interesting for scientists in experimental workshop. Our theoretical results show, that the most activated benzotriazole 1-oxides **5a** have dienophilic and heterodienic behaviour when we add it to cyclohexadiene. However, only the reactions between cyclohexadiene with 2-(2',4',6'-trinitrophenyl)-

4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5a** are possible from a thermodynamic point of view.

The calculations confirm that the reactions between cyclohexadiene with a compound **5aa₁** (R₄ = SO₂CF₃) take place easier than those of cyclohexadiene with the 2-(2',4',6'-trinitrophenyl)-4,6-dinitrobenzotriazole 1-oxide **5a**.

REFERENCES

1. J.C. Hallé, D. Vichard, M.J. Pouet, F. Terrier, *J. Org. Chem.* **62**, 7178 (1997).
2. P. Sepulcri, J.C. Hallé, R. Goumont, D. Riou, F. Terrier, *J. Org. Chem.* **64**, 9254 (1999).
3. P. Sepulcri, R. Goumont, J.C. Hallé, D. Riou, F. Terrier, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 51 (2000).
4. D. Vichard, L. J. Aley and F. Terrier, *Tetrahedron Letters*, **42**, 7571 (2001).
5. T. Boubaker, A.P. Chatrouse, B. Tangour et F. Terrier, *J. Soc. Chem. Tun.* **4**, 1497 (2002).
6. S. Ayadi, T. Boubaker, K. Essalah, M. Abderrabba, *J. Soc. Chem. Tun.* **5**, 325 (2003).
7. a) E. Buncel, J.M. Dust, *Can. J. Chem.* **66**, 1712 (1988); b) **69**, 978 (1992); c) **72**, 218 (1994).
8. E. Buncel, R.A. Renfrow et M. J. Strauss, *J. Org. Chem.* **52**, 488 (1987).
9. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin,

Table 3. DFT/B3LYP relative energies (kcal mol⁻¹) of the **7aa₁** and **8aa₁** isomers

Isomers	ΔE	$\Delta E + \text{ZPE}$	ΔH	ΔG
7aa₁	0.0	0.0	0.0	0.0
8aa₁	5.9	5.7	5.7	5.8

- O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2001).
10. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
 11. Becke A.D. *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
 12. Goldstein E., Brett Beno, Houk K.N., *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6036 (1996).
 13. L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **30**, 565 (1997).

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 547.979.733

КИНЕТИКА ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙ(II)ПОРФИРИНОВ С ЗАКОНОМЕРНО
ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРОЙ МАКРОЦИКЛА

© 2008 г. Т. Н. Ломова*, М. Е. Ключева*, О. В. Косарева*, М. В. Ключев**

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный университет

E-mail: tn1@isc-ras.ru

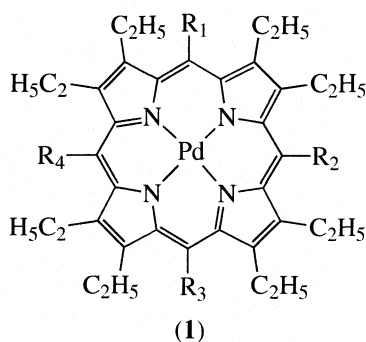
Поступила в редакцию 21.05.2007 г.

Исследованы кинетика и спектральное проявление катализируемой Pd^{II}P (P – дианион октаэтилпорфирина и его монофенил-, 5,15-дифенил-, 5,10-дифенил-, трифенил- и тетрафенилзамещенных по мезо-положениям) реакции щелочного разложения H₂O₂ в водно-диметилформамидной среде в широком диапазоне концентраций реагентов в политермических условиях. Дано полное кинетическое описание реагирующих систем, определены скорости и совокупность элементарных реакций, интермедиаты, а также кинетически значимые равновесия. Обоснован ион-молекулярный механизм разложения пероксида водорода, в котором в качестве устойчивых радикалов участвуют только π-катион-радикальные формы палладий(II)порфириновых катализаторов.

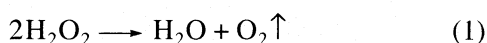
Химия Pd представлена в основном комплексными соединениями квадратного строения [1]. Каталитические свойства комплексов Pd основаны на способности к слабым аксиальным взаимодействиям в этих соединениях. По результатам критически отобранной выборки из данных по 10000 соединений металлов имеется 380 соединений Pd с координационным числом (КЧ) = 4 и лишь четыре и семь соответственно с КЧ = 5 и 6 [2]. В каталитическом разложении H₂O₂ среди тетрапиррольных соединений Pd исследовались комплексы с мономерными и полимерными фталоцианинами, проявившие лишь умеренный каталитический эффект [3]. Усиление π-взаимодействий при переходе от фталоцианиновых комплексов (PdPc) к порфириновым (PdP) как в

пределах квадратной координационной сферы PdN₄, так и в аксиальных направлениях, с одной стороны, и возможность их регулирования модификацией порфиринового макроцикла – с другой, приводит к тому, что изучение PdP лежит на пути поиска эффективных синтетических катализаторов и широких возможностей исследования механизма разложения H₂O₂.

Целью настоящей работы явилось изучение каталитических свойств палладий(II)октаэтилпорфиринов (1) со ступенчатым фенильным замещением (вплоть до исчерпывающего) по мезо-положениям порфиринового лиганда в реакции разложения пероксида водорода (1)



PdOEP, R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = H,
PdMPOEP, R₁ = C₆H₅, R₂ = R₃ = R₄ = H,
Pd^{5,15}DPOEP, R₁ = R₃ = C₆H₅, R₂ = R₄ = H,
Pd^{5,10}DPOEP, R₁ = R₂ = C₆H₅, R₃ = R₄ = H,
PdTrPOEP, R₁ = R₂ = R₃ = C₆H₅, R₄ = H,
PdTetPOEP, R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = C₆H₅;



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы 1 синтезированы по реакции соответствующего порфирина с PdCl₂ в среде ДМФА,

Таблица 1. Скорость разложения H_2O_2 (W) и каталитическая активность (A) палладий(II)порфиринов при различных концентрациях катализатора, $T = 343$ К, $c_{H_2O_2} = 3.61$ моль/л, $c_{KOH} = 0.018$ моль/л

Комплекс	$c_{PdP} \times 10^5$, моль/л	W , мл O_2 /мин	A , c^{-1}
Без катализатора	–	0.8 ± 0.1	–
PdOEP	0.215	2.00 ± 0.07	55 ± 2
	2.15	2.20 ± 0.17	6.0 ± 0.5
	10.8	2.93 ± 0.40	1.60 ± 0.02
PdMPOEP	0.282	1.52 ± 0.06	32 ± 1
	2.82	1.59 ± 0.09	3.3 ± 0.2
	14.1	1.53 ± 0.14	0.64 ± 0.06
Pd ^{5, 15} DPOEP	0.34	1.53 ± 0.14	27 ± 2
	3.40	1.56 ± 0.11	2.7 ± 0.2
	13.6	1.82 ± 0.14	0.80 ± 0.06
Pd ^{5, 10} DPOEP	0.29	1.41 ± 0.04	29 ± 1
	2.90	1.51 ± 0.06	3.0 ± 0.1
	14.5	1.72 ± 0.09	0.70 ± 0.04
PdTrPOEP	0.28	1.45 ± 0.07	31 ± 2
	2.80	1.40 ± 0.09	3.0 ± 0.2
	14.0	1.42 ± 0.12	0.60 ± 0.05
PdTetPOEP	0.21	1.51 ± 0.08	43 ± 2
	2.10	1.63 ± 0.07	4.6 ± 0.2
	12.6	1.95 ± 0.10	0.90 ± 0.05

Таблица 2. Скорость разложения H_2O_2 (W) и каталитическая активность (A) палладий(II)порфиринов: PdOEP, $c_{PdP} = 2.15 \times 10^{-5}$ моль/л – I и PdTrPOEP, $c_{PdP} = 2.80 \times 10^{-5}$ моль/л – II при различных концентрациях KOH, $T = 343$ К, $c_{H_2O_2} = 3.61$ моль/л

c_{KOH} , моль/л	W , мл O_2 /мин		A , c^{-1}	
	I	II	I	II
0.0018	0.37 ± 0.02	0.42 ± 0.01	1.00 ± 0.05	0.90 ± 0.02
0.018	2.20 ± 0.17	1.40 ± 0.09	6.0 ± 0.5	3.0 ± 0.2
0.036	3.58 ± 0.16	2.76 ± 0.07	9.9 ± 0.4	5.80 ± 0.15

очищены, идентифицированы [4] и любезно предоставлены для исследований А.С. Семейкиным (Ивановский государственный химико-технологический университет). ЭСП (350–700 нм, $l = 1.000$ см, 298 К) PdP регистрировали на спектрофотометрах Specord M-40 и Hitachi U 2000.

Реакцию разложения H_2O_2 (реактивной чистоты) в присутствии комплексов I исследовали в системе ДМФА (“х.ч.”)–KOH (“х.ч.”)– H_2O (бидистиллат) при 343–363 К и атмосферном давлении

в термостатируемом реакторе в условиях постоянного перемешивания. Оттитрованный иодометрически водный раствор H_2O_2 (18.1 ± 0.2) моль/л добавляли в готовый раствор комплекса Pd и KOH в ДМФА. Концентрации комплексов I, KOH и H_2O_2 варьировали в пределах 10^{-6} – 10^{-4} , 0.0018–0.036, 0.9–7.22 моль/л соответственно. Скорость реакции (W) определяли волюмометрически, по объему выделяющегося кислорода (табл. 1, 2). Численные значения W и каталитической активности A ($A = W/c_{PdP}$) определяли по тангенсу угла наклона линейного участка зависимости $V_{O_2} - \tau$, оптимизированной МНК (Microsoft Excel), к положительному направлению абсциссы. Порядки реакции (n) по H_2O_2 и KOH определяли оптимизацией линейных зависимостей $\lg W$ от логарифма концентрации соответствующего компонента при условии постоянства концентраций остальных участников реакции (рис. 1). Энергию активации реакции (E) определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\lg W - 1/T$ (табл. 3). Энтропию активации рассчитывали по основному уравнению теории переходного состояния [6], записанному в виде:

$$\Delta S^\ddagger = 19.1 \lg W + \frac{E \pm \Delta E}{T} - 19.1 \lg T - 205, \quad (2)$$

где ΔE – среднеарифметическое отклонение, T – температура.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 2 и рис. 1, численные значения W увеличиваются с ростом концентрации KOH и H_2O_2 . Во всех случаях наблюдается удовлетворительная линейная корреляция в логарифмических координатах между W и концентрацией OH^- с тангенсом угла наклона, близким к 1.

Из графиков зависимостей $\lg W - \lg c_{H_2O_2}$ (рис. 1) определено, что порядок реакции по пероксиду водорода изменяется для разных комплексов от 1.2 до 1.6. Однако коэффициент корреляции резко возрастает, если весь диапазон $c_{H_2O_2}$ разбить на два участка: 0.9–3.6 и 3.6–7.2 моль/л H_2O_2 (рис. 1), для которых порядок реакции по $c_{H_2O_2}$ близок к 1 и 2 соответственно.

Порядок по концентрации катализатора, определенный по данным табл. 1, для реакций, катализируемых комплексами PdMPOEP и PdTrPOEP близок к нулю, W практически не зависит от c_{PdP} . В случае Pd^{5, 15}DPOEP, Pd^{5, 10}DPOEP и PdTetPOEP порядок лишь незначительно выше 0 (0.02–0.05). В случае PdOEP порядок несколько выше: до 0.09.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными полные кинетические уравне-

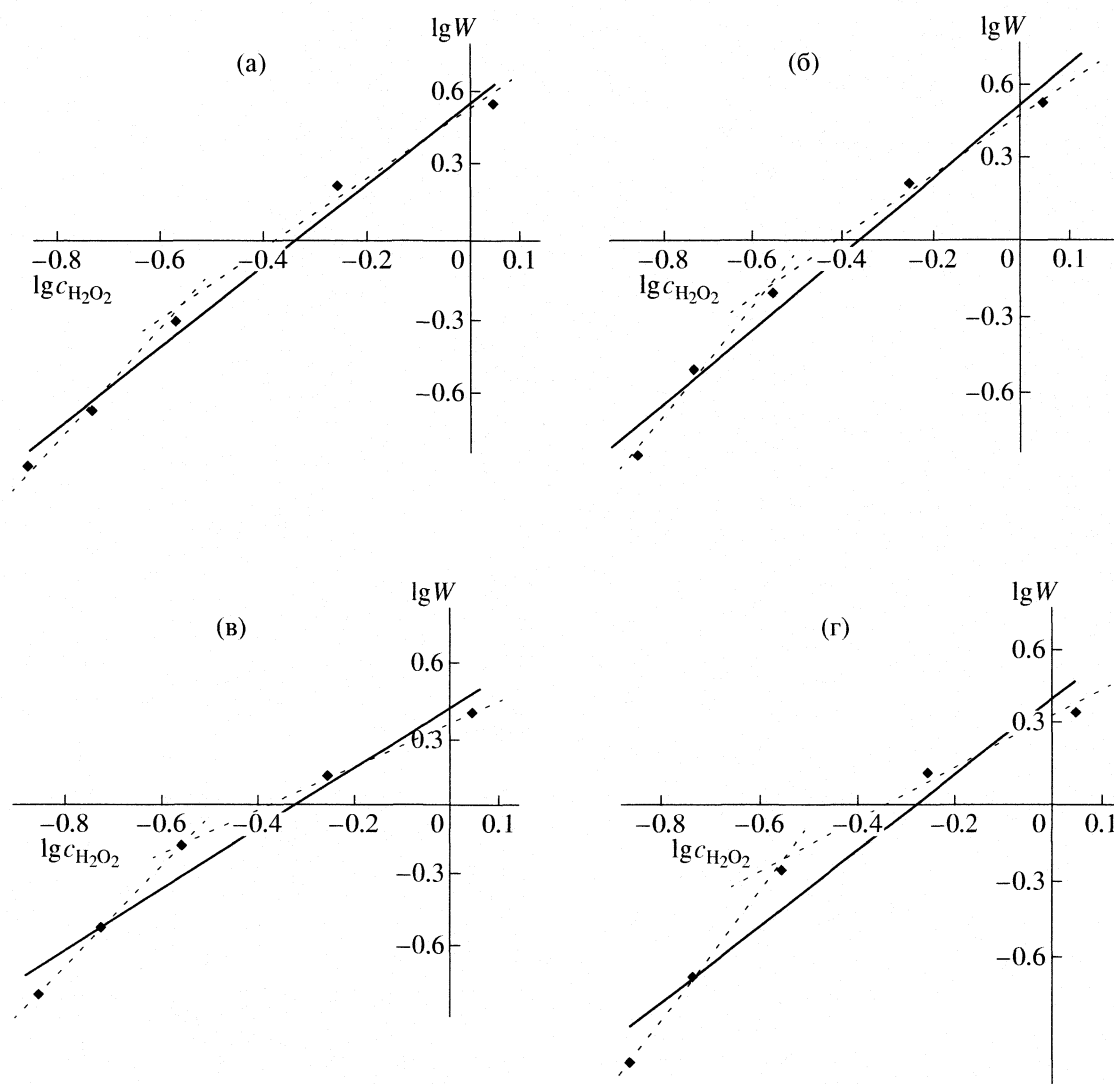


Рис. 1. Зависимости логарифма скорости разложения H_2O_2 от логарифма ее концентрации в присутствии PdOEP (а), PdMPOEP (б), $\text{Pd}^{5,10}\text{DPOEP}$ (в), PdTetPOEP (г); c_{PdP} , моль/л: 2.15×10^{-5} , 2.82×10^{-5} , 2.90×10^{-5} , 2.10×10^{-5} соответственно; $c_{\text{KOH}} = 0.018$ моль/л, $T = 343$ К, $R_2 = 0.992\text{--}0.999$.

ния можно записать для интервалов $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.9\text{--}3.6$ и $3.6\text{--}7.2$ моль/л в виде:

$$dc_{\text{O}_2}/d\tau = kc_{\text{PdP}}^0 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{KOH}}^0 c_{\text{O}_2}^0 = kc_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{KOH}}, \quad (3)$$

$$dc_{\text{O}_2}/d\tau = k'c_{\text{PdP}}^0 c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 c_{\text{KOH}}^0 c_{\text{O}_2}^0 = k'c_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 c_{\text{KOH}}. \quad (4)$$

Средние значения констант скорости k и k' для PdOEP при $T = 343$ К найдены из двух значений для каждой константы, определенных в двух независимых экспериментах при оптимизации зависимостей $\lg W - \lg c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ и $\lg W - \lg c_{\text{OH}^-}$, и составляют соответственно (14.5 ± 1.8) мл O_2 л² мин⁻¹ моль⁻² и (4.5 ± 0.9) мл O_2 л³ мин⁻¹ моль⁻³. Для остальных комплексов k и k' (табл. 4) определены с использованием зависимости $\lg W - \lg c_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Нулевой порядок по PdP указывает на гетерогенный каталитический процесс. Незначительное повышение порядка для PdOEP, исходная концентрация которого ниже, чем в случае других комплексов, может означать параллельное протекание каталитической реакции в фазе раствора. Таким образом, в исследованных каталитических системах лишь для катализатора PdOEP наблюдается гомогенный катализ (с явным преобладанием гетерогенного). В свою очередь, повышение порядка по H_2O_2 с ростом ее концентрации (3), (4) указывает, что в процессе участвует более чем одна частица H_2O_2 . Прежде чем перейти к трактовке кинетических уравнений (3), (4), рассмотрим результаты специально проведенных спектральных исследований. Спектральные свойства смесей PdP-KOH, PdP- H_2O_2 и PdP- H_2O_2 -KOH в смешан-

Таблица 3. Скорость разложения H_2O_2 в присутствии палладий(II)порфиринов при 298 К, $c_{H_2O_2} = 3.61$ моль/л и $c_{KOH} = 0.018$ моль/л и параметры активации E и ΔS^\ddagger

Комплекс	W^{298} , мл O_2 /мин	A , c^{-1}	E , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
Без катализатора	0.018 ± 0.004	–	72 ± 4	45 ± 12
PdOEP	0.26 ± 0.02	0.70 ± 0.05	40 ± 1	129 ± 3
PdMPOEP	0.163 ± 0.009	0.34 ± 0.02	43 ± 1	123 ± 3
Pd ^{5,15} DPOEP	0.152 ± 0.016	0.26 ± 0.02	44 ± 2	120 ± 6
Pd ^{5,10} DPOEP	0.128 ± 0.011	0.26 ± 0.02	47 ± 1	112 ± 3
PdTrPOEP	0.107 ± 0.008	0.23 ± 0.02	51 ± 1	100 ± 3
PdTetPOEP	0.090 ± 0.014	0.25 ± 0.04	55 ± 3	87 ± 10

Примечание. Величины W^{298} найдены методом экстраполяции зависимости $W - 1/T$, значения E и ΔS^\ddagger рассчитаны в работе [5].

Таблица 4. Коэффициенты A , B линейной зависимости (26), константы скорости k (теория и эксперимент) и k_4 в уравнениях (3), (8) соответственно для различных палладий(II)порфиринов при 343 К

Комплекс	$A = k_4 K c_{OH}^0$	$B = -K$	$k_4 \times 10^{-2}$, мл O_2 л/(мин моль)	k (k')	
				эксперимент	$k_4 K$
PdOEP	0.373	-0.093	2.23	14.5 ± 1.8 (4.5 ± 0.9)	20.7
PdMPOEP	0.360	-0.098	2.04	18.1 (5.07)	20.0
Pd ^{5,10} DPOEP	0.510	-0.146	1.94	24.3 (5.7)	28.4
PdTetPOEP	0.585	-0.171	1.89	29.2 (6.2)	32.4

Примечание: размерность k и k' мл O_2 л²/(мин моль) и мл O_2 л³ мин⁻¹ моль⁻³ соответственно.

Таблица 5. Положение полос (λ_{max} , нм) в видимой области электронных спектров поглощения палладий(II)порфиринов в ДМФА, $CHCl_3$ и исследуемых системах

Комплекс	ДМФА	ДМФА-КОН	ДМФА- H_2O_2	ДМФА-КОН- H_2O_2	$CHCl_3$
PdOEP	389, 508, 540	508, 541	508, 541	520, 555	392, 511, 545
PdMPOEP	402, 516, 549	516, 549	516, 549	529, 572	400, 516, 550
Pd ^{5,15} DPOEP	406, 515, 548	515, 548	515, 548	529, 562	403, 517, 549
Pd ^{5,10} DPOEP	415, 525, 559	525, 559	525, 559	531, 565	412, 527, 561
PdTrPOEP	425, 535, 570	535, 570	535, 570	539, 573	422, 536, 570
PdTetPOEP	436, 545, 581	545, 581	545, 581	549, 584	433, 544, 580

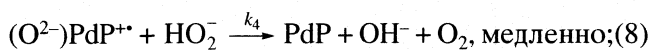
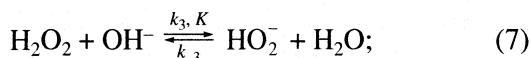
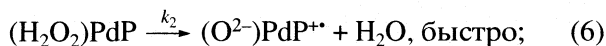
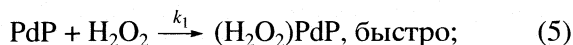
ных растворителях H_2O -ДМФА подтверждают сделанные заключения. В ЭСП водно-диметилформамидных растворов смесей PdP-КОН сдвиг полос поглощения исходных PdP не наблюдается (табл. 5), однако отмечается заметное уменьшение интенсивности поглощения. В спектрах смесей PdP - H_2O_2 также наблюдается лишь уменьшение интенсивности полос без их заметных сдвигов (табл. 5). Газовыделение не ощутимо. Однако во времени растворы не устойчивы, они мутнеют, что свидетельствует о выпадении осадка металлопорфиринов. В системах PdP-КОН- H_2O_2 наблюдается газовыделение и появление осадков. В ЭСП свежеприготовленных смесей, когда выделение газа несущественно, а оса-

док отсутствует, происходит уширение и bathochromный сдвиг на 3–23 нм полос поглощения $Q(0, 0)$ и $Q(0, 1)$ [7, 8] исходных комплексов PdP с максимумами в области 520–548 и 555–584 нм соответственно (табл. 5). Наблюдается также рост общего фона поглощения и появление поглощения в длинноволновой и прилегающей к УФ-области видимой части спектра (рис. 2а, б).

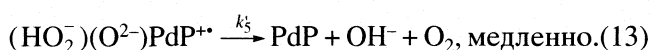
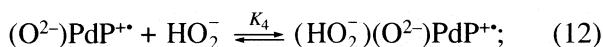
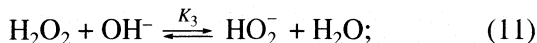
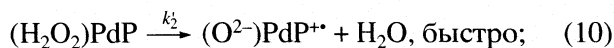
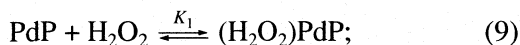
Подобные ЭСП характерны для π -катион-радикальных форм металлопорфиринов, полученных путем химического и электрохимического окисления [9, 10]. Поэтому изменения спектров PdP при переходе от растворов в ДМФА к системе PdP-ДМФА- H_2O -КОН- H_2O_2 могут быть объяснены образованием π -катион-радикальных форм

PdP^{•+}. Известно [11], что π-катион-радикальные формы металлопорфиринов устойчивы в растворе, но переходят в исходный комплекс при попытке выделения их из растворов. По окончании процесса газовыделения комплексы из раствора PdOEP и гетерогенных систем PdMPOEP и Pd^{5,15}DPOEP были выделены в CHCl₃, и затем растворы тщательно отмыты от ДМФА, КОН и H₂O₂. В ЭСП хлороформных растворов наблюдаются полосы исходных PdP (рис. 2в).

В целом, кинетика превращений может быть интерпретирована схемами ступенчатых элементарных реакций, каждая из которых соответствует химическим и структурным принципам, подтверждающим суммарное уравнение (1) и кинетические уравнения (3) и (4):



и



Кинетические уравнения лимитирующих стадий (8) и (13) запишутся в виде:

$$\begin{aligned} -dc_{\text{HO}_2^-}/d\tau &= dc_{\text{O}_2}/d\tau = k_4 c_{(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}} c_{\text{HO}_2^-} = \\ &= k_4 K c_{\text{PdP}} c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{OH}^-}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$-dc_{(\text{HO}_2^-)(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}}/d\tau = dc_{\text{O}_2}/d\tau = k_5' c_{(\text{HO}_2^-)(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}} \quad (15)$$

В уравнении (15)

$$c_{(\text{HO}_2^-)(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}} = K_4 c_{(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}} c_{\text{HO}_2^-}, \quad (16)$$

где $c_{\text{HO}_2^-} = K_3 c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{OH}^-}$; $c_{(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}} = c_{(\text{H}_2\text{O}_2)\text{PdP}}$, где $c_{(\text{H}_2\text{O}_2)\text{PdP}} = K_1 c_{\text{PdP}} c_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

После подстановки $c_{\text{HO}_2^-}$ и $c_{(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}}$ в (16) получаем равенство

$$c_{(\text{HO}_2^-)(\text{O}^{2-})\text{PdP}^{•+}} = K_4 K_1 K_3 c_{\text{PdP}} (c_{\text{H}_2\text{O}_2})^2 c_{\text{OH}^-}, \quad (17)$$

с учетом которого уравнение (15) для лимитирующей стадии (13) становится тождественным экс-

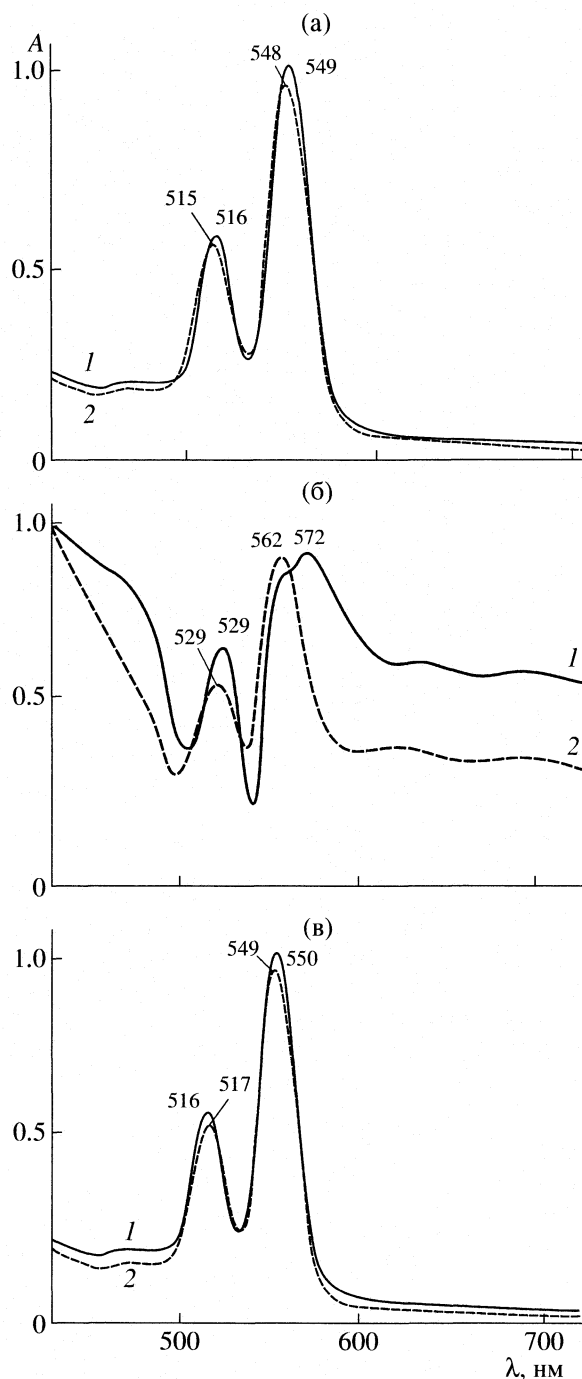


Рис. 2. Электронные спектры поглощения PdMPOEP (1) и Pd^{5,15}DPOEP (2) в ДМФА (а), в смеси ДМФА–H₂O–KOH–H₂O₂ (б) и в CHCl₃ (в); T = 298 К, c_{KOH} = 0.018 моль/л, c_{H₂O₂} = 3.61 моль/л.

периментальному уравнению (4):

$$dc_{\text{O}_2}/d\tau = k_5 K_4 K_1 K_3 c_{\text{PdP}} (c_{\text{H}_2\text{O}_2})^2 c_{\text{OH}^-}. \quad (18)$$

Из сравнения уравнений (14), (3) и (18), (4) с учетом гетерогенности реакции получаем:

$$k = k_4 K, \quad (19)$$

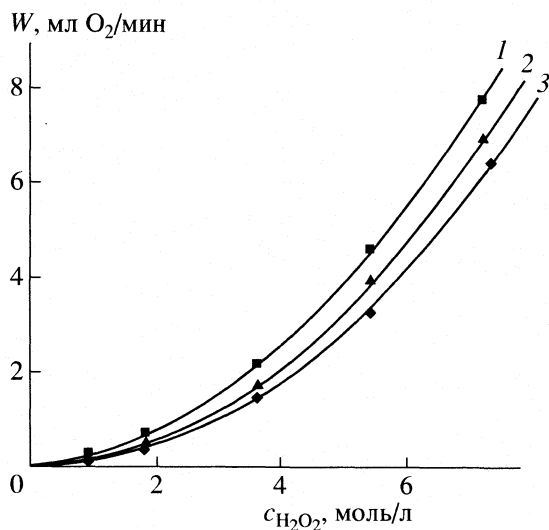


Рис. 3. Зависимости скорости разложения H_2O_2 от ее концентрации в присутствии PdOEP (1), PdTetPOEP (2) и $\text{Pd}^{5, 10}\text{DPOEP}$ (3); c_{PdP} , моль/л: 2.15×10^{-5} , 2.10×10^{-5} , 2.90×10^{-5} соответственно; $c_{\text{KOH}} = 0.018$ моль/л, $T = 343$ К.

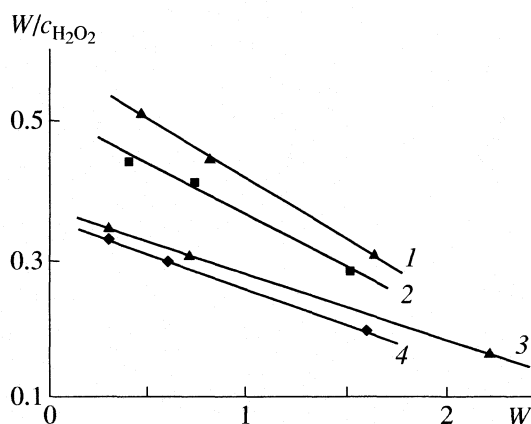
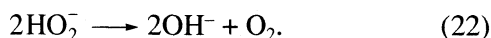
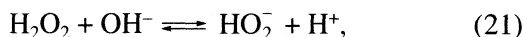


Рис. 4. Зависимости $W/c_{\text{H}_2\text{O}_2} - W$ в присутствии PdTetPOEP (1), $\text{Pd}^{5, 10}\text{DPOEP}$ (2), PdOEP (3), PdMPOEP (4); c_{PdP} , моль/л: 2.10×10^{-5} , 2.90×10^{-5} , 2.15×10^{-5} и 2.82×10^{-5} соответственно; $c_{\text{KOH}} = 0.018$ моль/л; $T = 343$ К.

и

$$k' = k_5 K_1 K_3 K_4. \quad (20)$$

Катализ PdP проходит по более сложной схеме в сравнении с простой реакцией разложения H_2O_2 в щелочной среде, которая представляет собой на первых стадиях процесса (до реализации ион-радикального механизма) квазиравновесную систему, в которой имеет место кислотно-основной катализ [12]



Как известно [12], такая реакция идет с нарастанием скорости до полного сдвига равновесия (21) вправо, после чего скорость замедляется. В опытах с PdP концентрация OH^- намного меньше $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (табл. 2) и скорость реакции разложения H_2O_2 для всех PdP нарастает при повышении $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, т.е. все эксперименты сделаны на участке до максимального подъема скорости (рис. 3). Т.е. в рамках первого диапазона концентраций система PdP – H_2O_2 – KOH (уравнения (5)–(8)) действительно “работает” как квазиравновесная [13], для которой:

$$c_{\text{OH}^-}^0 = c_{\text{OH}^-} + c_{\text{HO}_2^-}. \quad (23)$$

Во втором диапазоне $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ появляется еще одно равновесие (12). Можно решить уравнение (14)

относительно k_4 и K , если подставить выражение для c_{OH^-} из (23), и выражение для константы K (7):

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{OH}^-}^0 / (1 + K c_{\text{H}_2\text{O}_2}). \quad (24)$$

Уравнение скорости (14) запишется с учетом гетерогенных условий в системе PdP – H_2O_2 – KOH как:

$$dc_{\text{O}_2}/d\tau = \frac{k_4 K c_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{OH}^-}^0}{1 + K c_{\text{H}_2\text{O}_2}} = W. \quad (25)$$

После преобразования получаем уравнение прямой в координатах $W/c_{\text{H}_2\text{O}_2} - f(W)$ (рис. 4)

$$W/c_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_4 K c_{\text{OH}^-}^0 - KW. \quad (26)$$

Численные значения K, k_4 определены с использованием зависимости (26) (табл. 4) и экспериментального значения $c_{\text{OH}^-}^0 = 0.018$ моль/л. Среднее значение K составляет 0.127 ± 0.04 л/моль. Константа K на 11 порядков превышает константу кислотной ионизации H_2O_2 в воде, равную 2.4×10^{-12} при 298 К [14].

Сравнение значений констант скорости реакции (1) k , найденных экспериментально, с рассчитанными с использованием уравнения (26) (Kk_4 , уравнение (19)) демонстрирует удовлетворительную сходимость и сохранение тенденции роста константы k от PdOEP к PdTetPOEP.

Можно было ожидать замедление темпа роста W при увеличении $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ из-за перехода всей щелочи, находящейся в слишком низкой концентрации, в HO_2^- (7). Экспериментальный порядок по $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, напротив, возрастает от единицы до двух во

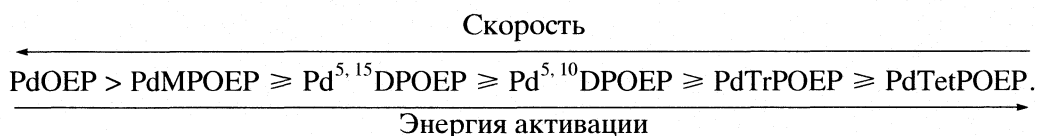
втором диапазоне $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, что связано уже с каталитическим действием PdP: разложение H_2O_2 проходит не в среде растворителя, а в первой координационной сфере комплекса.

Справедливость представленных заключений и расчетов находит подтверждение в том, что, когда знаменатель в уравнении (25) можно приравнять к 1 (т.е. при низких концентрациях H_2O_2), реакция разложения пероксида водорода действительно должна иметь первый порядок по H_2O_2 .

Координация второй молекулы пероксида (в виде HO_2^-), реализующаяся при низких $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ медленно и необратимо (8), проходит быстро до со-

стояния равновесия (12), и лишь затем продукт медленно разрушается с восстановлением PdP и окислением HO_2^- в двухэлектронном редокс-процессе, заканчивающемся выделением газообразного O_2 (13).

При стандартной температуре наиболее активно (в 14.4 раз) повышает скорость каталитического процесса PdOEP (табл. 3). Он же наиболее существенно понижает энергию активации с 72 кДж/моль для некаталитической реакции до 40 кДж/моль в присутствии металлопорфирина (табл. 3). Для остальных комплексов каталитическая активность изменяется в ряду



Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-03-96343, № 07-03-00639) и Аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (РНП 2.2.1.1.7181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. М.: Мир, 1969. 592 с. С. 460.
2. Соловьев В.П., Стуклова М.С., Колтунова Е.В., Кочанова Н.Н. // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 9. С. 711.
3. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982. 168 с.
4. Семейкин А.С. // Тез. докл. ХХІХ научн. сессии Рос. семинара по химии порфиринов и их аналогов “Достижения и перспективы развития координационной химии порфиринов. Итоги 50-летних исследований”. Иваново, 2006. С. 19.
5. Косарева О.В., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н., Ключева М.Е. // Тез. докл. X Междунар. конф. “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. Иваново, 2007. С. 154.
6. Ломова Т.Н. Реакции сольвопротолитической диссоциации и факторы стабилизации металлопорфиринов в растворах: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХНР РАН, 1990. 456 с.
7. Ломова Т.Н., Березин Б.Д. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 2. С. 96.
8. Кузьмицкий В.А. // Успехи химии порфиринов. Т. 1 / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. С. 336.
9. Carniery N., Harriman A. // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 62. P. 103.
10. Brown G.H., Hopf F.R., Meuer T.J., Whitten D.G. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 19. P. 5385.
11. Тюляева Е.Ю., Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г. // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 8. С. 605.
12. Дерябкина Е.В. Обоснование и разработка малооперационных процессов пероксидного беления хлопчатобумажных тканей с использованием комплексообразующих соединений. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2001. 142 с.
13. Мейтис П. Введение в курс химического равновесия и кинетики. М.: Мир, 1984. 480 с.
14. Шамб У., Атерфилд И., Вонтворс Р. Перекись водорода. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 578 с.

УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

© 2008 г. А. Н. Пряхин, А. Н. Игнатьев, В. В. Лунин

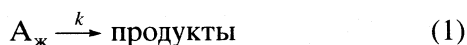
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: alexignat@gmail.com; pryakh@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2007 г.

Предложено уравнение, позволяющее описывать кинетику газожидкостной реакции первого порядка по растворенному газу без предположения об области протекания процесса (кинетическая, диффузионная и т.д.). Уравнение получено с использованием пленочной модели газожидкостной реакции.

В данной работе проанализирована кинетика газожидкостной реакции для случая, когда в растворе происходит реакция



со скоростью

$$dc/dt = -kc. \quad (2)$$

Здесь $A_{\text{ж}}$ – растворенный газ А, c – его концентрация в растворе, k – константа скорости первого порядка реакции (1). Если растворить газ и изучить реакцию (1) в замкнутой системе, то для описания кинетики достаточно уравнения (2) с соответствующими начальными условиями. Если же реакция (1) исследуется с использованием барботажного реактора, то газожидкостный процесс протекает следующим образом. Вещество А из газовой фазы диффундирует к поверхности раздела между газовой и жидкой фазами, а затем происходит его диффузия внутрь раствора с одновременным протеканием химической реакции. Если раствор не перемешивается, то уравнение диффузии используется во всем объеме раствора [1].

В данной работе рассматривается случай, когда раствор перемешивается. Между газом и раствором даже при интенсивном перемешивании существует слой раствора, в котором перемешивания практически не происходит. Например, если изучать разложение озона в воде с использованием барботажного реактора, то между пузырьками газа, содержащими O_3 , и раствором существует пленка раствора, где практически не происходит перемешивания. В остальной части раствора при достаточном перемешивании кинетика описывается формулой (2) без использования диффузионного уравнения.

Для описания кинетики процессов, происходящих в неперемешиваемой части раствора, необходимо использовать совместно диффузионные

уравнения и законы химической кинетики. С достаточной степенью точности во многих случаях можно использовать пленочную модель [1–3]. В неперемешиваемой пленке раствора химическая реакция (1) протекает одновременно с диффузией растворенного газа А. В стационарных условиях применимо следующее дифференциальное уравнение:

$$Dd^2c_{\text{п}}/dx^2 = kc_{\text{п}}, \quad (3)$$

$$0 \leq x \leq \delta. \quad (4)$$

Здесь D – коэффициент диффузии растворенного газа в растворе, $c_{\text{п}}(x)$ – концентрация растворенного газа в пленке на расстоянии x от границы между газом и раствором, δ – толщина пленки. При этом должны выполняться граничные условия:

$$c_{\text{п}}(x=0) = c_{\text{п}}^0, \quad (5)$$

$$c_{\text{п}}(x=\delta) = c_{\text{р}}, \quad (6)$$

где $c_{\text{п}}^0$ – концентрация газа на границе пленки между газом и раствором, $c_{\text{р}}$ – концентрация газа А в перемешиваемой части раствора.

Поскольку коэффициент диффузии в газе значительно больше коэффициента диффузии в растворе, то для нахождения связи между $c_{\text{п}}^0$ и концентрацией вещества А в газовой фазе в большинстве работ используется равновесный закон распределения [1–3]:

$$c_{\text{п}}^0 = Kc_{\text{г}}, \quad (7)$$

где K – константа равновесного распределения, часто называемая константой Генри, $c_{\text{г}}$ – концентрация вещества А в газовой фазе.

В [1] проанализированы предложенные в литературе зависимости скорости растворения газа от его концентраций в газовой фазе $c_{\text{г}}$ и в переме-

шиваемой части раствора c_p и от параметров D , K и δ в том случае, когда известны c_r и c_p . Для решения как прямых, так и обратных задач кинетики газожидкостных реакций важно найти зависимость скорости поглощения газа от его концентрации в газе и параметров D , K и δ в том случае, когда концентрация растворенного газа в перемешиваемой части раствора заранее неизвестна. Большое значение имеет также задача определения зависимости скорости растворения от площади раздела между газом и раствором и от объема раствора для случая, когда концентрация растворенного газа неизвестна.

Решение указанной задачи предложено в настоящей работе. С этой целью дифференциальное уравнение (3) проанализировано при граничных условиях (5) и (6) с использованием следующего дополнительного условия:

$$-D \frac{dc_n(x=\delta)}{dx} \frac{s}{V} = kc_p. \quad (8)$$

Здесь s – площадь раздела между газовой и жидкой фазами, V – объем перемешиваемой части раствора. Общий объем раствора $V_{\text{ж}}$ и объем V связаны между собой следующим соотношением:

$$V_{\text{ж}} = V + \delta s. \quad (9)$$

Левая часть уравнения (8) описывает скорость диффузии растворенного газа из пленки в перемешиваемую область раствора, а правая часть соответствует скорости химической реакции в перемешиваемой части жидкости. В стационарных условиях они равны, и поэтому должно быть справедливо граничное условие (8).

Решение дифференциального уравнения (3) можно представить в следующем виде:

$$c_n(x) = a_1 \exp[-(k/D)^{1/2}x] + a_2 \exp[(k/D)^{1/2}x], \quad (10)$$

где a_1 и a_2 – постоянные. Значения постоянных a_1 и a_2 можно найти из граничных условий (5)–(8). Условие (5) дает следующее выражение:

$$a_1 + a_2 = c_n^0. \quad (11)$$

Дифференцируя (10), получаем

$$\begin{aligned} dc_n/dx &= (k/D)^{1/2} \times \\ &\times (a_1 \exp[-(k/D)^{1/2}x] + a_2 \exp[(k/D)^{1/2}x]). \end{aligned} \quad (12)$$

Концентрацию $c_n(\delta)$ на границе между пленкой и перемешиваемой частью раствора найдем из (10)

$$c_n(\delta) = a_1 \exp[-(k/D)^{1/2}\delta] + a_2 \exp[(k/D)^{1/2}\delta]. \quad (13)$$

Из (6), (8), (12) и (13) получаем следующее алгебраическое уравнение:

$$\begin{aligned} -D(k/D)^{1/2}(-a_1 \exp[-(k/D)^{1/2}\delta] + \\ + a_2 \exp[(k/D)^{1/2}\delta])s/V = \end{aligned} \quad (14)$$

$$= k(a_1 \exp[-(k/D)^{1/2}\delta] + a_2 \exp[(k/D)^{1/2}\delta]).$$

Уравнение (14) отражает граничное условие (8). Из (14) видно, что для дальнейшего анализа целесообразно ввести новые параметры с использованием следующих формул:

$$h = (k/D)^{1/2}\delta, \quad (15)$$

$$H = (k/D)^{1/2}s/V. \quad (16)$$

Отметим, что параметр, определяемый формулой (15), часто используется в кинетике газожидкостных реакций и называется параметром Хатта [1, 2].

С использованием формул (15), (16) уравнение (14) можно представить следующим образом:

$$(H-1)a_1 e^{-h} + (H+1)a_2 e^{-h} = 0. \quad (17)$$

Из системы алгебраических уравнений (11) и (17) найдем неизвестные постоянные a_1 и a_2 , которые входят в формулу (10). Имеем

$$a_1 = \frac{(H+1)e^h c_n(0)}{e^h + e^{-h} + H(e^h - e^{-h})}, \quad (18)$$

$$a_2 = \frac{(1-H)e^{-h} c_n(0)}{e^h + e^{-h} + H(e^h - e^{-h})}. \quad (19)$$

Таким образом, найденное решение, задаваемое формулами (10), (18) и (19), дает возможность найти неизвестную заранее концентрацию c_p растворенного газа, находящегося в перемешиваемой части раствора. Из (6), (10), (18) и (19) имеем

$$c_p = 2c_n(0)/[e^h + e^{-h} + H(e^h - e^{-h})]. \quad (20)$$

Найдем теперь скорость поглощения газа и скорость химической реакции с учетом массопереноса. Скорость поглощения газа можно найти с использованием следующей формулы:

$$\frac{dc_r}{dt} = \frac{D_s dc_n(x=0)}{V_r \frac{dx}{dx}}. \quad (21)$$

Здесь dc_r/dt – скорость изменения концентрации вещества А в газовой фазе, моль/(м³ с), V_r – объем газовой фазы.

Подставляя найденное решение (12) в (21), получаем следующее соотношение:

$$dc_r/dt = (kD)^{1/2}(a_2 - a_1)s/V_r. \quad (22)$$

Учитывая полученные ранее формулы (18) и (19), соотношение (22) можно представить в виде:

$$\frac{dc_r}{dt} = \frac{(kD)^{1/2}s(thh + H)}{V_r(1 + Hthh)}c_n(0). \quad (23)$$

Здесь thh – гиперболический тангенс

$$thh = (e^h - e^{-h})/(e^h + e^{-h}). \quad (24)$$

Заменяя в (23) $c_n(0)$ с использованием (7), получаем

$$\frac{dc_r}{dt} = \frac{(kD)^{1/2}Kc_r s(thh + H)}{V_r(1 - Hthh)}. \quad (25)$$

Полученную формулу (25) можно применять для описания кинетики газожидкостной реакции без предположений об области протекания процесса. Например, если кинетика разложения озона в растворе изучается с использованием барботажного реактора, то для обработки данных применимо уравнение (25) независимо от того, в какой области протекает процесс. Из опытных данных определяется эффективная константа скорости, вытекающая из формулы (25), которая при определенных условиях может быть достаточно близка к константе скорости реакции (1) в растворе.

В связи с этим проанализируем полученную формулу (25), рассмотрев следующие четыре случая.

1. Допустим, что параметры h и H удовлетворяют условиям

$$h \ll 1, \quad (26)$$

$$Hthh \ll 1. \quad (27)$$

При выполнении условия (26) справедливо приближенное равенство

$$thh \approx h. \quad (28)$$

С использованием (28) условие (27) можно также записать в виде

$$Hh \ll 1. \quad (29)$$

При выполнении условий (26) и (27) точную формулу (25) можно заменить следующим приближенным уравнением для скорости поглощения газа:

$$-dc_r/dt \approx (kD)^{1/2}[(kD)^{1/2}\delta + (kD)^{1/2}V/s]s/V_r. \quad (30)$$

Из (9) и (30) получаем

$$-dc_r/dt \approx kKc_r V_{ж}/V_r. \quad (31)$$

Покажем, что формулу (31) можно получить и без использования диффузионного уравнения сле-

дующим образом. При достаточно медленной химической реакции в любой точке жидкости в любой момент времени концентрация будет одинаковой и определяться равновесным законом распределения

$$c_{ж} = Kc_r. \quad (32)$$

Здесь $c_{ж}$ – концентрация растворенного газа, которая для достаточно медленных реакций удовлетворяет следующим соотношениям:

$$c_{ж} \approx c_p, \quad (33)$$

$$c_{ж} \approx c_n(x), \quad 0 \leq x \leq \delta. \quad (34)$$

Скорость химической реакции в растворе, не осложненная диффузионным торможением, описывается формулой

$$dc_{ж}/dt = -kc_{ж}. \quad (35)$$

С учетом равенства

$$V_r dc_r/dt = V_{ж} dc_{ж}/dt \quad (36)$$

из (32) и (35) получим формулу (31).

Таким образом, выполнение условий (26) и (27) можно считать критерием того, что кинетика газожидкостного процесса лимитируется скоростью химической реакции, а массоперенос является достаточно быстрым. Концентрация растворенного газа одинакова для пленки и перемешиваемой жидкости и находится в этом случае из равновесного закона распределения. Следует отметить, что при выполнении условий (26) и (27), как видно из проведенного обсуждения, из опытных данных определяется произведение Kk , а при известной константе распределения K можно найти значение константы скорости k реакции (1) в растворе.

Проанализируем снова формулу (25). Допустим, что кинетика разложения озона изучается с использованием барботажного реактора идеального перемешивания. В стационарных условиях имеем

$$\frac{u}{V_r}(c_0 - c_r) = -\frac{dc_r}{dt}, \quad (37)$$

где u – скорость подачи газа, м³/с; c_0 и c_r – концентрации озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора, моль/м³. Из (31) и (37) получаем следующую формулу для нахождения константы скорости k :

$$k = u(c_0 - c_r)/(KV_{ж}c_r). \quad (38)$$

Из формул (25) и (37) получаем

$$u(c_0 - c_r) = \frac{(kD)^{1/2}Ks(thh + H)}{(1 + Hthh)}c_r. \quad (39)$$

Из (39) видно, что применение формулы (38) в общем случае дает возможность определить значение эффективной константы скорости

$$\frac{u(c_0 - c_r)}{V_{\text{ж}} K c_r} = k_{\text{эф}}. \quad (40)$$

Для $k_{\text{эф}}$ из (39) и (40) вытекает формула

$$k_{\text{эф}} = \frac{(kD)^{1/2} s (\text{th} h + H)}{V_{\text{ж}} (1 + H \text{th} h)}. \quad (41)$$

При выполнении условий (26) и (27) из (41) получаем

$$k_{\text{эф}} \approx k. \quad (42)$$

2. Рассмотрим теперь случай, когда выполняется только условие (26). Из (41) в этом случае вытекает

$$k_{\text{эф}} = k \left/ \left(1 + k \frac{\delta s}{D V} \right) \right. \quad (43)$$

Чтобы определить константу скорости k , необходимо знать $k_{\text{эф}}$ и $(\delta/D)(s/V)$. При этом, если

$$k \frac{\delta s}{D V} \gg 1, \quad (44)$$

то найти k невозможно.

Рассмотрим теперь скорость поглощения газа. В этом случае из точной формулы (25) можно получить следующее приближенное соотношение:

$$-\frac{dc_r}{dt} \approx \frac{(kD)^{1/2} K c_r (h + H) s}{(1 + Hh) V_r}, \quad (45)$$

которое можно представить в виде

$$-\frac{dc_r}{dt} \approx k K c_r \frac{D}{\delta} V_{\text{ж}} \frac{s}{V} \left/ \left[V_r \left(\frac{D s}{\delta V} + k \right) \right] \right. \quad (46)$$

В большинстве случаев объем пленки, равный δS , намного меньше объема раствора. Поэтому

$$V_{\text{ж}} \approx V. \quad (47)$$

Отметим, что условие (47) может не выполняться, например, для вспененных растворов. При выполнении условия (47) формулу (46) можно привести к виду

$$-\frac{dc_r}{dt} = k K c_r \frac{D}{\delta} s \left/ \left[V_r \left(\frac{D s}{\delta V_{\text{ж}}} + k \right) \right] \right. \quad (48)$$

Покажем далее, что формулу (48) можно получить без использования диффузионного уравнения, если применить следующий квазихимический метод. Допустим, что процесс растворения газа

можно представить в виде следующей квазихимической реакции:

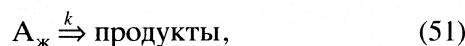


Здесь A_r и $A_{\text{ж}}$ (как и ранее) – вещество A в газе и в растворе; k_1 и k_{-1} – константы скорости растворения и десорбции вещества в газовую фазу из раствора соответственно. Раствор не разделяется на перемешиваемую и перемешиваемую области, т.е. считается, что

$$\frac{dc_r}{dt} = -k_1 \frac{s}{V_r} c_r + k_{-1} \frac{s}{V_r} c_{\text{ж}}, \quad (50)$$

где $c_{\text{ж}}$ – концентрация растворенного газа. В уравнении (50) содержится s/V_r , так как скорость процессов растворения и десорбции прямо пропорциональны отношению s/V_r .

Предполагается также, что химическая реакция достаточно медленная и можно пренебречь диффузионным торможением. В этом случае можем записать



$$\frac{dc_{\text{ж}}}{dt} = k_1 \frac{s}{V_{\text{ж}}} c_r - \left(k_{-1} \frac{s}{V_{\text{ж}}} + k \right) c_{\text{ж}}. \quad (52)$$

Применяя метод квазистационарных концентраций

$$dc_{\text{ж}}/dt = 0, \quad (53)$$

из (52) и (53) получаем

$$c_{\text{ж}} = k_1 \frac{s}{V_{\text{ж}}} c_r \left/ \left(k_{-1} \frac{s}{V_{\text{ж}}} + k \right) \right. \quad (54)$$

Скорость изменения концентрации вещества A в растворе в этом случае описывается формулой

$$-\frac{dc_{\text{ж}}}{dt} = k k_1 \frac{s}{V_{\text{ж}}} c_r \left/ \left(k_{-1} \frac{s}{V_{\text{ж}}} + k \right) \right. \quad (55)$$

Скорость убыли вещества A в газовой фазе найдем из (55) с учетом (36)

$$-\frac{dc_r}{dt} = k k_1 s c_r \left/ \left[V_r \left(k_{-1} \frac{s}{V_{\text{ж}}} + k \right) \right] \right. \quad (56)$$

Формулы (48) и (56) совпадут при выполнении следующих соотношений:

$$k_1 = \frac{D}{\delta} K, \quad (57)$$

$$k_{-1} = D/\delta. \quad (58)$$

Отметим, что формулы (57) и (58) не противоречат принципу детального равновесия, согласно ко-

Значения безразмерного параметра h , константы скорости k и эффективной константы скорости $k_{\text{эф}}$ разложения озона в водном растворе с учетом диффузии при различных значениях рН и отношений V/s

рН	h	$k, 1/c$	$k_{\text{эф}}, 1/c$			
			$V/s = 0.0001 \text{ м}$	$V/s = 0.001 \text{ м}$	$V/s = 0.01 \text{ м}$	$V/s = 0.1 \text{ м}$
6	3.65×10^{-3}	6.00×10^{-4}	6.00×10^{-4}	5.99×10^{-4}	5.88×10^{-4}	5.00×10^{-4}
7	4.47×10^{-3}	9.00×10^{-4}	9.00×10^{-4}	8.97×10^{-4}	8.74×10^{-4}	6.92×10^{-4}
8	5.77×10^{-3}	1.50×10^{-3}	1.50×10^{-3}	1.49×10^{-3}	1.43×10^{-3}	1.00×10^{-3}
9	1.83×10^{-2}	1.50×10^{-2}	1.49×10^{-2}	1.43×10^{-2}	1.00×10^{-2}	2.50×10^{-3}
10	4.71×10^{-2}	1.00×10^{-1}	9.68×10^{-2}	7.50×10^{-2}	2.31×10^{-2}	2.91×10^{-3}
11	1.33×10^{-1}	8.00×10^{-1}	6.32×10^{-1}	2.19×10^{-1}	2.91×10^{-2}	3.01×10^{-3}
12	4.47×10^{-1}	9.00	2.35	3.09×10^{-1}	3.19×10^{-2}	3.20×10^{-3}
13	8.69×10^{-1}	34.0	3.31	3.68×10^{-1}	3.72×10^{-2}	3.72×10^{-3}
14	1.63	120	4.93	5.25×10^{-1}	5.28×10^{-2}	5.29×10^{-3}

тому константы скорости k_1 и k_{-1} и константа K равновесия распределения связаны равенством

$$k_1/k_{-1} = K. \quad (59)$$

Кинетика растворения с использованием квазихимического метода рассмотрена в монографии [4].

Кинетику растворения, не осложненную химической реакцией, в [1, 2] описывают также с использованием следующего соотношения:

$$\frac{dc_r}{dt} = k_1 \frac{s}{V_{\text{ж}}} (Kc_r - c_{\text{ж}}). \quad (60)$$

Параметр k_1 называют коэффициентом массопереноса или массоотдачи. Из соотношений (50) и (60) вытекает следующее равенство:

$$k_1 = k_{-1}, \quad (61)$$

связывающее между собой коэффициент массопереноса k_1 и константу скорости k_{-1} десорбции из раствора.

Из проведенного обсуждения следует, что выполнение условий (26) и (47) может служить критерием того, что для описания кинетики газожидкостной реакции можно применять рассмотренный выше квазихимический метод.

3. В том случае, когда выполняется условие

$$h \gg 1, \quad (62)$$

имеем

$$\text{th}h \approx 1. \quad (63)$$

С учетом (63) точную формулу (41) можем заменить следующим приближенным соотношением:

$$k_{\text{эф}} = (kD)^{1/2} s/V_{\text{ж}}, \quad (64)$$

т.е. чтобы определить k , необходимо знать $D^{1/2}s/V_{\text{ж}}$.

4. Если же не выполняются условия (26) и (62), то необходимо применять при описании кинетики газожидкостной реакции точное уравнение (25). Из опытных данных в этом случае определяется эффективная константа, которая описывается формулой (41). При известных V/s , D и δ по значению $k_{\text{эф}}$ с использованием формулы (41) можно найти k . При известных k , $k_{\text{эф}}$, D и δ можно определить V/s .

Отметим, что применение критериев, рассмотренных выше, в конкретных случаях зависит от погрешностей, с которыми допустимо описание кинетики газожидкостной реакции. На погрешность использования приближенных формул влияют ошибки, при которых справедливы формулы (28) и (59). Например, при $h = 0.2$ и 0.3 значения $\text{th}h$ равны соответственно 0.197 и 0.293; при $h = 3$ и 4 для $\text{th}h$ имеем 0.995 и 0.999 соответственно.

Рассмотрим для примера области протекания разложения озона в водных растворах, если кинетику изучать с использованием барботажного реактора, т.е. когда газовая смесь барботируется через воду, содержащуюся в реакторе. В таблице для ряда значений рН водных растворов приведены константы скорости разложения озона, безразмерные параметры h и эффективные константы скорости, вычисленные по формуле (41), для отношения $V/s = 0.001, 0.01$ и 0.1 м . Значения константы скорости k вычислены путем решения соответствующей системы дифференциальных уравнений с использованием кинетической схемы, предложенной в [5]. В литературе имеются экспериментально найденные значения констант скорости разложения озона для рН < 13. Они не противоречат значениям, приведенным в таблице. При вычислении параметра h по формуле (15) и $k_{\text{эф}}$ по формуле (41) использованы приведенные в [2, 6,

7] значения $D_{O_3} = 2 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $k_t = 3 \times 10^{-4} \text{ м/с}$. Параметр δ вычисляется по формуле $\delta = D_{O_3}/k_t$ [1].

Из таблицы следует, что область, в которой применимо уравнение (64), не будет наблюдаться при $\text{pH} \leq 14$. При $\text{pH} > 10$ необходимо использовать точное уравнение (25) при любых V/s . Разложение озона протекает в кинетической области, если $\text{pH} \leq 9$ и $V/s \leq 0.001 \text{ м}$. Поскольку для озона известны D_{O_3} , δ и k , то формулу (25) можно использовать для определения V/s реакторов, в которых проводится газожидкостная реакция разложения озона.

Таким образом, с использованием пленочной модели для газожидкостной реакции (1) получено точное аналитическое уравнение (25), применимое в разных областях протекания газожидкостного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данквертс П.В. // Газо-жидкостные реакции. М.: Химия, 1973. 296 с.
2. Benbelkacem H., Cano H., Mathe S., Debellefontaine H. // Ozone: Sci. Eng. 2003. V. 25. № 1. P. 13.
3. Якоби В.А. // 27-й Всерос. семинар "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии". М., 2004. С. 136–151.
4. Розовский А.Я. // Гетерогенные химические реакции. М.: Наука, 1980. С. 150–180.
5. Игнатъев А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. // II Международный конф. "Физикохимия лигнина". Архангельск, 2007. С. 130–134.
6. Roustan M., Mallevialle J., Roques H., Jones J.P. // Ozone: Sci. Eng. 1981. V. 2. № 4. P. 337.
7. Stanković I. // Ibid. 1988. V. 10. № 3. P. 321.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛА

© 2008 г. Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. М. Пименова, М. С. Груздев

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

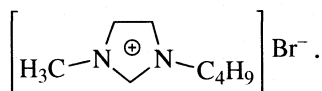
E-mail: LMR@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.

Предложен и проведен модифицированный синтез, определены некоторые физико-химические свойства бромида 1-бутил-3-метилимидазола с содержанием воды 0.64–13.6 мас. %. Установлено, что вода приводит к увеличению электропроводности и уменьшению вязкости, снижению температуры плавления, но в малой степени влияет на плотность; вода в количестве 5–8 мас. % (45–50 мол. %) вызывает структурные изменения. Найдено, что термодинамически устойчивым является кристаллогидрат состава $\text{BMImBr} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Расплавленные при обычных температурах соли – ионные жидкости (ИЖ), как правило, состоят из N- или P-содержащих органических катионов и больших органических или неорганических анионов [1]. Благодаря своим уникальным свойствам (высокой электропроводности, широкому температурному диапазону жидкого состояния, термической устойчивости и низкой летучести) они рассматриваются как новые, перспективные “зеленые” растворители в органическом синтезе и химическом анализе, как электролиты в электрохимических накопителях энергии [1, 2].

Успешное применение ИЖ требует детального изучения их свойств. Цель настоящей работы – получение и изучение некоторых физико-химических характеристик бромида 1-бутил-3-метилимидазола (BMImBr) с различным содержанием воды:



Хотя галогенные соли 1,3-замещенных имидазола широко используются для получения других более сложных ИЖ с комплексными анионами, их физико-химические свойства изучены неполно. В каталоге ионных жидкостей фирмы Merck Darnshtad, Germany [3], приводится температура плавления (76°C) для BMImBr с содержанием основного вещества 99.9%. В работе [4] приведены значения плотности (1.77 г/см³, 20°C), температуры плавления (65°C) и разложения (275°C) кристаллического BMImBr при содержании воды 1.09–1.62 мас. %, в работе [5] приводится значение плотности (1.44 г/см³), полученное по данным рентгенографической дифракции кристалла.

Вода, как известно, является “вездесущей” примесью ионных жидкостей [1], а их свойства, в

особенности гидрофильных галогенов 1-бутил-3-метилимидазолия, в значительной степени зависят от ее содержания. В связи с этим актуально определение физико-химических характеристик BMImBr и изучение влияния воды на эти характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реактантов использовали N-метилимидазол (“Acros organics”, 99%) и свежеперегнанный 1-бромбутан (марки “ч.”). Ацетонитрил и этилацетат квалификации “х.ч.” обезвоживали по стандартным методикам [6].

Для осуществления реакции квартизации использовали модифицированную методику непосредственного взаимодействия реагирующих веществ в небольшом избытке алкилгалогенида [7, 8]. По предложенной нами методике бромистый бутыл добавляли по каплям при интенсивном перемешивании строго при 70°C, реакционную массу обрабатывали активированным углем и перекристаллизовывали в смеси ацетонитрила и этилацетата. Продукт высушивали в ротационном вакуумном испарителе при разрежении 0.66 кПа до постоянной массы и хранили в эксикаторе при остаточной влажности 5×10^{-3} мг/л. В результате получали бромид 1-бутил-3-метилимидазола в виде белой кристаллической массы. Чистоту, строение и индивидуальность продукта контролировали по температуре плавления, методами тонкослойной хроматографии, хромато-масс-, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

Выход продукта ~97.5%. $t_{\text{пл}} = 76.4^\circ\text{C}$. Примесь воды 0.64 мас. %. Спектр ЯМР ¹H (D₂O, δ, ppm): δ = 0.8 (триплет, J = 7.1 Гц, 3H, –CH₃); 1.21 (секстет, J = 7.6 Гц, 2H, CH₃–CH₂–(CH₂)N); 1.73 (квинтет, J = 7.6 Гц, 2H, N–CH₂–CH₂–); 3.81 (синглет, J =

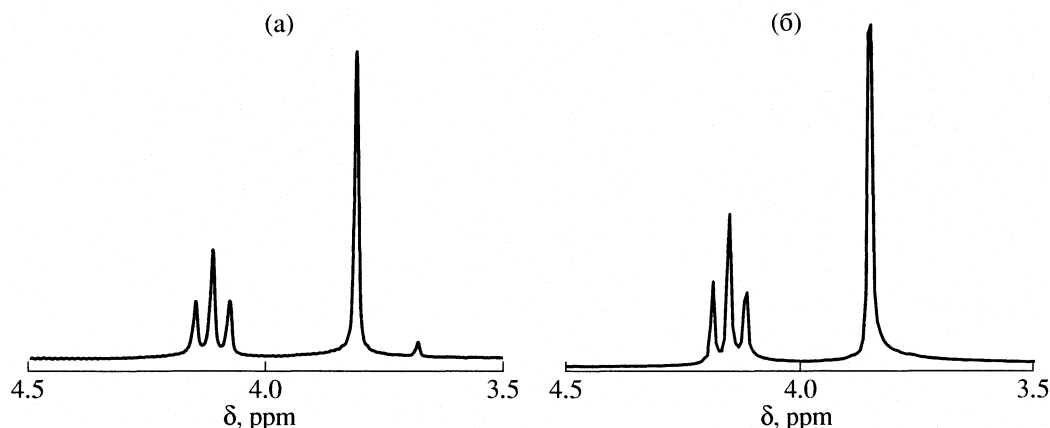


Рис. 1. Фрагменты ЯМР ^1H спектра бромиды 1-бутил-3-метилимидазола до (а) и после (б) процедуры очистки.

= 7.01 Гц, 3H, N- CH_3); 4.07 (триплет, $J = 9.1$ Гц, 2H, N- CH_2 -); 7.31 (дуплет, $J = 5.01$ Гц, 2H, N- $\text{CH}-\text{CH}-\text{N}$); 8.6 (синглет, $J = 5.01$ Гц, 1H, N- $\text{C}(\text{H})-\text{N}$). Спектр ЯМР ^{13}C (D_2O , δ , ppm, внешний стандарт – циклогексанол): $\delta = 15.72, 34.21, 36.04, 38.69, 54.14, 124.16, 126.39, 141.16$. Масс-спектр, m/z : 219 $[\text{M}]^+$, 125 $[\text{M} - \text{Me}]^+$, 97 $[\text{M} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Me}]^+$, 82 $[\text{M} - \text{C}(\text{H})\text{NC}(\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Me}]^+$.

Хроматограммы и масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре Saturn 2000R, газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker AC-200 (200.13 МГц), растворитель – D_2O . Спектры пропускания в ИК-области снимали между двух пластинок (KRS-5, область пропускания $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$) на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP. Содержание воды (x) в мас. % (далее % H_2O) определяли амперометрическим титрованием по методу Фишера [9]. Синтезировали также BMImBr с остаточным содержанием воды (%) 0.75, 1.78 и 2.6. Обводненные системы BMImBr (4–13% H_2O) готовили разбавлением исходной ИЖ с контрольным определением воды по Фишеру.

Фазовое состояние и термическую стабильность исследуемых образцов анализировали методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на анализаторе NETZCH TG 209 F1, в токе аргона 20 мл/мин. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) выполняли на приборе NETZCH DSC 204 F1, материал капсулы Al, масса образца ≈ 20 мг, нагрев в атмосфере N_2 от -110 до 100°C , скорость нагрева 10 К/мин. Капсулу подготавливали по стандартной методике непосредственно перед каждым измерением.

Плотность твердого и расплавленного BMImBr определяли при постоянной температуре (20, 40, 60 и 80°C) относительно этилацетата и воды волюмометрическим и пикнометрическим методами

[10], объем пикнометра 1, 2 и 5 см^3 . Динамическую вязкость расплава BMImBr при $x = 2.6\text{--}10.2\%$ определяли при 20°C на вискозиметре BROOKFIELD DV-II + Pro в специальной ячейке малого объема, радиус пластины 7.5 мм, зазор между пластинами 1 мм, диапазон угловых скоростей вращения от 10 до 100 об./мин. Вискозиметр калибровали по глицерину [11] и определяли поправочный коэффициент, учитывающий конструкционные особенности ячейки. После измерений содержание воды контролировали по указанной методике, изменения не превышали 0.3–0.5% H_2O .

Проводимость твердой соли, переохлажденно-го и обводненного расплава BMImBr определяли при помощи моста переменного тока P5021 в герметично закрытой термостатируемой кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами в диапазоне частот переменного тока $f = 1\text{--}20$ кГц при 20°C по методике [12] с последующей экстраполяцией проводимости G на бесконечно большую частоту в координатах $G - 1/f$. Постоянную ячейки определяли аналогично с использованием 0.01 н. раствора KCl, поскольку электропроводность данного раствора сопоставима с электропроводностью расплава исследуемой соли.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектральные характеристики. На рис. 1 приведены фрагменты ЯМР ^1H спектра BMImBr (0.64% H_2O) до (а) и после (б) процедуры очистки. Отсутствие в ЯМР-спектре синглета $\delta = 3.6$ ppm, отвечающего за протоны метильной группы исходного N-метилимидазола, подтверждает, что синтезированный нами продукт является индивидуальным чистым веществом, не содержащим примесей исходных реагентов. На основании данных хромато-масс- и ЯМР-спектроскопии, а также температуры плавления (76.4°C) полученное

Таблица 1. Характеристики колебательно-вращательного спектра пропускания бромида 1-бутил-3-метилимидазола (2.6 мас. % H₂O)

Данная работа			[13]	
ν , см ⁻¹	I , %	Группа	Связь	ν , см ⁻¹
ν_s 3442	11.04 (28.10)	H ₂ O	O–H	3500–3200
δ_{as} 652	41.88 (50.11)			600–200
δ_s 622	32.72 (45.75)			
ν_{as} 2960	15.74 (32.86)	–CH ₃	C–H	2975–2950
ν_s 2873	23.14 (38.04)			2885–2860
δ_{as} 1465	29.29 (43.21)			1470–1435
δ_s 1382	41.31 (50.97)			1385–1370
ν_{as} 2929	слабая	–CH ₂ –	C–H	2940–2915
ν_s 2973	23.14 (38.04)			2870–2845
2733	слабая	N–CH ₃	C–H	2820–2730
ν 3143 (3144)	20.27 (35.46)	–CH _{аром}	C–H	3095–3010
ν 3082 (3085)	18.19 (36.8)			3000–3100
ν 841 (844)	46.08 (53.59)			900–700
ν 1628	34.79 (45.55)	C–C _{несопр.}	C–C	1680–1620
ν 1571	21.59 (38.44)	C–C _{аром.}	C–C	1600–1500
ν 1520	45.04	C–N _{в цикле}	C–N	1600–1480
1429	39.48 (49.67)	C–C, C–N	C–C, C–N	1400–900
950	53.29 (58.87)	C–C	C–C	1100–900
δ 1337	42.63 (51.88)	–(CH ₂) _n –	C–H	1350–1180
ν 1279	слабая	C–N	C–N	1360–1000
δ 1169	15.74 (33.02)	CH _{аром}	C–H	1175–1125
δ 1113	44.78 (53.16)	C–H		1110–1070
δ 1022	50.75 (57.09)	(1,3-замещ.)		1070–1000
δ 754	38.82 (48.98)			810–750

Обозначения: ν и δ – валентные и деформационные колебания, ν_s (δ_s) – симметричные и ν_{as} (δ_{as}) – несимметричные колебания; в скобках указаны значения для ВМImBr (6.5% H₂O); I – интенсивность.

соединение можно идентифицировать как бромид 1-бутил-3-метилимидазола.

В табл. 1 приведены данные ИК-спектра пропускания ВМImBr с содержанием воды 2.6 и 6.5% (в скобках) в области частот (ν) 4000–500 см⁻¹. Дешифровка спектра показала наличие характеристических колебаний всех структурных элементов катиона ВМIm⁺ [13]. Взаимодействие аниона с катионом в ИЖ на основе метилимидазола проявляется в изменении C–H-связывания кольцевого протона в области 3000–3200 см⁻¹ [14]. В спектре ВМImBr наряду с сильной водородной C–H-связью ароматического кольца (3082 см⁻¹) появляется более слабая полоса (3143 см⁻¹) связывания кольцевого протона с бромид-ионом. Вода вызывает ослабление C–H-взаимодействий и гипсохромное смещение максимума на 1–3 см⁻¹, а также рост интенсивности пропускания, особенно в

высокочастотной области, за счет эффекта наложения собственных колебаний O–H-связи (3500–2500 см⁻¹) и характеристических колебаний атомных групп в этой области спектра.

Кристаллизация и гигроскопичность. При комнатной температуре ВМImBr (H₂O < 1%) – твердая соль, ВМImBr (1% < H₂O < 6.5%) – может существовать как в твердом, так и жидком состоянии (переохлажденный расплав). Обводненная система ВМImBr (7% H₂O) разделяется на две фазы – прозрачные кристаллы молярного состава ВМImBr · 0.5H₂O (3.5% H₂O) и жидкость ВМImBr (8% H₂O), система ВМImBr (H₂O > 7–8%) гомогенна, находится в жидком состоянии и кристаллической фазы не образует. Переохлажденный расплав является метастабильным состоянием: при комнатной температуре он может оставаться вязкой жидкостью бесконечно долго и самопро-

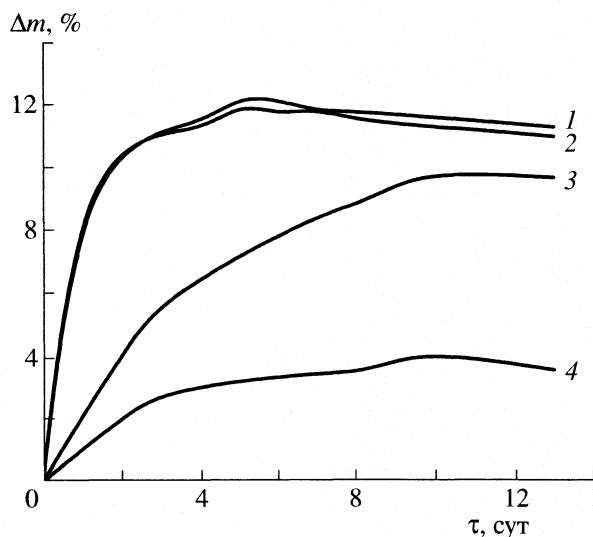


Рис. 2. Прирост массы образца (Δm) бромида 1-бутил-3-метилимидазола с различным содержанием воды x : 1 – 0.64, 2 – 1.78, 3 – 2.6, 4 – 7 мас. % 20°C, влажность 78%.

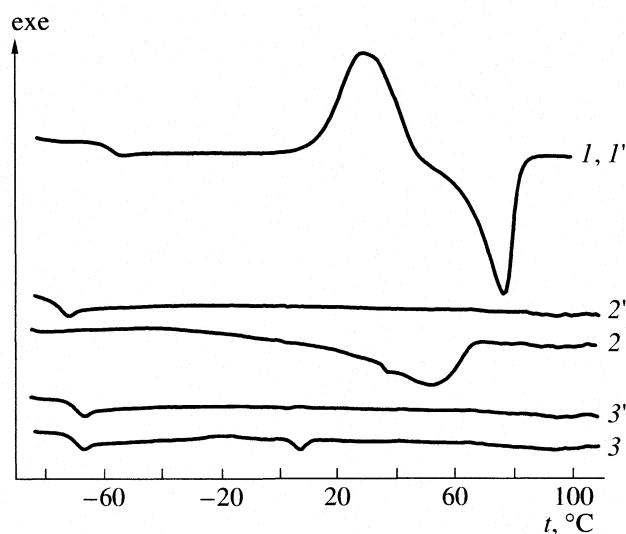


Рис. 3. ДСК-кривые бромида 1-бутил-3-метилимидазола с содержанием воды $x = 0.64$ (1, 1'), 1.78 (2, 2'), 2.6 мас. % (3, 3'); 1–3 – первый нагрев, 1'–3' – второй нагрев.

извольно затвердеть в течение нескольких минут. Кристаллизация может быть инициирована введением центров кристаллизации, механическим или температурным воздействием.

Бромид 1-бутил-3-метилимидазола неограниченно смешивается с водой и интенсивно поглощает ее из воздуха. Гигроскопичность уменьшается с обводнением соли, при 20°C и влажности 78% ВМImBr с различным исходным содержанием воды достигает максимального насыщения 10–11% H_2O (рис. 2). Влияние воды на физико-химические характеристики изучали на более устойчивых к атмосферной влаге системах с содержанием $H_2O > 2.6\%$.

Термические данные. Значения термодинамических параметров, полученные из ДСК- (рис. 3) и ТГ- (рис. 4) циклов нагрева исходных образцов твердых солей ВМImBr при $x = 0.64$ –2.6% приведены в табл. 2. Стеклование фиксируется практически для всех составов соли в области от -60 до $-70^\circ C$ и сопровождается изменением теплоемкости $\Delta C_p \approx 0.3$ –0.4 Дж/(г К).

Температуры стеклования (t_g) и плавления (t_m) уменьшаются с увеличением содержания воды. Зависимость $t_g(x)$ имеет экстремум, что связано с явлением полиморфизма. По-видимому, при охлаждении в присутствии частиц растворителя (H_2O) достигается не только термодинамически стабильная, характерная для обезвоженных солей ВМImBr, ромбическая, но и менее устойчивая моноклиническая форма кристаллов [5]. Снижение t_m вызвано образованием кристаллогидратов состава $ВМImBr \cdot nH_2O$, которые характеризуются более низкой, чем у безводной соли, температурой

плавления [4, 7, 15]. Вода дестабилизирует кристаллическую решетку бромида 1-бутил-3-метилимидазола, поэтому в циклах нагрева обводненного ВМImBr ($H_2O > 1\%$) фазовые переходы стекло \rightarrow кристалл и кристалл \rightarrow расплав не воспроизводятся (рис. 3) в отличие от его обезвоженной соли ($x < 1\%$).

Разложение ВМImBr (рис. 4) протекает практически с полной потерей массы. Из табл. 2 следует, что вода приводит к снижению температуры начала разложения и росту убыли массы образца (Δm) до начала термической деструкции.

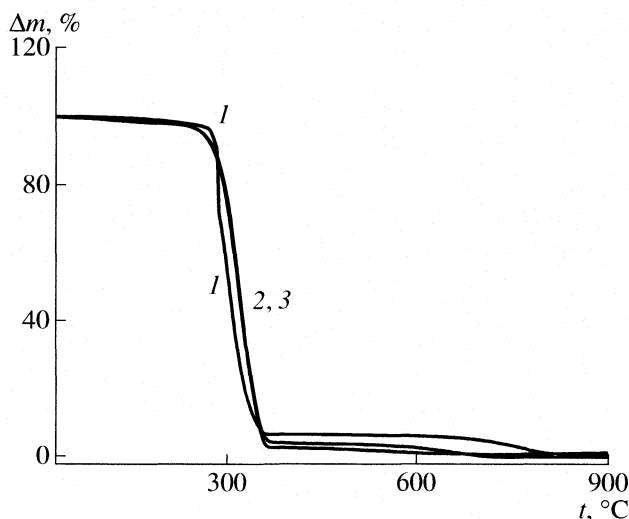


Рис. 4. ТГ-кривые бромида 1-бутил-3-метилимидазола с различным содержанием воды; 1–3 – см. рис. 3.

Таблица 2. Значения термодинамических параметров бромида 1-бутил-3-метилимидазола (x – содержание H_2O , мас. %)

x	Стеклование		Кристаллизация		Плавление		Разложение	
	$-t_g, ^\circ C$	$\Delta C_p, Дж/(г К)$	$t_c, ^\circ C$	$\Delta H_c, Дж/г$	$t_m, ^\circ C$	$-\Delta H_m, Дж/г$	$t_{нач}, ^\circ C$	$-\Delta t, \%$
0.64	60.5	0.40	30.4	69.2	77.4	66.2	230	0.7
0.75	73.9	0.34	37.0	56.0	69.8	45.8	224	1.75
1.78	76.6	0.28	нет	нет	50.7	54.4	219	2.03
2.60	–	–	–	–	55.2	30.8	117	3.48
2.85	72.6	0.38	нет	нет	2.4 7.0	0.12 1.60	110	3.75

Примечание. Для плавления при $x = 2.6$ мас. % данные получены из первого цикла нагрева без предварительного охлаждения.

Таблица 3. Значения плотности (ρ , г/см³), температурного коэффициента расширения (K_T , г см⁻³ К⁻¹), удельной электропроводности (χ , См м⁻¹) и динамической вязкости (η , сП) расплава ВМІмВг

x	ρ				$-K_T \times 10^4$	χ^{20}	η^{20}
	20°C	40°C	60°C	80°C			
2.6	1.30	1.29	1.28	1.26	6.5	0.027	830
2.6*	1.43	–	–	–	–	0.016	–
4.2	1.29	1.28	1.26	1.25	7.3	0.076	320
5.5	1.28	1.26	1.25	1.23	8.2	0.229	185
6.8	1.28	1.27	1.24	1.24	6.2	0.453	130
8.1	1.29	1.28	1.26	1.25	6.6	0.645	105
10.2	1.27	1.26	1.24	1.23	7.3	0.551	99
13.6	1.27	1.25	1.24	1.23	6.1	–	–

* Твердая соль.

Плотность. В табл. 3 приведены значения плотности (ρ) системы ВМІмВг при $x = 2.6$ –13.6% и различных температурах. Плотности твердых ВМІмВг при $x = 0.64$, 1.78 и 2.6%, равные 1.42, 1.40 и 1.43 г/см³ соответственно удовлетворительно совпадают с данными [5]. Плотность расплава ВМІмВг, как и других ИЖ [1, 7, 15], незначительно уменьшается с увеличением содержания воды и температуры. Температурный коэффициент расширения (K_T), рассчитанный как тангенс угла наклона прямой $\rho(T)$, имеет максимальное значение при $x = 5.5\%$. Возможно, обводненный ВМІмВг в области $x = 5$ –6 мас. % (~45 мол. %) претерпевает структурные изменения.

По данным денсиметрических измерений (20°C) для ВМІмВг ($x = 2.6\%$) рассчитаны значения мольного объема твердой соли (153.1 см³) и ее переохлажденного расплава (168.4 см³). Таким образом, фазовый переход (твердое тело → жидкость) сопровождается ростом мольного объема, величина которого составляет ~10% и хорошо согласуется с соответствующим значением для расплавов других органических солей [16].

Вязкость. В табл. 3 приведены значения динамической вязкости (η) при 20°C расплавов

ВМІмВг при $x = 2.6$ –13.6%, рассчитанные с учетом поправочного коэффициента как тангенс угла наклона зависимости напряжения (τ) от скорости (D) сдвига [17]. Полученные результаты показывают, что величина η , в отличие от ρ , сильно зависит от концентрации воды; расплавленный при комнатной температуре ВМІмВг даже при $x = 2.6\%$ является вязкой жидкостью. Высокие значения η отличают галогениды имидазола от большинства ИЖ [1]. Например, для ВМІмІ ($x = 0.19\%$) значение $\eta = 1110$ сП (25°C) [15].

На рис. 5 приведены изменения η от D для расплавов ВМІмВг с различным содержанием воды. Обводненный ВМІмВг ведет себя подобно остальным ИЖ (как ньютоновская жидкость), динамическая вязкость которых не зависит от скорости сдвига [1]. Однако более вязкий ВМІмВг ($x = 1.78\%$) не является ньютоновской жидкостью и проявляет свойства высокоструктурированной, кристаллоподобной жидкости [18].

Электропроводность. Данные по электропроводности бромида 1-бутил-3-метилимидазола в литературе отсутствуют, так как при 20°C эта соль обычно находится в твердом состоянии.

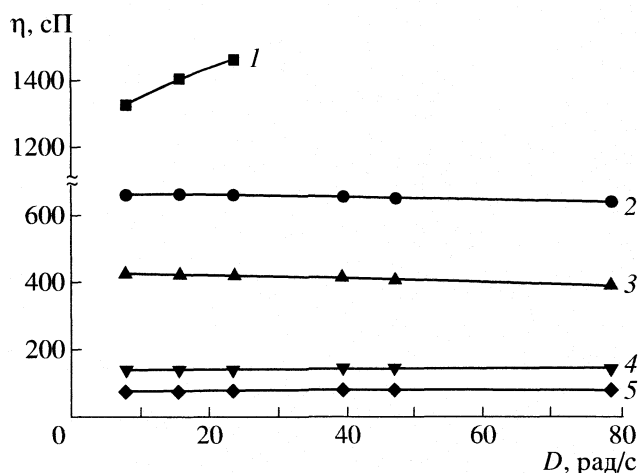


Рис. 5. Зависимости динамической вязкости (η) от скорости сдвига (D) переохлажденных расплавов бромидов 1-бутил-3-метилимидазола с различным содержанием воды: 1 – 1.78, 2 – 3.90, 3 – 4.0, 4 – 7.0, 5 – 8.6 мас. %; 20°C.

В данной работе проведены измерения проводимости переохлажденного расплава и твердой соли BMImBr ($x = 2.6\%$). В последнем случае ячейку заполняли переохлажденным расплавом, после чего проводили кристаллизацию и измерение проводимости. Изменение агрегатного состояния соли (жидкость \rightarrow твердое тело) приводит, как показано в табл. 3, к практически двукратному снижению ее электропроводности. Удельная электропроводность твердой соли соизмерима с величиной χ для расплава, что, по-видимому, связано с высокой дефектностью кристаллов BMImBr и подвижностью ионов, обусловленной присутствием воды. В табл. 3 показано влияние примесей воды на χ расплава BMImBr . Зависимость $\chi(\text{BMImBr})$ от содержания воды имеет максимум при $x = 7\text{--}8\%$ (~ 50 мол. %). При исправлении χ на вязкость ($\chi\eta$) максимум сохраняется, как это свойственно системам с выраженным взаимодействием компонентов (молекул и продуктов диссоциации соли, молекул воды) [19].

Таким образом, вода в значительной степени влияет на агрегатное состояние и физико-химические свойства бромидов 1-бутил-3-метилимидазола. Увеличение содержания воды вызывает нарушение кристалличности соли, что приводит к увеличению электропроводности и уменьшению вязкости, снижению температуры плавления, но в малой степени влияет на плотность. Вода в количестве 5–8 мас. % (45–50 мол. %) приводит к струк-

турным изменениям, термодинамически устойчивым является кристаллогидрат состава $\text{BMImBr} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Расплавленный при комнатной температуре BMImBr с примесью воды < 2 мас. % проявляет свойства высокоструктурированных неньютоновских жидкостей.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96345-р-центр-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wassersheid P., Welton T.* Ionic liquids in synthesis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. 364 p.
2. *Murase K., Nitta K., Hirato T.N., Awakura Y.* // J. Appl. Electrochem. 2001. V. 31. P. 1089.
3. www.ionicliquids-merck.de
4. *Выгородский Я.С., Лозинский Е.И., Шаплов А.С.* // Докл. АН. 2001. Т. 381. № 5. С. 634.
5. *Holbrey J.D., Reichert W.M., Nieuwenhuyren M. et al.* // Chem. Commun. 2003. P. 1636.
6. *Perrin D.D., Armarego W.L.F.* Purification of Laboratory Chemical. Oxford: Pergamon, 1980. 833 p.
7. *Bonhôte P., Dias P.-A., Papageorgiou N. et al.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1168.
8. *Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W.* // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 375. P. 191.
9. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
10. *Воскресенский П.И.* Техника лабораторных работ. М.: Мир, 1973. 717 с.
11. *Sedek H., Habez A.M., Khalil F.X.* // Electrochim. Acta. 1969. V. 14. P. 1089.
12. *Лопатин Б.А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высш. школа, 1975. 295 с.
13. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 220 с.
14. *Matsumoto K., Hagiwara R., Yoshida R. et al.* // Dalton Trans. 2004. P. 144.
15. *Huddleston J.Q., Visser A.E., Reichert W.M. et al.* // Green. Chem. 2001. V. 3. P. 156.
16. *Гордон Д.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
17. *Абросимов В.К., Королев В.В., Афанасьев В.Н. и др.* Экспериментальные методы химии растворов. Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрические и др. методы. М.: Наука, 1997. 351 с.
18. Практикум по коллоидной химии / Под. ред. И.С. Лаврова. М.: Высшая школа, 1983. 216 с.
19. *Усанович М.М.* Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Наука, 1970. 74 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ
НА ОБЪЕМНО-ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

© 2008 г. Е. С. Баланкина

Московский государственный университет приборостроения и информатики

E-mail: balankina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2007 г.

Проведено структурное описание растворов, в рамках которого установлено, что отклонения концентрационного поведения плотности и коэффициента термического расширения термодинамически идеального раствора от мольно-аддитивного правила обусловлены различием в микропараметрах чистых жидкостей, составляющих раствор, – объемах молекул, коэффициентах упаковки и молекулярных плотностях. Оценен вклад каждого микропараметра в величину этого отклонения для плотности различных типов растворов и установлено, что в случае ассоциированных растворов наряду с различием в чисто геометрических параметрах (объем и плотность упаковки молекул) значительное влияние приобретает различие в молекулярных плотностях. Предложен метод отделения влияния структурного и энергетического различий смешиваемых жидкостей на поведение термодинамических свойств растворов.

Когда термодинамические свойства реальной смеси выражаются через избыточные функции, выбор идеального раствора имеет фундаментальное значение. Имеется несколько по существу идентичных определений термодинамически идеального раствора. Одно из наиболее удобных состоит в том, что это – раствор, энергия Гиббса (G_m) которого имеет вид [1]:

$$G_m^{\text{id}} = \sum_{i=1}^n x_i \mu_i^0(T, p) + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i, \quad (1)$$

где μ – химический потенциал, x – мольная доля, T – температура, p – давление. Выполнение условия (1) при любых T и p приводит к аддитивному правилу по мольной доле объемного расширения и мольного объема (V_m), а для плотности (d_m) и коэффициента термического расширения ($\alpha_{p,m}$) будет выполняться аддитивное правило по объемной доле. При интерпретации экспериментальных данных появляются сложности связать с изменением как структуры веществ, так и межмолекулярных взаимодействий при переходе из индивидуального состояния в раствор. Однако из законов термодинамики трудно определить структурные условия, при которых растворы становятся идеальными. В связи с этим возникает вопрос, чем обусловлена на структурном уровне концентрационная зависимость объемно-термических свойств термодинамически идеальных растворов и чем вызваны отклонения от нее в реальном растворе. Настоящая работа посвящена решению этих вопросов.

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА

Строгое статистическое определение идеального раствора [2] требует равенства энергий межмолекулярных взаимодействий и размеров молекул чистых жидкостей, составляющих раствор. Считая раствор механической смесью, наложим более жесткие условия на его структуру (аналогично случаю идеальных твердых растворов) и потребуем еще и равенства плотностей упаковки чистых жидкостей, тогда получаем следующие выражения для молекулярной плотности ($D_m = M_m / \sum x_i V_{wi}^0$) и коэффициента упаковки (Y_m) раствора и назовем такой раствор абсолютно идеальным

$$D_m^{\text{per}} = \sum_{i=1}^n x_i M_i / \sum_{i=1}^n x_i V_{wi}^0 = \quad (2a)$$

$$= \sum_{i=1}^n x_i M_i / V_{w_0}^0 = \sum_{i=1}^n x_i D_i^*,$$

$$Y_m^{\text{per}} = N_A \sum_{i=1}^n x_i V_{wi}^0 / \sum_{i=1}^n x_i V_i^0 = \sum_{i=1}^n x_i Y_i^*, \quad (2b)$$

где V_i , Y_i , V_{wi} , D_i и M_i – мольный объем ($\text{см}^3/\text{моль}$), коэффициент упаковки, объем молекулы (Å^3), молекулярная плотность ($\text{г}/(\text{Å}^3 \text{ моль})$) и масса ($\text{г}/\text{моль}$) i -й чистой жидкости, входящей в раствор, верхний индекс “*” означает, что величины D_i^* и Y_i^* рассчитаны при условии: $V_{w_1}^0 = \dots = V_{w_n}^0 = V_{w_0}^0$,

индекс "0" относится к чистым жидкостям, нижний индекс "m" – к раствору, n – число чистых жидкостей, составляющих раствор, N_A – постоянная Авогадро.

Так как плотность $d_m = D_m Y_m / N_A$ (кг/м³), то согласно (2 а,б) она подчиняется мольно-аддитивному правилу:

$$d_m^{\text{per}} = \frac{D_m^{\text{per}} Y_m^{\text{per}}}{N_A} = \sum_{i=1}^n x_i d_i^0. \quad (3a)$$

Согласно (3а), концентрационная зависимость коэффициента теплового расширения имеет вид:

$$\alpha_{p_m}^{\text{per}} = \frac{1}{d_m^{\text{per}}} \left(\frac{\partial d_m^{\text{per}}}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^n x_i \alpha_{p_i}^0 + x_1 x_2 \frac{D_2^* - D_1^*}{D_m^{\text{per}}} \left(\frac{\partial \ln(Y_1^*/Y_2^*)}{\partial T} \right)_p. \quad (3б)$$

Если равенство плотностей упаковки чистых жидкостей выполняется при любой температуре T , то второе слагаемое в (3б) равно нулю, т.е. требование геометрической идентичности структур (равенство плотностей упаковки и размеров молекул) чистых жидкостей, составляющих раствор, приводит к линейной зависимости по мольной доле для плотности и коэффициента термического расширения, а не по объемной доле, как это установлено в случае термодинамически идеального раствора.

Снятие требования равенства коэффициентов упаковки чистых жидкостей, составляющих раствор, меняет вид концентрационной зависимости коэффициента упаковки (2б):

$$Y_m^{\text{id}} = N_A \sum_{i=1}^n x_i V_{w_0}^0 / \sum_{i=1}^n x_i V_i^0 = \sum_{i=1}^n \varphi_i Y_i^*, \quad (4)$$

где φ_i – объемная доля i -го компонента. Подставляя (2а) и (4) в выражение для плотности, получаем для бинарного раствора:

$$d_m^{\text{id}} = \sum_{i=1}^2 x_i d_i^0 - x_1 x_2 (Y_2^* - Y_1^*) \left\{ \frac{Y_2^* - Y_1^*}{Y_1^* Y_2^*} \sum_{i=1}^2 x_i D_i^* Y_i^* + (D_2^* - D_1^*) \right\} / N_A \left(1 + x_1 x_2 \frac{(Y_2^* - Y_1^*)^2}{Y_1^* Y_2^*} \right) = \sum_{i=1}^2 \varphi_i d_i^0. \quad (5a)$$

Переход концентрационной зависимости плотности от аддитивного правила по мольной доле к объемной доле произошел в результате введения различий в чисто геометрическом факторе – коэффициенте упаковки. Однако согласно (5а) отклонение плотности идеального раствора от мольно-аддитивного правила вызвано различием не только в геометрическом факторе, но и в молекулярных плотностях чистых жидкостей, составляющих раствор. Согласно (4), коэффициент теплового расширения имеет вид:

$$\begin{aligned} \alpha_{p_m}^{\text{id}} &= \sum_i x_i \alpha_{p_i}^0 + x_1 x_2 \left(\frac{\partial \ln(Y_1^*/Y_2^*)}{\partial T} \right)_p \times \\ &\times \frac{\Delta Y [1/Y_m^{\text{id}} - (1/Y_1^* + 1/Y_2^*)]}{1 + x_1 x_2 \Delta Y^2 / (Y_1^* Y_2^*)} = \sum_i \varphi_i \alpha_{p_i}^0, \\ &\left(\frac{\partial \ln(Y_1^*/Y_2^*)}{\partial T} \right)_p = \\ &= (\Delta Y^* \sum x_i \left(\frac{\partial Y_i^*}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \Delta Y^*}{\partial T} \right)_p \sum x_i Y_i^*) / Y_1^* Y_2^*, \\ &\Delta Y^* = Y_2^* - Y_1^*, \end{aligned} \quad (5б)$$

т.е. отклонение $\alpha_{p_m}^{\text{id}}$ от мольно-аддитивного правила вызвано различием только в геометрических факторах – разностью в плотностях упаковки чистых жидкостей, составляющих раствор, и изменением этой разности с температурой T .

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ АТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРА

При переходе к случаю, когда различны не только коэффициенты упаковки, но и размеры молекул чистых жидкостей, составляющих раствор, молекулярная плотность, как и плотность упаковки, меняет свой вид:

$$Y_m^{\text{at}} = N_A \sum_i x_i V_{w_i}^0 / \sum_i x_i V_i^0 = \quad (6a)$$

$$= Y_m^{\text{id}} + x_2 \frac{N_A \Delta V_w}{V_m^{\text{id}}} = \sum_i \varphi_i Y_i^0,$$

$$D_m^{\text{at}} = \sum_i x_i M_i / \sum_i x_i V_{w_i}^0 = \quad (6б)$$

$$= D_m^{\text{per}} + x_1 x_2 \Delta V_w \Delta D / \sum_i x_i V_{w_i}^0,$$

где $\Delta V_w = V_{w_2}^0 - V_{w_1}^0$, $\Delta D = D_2^0 - D_1^0$. Тогда согласно (6а,б), плотность и мольный объем атермического раствора имеют следующий вид:

$$\sum_{i=1}^2 \varphi_i d_i^0 = \sum_{i=1}^2 x_i d_i^0 + x_1 x_2 \times \left[\sum_i x_i Y_i^0 \sum_{i \neq j} x_i Y_j^0 \sum_i x_i D_i^0 / (1 - x_1 x_2 F \Delta Y) \right] \times \quad (7a)$$

$$\times \left[\Delta D / \sum_{i=1}^2 x_i D_i^0 + \Delta Y / \sum_{i \neq j} x_i Y_j^0 \right] F, \\ V_m^{\text{at}} = N_A \left(\sum_{i=1}^2 x_i V_{w_i}^0 / \sum_{i=1}^2 x_i Y_i^0 \right) \times \quad (7b)$$

$$\times (1 - x_1 x_2 \Delta Y F) = \sum_{i=1}^2 x_i V_i^0,$$

где $\Delta Y = Y_2^0 - Y_1^0$, $F = (\Delta V_w / \sum_i x_i V_{w_i}^0 - \Delta Y / \sum_i x_i Y_i^0) / \sum_i x_i Y_i^0 / Y_1^0 Y_2^0$. Дифференцируя (7б) по T при постоянной величине p , получаем следующую концентрационную зависимость коэффициента теплового расширения:

$$\alpha_{p_m}^{\text{at}} = \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_{p_i}^0 + x_1 x_2 \left(\frac{\partial \ln(Y_1^0 / Y_2^0)}{\partial T} \right)_p Y_m^{\text{at}} F = \quad (7b) \\ = \sum_{i=1}^2 \varphi_i \alpha_{p_i}^0.$$

Согласно (7в), на отклонение термодинамически идеального поведения коэффициента термического расширения от мольно-аддитивного правила влияет только различие в чисто геометрических параметрах (ΔV_w , ΔY). В случае же плотности разность между аддитивными правилами по объемной и мольной доле ($\Delta d = \sum d_i^0 (\varphi_i - x_i)$, см. (7а)) возникает вследствие различия в трех микропараметрах (ΔV_w , ΔY , ΔD), т.е. уравнение (7а) позволит определить степень влияния различия каждого из микропараметров и, следовательно, оценить, внесет ли ощутимый вклад в Δd различие в молекулярных плотностях и следует ли учитывать его влияние при моделировании раствора. Сначала значение $\Delta d = \sum d_i^0 (\varphi_i - x_i)$ рассчитывалось из экспериментальных величин плотности чистых жидкостей [3–8], составляющих раствор. Затем для того, чтобы оценить степень влияния различия в каждом из микропараметров (ΔV_w , ΔY , ΔD) на Δd , оно рассчитывалось по формуле (7а). Для

этого расчета микропараметры ($V_{w_i}^0$, Y_i^0 , D_i^0) жидкостей брались из [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО РАСЧЕТА

Были рассмотрены три различных типа растворов: 1) с ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями между частицами, 2) с водородными связями, 3) с обоими типами взаимодействий. Роль геометрического фактора в “чистом” виде должна проявиться в системах, где молекулы компонентов имеют сходное химическое строение (т.е. в смесях изомеров и взаимных смесей гомологов). Начнем со смесей первого типа, т.е. когда молекулярные массы жидкостей, составляющих раствор, равны. В этом случае формула (7а) преобразуется к виду:

$$\Delta d = \sum_{i=1}^2 d_i^0 (\varphi_i - x_i) = \quad (7г) \\ = -x_1 x_2 \frac{L}{N_A (1 + x_1 x_2 L)} \sum_{i=1}^2 x_i D_i^0 Y_i^0,$$

где

$$L = \frac{\sum_i x_i Y_i^0 F [k \Delta V_w - \Delta Y]}{Y_1^0 Y_2^0 \left(1 - x_1 x_2 \Delta V_w^2 / \sum_{i \neq j} x_i V_{w_j}^0 \sum_{i=1}^2 x_i V_{w_i}^0 \right)}, \\ k = \left(\sum_i x_i Y_i^0 - \sum_i Y_i^0 \right) / \left(\sum_i x_i V_{w_i}^0 - \sum_i V_{w_i}^0 \right),$$

т.е. при моделировании таких растворов необходимо учитывать только влияние геометрических факторов (ΔV_w , ΔY). При анализе влияния этих факторов на Δd смесей n -гептана с его изомерами и смесей 1- $C_n H_{2n}$ – цикло- $C_n H_{2n}$ ($n = 5, \dots, 10$) установлено, согласно (7г) и данным [9, 11], что основной вклад в величину отклонения Δd вносит слабое, связанное с различием в плотностях упаковки.

Перейдем к случаю смесей взаимных гомологов. Установлено [9, 11], что в гомологических рядах n -, цикло-алканов, 1-алкенов, 1-алкинов наряду с увеличением объема молекулы на группу CH_2 происходит увеличение значений Y_i^0 и D_i^0 , причем рост молекулярной плотности пренебрежимо мал по сравнению с коэффициентом упаковки. Тогда, согласно (7а) и данным [9], следует ожидать, что для взаимных смесей гомологов также можно пренебречь влиянием ΔD на вели-

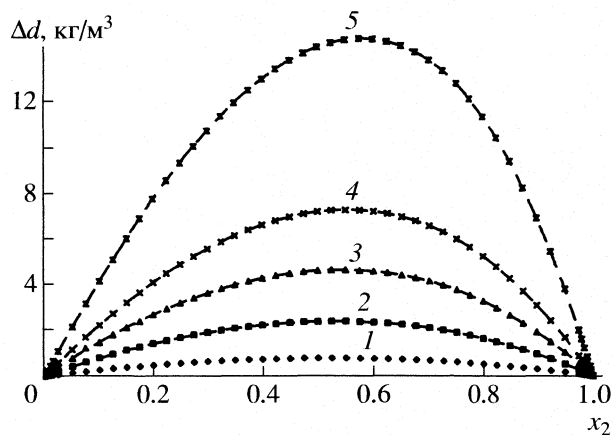


Рис. 1. Отклонение поведения плотности термодинамически идеального раствора от мольно-аддитивного правила для взаимных смесей гомологов 1-алкенов. 1- C_nH_{2n} при 293.15 К, $n = 7$ (1), 8 (2), 9 (3), 10 (4) и 13 (5). Данные по плотности чистых жидкостей взяты из [3, 4]. x_2 – мол. доли 1- C_6H_{12} .

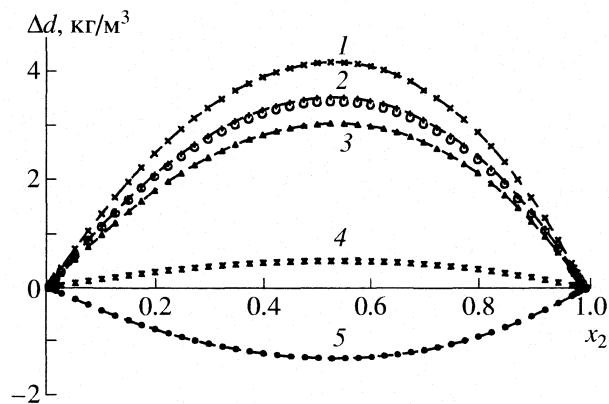


Рис. 2. Отклонение поведения плотности термодинамически идеального раствора от мольно-аддитивного правила для взаимных смесей гомологов при 293.15 К; 1 – $n-C_7H_{16} + n-C_5H_{12}$, 2 – $1-C_7H_{14} + 1-C_5H_{10}$, 3 – $1-C_7H_{12} + 1-C_5H_8$, 4 – $1-C_7H_{15}OH + 1-C_5H_{11}OH$, 5 – $C_6H_{13}COOH + C_4H_9COOH$. Данные по плотности чистых жидкостей взяты из [3–6], x_2 – мол. доли второго компонента.

чину отклонения $\Delta d = \sum d_i^0 (\varphi_i - x_i)$ и учитывать влияние только чисто геометрических факторов, причем с повышением значения разностей ΔV_w и ΔY будет происходить увеличение отклонения Δd , что и подтверждается экспериментально (см. рис. 1). Сомножитель, стоящий во вторых квадратных скобках выражения (7а), практически не меняется с концентрацией, а его вклад в несколько раз ниже в Δd по сравнению с множителем F . При анализе множителя F в (7а) установлено, что доминирующее влияние на отклонение Δd оказывает слагаемое, связанное с разностью в ΔV_w . Аналогичное поведение наблюдается во взаимных смесях гомологов n -, цикло-алканов, 1-алкинов.

Величина Δd для взаимных смесей ассоциированных гомологов значительно отличается от неассоциированных гомологов с тем же самым количеством атомов углерода (рис. 2). Это связано, согласно (7а), со слагаемым ΔD , которое становится отрицательным, так как в гомологических рядах ассоциированных жидкостей происходит, во-первых, уменьшение молекулярной плотности с увеличением номера гомолога [9], а во-вторых, слагаемым, связанным с ΔD , уже нельзя пренебречь, так как оно становится сравнимым с ΔY . Для растворов 1-спиртов разность Δd остается еще положительной, так как влияние слагаемого, связанного с ΔY , еще превалирует над слагаемым, связанным с ΔD . Однако при переходе к взаимным смесям карбоновых кислот с тем же количеством атомов углерода эта разность меняет знак на противоположный вследствие того, что слагаемое, связанное с ΔD , превалирует над слагаемым с ΔY и тем самым меняет знак квадратной скобки с положительного для взаимных смесей n -, цикло-

алканов, 1-алкинов, 1-алкенов и спиртов на отрицательный.

Таким образом, анализ взаимных смесей 1-спиртов установил, что все микропараметры (ΔV_w , ΔY и ΔD) вносят заметный вклад в величину отклонения Δd .

При переходе от взаимных смесей 1-спиртов к смесям карбоновых кислот (т.е. с увеличением количества водородных связей) доминирующую роль в формировании знака второй квадратной скобки в (7а) начинает играть слагаемое, связанное с ΔD , а не с чисто геометрическим фактором – ΔY . Это приводит к изменению знака Δd по сравнению со случаем взаимных смесей неассоциированных гомологов и спиртов. Следовательно, появление водородной связи во взаимных смесях ассоциированных гомологов приводит к учету слагаемого с ΔD , а увеличение числа водородных связей – к доминирующему влиянию ΔD . Были рассмотрены смеси со сходной структурой. Проанализируем поведение отклонения плотности Δd для смесей с различной структурой. Рассмотрим смеси производных углеводородов с одинаковым содержанием атомов углерода, но с различной структурой, т.е. смеси, состоящие из линейной и циклической структур (рис. 3). В случае смесей, где наблюдаются преимущественно ван-дер-ваальсовские взаимодействия (таких, как $n-C_6H_{14}$ – цикло- C_6H_{12} , $1-C_6H_{12}$ – цикло- C_6H_{12} , $1-C_6H_{10}$ – цикло- C_6H_{12}), уменьшение абсолютной величины отклонения Δd при переходе от $n-C_6H_{14}$ – цикло- C_6H_{12} к $1-C_6H_{10}$ – цикло- C_6H_{12} вызвано в основном уменьшением слагаемого, связанного с ΔV_w . С появлением ассоциированного компонента ($1-C_6H_{13}OH$ – цикло- C_6H_{12} , $C_5H_{11}COOH$ – цикло- C_6H_{12}) знак отклонения меняется (рис. 3) вследствие изменения знака

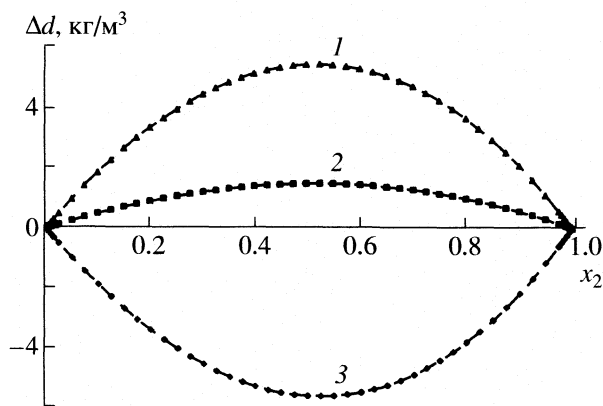


Рис. 3. Отклонение поведения плотности термодинамически идеального раствора от мольно-аддитивного правила для смесей циклогексана (x_2) с линейным производным углеводорода (1 – $C_5H_{11}COOH$, 2 – $C_6H_{13}OH$, 3 – $n-C_6H_{14}$) при 298.15 К. Данные по плотности чистых жидкостей взяты из [3, 6].

ΔD с положительного на отрицательный, т.е. слагаемое, связанное с ΔD , меняет поведение отклонения Δd не только количественно, но и качественно.

Рассмотрим водные смеси спиртов, в которых оба компонента имеют направленные взаимодействия и различную структуру. Из рис. 4 видно, что величина отклонения Δd растет с увеличением номера гомолога (т.е. с увеличением абсолютных значений ΔV_w , ΔY , ΔD). Анализ согласно (7а) на основе данных [9] установил, что доминирующий вклад в отклонение обусловлен увеличением множителя F . В то же время величина в квадрат-

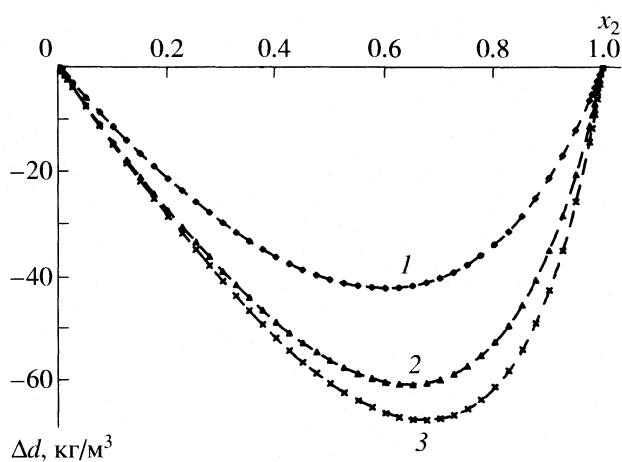


Рис. 4. Отклонение поведения плотности термодинамически идеального раствора от мольно-аддитивного правила для водных растворов 1-спиртов: (1 – CH_3OH , 2 – C_2H_5OH , 3 – C_3H_7OH) при 298.15 К. Экспериментальные данные по плотности жидкостей взяты из [7, 8]; x_2 – мол. доли H_2O .

ной скобке незначительно уменьшается (по сравнению с F). Это происходит вследствие того, что хотя абсолютная величина ΔD и ΔY увеличивается (с ростом номера гомолога), но они имеют разные знаки, причем знак квадратной скобки определяется слагаемым, связанным с ΔD , т.е. и в этом случае необходимо учитывать влияние на величину отклонения Δd не только чисто структурных параметров.

При переходе к водным растворам карбоновых кислот картина усложняется (рис. 5). Сначала отклонение Δd уменьшается с увеличением номера гомолога, а затем меняет знак и начинает расти по абсолютной величине. Согласно (7а) и данным [9, 10], уменьшение отклонения при переходе от водного раствора муравьиной кислоты к уксусной вызвано уменьшением значения в квадратной скобке (причем слагаемое, связанное с ΔY , превалирует над слагаемым с ΔD), в то время как множитель F растет. Изменение знака отклонения Δd происходит при изменении знака квадратной скобки вследствие того, что доминирующее влияние переходит к слагаемому, связанному с ΔD в водных растворах пропионовой и масляной кислоты.

Как видно из приведенного выше анализа, при переходе к растворам, содержащим ассоциированную жидкость, необходимо учитывать влияние различия не только чисто геометрических параметров, но и молекулярных плотностей, т.е. моделирование раствора сыпучей средой [12] применимо только к взаимным смесям неассоциированных гомологов.

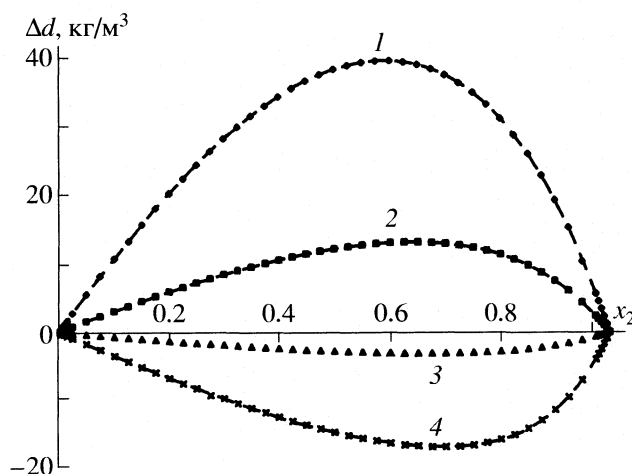


Рис. 5. Отклонение поведения плотности термодинамически идеального раствора от мольно-аддитивного правила для водных растворов карбоновых кислот (1 – $HCOOH$, 2 – CH_3COOH , 3 – C_2H_5COOH , 4 – C_3H_7COOH) при 298.15 К. Данные по плотности чистых жидкостей взяты из [7, 8]; x_2 – мол. доли H_2O .

СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ РЕАЛЬНОГО РАСТВОРА

В реальных растворах уже необходимо учитывать изменения структуры веществ, возникающие вследствие наличия межчастичных взаимодействий, которые приводят к появлению *избыточных* величин, в частности, плотности (d_m^E), мольного объема (V_m^E) и коэффициента теплового расширения:

$$d_m^E = \left[\frac{Y_m^E}{Y_m^{\text{at}}} - \frac{z}{1+z} \right] \sum_i \varphi_i d_i^0, \quad (8a)$$

$$V_m^E = \left\{ -\frac{Y_m^E}{Y_m^r} (1+z) + z \right\} \sum_i x_i V_i^0, \quad (8б)$$

$$\alpha_{p_m}^E = \left(-\frac{Y_m^E}{Y_m^r} \right) \sum_i \varphi_i \alpha_{p_i}^0 + \frac{1}{Y_m^r} \left(\frac{\partial Y_m^E}{\partial T} \right)_p, \quad (8в)$$

где

$$z = \left(n^* / N_A [V_{w_{12}} - (V_{w_1}^0 + V_{w_2}^0)] / \sum_i x_i V_{w_i}^0 \right),$$

$$Y_m^E = Y_m^r - Y_m^{\text{at}} = Y_m^r - \sum_i \varphi_i Y_i^0,$$

$V_{w_{12}}$ – объем образуемого комплекса (или клатрата), верхний индекс “r” обозначает реальный раствор, n^* – число комплексов или клатратов. При выводе формул (8a–в) учитывался тот факт, что объем комплекса (или клатрата), возникающего вследствие направленных взаимодействий, не равен сумме объемов составляющих его молекул ($V_{w_{12}} \neq V_{w_1}^0 + V_{w_2}^0$), и это приводит к появлению нового параметра z . Согласно (8б), избыточный объем появляется, во-первых, благодаря различию в геометрических параметрах исходных жидкостей – ΔV_w и ΔY (так как (7б) входит в (8б)); во-вторых, вследствие различий в межмолекулярных взаимодействиях компонентов реального раствора, которые приводят к изменению структуры атермического раствора, т.е. к появлению Y_m^E ; в-третьих, вследствие возникновения направленных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к появлению параметра z .

В случае избыточной плотности (8a) необходимо учитывать еще и влияние параметра ΔD , который входит в $\sum d_i^0 \varphi_i$ (см. (7a)) и, следовательно, в (8a). Из (8) следует, что для оценки фактора z и относительного отклонения плотности упаковки реального раствора от атермического не-

обходимо исследовать именно *относительные избыточные величины* (d_m^E/d_m^{id} , V_m^E/V_m^{id} , $\alpha_{p_m}^E/\alpha_{p_m}^{\text{id}}$). Очевидно, что фактор z значительно меньше единицы, поэтому он не может оказать влияния на ход концентрационной зависимости этих избыточных величин. Действительно, процесс комплексо- и клатратообразования не отражается на концентрационном поведении рассматриваемых избыточных свойств [2], несмотря на их высокую чувствительность к структурным изменениям, т.е. исследование этих относительных избыточных свойств даст информацию о степени различия в межмолекулярных взаимодействиях, но не об их особенностях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках приведенного структурного описания растворов показано, что межчастичные взаимодействия не являются единственной причиной возникновения избыточных свойств. При формировании раствора значительную роль играет также геометрическая неравноценность смешиваемых компонентов. Установлено, что отклонение концентрационного поведения объемно-термических свойств термодинамически идеального раствора от мольно-аддитивного правила вызвано различием только в геометрических параметрах чистых жидкостей, составляющих раствор. А в случае такого же отклонения для плотности растворов, в которых присутствуют ассоциированные жидкости, необходимо учитывать еще и разность в молекулярных плотностях чистых жидкостей. Для того чтобы оценить изменения структуры реального раствора по сравнению с атермическим, вызванные различием в межмолекулярных взаимодействиях, предложено анализировать поведение относительных избыточных свойств (d_m^E/d_m^{id} , V_m^E/V_m^{id} , $\alpha_{p_m}^E/\alpha_{p_m}^{\text{id}}$). Показано, что на поведение этих свойств подавляющее влияние оказывает изменение плотности упаковки структуры, вызванное различием энергий межмолекулярных взаимодействий и нечувствительностью этих свойств к влиянию изменения структуры (образование комплексов или клатратов) при возникновении направленных межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
2. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
3. Povey M.J.W., Hindle S.A., Kennedy J.D. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 73.

4. *Зотов В.В., Мелихов Ю.Ф., Мельников Г.А., Неручев Ю.А.* Скорость звука в жидких углеводородах. Курск: КГУ, 1995. 57 с.
5. *Karelson M., Perkson A.* // *Computers and Chemistry.* 1999. V. 23. P. 49.
6. *Takagi T., Sakura T., Guedes H.J.R.* // *J. Chem. Thermodynamics.* 2002. V. 34. P. 1943.
7. *Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М.* // *Журн. физ. химии.* 1996. Т. 70. № 2. С. 216.
8. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
9. *Баланкина Е.С., Лященко А.К.* // *Тр. XV Научной сессии Российского акустического общества.* Нижний Новгород, 2004. Т. 1. С. 104.
10. *Баланкина Е.С.* // *Тр. XVI Научной сессии российского акустического общества.* М., 2005. Т. 1. С. 61.
11. *Meyer A.Y.* // *Struct. Chem.* 1990. V. 1. P. 265.
12. *Хантадзе Д.В., Тупуридзе Н.И.* // *Физика поверхностного натяжения.* Грозный, 1984. Ч. 2. С. 11.

МЕТОД РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ ГИББСА ГИДРОФОБНОГО ЭФФЕКТА
И СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2008 г. Б. Н. Соломонов, И. А. Седов

*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета**E-mail: Boris.Solomonov@ksu.ru*

Поступила в редакцию 30.03.2007 г.

Рассчитаны термодинамические характеристики гидрофобной гидратации – энергии Гиббса гидрофобного эффекта. Метод расчета основан на разделении энергии Гиббса гидратации на вклады от неспецифических взаимодействий, специфических взаимодействий растворенного вещества с водой (если они имеют место) и гидрофобного эффекта. При отсутствии специфических взаимодействий растворенного вещества с водой обнаружена линейная зависимость энергии Гиббса гидрофобного эффекта от характеристического молекулярного объема растворенного вещества для веществ с различной структурой и свойствами. Согласно универсальности этой зависимости предположено, что она сохраняется и при наличии специфических взаимодействий. В соответствии с этим определена энергия Гиббса специфического взаимодействия в воде для широкого круга соединений, в частности для алифатических спиртов.

Аномальное поведение водных растворов малополярных веществ и взаимное притяжение неполярных фрагментов молекул в воде составляют сущность явления гидрофобности. Ключевая роль гидрофобного эффекта для большого числа химических и биохимических процессов обеспечивает интерес исследователей к этому явлению на протяжении многих десятилетий, однако единого мнения о механизме гидрофобного эффекта до сих пор не выработано. Среди прочих подходов к изучению гидрофобности следует выделить ряд работ [1–6], в которых предпринимаются попытки получить значения термодинамических функций гидрофобного эффекта. Краткий критический обзор этих попыток был проведен нами в работе [7]. Там же нами был предложен новый метод определения вклада гидрофобного эффекта в энтальпию гидратации, основанный на применении универсального уравнения [8], позволяющего рассчитывать энтальпии неспецифической гидратации. Метод применим для широкого круга соединений, включая системы со специфическим взаимодействием. Для инертных газов и алканов энтальпия гидрофобного эффекта оказалась отрицательной. Для ароматических углеводородов получены положительные значения, растущие с увеличением размера молекулы. Энтальпии гидрофобного эффекта алифатических спиртов (C_2 – C_8), найденные в [7], составляют -10.0 ± 0.9 кДж/моль, в то время как для алканов они равны -10.7 ± 1.5 кДж/моль.

В настоящей работе нами рассчитаны значения энергий Гиббса гидрофобного эффекта ряда малополярных соединений и предложен способ

определения энергии Гиббса специфического взаимодействия растворенного вещества с водой. Для оценки энергии Гиббса неспецифической сольватации использован ранее предложенный метод [9].

МЕТОД РАСЧЕТА

За стандартные состояния приняты газообразное вещество А при фугитивности 1 бар и гипотетический идеальный раствор с единичной мольной долей растворенного вещества А, все величины приводятся для температуры 298.15 К (25°C). Энергия Гиббса сольватации $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S}$ может быть представлена как сумма энергий Гиббса неспецифической сольватации $\Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S}$ и специфического взаимодействия (водородной связи или других локализованных донорно-акцепторных взаимодействий) растворителя с растворенным веществом $\Delta_{\text{вз(сп)}} G^{A/S}$:

$$\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S} = \Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S} + \Delta_{\text{вз(сп)}} G^{A/S}. \quad (1)$$

При отсутствии специфических взаимодействий вещества А с растворителем S энергия Гиббса сольватации совпадает с энергией Гиббса неспецифической сольватации. В случае водных растворов мы делаем предположение о наличии дополнительного аддитивного вклада в энергию Гиббса гидратации (сольватации в воде) – энергии Гиббса гидрофобного эффекта $\Delta_{\text{г.э.}} G^A$:

$$\Delta_{\text{гидр}} G^A = \Delta_{\text{гидр(несп)}} G^A + \Delta_{\text{вз(сп)}} G^{A/H_2O} + \Delta_{\text{г.э.}} G^A. \quad (2)$$

При отсутствии специфических взаимодействий

$$\Delta_{\text{гидр}} G^A = \Delta_{\text{гидр(несп)}} G^A + \Delta_{\text{г.э.}} G^A. \quad (3)$$

Предложенный ранее [9] метод позволяет рассчитать энергию Гиббса неспецифической сольватации по следующему уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{сольв(несп)}} G^{A/S} = \Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_0} + (\delta g^S - \delta g^{S_0}) V_x^A + \\ + [a + b(\delta g^S)^{1/2}] [(\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_R} - \Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_0}) - \\ - (\delta g^{S_R} - \delta g^{S_0}) V_x^A]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_0}$ и $\Delta_{\text{сольв}} G^{A/S_R}$ – энергии Гиббса сольватации А в стандартных растворителях S_0 и S_R ; δg^S , δg^{S_R} , δg^{S_0} – удельные относительные энергии Гиббса образования полости для каждого из растворителей; V_x^A – характеристический объем молекулы А [10]; a и b – параметры, индивидуальные для каждой пары стандартных рас-

творителей S_0 и S_R . Уравнение (4) позволило успешно предсказать энергии Гиббса сольватации для 800 пар А–S.

Для расчета энергии Гиббса неспецифической гидратации необходимо определить значение параметра δg^S для воды. Согласно [9], он определяется по уравнению:

$$\delta g^S = (\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/S} - \Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}}) / V_x^{C_8H_{18}}, \quad (5)$$

где $\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/S}$ – энергия Гиббса сольватации октана в растворителе S, $\Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}} = -10.0$ кДж/моль – энергия Гиббса сольватации октана в гексадекане. Однако применить эту формулу к воде можно только с учетом наличия вклада гидрофобного эффекта в энергию Гиббса сольватации. В работе [2] было найдено значение $\Delta_{\text{г.э.}} G^{C_8H_{18}} = 32.8$ кДж/моль. Вычитая эту величину из $\Delta_{\text{гидр}} G^{C_8H_{18}}$, получаем:

$$\delta g^{H_2O} = (\Delta_{\text{гидр}} G^{C_8H_{18}} - \Delta_{\text{г.э.}} G^{C_8H_{18}} - \Delta_{\text{сольв}} G^{C_8H_{18}/C_{16}H_{34}}) / V_x^{C_8H_{18}} = 5.8 \times 10^{-2} \text{ кДж/см}^3. \quad (6)$$

Таким образом, мы имеем возможность определить вклад неспецифической гидратации, а следовательно, и гидрофобного эффекта в энергию Гиббса гидратации, используя уравнение (4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидрофобный эффект при отсутствии специфических взаимодействий. В соответствии с уравнением (3), при отсутствии специфических взаимодействий

$$\Delta_{\text{г.э.}} G^A = \Delta_{\text{гидр}} G^A - \Delta_{\text{гидр(несп)}} G^A. \quad (7)$$

Для расчета энергий Гиббса гидрофобного эффекта мы использовали значения энергий Гиббса сольватации и гидратации из [1, 11, 12]. В качестве стандартного растворителя S_R в уравнении (4) использовали диметилсульфоксид с $\delta g^{S_R} = 10.1 \times 10^{-2}$ кДж/см³, $a = -0.03$, $b = 0.29$ (были взяты значения, полученные методом линейной регрессии). Значения характеристических объемов V_x^A взяты из [11].

Не вызывает сомнения, что алканы и инертные газы не образуют водородных связей с водой. В то же время имеются данные об образовании комплексов воды с бензолом в газовой фазе и растворе воды в бензоле [13, 14]. Однако мы предполагаем, что в водном растворе бензола такие связи отсутствуют, поскольку их образование потребовало бы разрыва более прочных связей вода–вода. То же самое, по-видимому, относится

и к другим ароматическим углеводородам и их галогенпроизводным.

В табл. 1 приведены значения энергий Гиббса гидрофобного эффекта. Для всех рассмотренных соединений они положительны. Таким образом, наличие гидрофобного эффекта ухудшает растворимость соединений. Сравнение энергий Гиббса гидратации и гидрофобного эффекта показывает, что вклад последней в $\Delta_{\text{гидр}} G^A$ для инертных газов невелик, в то время как для ароматических соединений энергия Гиббса гидрофобного эффекта намного превышает энергию Гиббса гидратации. Для алканов это соотношение зависит от длины углеродной цепи. Из табл. 1 видно, что значения энергии Гиббса гидрофобного эффекта возрастают с увеличением размера молекулы. Была проведена корреляция между $\Delta_{\text{г.э.}} G^A$ и характеристическим объемом V_x^A . Зависимость $\Delta_{\text{г.э.}} G^A$ от V_x^A оказалась линейной:

$$\Delta_{\text{г.э.}} G^A = 22.5 V_x^A + 3.5, \quad (8)$$

$$R = 0.995, \quad s = 1.02 \text{ кДж/моль.}$$

Универсальность зависимости (8) для молекул с различными структурами и свойствами позволяет сделать предположение об одинаковом механизме гидрофобного эффекта для всех рассмотренных молекул. Кроме того, косвенно подтверждается предположение о том, что вклад водородного связывания в энергию Гиббса гидратации ароматических соединений незначителен.

Таблица 1. Энергии Гиббса гидрофобного эффекта (кДж/моль) при 298.15 К для ряда соединений А, не образующих водородных связей с водой, и данные для их расчета по уравнению (4)

№	А	$V_x^A \times 10^2, \text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta_{\text{гидр}} G^A$	$\Delta_{\text{солев}} G^{A/C_{16}H_{34}}$	$\Delta_{\text{солев}} G^{A/DMSO}$	$\Delta_{\text{г.э.}} G^A$
1	He	0.0680	29.4	20.9	25.9	5.2
2	Ne	0.0850	29.1	20.0	25.3	5.6
3	Ar	0.1900	26.3	14.9	21.8	7.0
4	Kr	0.2460	24.8	12.2	19.1	8.2
5	Xe	0.3290	23.4	8.8	15.8	10.3
6	H ₂	0.1086	27.7	17.8	23.5	6.2
7	N ₂	0.2222	28.2	16.6	23.3	7.4
8	O ₂	0.1830	26.5	15.1	21.7	7.2
9	Метан	0.2495	26.2	12.8	19.3	9.3
10	Этан	0.3904	25.5	8.2	14.8	13.4
11	Пропан	0.5313	26.1	5.0	13.0	16.3
12	Бутан	0.6722	26.6	1.8	10.3	19.8
13	Изобутан	0.6722	27.6	2.9	12.3	19.1
14	Пентан	0.8131	27.6	-1.3	9.2	22.7
15	Гексан	0.9540	28.3	-4.2	7.0	26.0
16	Гептан	1.0949	29.1	-7.1	4.9	29.2
17	Октан	1.2358	29.9	-10.0	2.5	32.8
18	Нонан	1.3767	31.0	-12.9	1.2	35.9
19	Декан	1.5176	31.1	-15.7	-0.4	38.1
20	Циклогексан	0.8454	23.0	-5.9	4.4	22.9
21	(Е)-1,2-дихлорэтен	0.5922	14.7	-2.0	-1.8	17.1
22	(Z)-1,2-дихлорэтен	0.5922	13.0	-2.9	-3.4	16.8
23	Бензол	0.7164	14.3	-4.9	-2.3	18.2
24	Фторбензол	0.7341	14.5	-4.9	-3.7	19.4
25	Хлорбензол	0.8388	13.2	-9.9	-7.1	22.1
26	Бромбензол	0.8914	11.8	-12.1	-9.5	23.0
27	Иодбензол	0.9746	10.6	-14.7	-13.2	25.3
28	Нафталин	1.0854	7.9	-18.5	-16.8	26.3
29	Дифенил	1.3242	6.8	-23.3	-22.4	30.8
30	Антрацен	1.4544	1.4	-32.2	-31.6	34.6

Примечание. Величины $\Delta_{\text{гидр}} G^A$ и $\Delta_{\text{солев}} G^{A/C_{16}H_{34}}$ рассчитаны из коэффициентов растворимости Оствальда [11]. Значения $\Delta_{\text{солев}} G^{A/DMSO}$ для соединений 1–17 и 20 взяты из [1], для 18, 19 и 21–30 – из [12].

Энергии Гиббса специфического взаимодействия алифатических спиртов с водой. Наличие линейной корреляции между $\Delta_{\text{г.э.}} G^A$ и V_x^A для молекул с различными структурами и свойствами позволяет предположить, что эта зависимость имеет место и для соединений, способных к специфическому взаимодействию с водой. В качестве примера таких соединений мы рассмотрим алифатические спирты. Значение энергии Гиббса гидрофобного эффекта, найденное по линейной зависимости (8), можно использовать для вычисления

энергии Гиббса специфического взаимодействия, которую сложно определить другими способами:

$$\Delta_{\text{вз(сп)}} G^{A/H_2O} = \Delta_{\text{гидр}} G^A - \Delta_{\text{гидр(несп)}} G^A - \Delta_{\text{г.э.}} G^A. \quad (9)$$

Величина $\Delta_{\text{гидр(несп)}} G^A$ определяется по уравнению (4). Однако возникает проблема с выбором стандартного растворителя S_R , поскольку спирты образуют водородные связи как с диметилсульфоксидом, так и с бензолом и многими другими растворителями. В работе [9] нами было показана

Таблица 2. Значения энергий Гиббса специфического взаимодействия (кДж/моль) метанола и этанола с различными основаниями, рассчитанные с помощью уравнения (4) и определенные из экспериментальных значений констант комплексообразования K в тетрахлорметане

Спирт	Основание	$-\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{РОН/В}}$	K	$-\Delta_{\text{комп}}G^{\text{РОН...В/СCl}_4}$
CH ₃ OH	ДМФА	11.2	5.5	10.0
CH ₃ OH	1,4-диоксан	7.2	1.5	6.8
CH ₃ OH	пиридин	10.3	3.0	8.5
C ₂ H ₅ OH	ДМФА	10.3	3.5	8.9
C ₂ H ₅ OH	1,4-диоксан	6.6	1.0	5.8
C ₂ H ₅ OH	пиридин	9.5	2.4	8.0

но, что использование тетрахлорметана, не образующего водородных связей со спиртом, в качестве стандартного растворителя S_R в уравнении (4) приводит к большим погрешностям в расчете. Поэтому в качестве S_R был использован бензол ($\delta g^{S_R} = 1.7 \times 10^{-2}$ кДж/см³, $a = 0$, $b = 0.72$), при этом делалась поправка на величину энергии Гиббса водородной связи бензол–спирт:

$$\Delta_{\text{сольв(несп)}}G^{\text{РОН/C}_6\text{H}_6} = \Delta_{\text{сольв}}G^{\text{РОН/C}_6\text{H}_6} - \Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{РОН/C}_6\text{H}_6} \quad (10)$$

Энергии Гиббса образования водородно-связанных комплексов спиртов с бензолом можно рассчитать по корреляционному соотношению Абрахама [15], связывающему константу комплексообразования K между кислотой A и основа-

Таблица 3. Энергии Гиббса (кДж/моль) гидрофобного эффекта и специфического взаимодействия в собственной жидкой фазе метанола и этанола

Величина	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
$V_x^{\text{РОН}}$	0.3082	0.4491
$\Delta_{\text{гидр}}G^{\text{РОН}}$	-3.4*	-3.0*
$\Delta_{\text{сольв}}G^{\text{РОН/C}_{16}\text{H}_{34}}$	5.5*	2.5*
$\Delta_{\text{сольв}}G^{\text{РОН/C}_6\text{H}_6}$ [17]	3.1	0.5
$\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{РОН/C}_6\text{H}_6}$	-1.8	-1.6
$\Delta_{\text{пар}}G^{\text{РОН}}$ [17]	4.4	6.3
$\Delta_{\text{г.э.}}G^{\text{РОН}}$	10.4	13.6
$\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{РОН/H}_2\text{O}}$	-19.2	-19.7
$\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{РОН/РОН}}$	-10.1	-9.3

* Энергии Гиббса сольватации рассчитаны из коэффициентов растворимости Оствальда [11].

нием B в тетрахлорметане (в молярной шкале) с константой основности K_B :

$$\lg K = L_A \lg K_B + D_A, \quad (11)$$

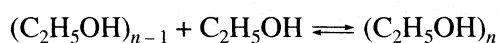
где L_A и D_A – эмпирические константы для каждой кислоты. Используя значения, приведенные в [15]: $\lg K_B = -0.422$ для бензола, $L_A = 0.582$, $D_A = -0.459$ для метанола и $L_A = 0.538$, $D_A = -0.507$ для этанола, получаем $\lg K = -0.70$ и -0.73 для метанола и этанола. Соответствующие энергии Гиббса комплексообразования в мольно-долевой шкале составляют -1.8 и -1.6 кДж/моль для метанола и этанола. Следует отметить, что стандартные отклонения для значений $\lg K$, рассчитанных по уравнению (11), составляют 0.09 и 0.063 или 0.5 и 0.4 кДж/моль в пересчете на энергии Гиббса для метанола и этанола соответственно.

Полученные значения энергий Гиббса комплексообразования были приравнены величине $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{РОН/C}_6\text{H}_6}$. Для проверки сделанных допущений были рассчитаны энергии Гиббса специфического взаимодействия спиртов с различными основаниями, для которых определены константы комплексообразования в тетрахлорметане [16]. Энергии Гиббса сольватации спиртов в растворителях-основаниях были измерены в работе [17]. Результаты сопоставления приведены в табл. 2. Соответствие между энергиями Гиббса специфического взаимодействия $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{РОН/В}}$ и энергиями Гиббса комплексообразования $\Delta_{\text{комп}}G^{\text{РОН...В/СCl}_4}$ является приемлемым. Кроме того, вычисленные с использованием того же приближения энергии Гиббса сольватации спиртов в растворителях, не образующих водородных связей со спиртом, также хорошо соответствуют экспериментальным данным: например, для этанола в *n*-декане и тетрахлорметане отклонения составили 0.7 и -0.2 кДж/моль соответственно.

Значения энергий Гиббса специфического взаимодействия метанола и этанола с водой и данные, необходимые для их расчета, представлены в табл. 3. Они имеют большое отрицательное значение. Эти величины можно сравнить с энергиями Гиббса специфического взаимодействия спиртов в собственной жидкой фазе $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{ROH/ROH}}$. Поскольку $\Delta_{\text{сольв}}G^{\text{ROH/ROH}} = -\Delta_{\text{пар}}G^{\text{ROH}}$, то

$$\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{ROH/ROH}} = -\Delta_{\text{пар}}G^{\text{ROH}} - \Delta_{\text{сольв(несп)}}G^{\text{ROH/ROH}}$$

Величина $\Delta_{\text{сольв(несп)}}G^{\text{ROH/ROH}}$ вычисляется по уравнению (4). Значения $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{ROH/ROH}}$ также приведены в табл. 3. Результат для этанола согласуется со значением константы самоассоциации, определенной методом ИК-спектроскопии [18]. Для процесса



было получено значение константы равновесия 3.52 в молярной шкале, что при пересчете в мольно-долевую шкалу дает -8.9 кДж/моль, в то время как полученное нами значение составляет -9.3 кДж/моль.

Сопоставление величин $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{ROH/H}_2\text{O}}$ и $\Delta_{\text{вз(сп)}}G^{\text{ROH/ROH}}$ показывает, что водородное связывание спиртов в воде значительно сильнее, чем в их собственной жидкой фазе.

Термодинамические функции гидратации неэлектролитов отражают сложную совокупность межмолекулярных взаимодействий, проявляющихся в водных растворах. Мы полагаем, что разделение термодинамических функций на вклады от различных взаимодействий дает важную информацию для изучения механизма процесса гидратации.

Дальнейшие исследования покажут, в какой мере линейная корреляция между $\Delta_{\text{г.э.}}G^A$ и V_x^A универсальна. Применение уравнения (8) к веществам, взаимодействующим специфически с водой, позволяет оценить энергию Гиббса специфического взаимодействия в воде так же, как это делается в других растворителях. Специфическое взаимодействие с водой тоже представляет собой сложную совокупность процессов образования ассоциатов растворенного вещества и воды различного состава, а также разрыва связей вода-вода. На величину энергии Гиббса специфического взаимодействия оказывает влияние явление кооперативности водородной связи [19–21]. Новый подход к количественному анализу этих явлений,

несомненно, позволит глубже понять механизм гидратации неэлектролитов.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32734-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abraham M.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 8. P. 2085.
2. Borisover M.D., Baitalov F.D., Solomonov B.N. // J. Solution Chem. 1995. V. 24. № 6. P. 579.
3. Heuveland W.J.M., Somsen G. // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. P. 873.
4. Rouw A.C., Somsen G. // Ibid. 1981. V. 13. P. 67.
5. Shinoda K. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1300.
6. Silveston R., Kronberg B. // Ibid. 1989. V. 93. P. 6241.
7. Solomonov B.N., Sedov I.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 18. P. 9298.
8. Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Milesko N.M. // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 1. P. 49.
9. Седов И.А., Соломонов Б.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 5.
10. Abraham M.H., McGowan J.C. // Chromatographia. 1987. V. 23. № 4. P. 243.
11. Abraham M.H., Andonian-Haftvan J., Whiting G.S. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1994. № 8. P. 1777.
12. Горбачук В.В., Смирнов С.А., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1990. V. 60. № 6. P. 1200.
13. Cheney B.V., Schulz M.W., Cheney J., Richards J.A. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4195.
14. Suzuki S., Green P.G., Burngarner R.E. et al. // Sci. 1992. V. 257. P. 942.
15. Abraham M.H., Grellier P.L., Prior D.V. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1990. P. 521.
16. Joesten M.D., Schaad L.J. // Hydrogen Bonding. N.Y.: Marcel Dekker, 1974.
17. Горбачук В.В., Смирнов С.А., Соломонов Б.Н., Коновалов А.И. // Журн. общ. химии. 1990. V. 60. № 7. P. 1441.
18. Schwager F., Marand E., Davis R. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 50. P. 19268.
19. Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Klimovitskii A.E. // J. Phys. Org. Chem. 2005. V. 18. № 11. P. 1132.
20. Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B. // Ibid. 2006. V. 19. № 4. P. 263.
21. Соломонов Б.Н., Варфоломеев М.А., Новиков В.Б. и др. // Журн. физ. химии. 2005. V. 79. № 7. P. 1181.

УДК 541.8

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА
СВИНЦА В ВОДЕ© 2008 г. Б. А. Куликов, Е. Б. Лось, Н. В. Куликова, А. С. Лось,
З. П. Кулыгина, В. В. Маличенко

Восточно-Украинский национальный университет, Рубежанский филиал, Луганск

E-mail: snegcal@rambler.ru

Поступила в редакцию 02.04.2007 г.

Изучена кинетика и рассмотрен механизм растворения кристаллов фторида свинца в воде при естественной конвекции раствора и в условиях вращающегося диска при фиксированных температурах в диапазоне 0–80°C. Определена кинетическая модель процесса.

Кристаллы фторида свинца являются перспективными материалами в оптической и полупроводниковой технике [1–4]. Поэтому представляет практический интерес исследование кинетики и механизма химического взаимодействия поверхности кристаллов PbF_2 с водой, продукты которого могут влиять на физические свойства применяемых кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из компактных блоков, полученных кристаллизацией расплава фторида свинца марки “х.ч.”, вытачивали образцы в форме пластинок и цилиндров. Растворению подвергали одну грань пластинки или торцовую поверхность вращающегося цилиндра. Способы крепления образцов в тefлоновых держателях и методика измерения скорости растворения приведены в работах [5, 6].

Процесс растворения проводили в бидистиллированной воде с содержанием примесей не выше 10^{-5} моль/дм³ в условиях естественной конвекции раствора при вертикальной ориентации поверхности пластинки или в условиях вращающегося диска. В ходе опыта оставались постоянными в пределах погрешности измерения: температура (± 1 К), объем растворителя (± 1 см³), геометрическая поверхность образца ($\pm 5\%$), частота вращения диска (± 5 об/мин). В условиях естественной конвекции концентрацию растворенного вещества в ходе опыта измеряли в пробах раствора полярографическим методом по Pb^{2+} . Опыты проводили при 10, 15, 20, 25, 35°C; объеме растворителя 50 см³; поверхности образца 0.32 см². Кинетические кривые приведены в [7]. Растворение вращающегося диска проводили в 50 см³ растворителя с частотой вращения диска 900 об/мин при 0, 20, 40, 60 и 80°C. Концентрацию растворенного вещества в ходе опыта в этом случае измеряли в пробах раствора методом комплексонометрического

титрования ионов Pb^{2+} . На рис. 1 представлены начальные участки кинетических кривых растворения в воде образца PbF_2 при 20, 40, 60 и 80°C.

По начальным линейным участкам кинетических кривых определяли величины удельной скорости растворения v_0 [моль/(см² с)] и константы скорости растворения k_d [см/с]; по конечным криволинейным участкам – порядок процесса растворения m по концентрации растворенного вещества c и растворимость кристалла c_n [моль/см³] при указанных температурах. Расчетные формулы приведены в [8, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выявления лимитирующей стадии процесса растворения рассчитаны величины средней на-

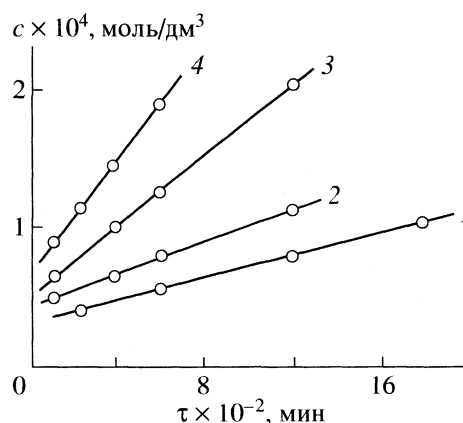


Рис. 1. Кинетические кривые растворения образца фторида свинца в воде в условиях вращающегося диска при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4). Комплексонометрический метод. Объем растворителя 50 см³, поверхность растворения 0.6 см², частота вращения образца 900 об/мин.

чальной плотности диффузионного потока растворенного вещества j_0 [моль/(см² с)] для условий естественной конвекции по уравнению

$$j_0 = 0.984 D_n c_n \left[\frac{g c_n' \times 10^{-2}}{4 \nu_n D_n l} \right]^{1/4} \quad (1)$$

и для вращающегося диска по уравнению [10, 11]

$$j_0 = 0.198 D_n^{2/3} \nu_n^{-1/6} W^{1/2} c_n, \quad (2)$$

где D_n – коэффициент диффузии растворенного вещества в диффузионном слое, см²/с; ν_n – кинематическая вязкость насыщенного раствора фторида свинца в воде, см²/с; c_n и c_n' – растворимость фторида свинца в воде в моль/см³ и мас. % соответственно; l – высота кристаллической пластинки, см; W – частота вращения диска, об/мин.

Используя величины ν_0 , j_0 и $m = 1$, рассчитали значения удельной скорости межфазного процесса ν_n [моль/(см² с)] по уравнению [12]:

$$\nu_n = \nu_0 / [1 - (\nu_0 / j_0)^m]. \quad (3)$$

Данные для расчета j_0 приведены в табл. 1. Растворимость PbF₂ в воде определяли полярографическим методом, плотность насыщенных растворов – с помощью пикнометра и денсиметров. Коэффициенты диффузии D_{PbF_2} рассчитывали по уравнению Нернста на основе предельных эквивалентных электрических проводимостей ионов Pb²⁺ и F⁻ [14].

Температурные зависимости величин ν_0 , ν_n , j_0 , k_d и D_{PbF_2} подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 2). По зависимостям $\lg \nu_0$, $\lg \nu_n$, $\lg j_0$, $\lg k_d$ и $\lg D_{\text{PbF}_2}$ от T^{-1} определили энергии активации E_k , E_n , E_j , E_d и E_D соответственно. При естественной конвекции раствора и в условиях вращающегося диска значения $E_k = 29.7$ и 31.0 , $E_j = 23.4$ и 17.8 , $E_n = 30.3$ и 30.3 кДж/моль соответственно. Кинетические характеристики процесса растворения кристаллов фторида свинца в воде при естественной конвекции раствора и в условиях вращающегося диска приведены в табл. 2.

Сопоставляя величины ν_0 и j_0 , а также ν_n и ν_0 (табл. 2), можно сделать вывод, что процесс растворения кристаллов PbF₂ в воде при естественной конвекции раствора протекает в промежуточной области, но влияние диффузии продуктов на кинетику растворения мало. Коэффициент диффузионного торможения ν_n/ν_0 не превышает 1.1, величины расчетной плотности диффузионного потока продуктов растворения j_0 в среднем в 10 раз больше соответствующих экспериментальных значений ν_0 . Этот вывод подтверждается также соотношением энергий активации: $E_k > E_j$, E_d (25.7 кДж/моль) $> E_D$ (16.7 кДж/моль). В

Таблица 1. Физико-химические параметры насыщенных водных растворов фторида свинца

$t, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{PbF}_2} \times 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$c_n \times 10^6, \text{ моль}/\text{см}^3$	$c_n' \times 10^2, \text{ мас. \%}$	$\nu \times 10^2, \text{ см}^2/\text{с}$ [13]
0	0.574	2.28	5.59	1.792
10	0.827	2.46	6.10	1.307
15	0.960	2.55	6.29	1.155
20	1.095	2.65	6.50	1.004
25	1.24	2.69	6.70	0.903
35	1.52	2.92	7.10	0.729
40	1.68	3.02	7.46	0.658
60	2.32	3.39	8.45	0.474
80	3.03	3.72	9.39	0.365

условиях вращающегося диска процесс растворения переходит в кинетическую область. В этом случае величины ν_0 и E_k в пределах погрешности измерения (± 10 отн. %) не зависят от интенсивности перемешивания раствора и $\nu_0 \approx \nu_n$, $E_k \approx E_n$ (табл. 2).

По известным кинетическим характеристикам межфазного процесса ν_n и E_n можно установить тип поверхностной реакции, вызывающей растворение кристалла [11, 15]. Начальной стадией процесса растворения является адсорбция молекул воды на поверхности кристалла с образованием подвижного или неподвижного адсорбционного слоя. В подвижном адсорбционном слое молекулы воды слабо связаны с поверхностью кристалла, обладают способностью к поступательному и вращательному движениям. В этом случае адсорбционными центрами служат поверхностные “молекулы” кристалла, т.е. структурные элементы

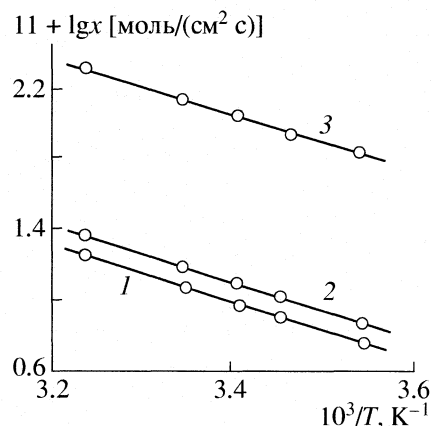


Рис. 2. Температурные зависимости $\lg x = \lg \nu_0$ (1), $\lg \nu_n$ (2) и $\lg j_0$ (3) при растворении кристаллов PbF₂ в воде в условиях естественной конвекции.

Таблица 2. Кинетические характеристики растворения кристаллов фторида свинца в воде при естественной конвекции раствора и в условиях вращающегося диска

$t, ^\circ\text{C}$	$v_0 \times 10^{10}$	$v_{\text{п}} \times 10^{10}$	$v_x \times 10^{10}$	$v_{\text{м}} \times 10^{10}$	$j_0 \times 10^{10}$	$k_d \times 10^5$
естественная конвекция						
10	0.75	0.83	0.89	0.80	7.90	3.05
15	0.87	0.96	1.02	0.92	9.52	3.41
20	1.08	1.19	1.16	1.05	11.4	4.07
25	1.31	1.45	1.32	1.20	13.1	4.87
35	1.95	2.19	2.20	1.96	17.8	6.68
условия вращающегося диска						
0	0.436	0.438	0.67	0.67	86.1	1.91
20	1.08	1.09	1.16	1.16	169	4.07
40	2.41	2.43	1.85	1.85	275	7.96
60	4.87	4.93	2.74	2.74	405	14.4
80	6.09	6.24	3.80	3.80	555	16.4

Примечание. Значения v_i и j_0 выражены в моль/(см² с), k_d – в см/с.

кристалла, состав которых соответствует его химической формуле. В неподвижном адсорбционном слое молекулы воды жестко закреплены на поверхностных адсорбционных центрах и имеют определенную ориентацию. Адсорбционными центрами в этом случае служат отдельные ионы или междоузлия кристалла.

Характер взаимодействия поверхностных ионов кристалла с адсорбированными молекулами воды зависит от их поляризующего действия. Для ионов с небольшими эффективными зарядами, большими радиусами и малой поляризуемостью, характеризующимися слабым поляризующим действием, взаимодействие с молекулами воды ограничивается лишь гидратацией без образования новых химических соединений. В раствор переходят частично гидратированные “молекулы” кристалла, колебательная энергия которых достигает энергии активации. Переход таких нейтральных частиц в раствор через поверхностный двойной электрический слой энергетически более выгоден, чем переход отдельных ионов. В растворе “молекулы” диссоциируют, и гидратация ионов завершается. Такой механизм растворения можно рассматривать как десорбцию односторонне гидратированных “молекул” кристалла, удельная скорость которой v_d подчиняется уравнению [16]:

$$v_d = n_s \frac{kT}{hN_A} \frac{F^\ddagger}{F_s} \exp(-E_d/RT). \quad (4)$$

Здесь v_d – число молей, переходящих в раствор с единицы поверхности кристалла в единицу времени; n_s – концентрация поверхностных “молекул”; k – постоянная Больцмана, T – абсолютная темпе-

ратура, h – постоянная Планка, N_A – число Авогадро, F_s и F^\ddagger – статистические суммы состояний поверхностных частиц кристалла и переходных комплексов в процессе десорбции соответственно, E_d – энергия активации десорбционного растворения. Поскольку в исходном и переходном состояниях растворимые частицы не обладают поступательным и вращательным движением, а частоты их колебаний очень высоки (10^{12} – 10^{13} с⁻¹), величины F_s и F^\ddagger можно считать равными единице [16].

С усилением поляризующего действия поверхностных ионов кристалла на адсорбированные молекулы воды, которое обусловлено увеличением эффективного заряда, поляризуемости ионов и уменьшением их радиуса, физический (десорбционный) механизм растворения сменяется химическим, когда растворение происходит вследствие хемосорбции молекул воды на поверхностных ионах кристалла. Согласно теории абсолютных скоростей реакций [16], уравнение удельной скорости хемосорбционного растворения имеет вид:

$$v_x = n_s \frac{kT}{hN_A} c_{\text{H}_2\text{O}}^n \frac{F_x^\ddagger}{F_{\text{H}_2\text{O}}^n F_s} \exp(-E_x/RT), \quad (5)$$

где v_x – число молей, переходящее в раствор с единицы поверхности кристалла в единицу времени; n_s – концентрация адсорбционных центров для молекул воды на поверхности кристалла; $c_{\text{H}_2\text{O}}$ – концентрация молекул воды в объеме раствора; n – число молекул воды, хемосорбирующихся на одном адсорбционном центре; F_s , $F_{\text{H}_2\text{O}}$, F_x^\ddagger – статистические суммы состояний поверхностных атомов кристалла, молекул воды в объеме раствора и переходных комплексов в процессе растворения соответственно; E_x – энергия активации межфазного процесса. Остальные обозначения прежние.

Значения F_s и F^\ddagger можно принять равными единице, поскольку атомы кристалла и переходные комплексы в процессе растворения не имеют поступательного и вращательного движений, а частоты колебаний их очень велики ($\sim 10^{13}$ с⁻¹) [16]. При расчете по уравнениям (4) и (5) неопределенными являются величины n_s и $F_{\text{H}_2\text{O}}$. Величина n_s зависит от типа межфазного процесса. При десорбционном растворении n_s – концентрация “молекул” растворимого вещества. Для расчета n_s необходимо 1 см² разделить на площадь одной “молекулы” кристалла. Площадь “молекулы” можно оценить по кристаллохимическим данным.

При хемосорбционном растворении концентрацию адсорбционных центров рассчитываем умножением концентрации поверхностных “молекул” на число центров для адсорбции молекул воды с

образованием неподвижного адсорбционного слоя в пределах одной “молекулы”. Далее из адсорбционного слоя происходит хемосорбция молекул воды на ионах Pb или F.

Поскольку реальная поверхность кристалла больше идеальной (геометрической), расчетная величина n_s , как правило, меньше фактической. При определении кинетической модели процесса растворения выбираем такое значение n_s , которое соответствует экспериментальным величинам удельной скорости растворения (10^{15} – 10^{16} центров/см²).

Расчет F_{H_2O} по уравнениям, полученным для идеальных газов [16], также является оценочным. Величина F_{H_2O} зависит от характера адсорбционного слоя. Для попадания в подвижный адсорбционный слой молекуле воды необходима только поступательная энергия, поэтому при расчете F_{H_2O} учитываем только поступательную составляющую статистической суммы состояний ($F_{H_2O, \text{ пост}}$).

Для попадания в неподвижный адсорбционный слой молекуле H_2O , кроме поступательной энергии, необходима вращательная энергия для придания определенной ориентации. Поэтому статистическая сумма состояний F_{H_2O} должна включать поступательную и вращательную составляющие ($F_{H_2O, \text{ полн}}$). При 20°C имеем $F_{H_2O, \text{ пост}} = 7.2 \times 10^{25}$, а $F_{H_2O, \text{ полн}} = 2.98 \times 10^{27}$.

Для определения типа межфазного процесса растворения кристалла в воде следует рассчитать по уравнениям (4) и (5) величины удельной скорости десорбционного растворения v_d и удельной скорости хемосорбционного растворения v_x при $n = 1$ и 2. При этом в качестве энергии активации используется величина E_n . Полученные расчетные значения сравниваем с соответствующими величинами v_n . Расчетные значения v_d , v_x ($n = 1$) и v_x ($n = 2$) при одной температуре последовательно уменьшаются, отличаясь друг от друга на несколько порядков. Если одно из этих значений близко к экспериментальной величине удельной скорости межфазного процесса v_n при данной температуре, можно полагать, что межфазный процесс принадлежит к указанному кинетическому типу и протекает по соответствующему механизму. Вывод о стехиометрическом уравнении поверхностной реакции следует проверить по составу продуктов в растворе и на поверхности кристалла.

Проведем такое исследование для процесса растворения кристаллов фторида свинца в воде при 20°C. Концентрацию “молекул” PbF_2 на геометрической поверхности кристалла оценим по кристаллохимическим данным [17–19]. Среднее расстояние между атомами Pb и F в кристаллической структуре PbF_2 равно 0.25 нм, расстояние

между атомами F равно 0.23 нм, а площадь треугольника F–Pb–F на поверхности кристалла составляет $\sim 2.64 \times 10^{-16}$ см². Отсюда число “молекул” на 1 см² равно 3.8×10^{15} см⁻².

На треугольнике F–Pb–F находятся три центра для хемосорбции воды. При хемосорбции молекул H_2O на ионах свинца могут образоваться частицы $PbOH^+$, $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_3^-$ ($pK_1 = 7.52$, $pK_{1,2} = 10.54$, $pK_{1,2,3} = 13.95$ при 25°C [20]). При хемосорбции молекул воды на ионах фтора образуются молекулы HF ($pK = 3.21$ при 25°C [20, 21]).

Для адсорбции молекул воды с образованием неподвижного адсорбционного слоя на поверхностной “молекуле” F–Pb–F можно представить 10 адсорбционных центров, из которых может происходить хемосорбция молекул воды на ионах свинца и фтора. Три атома, составляющих молекулу H_2O , образуют равнобедренный треугольник, в котором длина двух связей O–H равна 0.099 нм, а расстояние между двумя атомами H – 0.15 нм [14].

На ионе свинца адсорбируются две молекулы, а на ионах фтора – по одной молекуле H_2O . Между ионами свинца и фтора могут разместиться две молекулы воды, ориентированные противоположными полюсами, и, наконец, между атомами F–F могут адсорбироваться две молекулы H_2O . При подсчете концентрации адсорбционных центров на 1 см² получаемое число центров следует уменьшить в 2 раза, так как “молекулы” вплотную примыкают друг к другу, имея общие связи Pb–F. Таким образом, на геометрической поверхности кристалла PbF_2 концентрация адсорбционных центров составляет $\sim 2 \times 10^{16}$ см⁻².

Рассчитаем при 20°C удельные скорости десорбции “молекул” PbF_2 v_d по уравнению (4) и хемосорбции молекул воды v_x на поверхностных ионах кристалла PbF_2 по уравнению (5) при $n = 1$, $n = 2$ и $E_n = 30.3$ кДж/моль. Сравним расчетные значения с экспериментальными величинами v_n при 20°C, полученными в условиях естественной конвекции и вращающегося диска (табл. 2). Для расчета и сравнения используем следующие данные: $n_s = 3.8 \times 10^{15}$ “молекул”/см² или $n_s = 2 \times 10^{16}$ центров/см², $c_{H_2O} = 3.35 \times 10^{22}$ молекул/см³, $kT/h = 6.1 \times 10^{12}$ с⁻¹, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ молекул/моль, $RT = 2436$ Дж/моль, $F_{H_2O, \text{ полн}} = 2.98 \times 10^{27}$, $\exp(-E_n/RT) = 3.96 \times 10^{-6}$; при естественной конвекции $v_0 = 1.08 \times 10^{-10}$ моль/(см² с); $v_n = 1.19 \times 10^{-10}$ моль/(см² с); в условиях вращающегося диска $v_0 = 1.08 \times 10^{-10}$ моль/(см² с); $v_n = 1.09 \times 10^{-10}$ моль/(см² с).

Расчет удельной скорости десорбционного растворения по уравнению (4) дает значение $v_d = 1.5 \times 10^{-1}$ моль/(см² с), которое на девять порядков выше экспериментальной величины v_n . Рас-

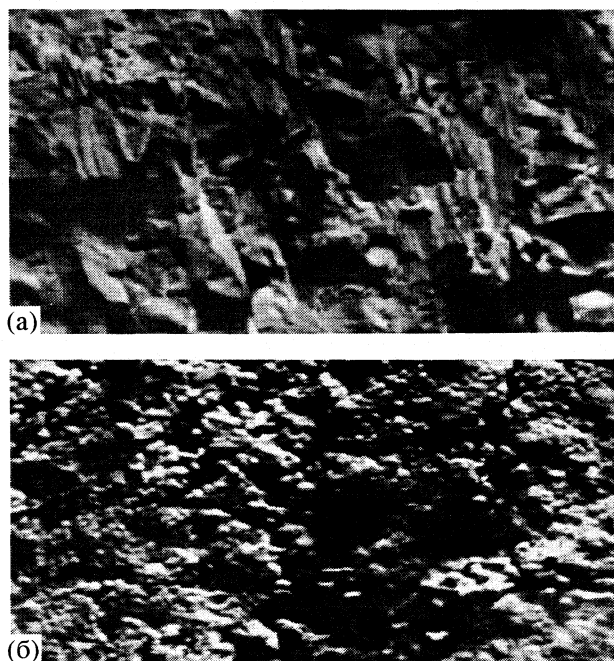


Рис. 3. Поверхность образца фторида свинца (а) и пленка продукта гидролиза на образце фторида свинца (б). Увеличение 2100.

чет удельной скорости хемосорбционного растворения по уравнению (5) при $n = 1$ дает значение $v_x(n = 1) = 9.0 \times 10^{-6}$ моль/(см² с), которое почти на пять порядков выше экспериментальной удельной скорости растворения v_0 и удельной скорости поверхностной реакции v_n .

Расчет удельной скорости хемосорбции молекул воды по уравнению (5) при $n = 2$ приводит к значению $v_x(n = 2)$, равному 1.01×10^{-10} моль/(см² с), которое лишь в 1.1–1.2 раза меньше экспериментальных величин v_0 и v_n . Это различие связано с большой шероховатостью поверхности образца фторида свинца (рис. 3а), вследствие чего реальная поверхность больше геометрической, и фактическая концентрация адсорбционных центров выше расчетной. Для получения более точного кинетического уравнения в качестве n_s возьмем величину 2.3×10^{16} центров/см². В этом случае при 20°C различие v_n и v_x составляет для условий естественной конвекции 2.5 отн. %, для вращающегося диска 6 отн. %.

В табл. 2 наряду с величинами v_0 и v_n приведены значения v_x , рассчитанные по уравнению (5) при $n = 2$ с учетом исправленного значения n_s . Различие между v_n и v_x в среднем составляет ± 5 отн. %, что находится в пределах относительной случайной ошибки измерения удельной скорости растворения.

При естественной конвекции раствора процесс растворения кристаллов фторида свинца в воде происходит в промежуточной области, поэтому

кинетической моделью процесса может служить диффузионно-кинетическое уравнение, учитывающее влияние кинетических и диффузионных факторов [10]:

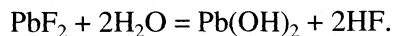
$$v_m = v_x j_0 / (v_x + j_0), \quad (6)$$

где v_m – расчетное значение удельной скорости растворения; v_x – удельная скорость межфазного процесса растворения по уравнению (5) при $n = 2$, $E_n = 30.3$ кДж/моль и $n_s = 2.3 \times 10^{16}$ атомов/см²; j_0 – плотность диффузионного потока PbF₂ по уравнению (1). Различие величин v_m и v_0 составляет в среднем ± 5 отн. % (табл. 2).

В табл. 2 приведены также значения удельной скорости межфазного процесса растворения PbF₂ в воде v_n , полученные по уравнению (3) на основе величин v_0 и j_0 для вращающегося дискового образца при $m = 1$ и $W = 900$ об/мин. Они сопоставлены с величинами v_x , рассчитанными по уравнению (5) при $n = 2$, $E_n = 30.3$ кДж/моль, $n_s = 2.3 \times 10^{16}$ атомов/см².

С повышением температуры происходит прирост величин v_0 и v_n относительно v_x , так что при 0°C значение v_n на 53% меньше v_x , при 20°C различие составляет 6%, а при 60°C – 44%. Это можно объяснить увеличением реальной поверхности образцов, растворяемых при более высокой температуре в условиях вращающегося диска. В этом случае экспериментальная величина v_0 возрастает, поскольку она рассчитывается по геометрической поверхности образца, а при расчете v_x величина n_s принимается постоянной, независимой от температуры.

В результате сопоставления величин v_n и v_x в табл. 2 можно сделать вывод, что межфазный процесс растворения кристаллов фторида свинца в воде при естественной конвекции раствора и в условиях вращающегося диска в изученном интервале температур (0–80°C) подчиняется кинетическому уравнению (5) при $n = 2$. Согласно (5) растворение кристалла PbF₂ в воде происходит за счет хемосорбции двух молекул воды на поверхностной “молекуле” PbF₂ в соответствии с уравнением:



Продуктами реакции должны быть малорастворимый гидроксид свинца и молекулы HF.

Действительно, при растворении фторида свинца в воде поверхность образца покрывается белой твердой пленкой (рис. 3б), химический состав которой по данным химического и рентгенографического анализа соответствует соединению Pb(OH)₂ [22]. Кристаллическая структура продукта растворения Pb(OH)₂ (гексагональная сингония) сильно отличается от структуры исходного кристалла β-PbF₂ (ромбическая сингония) [17], поэтому образование осадка происходит за пределами кристаллической решетки растворяемого кристалла.

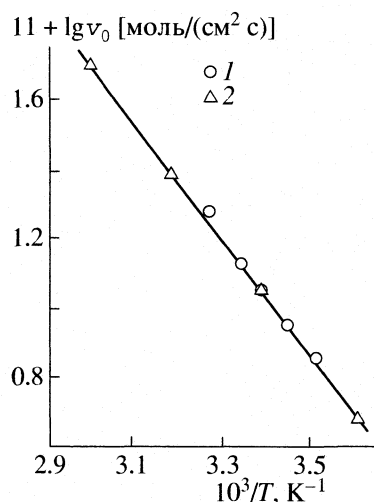


Рис. 4. Температурная зависимость удельной скорости растворения в воде кристаллов фторида свинца по сводным данным для условий естественной конвекции (1) и вращающегося диска (2).

При вращении образцов с частотой 900 об/мин осадок частично сносится с поверхности кристалла, но при этом кинетические характеристики процесса растворения (v_0 и E_k) остаются постоянными в пределах случайной погрешности измерения. На зависимости $\lg v_0$ от T^{-1} (рис. 4) экспериментальные точки для условий естественной конвекции и вращающегося диска находятся на одной прямой. Это свидетельствует о практически недиффузионном механизме растворения PbF_2 в воде, а также о том, что твердая пленка продукта реакции $Pb(OH)_2$, которая при естественной конвекции раствора покрывает поверхность образца PbF_2 , а при быстром вращении образца частично удаляется с поверхности, слабо влияет на кинетику растворения PbF_2 в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schoonman I., Kocteweg G.A., Bonne R.W. // Solid State Commun. 1975. V. 16. № 1. P. 9.
- Beaumont I.H., Bourdillon A.I., Bordas I. // I. Phys. C.: Solid State Phys. 1977. V. 10. № 5. P. 767.
- Мурин И.В., Глумов О.В. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 2. С. 624.
- Мурин И.В., Глумов О.В., Чернов С.В. // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов, 9–11 октября 1984 г. Душанбе. М., 1984. С. 233.
- Куликов Б.А., Сабо Н.В. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 5. С. 1185.
- Таранцова М.И., Куликов Б.А., Чайкина М.В. и др. // Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук. 1980. В. 4. № 9. С. 55.
- Куликов Б.А., Катаев Г.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 10. С. 2718.
- Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 10. С. 1793.
- Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 10. С. 1801.
- Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Физматиздат, 1959. 699 с.
- Куликов Б.А., Лось Е.Б., Куликова Н.В. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков: Технологический центр. 2005. 1/2 (13). С. 115.
- Куликов Б.А., Катаев Г.А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 7. С. 1696.
- Зайцев И.Д., Асеев Р.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник. М.: Химия, 1988. 415 с.
- Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
- Куликов Б.А., Катаев Г.А. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 9. С. 2257.
- Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
- Справочник химика в 6 т. / Под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд. перераб. и доп. М.; Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1963. Т. 1. С. 486–487.
- Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. 968 с.
- Уэллс А. Структурная неорганическая химия в 3 т. / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. Т. 1. 417 с.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 480 с.
- Справочник химика в 6 т. / Под ред. Б.П. Никольского. 2-е изд. перераб. и доп. М.; Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 77–144.
- Куликов Б.А., Катаев Г.А., Томашевская С.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 2153.

УДК 541.8:532.14

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ СОСТАВА СМЕШАННОГО
РАСТВОРИТЕЛЯ МЕТИЛПИРРОЛИДОН–ВОДА

© 2008 г. А. Н. Новиков*, О. Ф. Ленина*, В. А. Василёв**

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

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

E-mail: uroboros@newmsk.tula.net

Поступила в редакцию 18.06.2007 г.

Исследованы плотности растворов галогенидов щелочных металлов в смесях метилпирролидон (МП) – вода во всем интервале составов смешанного растворителя при 298.15 К. Рассчитаны стандартные парциальные мольные объемы \bar{V}_2° электролитов. Установлены линейные зависимости \bar{V}_2° галогенидов щелочных металлов в смесях МП – H₂O от соответствующих значений \bar{V}_2° для водных растворов, на основании которых определены стандартные парциальные мольные объемы ионов \bar{V}_i° в исследованных смесях. Рассчитаны стандартные парциальные мольные объемы переноса ионов из воды в смеси МП – вода.

Данная работа является продолжением систематических исследований термодинамических свойств растворов на основе апротонного диполярного растворителя метилпирролидона [1–5]. Изучение многих свойств бинарной системы МП–вода [6–11] свидетельствует о специфическом взаимодействии ее компонентов, приводящем к образованию ассоциатов состава МП · 2H₂O, что должно находить отражение и на свойствах трехкомпонентных систем. Исследование растворов в смешанных растворителях представляет не только теоретический, но и практический интерес, так как большинство химических процессов в промышленности протекает именно в таких системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования плотности растворов использовали прецизионную пикнометрическую установку [12]. Погрешность измерения плотности растворов составила $\pm 2 \times 10^{-5}$ г/см³. Для приготовления смешанного растворителя использовали дважды перегнанную воду и МП квалификации “ч.”, осушенный молекулярными ситами марки 4А и дважды перегнаный под вакуумом. Остаточное содержание воды в образцах МП определяли титрованием по методу Фишера и учитывали при приготовлении смешанного растворителя. В работе использовали галогениды щелочных металлов квалификации “ос.ч.”, осушенные под вакуумом в течение 8–10 ч при 303–313 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследованы плотности (ρ) растворов иодидов натрия, калия, рубидия, цезия и бромида калия в смешанном растворителе МП – вода при мольных долях неводного компонента ($x_{МП}$) 0.1006, 0.7519, 0.8994. Результаты измерений ρ представлены в табл. 1. Экспериментальные данные о ρ растворов при $x_{МП}$ 0.3325 и 0.5003 приведены нами ранее в работе [5].

На основании имеющихся данных вычислены кажущиеся мольные объемы Φ_V галогенидов щелочных металлов в смесях МП – вода, концентрационные зависимости которых описываются уравнением Мэссона [13]:

$$\Phi_V = \Phi_V^\circ + S_V c^{1/2}, \quad (1)$$

где S_V – определяемая экспериментально постоянная, c – молярная концентрация.

Для нахождения стандартных парциальных мольных объемов $\bar{V}_2^\circ = \Phi_V^\circ$ галогенидов щелочных металлов в смесях МП – вода, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, зависимости $\Phi_V = f(m^{1/2})$ аппроксимированы уравнениями линейной регрессии с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi_V$. Значения \bar{V}_2° галогенидов щелочных металлов в смесях МП – вода, а также в МП и H₂O приведены в табл. 2. Как следует из данных табл. 2, с увеличением содержания МП в смеси величины

Таблица 1. Плотности растворов галогенидов щелочных металлов в смешанном растворителе МП–вода при 298.15 К

m , моль/кг МП–H ₂ O	ρ , г/см ³	m , моль/кг МП–H ₂ O	ρ , г/см ³	m , моль/кг МП–H ₂ O	ρ , г/см ³	m , моль/кг МП–H ₂ O	ρ , г/см ³
NaI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.1006$)				RbI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.1006$)			
0.0000	1.02670	0.7495	1.10804	0.0000	1.02670	0.7498	1.14239
0.0994	1.03772	0.9998	1.13414	0.1003	1.04282	0.9995	1.17856
0.2994	1.05980	1.4993	1.18440	0.3009	1.07436	1.4991	1.24808
0.4998	1.08159	1.9991	1.23258	0.5000	1.10493	1.9997	1.31410
NaI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.7519$)				RbI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.7519$)			
0.0000	1.03499	0.5003	1.09174	0.0000	1.03499	0.5006	1.11708
0.1006	1.04677	0.7505	1.11887	0.1005	1.05196	0.7506	1.15609
0.2012	1.05829	1.5006	1.19490	0.2011	1.06866	1.0007	1.19389
0.3003	1.06951			0.3006	1.08497		
NaI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.8994$)				RbI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.8994$)			
0.0000	1.03067	0.4999	1.08882	0.0000	1.03067	0.5004	1.11376
0.1016	1.04280	0.7507	1.11699	0.1011	1.04800	0.7493	1.15307
0.2020	1.05463	1.0000	1.14393	0.2002	1.06465	1.0004	1.19149
0.3002	1.06608	1.5015	1.19644	0.2996	1.08117		
KI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.1006$)				CsI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.1006$)			
0.0000	1.02670	0.7508	1.11239	0.0000	1.02670	0.4996	1.12508
0.1005	1.03875	1.0001	1.13930	0.1001	1.04684	0.7505	1.17131
0.2000	1.05038	1.5015	1.19126	0.2005	1.06673	0.9997	1.21636
0.2998	1.06190	2.0008	1.24044	0.2885	1.08398	1.5001	1.30273
0.5006	1.08469			KBr–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.1006$)			
KI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.7519$)				0.0000	1.02670	0.7497	1.08723
0.0000	1.03499	0.5011	1.09645	0.1278	1.03741	0.9997	1.10642
0.1009	1.04775	0.7507	1.12564	0.2015	1.04346	1.5002	1.14342
0.2001	1.06005	1.0015	1.15420	0.5002	1.06762	2.0020	1.17877
0.3004	1.07231	1.5022	1.20890				
KI–МП–H ₂ O ($x_{МП} = 0.8994$)							
0.0000	1.03067	0.3998	1.08095				
0.1006	1.04367	0.5001	1.09314				
0.2000	1.05623	0.7501	1.12293				
0.3000	1.06866	1.0005	1.15189				

Таблица 2. Стандартные парциальные мольные объемы электролитов \bar{V}_2° (см³/моль) в смешанном растворителе МП–вода, МП и воде при 298.15 К

$x_{\text{МП}}$	NaI	KI	RbI	CsI	KBr
0.00 [14]	35.0	45.2	50.3	57.5	33.7
0.10	39.1	48.0	53.3	60.9	35.6
0.33 [5]	41.2	50.1	54.3	63.3	36.1
0.50 [5]	39.2	47.6	51.1	57.5	34.2
0.75	33.7	41.5	45.7	53.3*	–
0.90	31.2	38.1	42.7	55.1*	–
1.00 [1]	27.4	35.4	39.3	45.5	–

Примечание. Звездочкой отмечены значения, рассчитанные по (2).

\bar{V}_2° возрастают, достигая максимума при $x_{\text{МП}} = 0.33$, когда в растворе преобладают ассоциаты МП · 2H₂O, а затем монотонно уменьшаются. Это свидетельствует о сложном характере межчастичного взаимодействия в исследуемых раство-

рах, на которое существенное влияние оказывают свойства бинарной системы МП – вода.

Для анализа этих взаимодействий большое значение имеет разделение величин \bar{V}_2° на ионные составляющие. Однако определение термодинамических характеристик индивидуальных ионов в растворе по-прежнему представляет собой сложную задачу. Значения \bar{V}_i° одного и того же иона даже в растворителях одного класса иногда различаются в несколько раз [15, 16]. Широко используемый для неводных растворов метод тетрафениларсониевого-тетрафенилборатного допущения (ТАТБ) [17–20] в смешанных растворителях не всегда дает согласующиеся результаты [21]. В этом случае для получения информации о взаимодействиях ион–растворитель может оказаться полезным распространение на неводные и смешанные растворители одной из известных шкал ионных составляющих в водных растворах.

В работах [2–4] нами установлено, что за исключением иона лития и его солей стандартные парциальные мольные объемы электролитов \bar{V}_2° и индивидуальных ионов \bar{V}_i° (катионов щелочных металлов и галогенид-анионов) подчиняются линейной зависимости (рис. 1, зависимость I):

$$\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{МП}) = a\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{H}_2\text{O}), \quad (2)$$

позволившей распространить систему стандартных ионных объемов в водном растворе [14] на растворы в МП ($\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{МП})$ и $\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{H}_2\text{O})$) – стандартные значения парциального мольного объема данного электролита (или данного иона) для метилпирролидинового и водного растворов соответственно, a – эмпирическая постоянная, равная 0.784).

Наличие подобных корреляций установлено и для других апротонных диполярных растворителей (ДМСО, ДМФА, ПК, ГМФТА), которые также были предложены для расчета стандартных значений объема ионов в указанных растворителях [5].

Изложенный выше подход мы использовали при обработке данных о \bar{V}_2° галогенидов щелочных металлов в смешанном растворителе МП – вода. Для величин $\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{МП–H}_2\text{O})$ и $\bar{V}_{2(i)}^\circ(\text{H}_2\text{O})$ получены аналогичные уравнению (2) соотношения (рис. 1); значения постоянной a приведены в табл. 3.

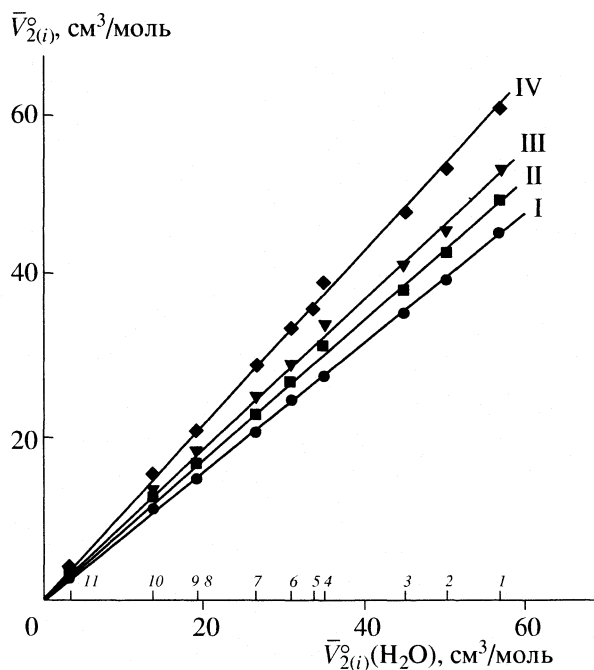


Рис. 1. Зависимости стандартных парциальных мольных объемов электролитов \bar{V}_2° и ионов \bar{V}_i° в МП (I) и смесях МП–H₂O при $x_{\text{МП}} = 0.9$ (II), 0.75 (III), 0.1 (VI) от \bar{V}_2° и \bar{V}_i° в воде; 1 – CsI, 2 – RbI, 3 – KI, 4 – NaI, 5 – KBr, 6 – I[–], 7 – Cs⁺, 8 – Rb⁺, 9 – Br[–], 10 – K⁺, 11 – Na⁺.

Экстраполяцией зависимости (2) для растворов с $x_{\text{МП}} = 0.75$ и 0.90 определены значения \bar{V}_2° (МП–H₂O) иодида цезия (табл. 2.). Результаты расчета \bar{V}_i° (МП–H₂O) приведены в табл. 4.

Парциальный мольный объем иона может быть представлен как сумма нескольких вкладов [22]:

$$\bar{V}_i^\circ = \bar{V}_{\text{вн}}^\circ + \bar{V}_{\text{эл}}^\circ + \bar{V}_{\text{ст}}^\circ, \quad (3)$$

где $\bar{V}_{\text{вн}}^\circ$ – “внутренний” (собственный) объем иона, $\bar{V}_{\text{эл}}^\circ$ – вклад, обусловленный электрострикцией растворителя под действием иона, $\bar{V}_{\text{ст}}^\circ$ – вклад, обусловленный изменением объема от стерического несоответствия частиц растворенного вещества и растворителя.

Значения $\bar{V}_{\text{эл}}^\circ$ отрицательны и зависят от диэлектрической проницаемости и сжимаемости растворителя [16]. Вклад $\bar{V}_{\text{ст}}^\circ$ может быть разделен на две составляющие: одна из которых отрицательная, обусловленная возможностью размещения иона в пустотах структуры растворителя (так называемый “фактор упаковки”), другая, связанная с разрушением первичной структуры растворителя и ее локальной перестройкой вблизи иона. В случае изученных нами растворов на основе смесей МП–H₂O вторая составляющая видимо имеет положительный знак.

Расчет стандартных парциальных мольных объемов переноса ионов из воды в смешанный растворитель $\Delta\bar{V}_{i(\text{пер})}^\circ$ позволяет исключить собственный объем иона:

$$\begin{aligned} \Delta\bar{V}_{i(\text{пер})}^\circ &= \bar{V}_i^\circ(\text{МП-H}_2\text{O}) - \bar{V}_i^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= \Delta\bar{V}_{\text{эл}(\text{пер})}^\circ + \Delta\bar{V}_{\text{ст}(\text{пер})}^\circ. \end{aligned} \quad (4)$$

Зависимости $\Delta\bar{V}_{i(\text{пер})}^\circ$ от состава смешанного растворителя МП – вода представлены на рис. 2. С увеличением содержания МП в смеси до $x_{\text{МП}} \sim 0.3$ для всех ионов наблюдается рост значений $\Delta\bar{V}_{i(\text{пер})}^\circ$, а затем их монотонное уменьшение. Такой ход кривых обусловлен, на наш взгляд, следующими причинами. Как следует из уравнения (4), знак функции переноса $\Delta\bar{V}_{i(\text{пер})}^\circ$ определяется соотношением вкладов $\Delta\bar{V}_{\text{эл}(\text{пер})}^\circ$ и $\Delta\bar{V}_{\text{ст}(\text{пер})}^\circ$.

Добавление МП к воде вызывает разрушение ее тетраэдрической сетки водородных связей и образование ассоциатов МП · 2H₂O. Это приводит при $x_{\text{МП}} \sim 0.3$, где концентрация ассоциатов максимальна, к формированию плотноупакован-

Таблица 3. Значения коэффициента a в уравнении (2) (r – коэффициент корреляции)

Параметр	$x_{\text{МП}}$					
	0.10	0.33	0.50	0.75	0.90	1.00 [1]
a	1.066	1.100	1.011	0.923	0.856	0.784
r	0.992	0.996	0.999	0.966	0.970	0.999

ной структуры с минимальным свободным объемом и преобладанию положительной составляющей $\Delta\bar{V}_{\text{ст}(\text{пер})}^\circ$. Дальнейшее увеличение содержания МП в смешанном растворителе приводит к уменьшению концентрации ассоциатов, разрыхлению структуры растворителя и увеличению отрицательной составляющей $\Delta\bar{V}_{\text{ст}(\text{пер})}^\circ$. Кроме того, возрастает роль вклада $\Delta\bar{V}_{\text{эл}(\text{пер})}^\circ$ ввиду лучшей сжимаемости МП по сравнению с водой (по данным Маркуса [23] значения электрострикционных вкладов $\bar{V}_{\text{эл}}^\circ$ в воде и МП соответственно равны 2.91 и 21.40 см³/моль).

Как следует из данных, представленных на рис. 2 и в табл. 4, при $x_{\text{МП}} \sim 0.5$ значение \bar{V}_i° (H₂O) ~

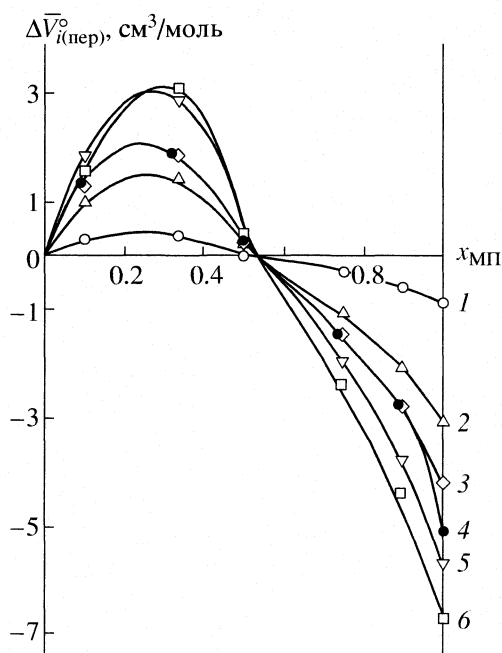


Рис. 2. Зависимости стандартных парциальных мольных объемов переноса ионов из воды в МП и смеси МП–H₂O от состава смешанного растворителя: 1 – Na⁺, 2 – K⁺, 3 – Rb⁺, 4 – Br⁻, 5 – Cs⁺, 6 – I⁻.

Таблица 4. Стандартные парциальные мольные объемы (см³/моль) ионов в смешанном растворителе МП–вода, МП и воде при 298.15 К

Ион	H ₂ O [14]	МП [2, 4]	МП–H ₂ O (x = 0.1)	МП–H ₂ O (x = 0.33)	МП–H ₂ O (x = 0.5)	МП–H ₂ O (x = 0.75)	МП–H ₂ O (x = 0.9)
Na ⁺	4.1	3.2	4.4	4.5	4.1	3.8	3.5
K ⁺	14.3	11.2	15.2	15.7	14.5	13.2	12.2
Rb ⁺	19.4	15.2	20.7	21.3	19.6	17.9	16.6
Cs ⁺	26.6	20.9	28.4	29.3	26.9	24.6	22.8
I [–]	30.9	24.2	32.9	34.0	31.2	28.5	26.5
Br [–]	19.4	14.3	20.7	21.3	19.6	17.9	16.6

$\sim \bar{V}_i^\circ$ (МП–H₂O), что представляется весьма интересным и требующим интерпретации. Пока же отметим, что этот факт свидетельствует о взаимной компенсации электрострикционного и стерического вкладов в растворе с данным составом смешанного растворителя. При $x_{МП} > 0.5$ положение кривых на рис. 2, на наш взгляд, определяется влиянием “фактора упаковки”. Небольшой по размерам ион Na⁺ ($r_i = 0.121$ нм)¹ легко “встраивается” в пустоты структуры воды ($r_{H_2O} = 0.138$ нм) и смеси МП – вода ($r_{МП} = 0.280$ нм); в итоге, указанный фактор мало влияет на функцию переноса $\Delta \bar{V}_{i(пер)}^\circ$. Большие по размерам ионы K⁺, Rb⁺, Br[–], Cs⁺, I[–] (для них $r_{H_2O} < r_i < r_{МП}$, где r_{H_2O} и $r_{МП}$ – радиусы молекул воды и МП) хорошо “встраиваются” в структуру смешанного растворителя МП–H₂O и с увеличением r_i – все хуже в структуру воды; в итоге, функция переноса $\Delta \bar{V}_{i(пер)}^\circ$ по абсолютной величине возрастает от иона K⁺ к иону I[–].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
2. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1391.
3. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1394.
4. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
5. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Изв. ТулГУ. Сер. Химия. 2006. Вып. 6. С. 33.
6. Афанасенко Л.Д., Ярым-Агаев Н.Л., Цыбульский Е.О. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 2. С. 184.
7. Guarino G., Ortona O., Sartorio R. et al. // J. Chem. Eng. Data. 1985. V. 30. P. 366.
8. Рябцева Н.В., Рудин В.Я., Калинин В.П. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 5. С. 1138.
9. Афанасенко Л.Д., Ярым-Агаев Н.Л., Билобров В.М. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 2. С. 153.
10. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 12. С. 53.
11. Zaichikov A.M., Bushuev Y.G., Krestov G.A. // J. Thermal. Analysis. 1995. V. 45. P. 687.
12. Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 12. С. 2082.
13. Masson D.O. // Philos. Mag. 1929. V. 8. № 49. P. 218.
14. Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 952.
15. Колкер А.М., Сафонова Л.П. // Ионная сольватация. М.: Наука, 1987. С. 199.
16. Marcus Y., Hefter G. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 7. P. 3405.
17. Alexander R., Parker A.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5539.
18. Dack M.R., Bird K.J., Parker A.J. // Aust. J. Chem. 1975. V. 28. P. 955.
19. Krumgalz B.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1. 1980. V. 76. P. 1887.
20. Marcus Y. Ion solvation. Chichester etc.: Wiley, 1985. 306 p.
21. Marcus Y. // J. Solut. Chem. 2005. V. 34. № 3. P. 317.
22. Василёв В.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 3. С. 796.
23. Marcus Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 39. P. 18541.

¹ О системе ионных радиусов в растворах (r_i) см. в [3].

РАСТВОРИМОСТЬ ОЗОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ,
ФОСФОРНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

© 2008 г. А. В. Леванов, И. В. Кусков, Э. Е. Антипенко, В. В. Луни

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

E-mail: levanov@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 16.07.2007 г.

Определена растворимость озона в чистой воде и в водных растворах серной, фосфорной и хлорной кислот при 20°C. Показано, что при возрастании концентрации H_3PO_4 и HClO_4 (до 14.8 и 9.5 М соответственно) растворимость озона монотонно уменьшается; в серной кислоте растворимость озона принимает минимальное значение при концентрации 12 М, а затем возрастает и в 17.9 М H_2SO_4 достигает почти такого же значения, как и в чистой воде. Установлено, что отношение концентрации O_3 в растворе к его концентрации в газовой фазе в чистой воде равно 0.276, в 12 М H_2SO_4 – 0.122, в 17.9 М H_2SO_4 – 0.265. Проведено сопоставление полученных в работе результатов с имеющимися литературными данными.

Количественные данные о растворимости озона необходимы как при его практическом применении, так и в связи с решением ряда задач, относящихся к фундаментальной науке. Растворы озона в кислотах находят применение в гидрометаллургии при кислотном выщелачивании редких и цветных металлов. В атмосферной химии необходимо учитывать возможность взаимодействия озона с кислотными аэрозолями. Поэтому изучение растворимости озона в водных растворах сильных неорганических кислот представляет значительный интерес. В литературе имеются данные в основном о растворимости озона в серной кислоте, причем они носят достаточно противоречивый характер. Цель настоящей работы – исследование растворимости озона в водных растворах серной, фосфорной и хлорной кислот, в интервале концентраций от 0 до 17.9, 14.8 и 9.5 М (95.7, 85.7 и 61 мас. %) соответственно.

Как известно, при растворении газов в воде (при отсутствии химического взаимодействия газа с растворителем) выполняется закон Генри, согласно которому концентрация газа в растворе пропорциональна его парциальному давлению над раствором. Константа Генри зависит от температуры и природы растворителя. Строго говоря, закон Генри является предельным законом, справедливым для бесконечно разбавленных растворов, однако практически при невысоких давлениях он справедлив для растворов большинства газов в воде. При невысоких давлениях можно также пренебречь отклонениями газов от идеальности. Указанные допущения принимаются в большинстве работ, посвященных растворимости озона в водных средах, в том числе и в настоящей работе.

В качестве меры растворимости газа используют различные выражения константы Генри, а также “коэффициенты абсорбции” (см., например, [1]). Коэффициент абсорбции Бунзена β равен числу объемов газа, приведенному к 1 атм и 0°C, растворенному в одном объеме растворителя при данной температуре и парциальном давлении газа 1 атм. Коэффициент абсорбции Оствальда λ равен отношению объема газа при давлении 1 атм и данной температуре, растворенного в жидкости, к объему этой жидкости при тех же давлении и температуре. Эти коэффициенты связаны соотношением

$$\lambda = \beta T / 273.15,$$

где T – температура, К.

Выражение закона Генри, используемое в настоящей работе, имеет вид

$$H = [X] / c(X),$$

где H – безразмерная константа Генри, $[X]$ – молярная объемная концентрация X в растворе, $c(X)$ – молярная объемная концентрация X в газовой фазе, причем обе концентрации выражены в одних и тех же единицах. При пренебрежении сжимаемостью жидкости и изменением ее объема за счет растворения газа безразмерная константа Генри H равна коэффициенту абсорбции Оствальда:

$$H = \lambda.$$

В литературе распространено использование константы Генри

$$K_H = m(X) / p(X),$$

где $m(X)$ – молярная концентрация X в растворе, моль/кг; $p(X)$ – парциальное давление озона над

Значения H (моль л⁻¹/моль л⁻¹), K_H (моль л⁻¹/бар), $\Delta_{\text{sol}}H$ и $\Delta_{\text{sol}}U$ (кДж/моль) для растворимости озона в воде при 20°C

K_H	H	$-\Delta_{\text{sol}}H$ ($-\Delta_{\text{sol}}U$)	Ссылка
0.00981	0.239	(33.5)	[2]
0.0119	0.290 (рН 3)	23.5	[3]
0.0113	0.275 (рН 4.75)	22.3	[4]
0.0128	0.313 (рН 3.4)	19.1	[5]
0.0137	0.333 (рН 3)	20.2	[6]
0.0116	0.284 (рН 5)		[6]
0.0090	0.22 (рН 0)	–	[7]
0.012	0.30 (рН 6)	–	[7]
0.0094	0.23 (рН 10.6)	–	[7]
0.0126	0.308	20.0	[8]
0.0108	0.263	20.0	[9]
0.0140	0.341	22.4	[10]
0.0108	0.264	20.8	[11]
0.0130	0.317	–	[12]
0.00985	0.24 (разб. H ₂ SO ₄)	–	[13]
0.0168	0.41 (рН 3, 0.033 M Na ₂ SO ₄)	–	[14]
0.0120	0.292 (25°C)	–	[15]
0.0104	0.253	24.1	[16]
0.0117	0.286	22.8	[17]
0.0120	0.292	23.1	[18]
0.00956	0.233	24.8 (22.3)	[19]
0.0174	0.424	29.6 (27.2)	[20]
0.0126	0.306	21.9 (19.4)	[21]
0.0140	0.34	16.1 (13.7)	[22]
0.0103	0.250 (0.01 M HClO ₄)	24.4 (22.0)	[23]
0.00874	0.213	35.8 (33.4)	[24]
0.0140	0.34	16.8 (14.5)	[25]
0.0142	0.345	16.4 (14.0)	[26]
0.0110	0.29	26.4 (23.9)	[27]
0.0190	0.46 (18°C)	–	[28]
0.00944	0.23 (0.05 M H ₂ SO ₄)	23.9 (21.6)	[29]
0.0152	0.371	22.1 (19.7)	[30]
0.0127	0.310 (разб. H ₂ SO ₄)	21.5 (18.9)	[30]
0.0161	0.39 (18.2°C)	–	[31]

Примечания. В [2] – стандартные данные Международной озоновой ассоциации. Согласно работам [3–6] приведены рекомендуемые значения. Из данных [13, 19–27, 29, 30] получена оценка приведенных величин.

раствором, бар. Константа K_H соответствует стандартному состоянию с давлением 1 бар. Константы Генри H и K_H связаны соотношением

$$K_H = H \times 100/\rho RT,$$

где ρ – плотность раствора, г/см³; R – универсальная газовая постоянная, Дж моль⁻¹ К⁻¹. С учетом точности экспериментальных данных по растворимости озона для воды и разбавленных водных растворов при всех исследованных температурах соотношение между H и K_H преобразуется к виду

$$K_H = H \times 100/RT.$$

Температурная зависимость констант H и K_H определяется выражениями

$$\frac{d \ln H}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{sol}}U^\circ}{R}, \quad \frac{d \ln K_H}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{\text{sol}}H^\circ}{R},$$

где $\Delta_{\text{sol}}U^\circ$ и $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ – стандартная внутренняя энергия и энтальпия растворения озона соответственно.

В таблице приведена сводка литературных данных по растворимости озона в воде. В случае, когда производилась оценка внутренней энергии и энтальпии растворения, использовались только те данные оригинальных работ, которые не были искажены из-за разложения озона. Принималось, что $\Delta_{\text{sol}}U^\circ$ и $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ не зависят от температуры. При составлении таблицы учитывалось большинство известных и доступных нам данных по соответствующей проблеме. Рассматривались и достаточно старые работы, поскольку результаты некоторых из них приводятся в известных обзорах, монографиях и справочниках. Так, сведения о растворимости озона в воде в обзоре [32] и в монографиях [1, 33] основаны исключительно на данных [26]. В International Critical Tables [34] рассматриваются только данные [30]. В справочнике [35] растворимость озона дается согласно двум источникам: [26] и [30]. Укажем также на весьма подробные обзорные работы, посвященные растворимости озона: [2, 6, 36–38].

Данные таблицы характеризуются большим разбросом. В основном это обусловлено двумя факторами. Во-первых, в воде и водных растворах происходит реакция разложения озона, причем примеси и случайные загрязнения могут существенно влиять на ее скорость. Во-вторых, применявшаяся в большинстве работ иодометрическая методика определения озона может давать ошибочные результаты. Важнейший источник ошибок – избыточное выделение иода за счет цепной реакции иодид-иона с озоном в кислой среде [38], а также окисление иодид-иона кислородом [39]. При этом подчеркивается [39], что оксиды азота и нитрит-ионы (они могут образовываться, если для питания озонатора используют воздух или кислород с примесью азота) проявляют очень сильное каталитическое действие в реакции иодид-иона с

кислородом, даже когда присутствуют в ничтожно малых количествах.

Так как озон термодинамически неустойчивое вещество, то в растворах всегда протекает реакция его разложения. При рассмотрении растворимости озона это необходимо учитывать. В стационарных условиях концентрация озона в растворе будет определяться из условия равенства скоростей его растворения и разложения: $w_{\text{sol}} = w_{\text{d}}$. Скорость растворения озона пропорциональна разности между его максимально возможной концентрацией в растворе в отсутствие разложения и действительной концентрацией:

$$w_{\text{sol}} = \kappa(Hc(\text{O}_3) - [\text{O}_3]).$$

В этом выражении κ – коэффициент скорости растворения, H – безразмерная константа Генри, $c(\text{O}_3)$ – концентрация в газовой фазе, $[\text{O}_3]$ – концентрация в растворе. Разложение озона можно с хорошей точностью рассматривать как реакцию первого порядка с эффективной константой k_{d} :

$$w_{\text{d}} = k_{\text{d}}[\text{O}_3].$$

Приравнявая выражения скоростей растворения и разложения, получаем для концентрации озона в растворе

$$[\text{O}_3] = Hc(\text{O}_3)/(1 + k_{\text{d}}/\kappa).$$

Коэффициент пропорциональности между концентрациями озона в растворе и в газовой фазе в настоящей работе называется *кажущейся константой Генри* и обозначается H^* :

$$H^* = H/(1 + k_{\text{d}}/\kappa).$$

Необходимо отметить, что прямая пропорциональность между $[\text{O}_3]$ и $c(\text{O}_3)$ имеет место только при первом кинетическом порядке реакции разложения озона.

В ходе экспериментов определялась именно кажущаяся константа Генри H^* . С учетом специфики проведения экспериментов (скорость разложения озона в кислых растворах, как правило, мала, а скорость растворения в барботажном реакторе достаточно велика), можно предположить, что $k_{\text{d}} \ll \kappa$, следовательно, $H^* \cong H$. Для более строгих выводов необходимо определение численного значения κ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по растворению проводили в проточном барботажном реакторе при комнатной температуре (20°C). Озон получали при пропускании особо чистого кислорода через барьерный разряд в озонаторе. Концентрацию озона в газовой фазе на входе в реактор в ходе эксперимента поддерживали постоянной (10.0, 20.0 или 30.0 г/м³). Ее контролировали с помощью фотометра Медозон-254/5, предварительно проверен-

ного по спектрофотометру Agilent-8453. Скорость потока газовой смеси была равна 21 л/ч.

Для приготовления растворов кислот использовали однократно дистиллированную воду, концентрированную серную кислоту “ос.ч.” или “х.ч.”, концентрированную фосфорную кислоту “х.ч.”, концентрированную хлорную кислоту “х.ч.”. В некоторых случаях перед проведением основных экспериментов сернокислые растворы предварительно озонировали в течение 1–2 ч. Реактор для растворения представлял собой стеклянный цилиндр (внутренний диаметр 3 см) со впаянным в дно фильтром из пористого стекла, через который поступала исходная смесь газов. В ходе эксперимента в реактор помещали 150 мл раствора кислоты и пропускали озонированный кислород в течение 20–30 мин. Затем производили отбор пробы раствора. Оптическую плотность озона в пробе измеряли при 260 нм на спектрофотометре Agilent-8453 в зависимости от времени; начало отсчета времени – момент отбора пробы. Вследствие разложения озона оптическая плотность уменьшается.

Концентрацию растворенного озона непосредственно в реакторе определяли следующим образом. Выбирали начальный линейный участок зависимости $\ln A_{260}(t)$ и аппроксимировали его с помощью линейной функции:

$$\ln A_{260}(t) = b - k_{\text{d}}t.$$

Коэффициент b полученной зависимости есть логарифм оптической плотности при $t = 0$:

$$b = \ln A_{260}(0),$$

где $A_{260}(0)$ – оптическая плотность раствора в момент отбора пробы, т.е. именно в реакторе. Концентрацию озона рассчитывали по закону Бугера–Ламберта–Бера

$$A_{260} = \epsilon_{260}[\text{O}_3]l,$$

где $\epsilon_{260} = 3000$ л/(моль см) – коэффициент поглощения озона при 260 нм, $[\text{O}_3]$ – концентрация озона в растворе, моль/л, $l = 1$ см – длина оптического пути.

Получаемый в результате аппроксимации коэффициент k_{d} есть кажущаяся константа скорости разложения озона в растворе в предположении о первом порядке реакции разложения. Отметим, что описание разложения озона в растворе с помощью реакции первого порядка справедливо только для начальных участков кинетических кривых. В дальнейшем ход кинетических кривых в координатах $\ln A_{260} - t$ отклоняется от прямолинейного, причем иногда весьма существенно.

В качестве меры растворимости озона использовали кажущуюся константу Генри H^* (безразмерную), которую вычисляли согласно выражению

$$H^* = [\text{O}_3]/c(\text{O}_3),$$

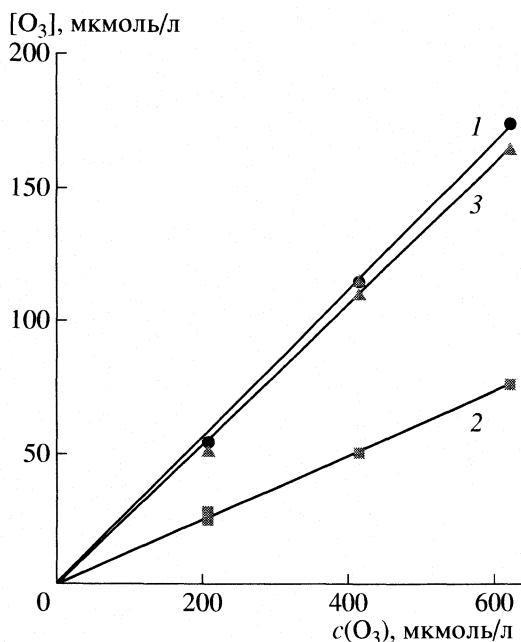


Рис. 1. Зависимости концентрации озона в растворе $[O_3]$ от концентрации его в газовой фазе для воды (1), 12М (2) и 17.9М H_2SO_4 (3).

где $[O_3]$ – концентрации растворенного озона в растворе, моль/л, $c(O_3)$ – концентрация озона в газовой фазе на входе в реактор, моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших экспериментах наблюдается прямая пропорциональность между концентрациями озона в растворах и в газовой фазе (рис. 1). Получен-

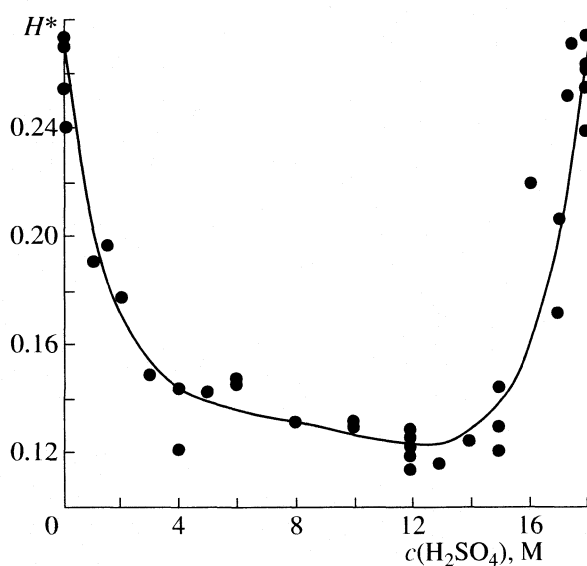


Рис. 2. Зависимость кажущейся константы Генри озона от концентрации серной кислоты в растворе при 20°C.

ное в настоящей работе значение константы Генри озона в чистой воде $H^* = 0.276$ хорошо согласуется с соответствующими литературными данными (см. таблицу).

В растворах кислот с ростом их концентрации (в сернокислых растворах до концентрации 12 М) наблюдается уменьшение растворимости озона (рис. 2–4). Это явление, называемое “высаливанием”, характерно для большинства газов в водных растворах электролитов. В сернокислых растворах (рис. 2) растворимость озона достигает минимального значения при 12 М концентрации H_2SO_4 (72 мас. %). При дальнейшем увеличении $c(H_2SO_4)$ растворимость озона повышается, и в 17.9 М (95.7 мас. %) H_2SO_4 (это наибольшая концентрация кислоты в наших экспериментах) достигает почти такого же значения, как и в чистой воде ($H^* = 0.265$).

Параллельно с определением кажущейся константы Генри мы определяли также кажущуюся константу скорости разложения озона по реакции первого порядка k_d . С целью удаления возможных примесей, которые могут реагировать с озоном и, таким образом, приводить к увеличению k_d , в некоторых случаях проводили предварительное озонирование сернокислых растворов. Однако ни предварительное озонирование, ни марка серной кислоты (“х.ч.” или “ос.ч.”) не влияли определенным образом на величину константы k_d :

Раствор	0–10 М H_2SO_4	12–17.9 М H_2SO_4	0–9.5 М $HClO_4$
$k_d, \text{мин}^{-1}$	0.03–0.08	0.025–0.19	0.02–0.07

В фосфорнокислых растворах константа k_d увеличивалась с ростом концентрации кислоты от

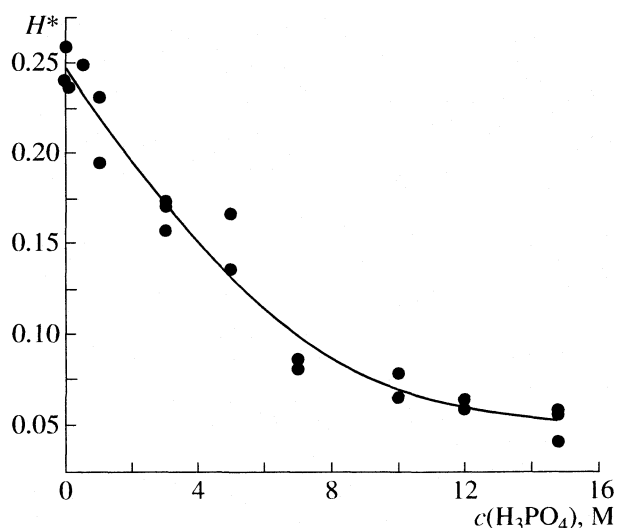


Рис. 3. Зависимость кажущейся константы Генри озона от концентрации фосфорной кислоты в растворе при 20°C.

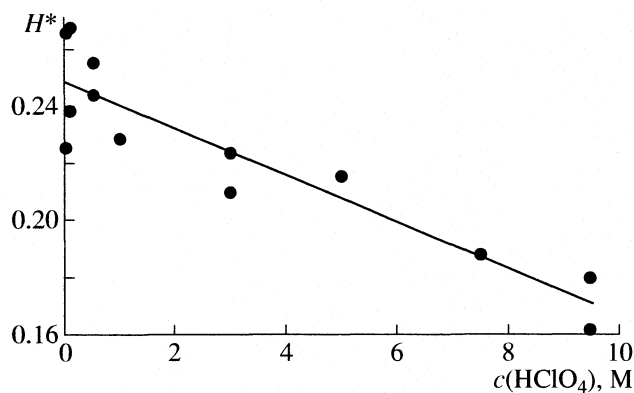


Рис. 4. Зависимость кажущейся константы Генри озона от концентрации хлорной кислоты в растворе при 20°C.

0.02–0.05 мин⁻¹ в 0–1 М Н₃Р₀₄ до 0.17–0.20 мин⁻¹ в 14.8 М Н₃Р₀₄.

Литературные данные по растворимости озона в сернокислых растворах представлены на рис. 5. Значения растворимости, приводимые нами в [40], несколько ниже полученных в настоящей работе, причем различие возрастает при увеличении концентрации кислоты. Причина этого – в больших значениях скорости разложения озона в растворе, по-видимому, из-за использования недостаточно чистой серной кислоты. Таким образом, сравнение результатов настоящей работы и [40] позволяет сделать вывод, что наличие примесей в серной кислоте может приводить к значительному уменьшению концентрации растворенного озона вследствие возрастания скорости его разложения. Особенно этот эффект будет проявляться при высоких концентрациях кислоты.

Данные [41] представляются необычными: при увеличении концентрации Н₂SO₄ от 0 до 70 мас. % растворимость озона сначала возрастает, проходит через максимум и затем уменьшается. Обусловлено это, по-видимому, несовершенством методики определения концентрации растворенного озона. Вероятно, его количество определялось как разность между общим количеством О₃, пропущенным через прибор, и количеством нерастворенного озона, попавшего в озоноуловитель. При этом “часть озона при прохождении через раствор разлагается, причем скорость распада возрастает параллельно росту концентрации” кислоты [41]. Поэтому такая методика приводила к завышению концентрации растворенного озона.

Данные [27] и [17, 18] удовлетворительно согласуются между собой и с результатами настоящей работы (до 6М Н₂SO₄). При более высоких концентрациях Н₂SO₄ наши данные и [17, 18] существенно различаются. Согласно [17, 18], растворимость озона монотонно уменьшается с ростом концентрации кислоты и в концентрирован-

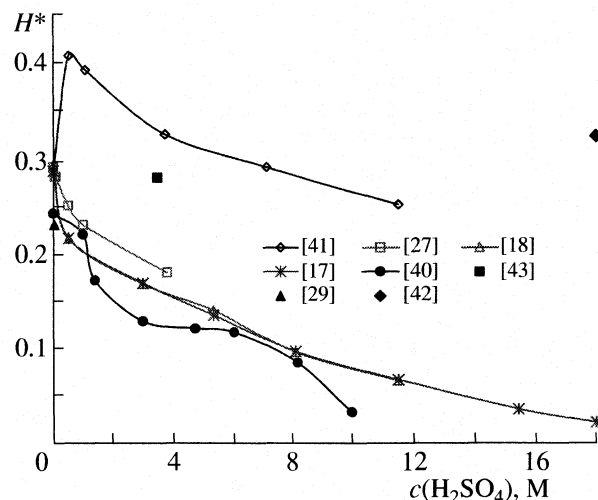


Рис. 5. Зависимости кажущейся константы Генри озона от концентрации серной кислоты в растворе при 20°C согласно литературным данным.

ной Н₂SO₄ достигает наименьшего значения. В настоящей работе установлено, что растворимость озона достигает минимального значения при 12М (72 мас. %) Н₂SO₄ ($H^* = 0.122$), а при дальнейшем увеличении концентрации кислоты – возрастает, так что в концентрированной Н₂SO₄ (17.9М = 95.7 мас. %) растворимость озона почти такая же, как в воде ($H^* = 0.265$). Мы считаем, что различие обусловлено использованием в экспериментах [17, 18] недостаточно чистой серной кислоты. В таком случае с ростом доли кислоты в растворе скорость разложения озона должна увеличиваться за счет его взаимодействия с примесями, что и приводит к снижению концентрации растворенного озона. Аналогичное явление наблюдалось в нашей работе [40]. Необходимо также отметить, что, в отличие от настоящей работы, в [17, 18] концентрация озона непосредственно в растворе не измерялась. Высокую растворимость озона в концентрированной Н₂SO₄ подтверждают также данные фирмы MKS Instruments ($H^* = 0.322$ при 20°C [42]).

Достаточно высокая растворимость озона в концентрированной серной кислоте может свидетельствовать о специфическом взаимодействии озона с растворителем. Есть и другие данные, которые подтверждают это заключение. Согласно [17, 18], теплота растворения озона в концентрированной серной кислоте существенно больше, чем в разбавленных растворах: в воде и 5–40% Н₂SO₄ значение $\Delta_{\text{sol}}H = -23$ кДж/моль, в 96%-ной Н₂SO₄ значение $\Delta_{\text{sol}}H = -54$ кДж/моль. Кроме того, установлено, что озон реагирует с олеумом (дымящей серной кислотой) с образованием пероксосерных кислот Н₂S₂O₈ и Н₂SO₅ [44]. В то же время 5–70%-ная серная кислота [41], концентри-

рованная серная кислота и моногидрат [44] химически не взаимодействуют с озоном. В концентрированной серной кислоте [45], а также в других сверхкислотах [45–48] значительно возрастает реакционная способность озона по отношению к связи С–Н в углеводородах и других органических соединениях, что объясняется в предположении образования протонированного озона HO_3^+ .

Известно, что функция кислотности Гаммета H_0 для 96%-ной H_2SO_4 равна -9 , для 100%-ной равна -11 [49]. Если протонированный озон действительно может существовать в жидких средах, то на основании приведенных выше сведений образование заметных его количеств должно происходить в средах со значением функции кислотности $H_0 < -11$.

Таким образом, на растворимость озона в серной кислоте оказывают влияние два противоположно действующих фактора: высаливание и, по видимому, специфическое взаимодействие с растворителем. Если это взаимодействие заключается в образовании протонированного озона HO_3^+ , то и в других растворителях с высокой кислотностью оно также должно проявляться. Кислотность водных растворов фосфорной и хлорной кислот, использовавшихся в наших экспериментах, была не столь значительна ($H_0 > -5.2$ для H_3PO_4 , $H_0 > -5.5$ для HClO_4 [49]); в этих растворителях наблюдалось лишь уменьшение растворимости озона с ростом концентрации кислоты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Намуот А.Ю.* Растворимость газов в воде. Справочное пособие. М.: Недра, 1991. 167 с.
2. *Bñ A.K.* // *Ozone: Sci. Eng.* 2006. V. 28. № 2. P. 67.
3. *Rischbieter E., Stein H., Schumpe A.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2000. V. 45. № 2. P. 338.
4. *Andreozzi R., Caprio V., Ermellino I. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 4. P. 1467.
5. *Kosak-Channing L. F., Helz G.R.* // *Environ. Sci. Technol.* 1983. V. 17. № 3. P. 145.
6. *Roth J.A., Sullivan D.E.* // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1981. V. 20. № 2. P. 137.
7. *Егорова Г.В., Вобликова В.А., Сабитова Л.В. и др.* // Матер. I Всеросс. конф. "Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии". М.: Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005 г. С. 236.
8. *Jacob D.J.* // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91D. P. 9807.
9. *Seinfeld J.H.* *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.* N.Y.: Wiley-Intersci. Publ., 1986.
10. *Chameides W.L.* // *J. Geophys. Res.* 1984. V. 89D. P. 4739.
11. *Hoffmann M.R., Jacob D.J.* // *SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations* / Ed. by J.G. Calvert. Boston, MA: Butterworth Publ., 1984. P. 101.
12. *Martin L.R.* // *Ibid.* P. 63.
13. *Тарунина В.Н., Тарунин Б.И., Переплетчиков М.Л., Александров Ю.А.* // *Журн. общ. химии.* 1983. Т. 53. № 7. С. 1441.
14. *Gurol M.D., Singer P.C.* // *Environ. Sci. Technol.* 1982. V. 16. № 7. P. 377.
15. *Durham J.L., Overton J.H. Jr., Aneja V.P.* // *Atmos. Environ.* 1981. V. 15. P. 1059.
16. *Kavanaugh M.C., Trussell R.R.* // *J. Am. Water Works Assoc.* 1980. V. 72. P. 684.
17. *Тюпало Н.Ф.* // *Докл. АН УССР.* 1980. Б. № 1. С. 58.
18. *Тюпало Н.Ф., Бернашевский Н.В., Степанян А.А. и др.* // *Журн. прикл. химии.* 1979. Т. 52. № 3. С. 700.
19. *Александров Ю.А., Тарунин Б.И., Переплетчиков М.Л.* // *Журн. общ. химии.* 1976. Т. 46. № 1. С. 3.
20. *Матрозов В.И., Каушанов С.А., Степанов А.М., Трегубов Б.А.* // *Журн. прикл. химии.* 1975. Т. 48. № 8. С. 1838.
21. *Kirk R.E., Othmer D.F.* *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed. V. 14. N. Y.: Wiley, 1967. P. 412.
22. *Stumm W.* // *J. Boston Soc. Civil Eng.* 1958. V. 45. P. 68.
23. *Kilpatrick M.L., Herrick C.C., Kilpatrick M.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78. P. 1784.
24. *Rawson A.E.* // *Water Eng.* 1953. V. 57. P. 102.
25. *Meddows-Taylor J.* // *J. Inst. Water Eng.* 1947. V. 2. P. 187.
26. *Briner E., Perrotet E.* // *Helv. Chim. Acta* 1939. V. 22. № 2. P. 397.
27. *Kawamura F.* // *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 1932. V. 53. P. 783.
28. *Fischer F., Tropsch H.* // *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1917. B. 50. № 10. S. 765.
29. *Luther R.* // *Z. Elektrochemie.* 1905. B. 11. № 47. S. 832.
30. *Mailfert M.* // *Compt. Rend.* 1894. V. 119. P. 951.
31. *Schöne E.* // *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1873. B. 6. № 2. S. 1224.
32. *Wilhelm E., Battino R., Wilcock R.J.* // *Chem. Rev.* 1977. V. 77. № 2. P. 219.
33. *Horváth M., L. Bilitzky, J. Hüttner.* *Ozone (Topics in Inorganic and General Chemistry, Monograph 20/Ed. by R.J.H. Clark).* Amsterdam; L.; N.Y.; Tokyo: Elsevier, 1985.
34. *Loomis A.G.* // *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, 1st ed., V. III. N.Y.: McGraw-Hill Inc., 1928. P. 255–261.
35. *Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В.* *Справочник по растворимости.* Т. 1. Кн.1. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 5, 89.
36. *IUPAC Solubility Data series, V. 7. Oxygen and Ozone* / Ed. by R. Battino. Oxford; N.Y.: Pergamon Press, 1981. P. 474–493.
37. *Александров Ю.А., Тарунин Б.И., Переплетчиков М.Л.* // *Журн. физ. химии.* 1983. Т. 57. № 10. С. 2385.

38. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 13–19, 42–43.
39. *Кольтгоф И.М., Белчер Р., Стенгер В.А., Матсуяма Дж.* Объемный анализ. Т. 3. Пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1961. С. 244–246.
40. *Леванов А.В., Кусков И.В., Зосимов А.В. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 2002. Т. 43. № 5. С. 286.
41. *Капитанов Л.И., Олещук О.Н.* // Журн. общ. химии. 1937. Т. 7. № 5. С. 839.
42. Ozone Data & Conversion Tables. MKS Instruments Inc., 2004 (www.mksinst.com).
43. *Briner E., Yalda A.* // *Helv. Chim. Acta.* 1941. V. 24. № 7. P. 1328.
44. *Rius A.* // *Helv. Chim. Acta.* 1920. V. 3. P. 347.
45. *Olah G.A., Yoneda N., Parker D.G.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. № 17. P. 5261.
46. *Yoneda N., Olah G.A.* // *Ibid.* 1977. V. 99. № 9. P. 3113.
47. *Yoneda N., Kiuchi T., Fukuhara T. et al.* // *Chem. Lett.* 1984. P. 1617.
48. *Jacquesy J.-C., Jouannetaud M.-P., Martin A.* // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1997. V. 134. № 5. P. 425.
49. Справочник химика. 2-е изд. Т. 3. Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1965. С. 117–118.

УДК 542.06:544.351.3:549.321

СИНТЕЗ СТРУКТУР ЯДРО–ОБОЛОЧКА Cd(OH)₂/CdS МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2008 г. А. С. Ворох*, Н. С. Кожевникова*, А. А. Урицкая**, А. Магерл***

* Российская академия наук, Уральское отделение, Институт химии твердого тела, Екатеринбург

** Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург

*** Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik, Universität Erlangen/Nürnberg, Germany

E-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 26.07.2007 г.

Для получения частиц гидроксида кадмия Cd(OH)₂, окруженных оболочкой сульфида CdS, путем термодинамического анализа определена область совместного устойчивого существования Cd(OH)₂ и CdS в зависимости от pH и концентрации комплексообразующего агента – аммиака. В данной области методом химического осаждения из водных растворов получены порошки при различных временах осаждения. Методом рентгенофазового анализа определены рост во времени наночастицы CdS неупорядоченной структуры и убыль гексагональной фазы Cd(OH)₂. Комплексонометрическим методом установлено, что часть кадмия образует нерастворимые структуры путем формирования сплошной оболочки наноразмерного CdS на монокристаллических частицах Cd(OH)₂. С помощью сравнительного анализа экспериментальных данных выявлена кинетика образования частиц ядро–оболочка Cd(OH)₂/CdS в системе.

Такие соединения кадмия, как сульфид CdS и гидроксид Cd(OH)₂, представляют значительный практический интерес особенно в наносостоянии. На основе наноструктурированного CdS планируется создание лазеров с повышенной излучательной способностью, эффективных термоэлектриков, квантовых точек для биохимического анализа [1–4]. Гидроксид кадмия является перспективным высокостабильным катодным материалом, а в наноструктурированном виде предлагается для использования в качестве прекурсора для получения оксида кадмия [5].

В ряде методов синтеза сульфида кадмия важную роль играет первоначальное образование гидроксида. Так, например, стабильные тонкие пленки CdS на неметаллических поверхностях могут быть получены только на предварительно образовавшейся пленке Cd(OH)₂ [6, 7]. Через сульфидизацию изолированных частиц Cd(OH)₂ методом электрохимического синтеза возможно получение наночастиц CdS [8, 9]. В последнее время особый интерес представляет получение гибридных структур типа ядро–оболочка [10], в которых соединение веществ с различными физико-химическими характеристиками позволяет получить материалы с особыми свойствами.

В данной работе рассматривается возможность получения структур типа ядро–оболочка Cd(OH)₂/CdS по одной реакции путем постепенной сульфидизации кристаллических частиц Cd(OH)₂. Наиболее простым и дешевым способом осуществления такой реакции является метод хи-

мического осаждения из водных растворов диамида тиоугольной кислоты (тиомочевины) N₂H₄CS, который выступает в роли сульфидизатора в щелочной среде [11].

Для определения области совместного устойчивого существования CdS и Cd(OH)₂ проведен термодинамический анализ начальных условий образования обеих фаз в водном щелочном растворе комплексной соли кадмия в зависимости от pH и концентрации комплексообразующего агента – аммиака. Образующийся осадок, полученный при различных временах осаждения, исследовался методом рентгенофазового анализа. Комплексонометрическим методом определяли изменение во времени количества гидроксида кадмия, не покрытого сульфидом.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОБЛАСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДА КАДМИЯ И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Расчет концентрационной области образования Cd(OH)₂ проведен по методике, описанной в [12] для ионов металлов, которые образуют при гидролизе только одноядерные гидроксокомплексы, константы равновесия для которых известны [13]. В насыщенном растворе гидроксида кадмия состояние равновесия описывается произведением растворимости

$$pK_{sp, Cd(OH)_2} = [Cd^{2+}][OH^-]^2,$$

где [Cd²⁺], [OH⁻] – равновесные концентрации свободных, не связанных в комплексы ионов кадмия и гидроксид-ионов соответственно. Условие осаждения гидроксида определяется из соотношения [Cd²⁺]₀[OH⁻]₀² > K_{sp, Cd(OH)₂}, где [Cd²⁺]₀, [OH⁻]₀ – произвольные, например, начальные концентрации свободных ионов кадмия и гидроксид-ионов.

Для того чтобы регулировать концентрацию свободных ионов кадмия и количество твердофазного Cd(OH)₂, целесообразно перевести ионы кадмия в комплексные соединения. В качестве комплексующего агента использовали аммиак. В щелочных аммиачных растворах концентрация свободных ионов металла [Cd²⁺] рассчитывается из суммарной концентрации всех растворимых форм металла в системе c_{Cd, Σ}: [Cd²⁺]₀ = α_{Cd²⁺, c_{Cd, Σ}}, где α_{Cd²⁺} – долевая концентрация свободных ионов кадмия, не участвующих в комплексообразовании. Величина α_{Cd²⁺} рассчитывается по формуле:

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{c_{Cd, \Sigma}} = \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [OH^-]^i + \sum_{i=1}^6 \beta'_i [NH_3]^i \right)^{-1} \quad (1)$$

где β_{*i*} = [Cd(OH)_{*n*}²⁻ⁿ]/([Cd²⁺][OH⁻]^{*n*}); β'_{*i*} = [Cd(NH₃)_{*n*}²⁺]/[Cd²⁺][NH₃]^{*n*} [13].

Суммарная равновесная концентрация растворенных форм кадмия над осадком гидроксида кадмия может быть выражена следующим образом:

$$p_{C_{Cd, \Sigma}(pH, [NH_3])} = pK_{sp, Cd(OH)_2} - p\alpha_{Cd^{2+}} - 2pK_w + 2pH, \quad (2)$$

где p – отрицательный десятичный логарифм, K_w – ионное произведение воды.

В водном растворе условие осаждения сульфида кадмия определяется из соотношения [Cd²⁺]₀[S²⁻]₀ > K_{sp, CdS}, где [Cd²⁺]₀, [S²⁻]₀ – произвольные, например, начальные концентрации свободных ионов кадмия и сульфид-ионов, K_{sp, CdS} – произведение растворимости сульфида кадмия. Суммарная концентрация растворенных форм кадмия, находящихся в равновесии с твердофазным CdS, рассчитывается по следующему уравнению:

$$p_{C_{Cd, \Sigma}(pH, [NH_3])} = pK_{sp, CdS} - p\alpha_{Cd^{2+}} - p\alpha_{S^{2-}} - p_{C_{H_2S, \Sigma}}, \quad (3)$$

где α_{S²⁻} – долевая концентрация сульфид-ионов, определяемая величиной pH, c_{H₂S, Σ} – суммарная

концентрация сероводорода, образовавшегося в результате гидролиза тиомочевины в щелочной среде [11].

Уравнения (2) и (3) позволяют рассчитать минимальную суммарную концентрацию растворенных форм кадмия, минимальные значения pH и концентрации NH₃, при которых происходит осаждение гидроксида и сульфида в растворе, содержащем комплексные соединения кадмия. Так как концентрации лигандов (OH⁻-ионов и NH₃) могут меняться независимым образом, представление таких равновесий задается по уравнениям (2) и (3) трехмерным графиком (рис. 1). Области существования фаз ограничены сверху поверхностями: 1 – сульфида, 2 – гидроксида. Из рис. 1 видно, что получение устойчивого образования в одной системе Cd(OH)₂ и CdS возможно только в области, ограниченной сверху поверхностью 2, при соответствии значений pH и концентрации аммиака. На участке между поверхностями 1 и 2 синтез сульфида кадмия происходит без первоначального образования гидроксида в системе. Выше поверхности 1 не происходит образования ни одной из твердых фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Первая стадия – осаждение гидроксида кадмия. При введении CdCl₂ в количестве 5 × 10⁻³ моль/л в щелочной водный раствор аммиака, концентрация которого равна 1.5 моль/л, происходит образование твердой фазы Cd(OH)₂. При этом концентрация растворимых форм кадмия уменьшается до 5 × 10⁻⁴ моль/л, что составляет 10% от исходной концентрации. Остальная его часть в количестве 4.5 × 10⁻³ моль/л выпадает в осадок в виде гидроксида кадмия.

Вторая стадия – химическое осаждение сульфида кадмия. В полученный раствор вводили тиомочевину N₂H₄CS. После индукционного периода, обусловленного реакцией гидролиза тиомочевины, начиналось образование CdS.

Реакцию проводили при постоянной температуре 325 К. Через определенные моменты времени после начала осаждения реакция прекращалась, и образовавшийся к этому времени осадок собирался, отфильтровывался и сушился на воздухе при комнатной температуре.

Кинетические измерения. Изучение кинетических закономерностей реакции образования гидроксида и сульфида кадмия проводилось методом отбора проб из реактора. Пробу вносили в аммиачный буферный раствор, имеющий pH 10, для снижения величины pH реакционной смеси и для остановки процесса образования сульфида. После этого определяли концентрацию кадмия в реакционной смеси методом прямого комплексонометрического титрования с визуальной индикацией

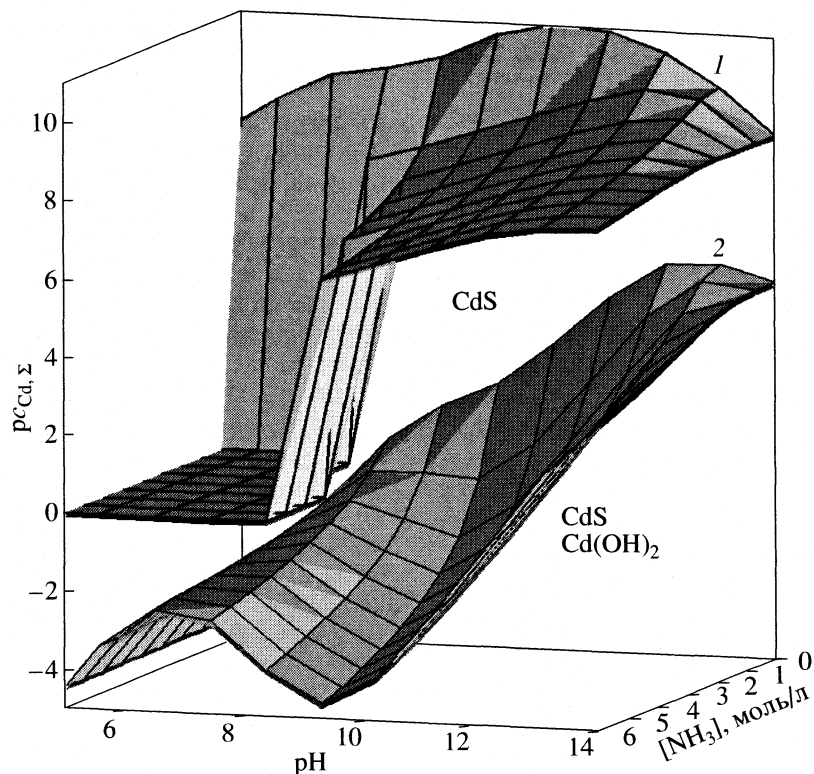


Рис. 1. Зависимости равновесной суммарной концентрации свободных и комплексных ионов кадмия в растворе от pH и концентрации комплексующего агента – аммиака $[\text{NH}_3]$. Область под поверхностью 1 соответствует области устойчивости образования только CdS, область под поверхностью 2 – совместной устойчивости образования CdS и $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

точки эквивалентности в присутствии индикатора эриохрома черного Т [14]. В качестве титранта использовался Комплексон III (Трилон Б). В водном растворе Трилона Б $\text{Cd}(\text{OH})_2$ легко растворяется за счет образования прочных этилендиаминтетраацетатных комплексов [13]. Благодаря этому можно определить содержание в системе “чистого” $\text{Cd}(\text{OH})_2$, фиксируемого титрантом, и количество кадмия, перешедшего в сульфид или покрытого сплошной сульфидной оболочкой.

Суммарная концентрация свободных и комплексных ионов кадмия, находящихся в равновесии с осадком $\text{Cd}(\text{OH})_2$, рассчитана посредством термодинамического анализа концентрационной области устойчивого существования гидроксида кадмия в водном растворе (рис. 1). Равновесная концентрация свободных и комплексных ионов кадмия составила при данных условиях реакции (см. выше) 10% от полного содержания кадмия в растворе, соответственно 90% кадмия выпадает в форме гидроксида. При введении тиомочевины начинается процесс образования CdS путем взаимодействия свободных, не связанных в комплексы ионов кадмия с сульфид-ионами. Убыль ионов кадмия приводит к нарушению установившегося термодинамического равновесия “ионы кадмия – гидроксид кадмия” в растворе. Система стремится восстановить равновесную концентрацию ионов

кадмия путем растворения и диссоциации $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Таким образом, концентрация ионов кадмия поддерживается постоянной до момента исчезновения гидроксида кадмия либо за счет его полного растворения, либо за счет образования на поверхности гидроксида нерастворимой сульфидной оболочки.

Кинетическая кривая (рис. 2, кривая 1), полученная методом комплексонометрии, показывает уменьшение во времени концентрации кадмия в растворенной форме и форме гидроксида. Вклад в кривую 1 твердофазного $\text{Cd}(\text{OH})_2$, доступного для титранта – Комплексона III, представлен кривой 2.

Рентгеновские измерения проводились с порошков, полученных через различные времена осаждения из раствора. Съёмка спектров проводилась на дифрактометре Philips X'Pert методом Брэгга–Брентано. Характеристическое излучение рентгеновского источника $\text{CuK}_{\alpha_{1,2}}$; напряжение и сила тока, подаваемые на источник, составляли 40 кВ и 35 мА соответственно. В качестве подложки для порошка использовался монокристаллический сапфир Al_2O_3 , срезанный под углом 4 град к кристаллографическому направлению (300). Благодаря этому, от подложки наблюдался

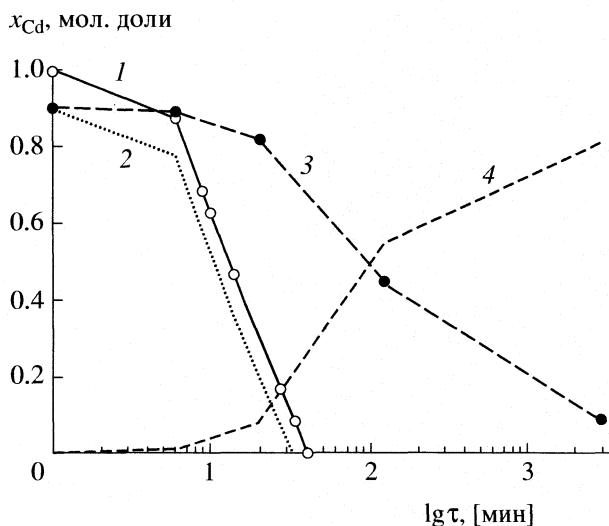


Рис. 2. Кинетические кривые: 1 – убыви суммарной концентрации определяемых титрантом ионов кадмия и кадмия в форме Cd(OH)₂; 2 – вклада в 1 Cd(OH)₂, не покрытого сульфидной оболочкой; 3 – фактической убыви твердофазного Cd(OH)₂; 4 – роста доли CdS-оболочки на частицах Cd(OH)₂.

единственный очень широкий диффузный рефлекс малой интенсивности на угле в 67 град.

На рентгено-дифракционных спектрах осадков при различных временах осаждения во всех случаях видны рефлексы только двух фаз: гидроксида кадмия Cd(OH)₂ и сульфида кадмия CdS (рис. 3). Гидроксид кадмия имеет несколько кристаллических структур, но в данной работе наблюдалась только фаза с пространственной группой *P3m1* (164) [PDF-031-0228] и параметрами гексагональной элементарной ячейки *a* = 0.349 нм, *c* = 0.471 нм. Теоретическая плотность гидроксидной фазы составляет 4.97 г/см³.

Известны две фазы крупнокристаллического сульфида кадмия – вюрцит и сфалерит. В наностоянии сульфид кадмия, как правило, имеет неупорядоченную структуру [15]. В отличие от гексагональной и кубической модификаций, в которых плоскости упаковки расположены в периодической последовательности (вюрцит – АВ–АВ–АВ..., сфалерит – АВС–АВС...), в неупорядоченной структуре плоскости упаковки расположены беспорядочно, например АВСВАСА... . Максимумы

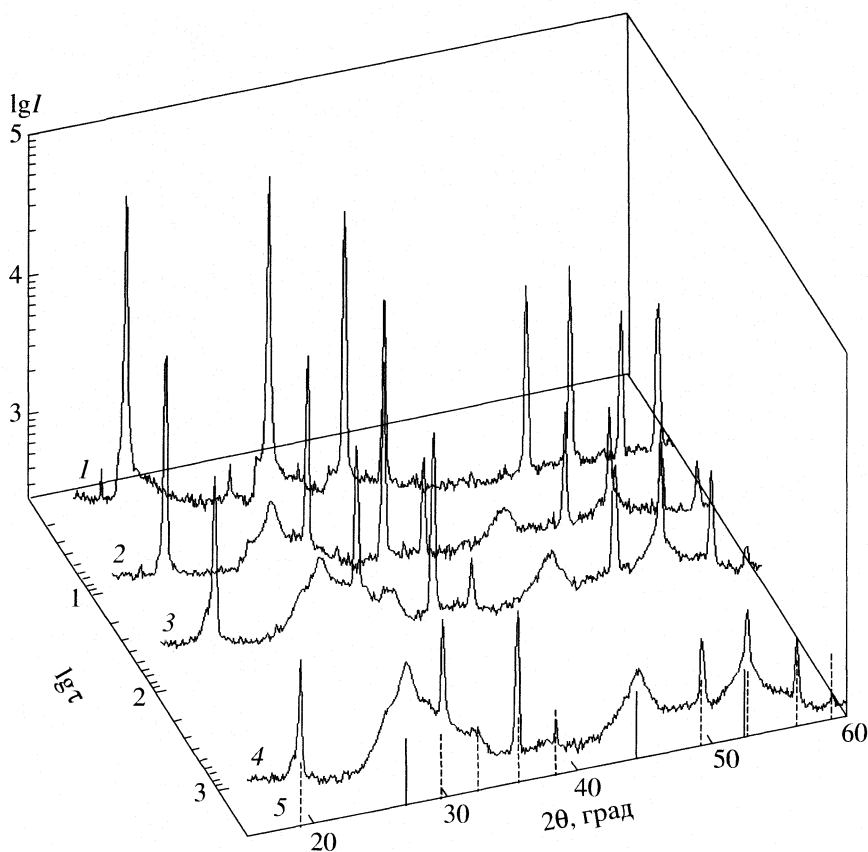


Рис. 3. Рентгено-дифракционные спектры осадка в зависимости от времени осаждения структур ядро-оболочка Cd(OH)₂/CdS в растворе при 325 К с начальной концентрацией компонентов, моль/л: [Cd²⁺] = 0.005, [N₂H₄CS] = 0.025, [NH₃] = 1.5. Приведены спектры 1–4 от осадков, полученных на временах 5, 20, 120 мин и 48 ч соответственно; 5 – расчетные спектры гексагональной фазы Cd(OH)₂ (пунктирные линии) и неупорядоченной фазы CdS (сплошные линии); *I* – интенсивность рассеяния, число импульсов.

Результаты сравнительного анализа данных по образованию $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в реакционной смеси в начальный момент времени (эксперимент 1) и данных рентгенофазового анализа по парциальному содержанию $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdS в осадке (эксперименты 2–5). Радиус ядра $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и толщина оболочки CdS получены путем расчета

Эксперимент	τ , ч	$x_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$	$x'_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$	x'_{CdS}	x''	R	r
1	0	100	90	0	0	200 ± 50	0
2	0.1	99	89	1	10	199.3	0.7
3	0.33	91	82	8	57	193.6	6.4
4	2	45	45	55	100	152.4	47.6
5	48	9	9	91	100	88.8	111.2

Обозначения: τ – время осаждения, $x_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$ – доля $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в осадке, $x'_{\text{Cd}(\text{OH})_2}$ и x'_{CdS} – доля в системе $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdS соответственно, x'' – доля структур $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ в системе, мол. %; R – радиус ядра $\text{Cd}(\text{OH})_2$, r – толщина оболочки CdS , нм.

рефлексов пиков сульфида кадмия на рентгенограмме приходится на углы 2θ равных 26.8, 44 и 52 град. Данные рефлексы соответствуют всем трем структурам, однако рефлексы для крупнокристаллических фаз вюрцита и сфалерита отсутствуют. Кроме того, сильное уширение рефлексов указывает на нанометровый размер областей когерентного рассеяния в сульфидной фазе. Таким образом, структура CdS определена как нанокристаллическая неупорядоченная с пространственной группой средней решетки $P6/mmm$ (183) [16]. Теоретическая плотность неупорядоченной нанофазы CdS равна 4.82 г/см^3 . Параметры ячейки средней решетки, определенные из анализа экспериментальных данных, составили: $a = 0.238 \text{ нм}$; $c = 0.337 \text{ нм}$. Расстояние между одноименными атомами в нанофазе CdS составляет $a = 0.413 \text{ нм}$, расстояние между плоскостями упаковки – $c = 0.337 \text{ нм}$. Близость расстояний между плоскостями кадмия в гексагональной структуре гидроксида $a = 0.349 \text{ нм}$ и плоскостями упаковки в структуре сульфида кадмия $c = 0.337 \text{ нм}$ благоприятствует формированию перехода в структуре $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ между кристаллическими решетками разных фаз.

Количественный анализ парциальных интенсивностей рефлексов обеих фаз показал, что содержание $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в твердом осадке убывает экспоненциально, содержание CdS возрастает со временем осаждения. Чтобы определить доли $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdS от общего содержания кадмия в растворе, содержание гидроксида в порошке отнормировано согласно определению количества $\text{Cd}(\text{OH})_2$ в растворе в начальный момент времени. Результаты количественного рентгенофазового анализа представлены в таблице и на рис. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены результаты сравнительного анализа данных, полученных комплексонометрическим титрованием и рентгенофазовым анализом состава осадка.

При выбранных условиях синтеза концентрация кадмия в твердой фазе составляет 90% от полного содержания кадмия в растворе от начала реакции до момента полной выработки ионов кадмия в растворе. В данном временном интервале 100% кадмия, содержащегося в осадке, можно отнормировать как 90% от общего количества кадмия в системе. В момент полной выработки ионов кадмия в растворе весь кадмий находится в твердофазном состоянии и, следовательно, соотношение фаз в осадке равно соотношению фаз в системе (таблица). Таким образом, определяется доля кадмия как в форме гидроксида (рис. 2, кривая 3), так и в форме сульфида (рис. 2, кривая 4) от общего содержания в реакционной смеси.

Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что комплексонометрическое титрование фиксирует только часть $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (кривая 2) от его общего содержания в системе. Прекращение растворения и диссоциации гидроксида и “скрытие” его от титранта происходит за счет образования сплошной нерастворимой оболочки сульфида кадмия на частицах гидроксида, т.е. нерастворимых структур $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$. Доля структур ядро-оболочка $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{CdS}$ от общего содержания кадмия в системе определяется разницей между кривыми 2 и 3 на рис. 2 (результат представлен в таблице).

Из рис. 2 видно, что на первых этапах реакции в реакционной смеси практически не происходит образования сульфида, что связано с характерным индукционным периодом реакции гидролиза тиомочевин. Затем синтез CdS , вероятно, происходит за счет взаимодействия ионов кадмия и сульфид-ионов на поверхности частиц гидроксида. При покрытии всего $\text{Cd}(\text{OH})_2$ нерастворимой сульфидной оболочкой прекращается поддержание постоянной концентрации ионов кадмия в растворе. После выработки ионов кадмия рост сульфидной фазы происходит за счет сульфидизации гидроксидного ядра. Увеличение толщины слоя CdS затрудняет доступ тиомочевин к

Cd(OH)₂, и процесс сульфидизации со временем замедляется.

Зависимость толщины сульфидного “капсулирующего покрытия” от времени осаждения можно получить в приближении монодисперсного распределения идентичных сферических частиц Cd(OH)₂/CdS. Если r – толщина покрытия и R – радиус ядра, то

$$R = \frac{R + r}{(K + 1)^{1/3}},$$

где

$$K = \frac{V_{\text{CdS}}}{V_{\text{Cd(OH)}_2}} = \frac{m_{\text{CdS}} \rho_{\text{Cd(OH)}_2}}{m_{\text{Cd(OH)}_2} \rho_{\text{CdS}}},$$

массовое отношение фаз в порошке известно из рентгенофазового анализа (таблица). По данным электронной микроскопии [4] размер частиц порошка при данных условиях синтеза составил $R + r = 200 \pm 50$ нм. Результаты расчета по формуле толщины сульфидной оболочки r и радиуса гидроксидного ядра R при различных временах осаждения приведены в таблице. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с результатами дифракции GID на тонких пленках Cd(OH)₂/CdS, синтезированных при тех же условиях [3]. В случае пленок также зафиксировано образование плотного сульфидного покрытия на гидроксидной пленке к пятой минуте синтеза. Размеры наночастиц CdS, составляющих оболочку, определены из уширения рентгеновских пиков и варьируются от 2 до 8 нм.

Для получения стабильного коллоидного раствора частиц Cd(OH)₂/CdS могут быть использованы неполярные органические жидкости, такие как бензол, толуол и др. Путем изменения состава раствора можно регулировать размер частицы ядро-оболочка. Варьируя время осаждения, можно получать структуры Cd(OH)₂/CdS с заданной толщиной сульфидной оболочки и радиусом гидроксидного ядра.

Таким образом, в области совместного устойчивого существования гидроксида и сульфида кадмия проводилось химическое осаждение обеих фаз в водном растворе тиомочевинны при использовании аммиака в качестве комплексующего агента. Сравнительный анализ данных комплексонометрии и рентгенофазового анализа свидетельствует о формировании сплошной оболочки наноразмерного сульфида кадмия неупорядоченной структуры на монокристаллическом

гидроксидном ядре. Образование сульфида на поверхности гидроксидных частиц происходит за счет реакции между сульфид-ионами и свободными ионами кадмия. Процесс сульфидизации гидроксида в частице ядро-оболочка Cd(OH)₂/CdS протекает со значительно меньшей скоростью.

Авторы выражают благодарность профессору, доктору физико-математических наук А.А. Ремпелью за ценные замечания и пожелания, сделанные им при постановке экспериментов и написании статьи. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 08-03-00111а') и наук о материалах РАН № 4-2Р.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474.
2. Урицкая А.А., Больщикова Т.П., Кожевникова Н.С. // Журн. общ. химии. 2007. Т. 77. № 5. С. 717.
3. Кожевникова Н.С., Ремпель А.А., Hergert F., Magnerl F. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 768.
4. Rempel A.A., Kozhevnikova N.S., Van den Berghe S. et al. // Phys. Stat. Sol. 2005. Т. 242. № 7. R61.
5. Zhang H., Ma X., Jie Y., Xu J., Yang D. // Materials Lett. 2005. № 59. P. 56.
6. Китаев Г.А., Мокрушин С.Г., Урицкая А.А. // Коллоидн. журн. 1965. Т. 27. № 1. С. 51.
7. O'Brien P., Saeed T. // J. Cryst. Growth. 1996. № 158. С. 497.
8. Gorer S., Ganske J.A., Hemminger J.C., Penner R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1998. № 120. P. 9584.
9. Anderson M.A., Gorer S., Penner R.M. // J. Phys. Chem. 1997. № 101. P. 5895.
10. Васильев Р.Б., Виноградов В.С., Дорофеев С.Г. и др. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 3. С. 523.
11. Китаев Г.А., Больщикова Т.П., Фофанов Г.М. и др. // Кинетика и механизм образования твердой фазы. Свердловск: УПИ, 1968. С. 113.
12. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия (математическое описание) / Пер. с англ. В.А. Станкевича и С.П. Бардеевой. Л.: Химия, 1973. 448 с.
13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Л.: Химия, 1989. 448 с.
14. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование // Комплексонометрия. М.: Госхимиздат, 1958. С. 5.
15. Ворох А.С., Ремпель А.А. // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 1. С. 143.
16. Ворох А.С., Ремпель А.А. // Докл. АН. 2007. Т. 413. № 6. С. 1.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 536.4

**ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА
К РАСПЛАВУ СВИНЦА**

© 2008 г. Д. К. Белащенко

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)

E-mail: dkbel@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2007 г.

Методика расчета потенциала погруженного атома (ЕАМ) для жидкого металла, использующая дифракционные данные о структуре вблизи температуры плавления, применена для свинца при температурах 613–20000 К. При подборе параметров потенциала ЕАМ использованы данные о структуре свинца при 613–1173 К, а также термодинамические свойства свинца при 613–2000 К и результаты испытаний методом ударных волн. Показано, что при использовании потенциала ЕАМ и метода молекулярной динамики (МД) удается хорошо предсказать структурные характеристики жидкого металла при нагревании до 1173 К; расчетный модуль всестороннего сжатия при 613 К близок к фактическому; коэффициенты самодиффузии вдоль кривой равновесия жидкость–пар возрастают с температурой по степенному закону с показателем, близким к 2.03. Расчеты свойств в экстремальных условиях проведены до температуры 20000 К и плотности 20.721 г/см³. При 10000 К и плотности 18.156 г/см³ получено хорошее согласие с опытом по давлению (101.5 ГПа). Сделан вывод, что полученный потенциал неплохо описывает свойства кристаллического свинца; в то же время потенциал ЕАМ, рассчитанный только по свойствам кристаллической фазы, плохо описывает свойства жидкого свинца при повышенных плотностях.

В последнее время в задачах моделирования кристаллических металлов довольно широкое распространение получила модель погруженного атома (Embedded Atom Model – ЕАМ). Обычно потенциал ЕАМ рассчитывают по свойствам кристалла. Однако модель ЕАМ применяли также и для жидких металлов и сплавов. В настоящей работе для расчета потенциала ЕАМ жидкого свинца применена методика работ [1–3], использующая известные из дифракционных экспериментов парные корреляционные функции (ПКФ) жидкого металла.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Потенциальная энергия металла в модели ЕАМ записывается в виде:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}).$$

Здесь $\Phi(\rho_i)$ – “потенциал погружения” i -го атома, зависящий от эффективной электронной плотности ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов содержит обычный парный потенциал. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}),$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в электронную плотность от соседа с номером j . В расчетах используются три подгоночные функции $\Phi(\rho)$, $\varphi(r)$ и $\psi(r)$.

При моделировании металла методом молекулярной динамики (МД) суммарная сила, действующая на атом i , получается путем дифференцирования полной энергии по координатам этого атома. В случае однокомпонентной системы для эффективной парной силы пары i – j получим

$$F_{ij} = - \left[\left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_i} + \left(\frac{\partial \Phi_j}{\partial \rho} \right) \Big|_{\rho_j} \right] \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r_{ij}} - \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r_{ij}}. \quad (1)$$

Аналогично [1–3], в настоящей работе для жидкого свинца функции $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$ выбираются в следующем виде:

$$\psi(r) = \rho_1 \exp(-p_2 r), \quad (2)$$

$$\Phi(\rho) = \left[g_0 + g_1(\rho - \rho_1) + \left(\frac{g_2}{2} \right) (\rho - \rho_1)^2 + \left(\frac{g_3}{3} \right) (\rho - \rho_1)^3 \right] \left[2 \frac{\rho}{\rho_2} - \left(\frac{\rho}{\rho_2} \right)^2 \right] \text{ при } \rho < \rho_2, \quad (3)$$

$$\Phi(\rho) = g_0 + g_1(\rho - \rho_1) + \left(\frac{g_2}{2} \right) (\rho - \rho_1)^2 + \left(\frac{g_3}{3} \right) (\rho - \rho_1)^3 \text{ при } \rho_2 < \rho < \rho_1, \quad (4)$$

$$\Phi(\rho) = a_1 + a_2(\rho - \rho_0)^2 + a_3(\rho - \rho_0)^3 \quad (5)$$

при $\rho_1 \leq \rho \leq \rho_5$,

$$\Phi(\rho) = a_4 + a_5(\rho - \rho_0)^m + a_3(\rho - \rho_0)^3 \quad (6)$$

при $\rho \geq \rho_5$,

причем при $\rho = \rho_2 = 0.5\rho_0$, $\rho = \rho_1 = 0.9\rho_0$ и $\rho = \rho_5 = 1.15\rho_0$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Это позволяет выразить коэффициенты g_0, g_1, a_4, a_5 через a_1, a_2 и a_3 . В итоге потенциал ЕАМ определяется восемью параметрами ($\rho_1, \rho_2, a_1, a_2, a_3, g_2, g_3, m$), которые позволяют в принципе подогнать к экспериментальным данным такие свойства, как плотность, потенциальную энергию (энергию атомизации), модуль всестороннего сжатия и коэффициент теплового расширения. Ниже принято, что $\rho_0 = 1$. Выражения (3) и (4) используются при моделировании методом МД состояний с пониженной плотностью, а (6) – для состояний с повышенной плотностью. Параметр a_1 определяется преимущественно значением потенциальной энергии, параметр a_2 – модулем всестороннего сжатия, а параметры a_3 и a_5 можно подогнать по коэффициенту теплового расширения или по плотности в каком-либо высокотемпературном или сжатом состоянии.

Для воспроизведения структуры жидкости необходимо правильно распорядиться выбором парного межчастичного потенциала $\phi(r)$. В работах [1–3] в качестве “стандартного” выбрали состояние жидкого металла вблизи его температуры плавления. Обозначим через $\langle \rho \rangle$ среднее значение электронной плотности ρ_i на атомах жидкости, а через $\Phi(\langle \rho \rangle)$ – среднее значение функции $\Phi_i(\rho)$ для данного состояния жидкости. На этапе выбора потенциалов в уравнении (1) можно приближенно заменить сумму производных $s = \partial\Phi_i(\rho)/\partial\rho + \partial\Phi_j(\rho)/\partial\rho$ средним значением этой суммы по всем частицам $2\partial\Phi(\rho)/\partial\rho$ при $\rho = \langle \rho \rangle$. Тогда уравнение для суммарной эффективной силы можно записать в виде:

$$F(r) = -\frac{d\phi_{\text{total}}}{dr} = -2\frac{d\Phi(\rho)d\psi}{d\rho dr} - \frac{d\phi}{dr} \quad (7)$$

Здесь ϕ_{total} – суммарный эффективный потенциал, определяющий структуру жидкости, а производная $d\Phi(\rho)/d\rho$ берется при $\rho = \langle \rho \rangle$. Рассчитав ϕ_{total} каким-то образом по известной ПКФ (например, с помощью алгоритма Шоммерса [4, 5]) и задавшись видом функций $\Phi(\rho)$ и $\psi(r)$, можно вычислить парный потенциал $\phi(r)$ и провести моделирование жидкого металла методом МД.

ЖИДКИЙ СВИНЕЦ

Экспериментальные данные. Критические параметры свинца известны лишь приближенно. По оценкам [6], они составляют: $T_c = 4460$ К, давление $p_c = 90$ – 160 МПа, плотность 2.95 г/см³. Структуру жидкого свинца неоднократно исследовали дифракционными методами [7–13]. Таблицы ПКФ жидкого свинца приведены на сайте [14]. Для расчета параметров ЕАМ-потенциала мы использовали данные по энергии атомизации и модулю всестороннего сжатия жидкости. Теплоту испарения ΔH свинца и изменение внутренней энергии ΔU можно рассчитать по зависимости давления пара от температуры [15]. Найденные по этим данным теплоты испарения и значения ΔU свинца (Дж/моль) приведены ниже:

T, К	613	823	1023	1173	1500	2000
ΔH	189642	187368	185446	184159	181815	179454
ΔU	184545	180525	176940	174407	169344	162826

По данным [16], при 613 К модуль всестороннего сжатия жидкого свинца ~ 29.6 ГПа.

Подбор параметров потенциала взаимодействия. Исходным пунктом моделирования было построение модели жидкого свинца при 613 К по дифракционным данным [7, 14] с помощью алгоритма Шоммерса [4, 5] методом МД (алгоритм Верле). Дифракционная ПКФ жидкого свинца при 613 К приведена на рис. 1а. Компьютерная модель содержала 2997 атомов в основном кубе с длиной ребра 45.896 Å. Ее плотность равнялась фактической при 613 К (10.67 г/см³). Радиус обрыва парного вклада в межчастичное взаимодействие выбрали равным 9.01 Å. Шаг по времени составлял $0.02 t_0$, где t_0 – внутренняя единица времени, равная 1.466×10^{-13} с. С помощью алгоритма Шоммерса была построена методом МД модель с довольно низким давлением (-5.1×10^{-3} ГПа) и очень малой невязкой (стандартным отклонением) $R_g = 0.0274$ между дифракционной и модельной ПКФ. В этой процедуре значения потенциала были надежно определены для расстояний $r > 2.65$ Å, которые реально встречались в модели свинца. Поскольку при высоких давлениях минимальные расстояния между частицами уменьшаются, потенциал Шоммерса был продолжен в область меньших расстояний по экспоненциальной формуле Борна–Майера:

$$\phi(r) = 0.300206\exp[3.8000(2.70 - r)] \text{ эВ}$$

(расстояние $r \leq 2.70$ выражено в Å). Крутизна потенциала в этой области была подобрана опытным путем. Полученный при этом эффективный парный потенциал $\phi(r)$ приведен на рис. 2. С учетом выражения (7) и условия $\partial\Phi(\rho)/\partial\rho = 0$ при $\rho = \rho_0 = 1$ в качестве парного потенциала метода ЕАМ взяли непосредственно эффективный пар-

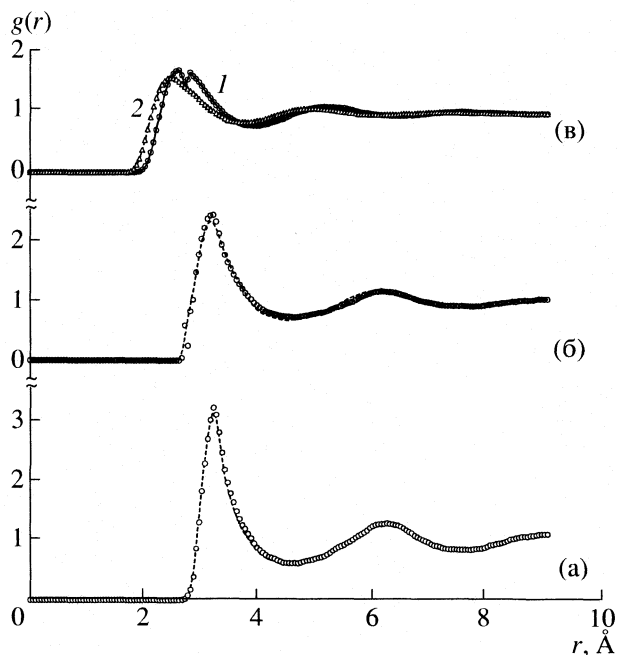


Рис. 1. Парные корреляционные функции жидкого свинца при 613 (а), 1173 (б), 10000 и 20000 К (в); линии – дифракционные данные (расчет по структурному фактору [7]), точки – метод МД с потенциалом (2)–(6) ЕАМ; 1 – плотность 18.16 г/см³, $T=10000$ К, давление 101.5 ГПа, 2 – плотность 20.72 г/см³, $T=20000$ К, давление 183.3 ГПа.

ный потенциал $\phi(r)$, рассчитанный алгоритмом Шоммерса.

При моделировании с потенциалом ЕАМ использовали формулу (1). Подбор параметров потенциала погружения провели по плотности, потенциальной энергии и модулю всестороннего сжатия свинца при 613 и 1173 К, а также по результатам исследования свинца методом ударных волн при давлениях до 100 ГПа и температурах до 10000 К [17–19]. В последнем случае для расчетов было вы-

брано состояние свинца при плотности 18.16 г/см³, температуре 10000 К и давлении 100 ГПа. По этим данным нашли описанным выше методом параметры потенциала ЕАМ: $p_1 = 5.1531$, $p_2 = 1.2200$, $a_1 = -1.5217$, $a_2 = 1.6930$, $a_3 = 0.0000$, $a_4 = -1.528422$, $a_5 = 1.127367$, $g_0 = -1.50477$, $g_1 = -0.338600$, $g_2 = 0.518667$, $g_3 = 0.0466666$, $\rho_5 = 1.15$ и $m = 1.7002$. Полученная зависимость $\Phi(\rho)$ показана на рис. 3.

Моделирование жидкого свинца методом МД. Используя потенциал ЕАМ с указанными выше параметрами, построили методом МД модель жидкого свинца при 613 К с нормальной плотностью 10.67 г/см³. Модель содержала 998 атомов в основном кубе с длиной ребра 31.812 Å. Радиус обрыва всех вкладов в потенциал равнялся 9.01 Å. Усреднение свойств проводили на серии прогонов длиной от 1000 до 5000 шагов по времени. При указанных параметрах давление системы очень мало по атомным масштабам (-0.038 ± 0.090 ГПа). На рис. 1а показана ПКФ модели жидкого свинца при 613 К. Невязка между модельной и дифракционной ПКФ равняется $R_g = 0.0274$. При такой малой невязке ПКФ модели практически сливается с дифракционной. На рис. 1б показаны дифракционная и модельная ПКФ свинца при 1173 К. Здесь невязка равна 0.0447, но расхождения в форме ПКФ не превосходят обычных ошибок дифракционного эксперимента.

Параметры исследованных состояний свинца приведены в табл. 1. При 613 и 1173 К плотность моделей жидкости равнялась экспериментальным значениям, а в остальных случаях плотность определяли, задавая давление системы. В табл. 1 приведены потенциальная энергия свинца $U_{\text{пот}}$ по отношению к идеальному газу при той же температуре, изотермический модуль всестороннего сжатия K_T , коэффициент самодиффузии D . Модельные и экспериментальные свойства при 613 К почти совпадают. Согласие потенциальной энергии с опытом неплохое до 2000 К (расхождение не

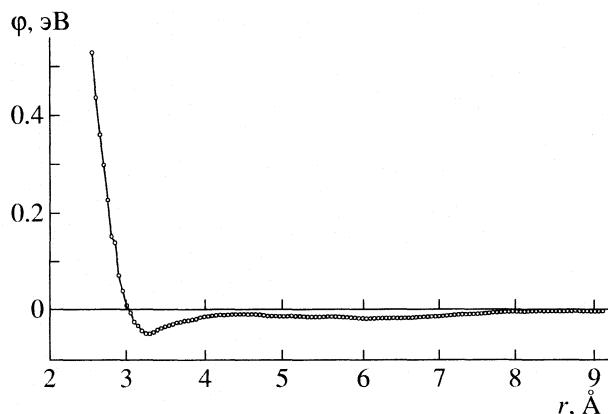


Рис. 2. Парный межчастичный потенциал, полученный методом Шоммерса при 613 К.

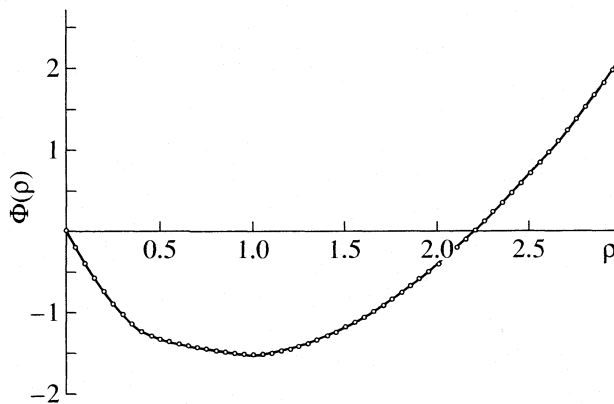


Рис. 3. Потенциал погружения для жидкого свинца (уравнения (3)–(6)).

Таблица 1. Расчетные свойства свинца, полученные методом МД с потенциалом ЕАМ (2)–(6)

№	T, К	d, г/см ³	p, ГПа (ЕАМ)	p, ГПа (опыт)	⟨ρ⟩	R _g	-U _{пот} , кДж/моль		K _T , ГПа (ЕАМ)	D × 10 ⁵ , см ² /с (ЕАМ)
							ЕАМ	опыт		
1	0	11.70	0	~0	1.087 ± 0.003	–	195.9	196.5	86.4	–
2	298	11.45	0	~0	1.069 ± 0.039	–	192.5	192.7 [21]	48.4	–
3	613	10.67	–0.005	~0	0.9998 ± 0.067	0.0274	183.7	184.54	29.8	1.79
4	1173	9.875	–0.029	~0	0.929 ± 0.093	0.0447	175.6	174.41	13.8	7.23
5	1500	9.256	–0.006	~0	0.874 ± 0.115	–	169.7	169.34	7.11	9.84
6	2000	8.172	0.023	~0	0.776 ± 0.146	–	160.3	162.83	4.92	19.4
7	3000	4.969	0.007	–	0.526 ± 0.165	–	133.6	–	–	51.4
8	4000	4.031	0.111	–	0.428 ± 0.172	–	116.8	–	–	75.6
9	2970	15.97	49.7	49 [17–19]	1.817 ± 0.109	–	71.5	–	216	4.48
10	2970	15.97	47.4	–	1.776 ± 0.062	–	89.1	–	–	–
11	10000	18.156	101.7	~100 [17–19]	2.239 ± 0.179	–	–86.1	–	361	22.5
12	20000	20.721	183.7	–	2.711 ± 0.229	–	–304.2	–	621	41.4

Примечание. Состояния 1, 2 и 10 – кристаллический свинец.

Таблица 2. Расчетные свойства жидкого свинца с потенциалами ЕАМ (2)–(6) и работы [20] при p ≅ 0

T, К	Мольный объем, см ³ /моль			Потенциальная энергия, кДж/моль		
	ЕАМ (2)–(6)	ЕАМ [20]	опыт	ЕАМ (2)–(6)	ЕАМ [20]	опыт
613	19.42	18.67	19.45	–183.72	–186.83	–184.54
1173	20.98	20.54	20.99	–175.63	–170.50	–174.41
2000	25.36	25.63	23.12	–160.27	–154.04	–162.83

Таблица 3. Расчетные свойства жидкого свинца с потенциалами ЕАМ (2)–(6) и работы [20] при высоких давлениях

T, К	V, см ³ /моль	Давление, ГПа			Потенциальная энергия, кДж/моль	
		ЕАМ (2)–(6)	ЕАМ [20]	опыт [17–19]	ЕАМ (2)–(6)	ЕАМ [20]
2970	12.97	49.7	19.2	49	–71.55	–117.9
10000	11.41	101.5	36.0	100–110	89.2	–40.2
20000	10.00	183.3	60.8	–	302.5	+48.0

более 1.5%). Модуль всестороннего сжатия K_T определяли по формуле K_T = -V(dp/dV)_T по изменению давления при небольшом изменении длины ребра основного куба. При 613 К модуль K_T модели равен 29.8 ГПа и хорошо согласуется с опытом (29.6 ГПа [16]). С увеличением температуры до 2000 К расчетный модуль K_T быстро убывает по формуле K_T, ГПа = 64.5 exp(-0.001342T).

Хорошее согласие получено также с результатами опытов по сжатию свинца ударной волной. В двух исследованных состояниях при 2970 и 10000 К расчетные давления очень близки к полученным методом ударного сжатия [17–19].

В табл. 2 дано сравнение результатов моделирования жидкого свинца с нашим ЕАМ-потенциалом и потенциалом работы [20]. Видно, что при 613 К оба ЕАМ-потенциала описывают жидкий свинец примерно одинаково хорошо, и только при нагревании до 2000 К потенциал работы [20] приводит к небольшому завышению потенциальной энергии металла. Значительно большее различие наблюдается в области высоких давлений. В табл. 3 приведены свойства жидкого свинца, измеренные методом ударных волн [17–19] и рассчитанные с помощью потенциалов ЕАМ настоящей работы и работы [20]. Видно, что наш ЕАМ-потенциал неплохо описывает давление свинца

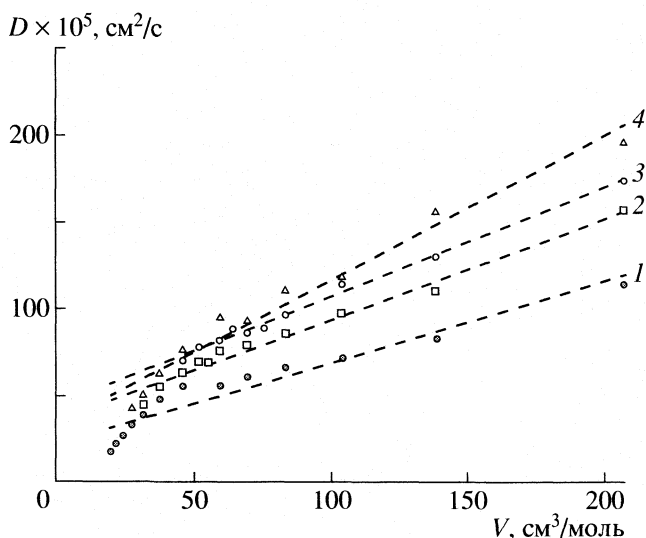


Рис. 4. Зависимость коэффициентов самодиффузии свинца от мольного объема; 1 – 3000, 2 – 3500, 3 – 3750, 4 – 4000 К.

до температуры 10000 К и при сжатии до мольного объема 11.41 см³/моль (при больших сжатиях нет данных для сравнения). Потенциал работы [20] занижает давление жидкости при этих условиях в ~3 раза.

Структура жидкого свинца. На рис. 1в показаны ПКФ модели жидкого свинца при 10000 и 20000 К при условиях, указанных в табл. 1, 3. При нагревании до 20000 К минимальное межатомное расстояние в свинце уменьшается от 2.65 до 1.75 Å. Высота первого пика ПКФ также понижается. Анализ поведения структурного фактора показал отсутствие признаков кристаллической фазы в моделях. Небольшое расщепление первого пика ПКФ при 10000 К может быть признаком образования в жидкости небольших атомных группировок с определенной конфигурацией атомов. При визуальном рассмотрении конфигурации атомов модели при 10000 К видна заметная неоднородность структуры, обусловленная кластеризацией атомов и наличием полостей, имеющих протяженность через весь объем фрагмента. Примерно такая же картина наблюдается и в модели с температурой 20000 К.

Рыхлость структуры свинца в экстремальных условиях видна также по значению топологического параметра $\rho_1 = r_1(N/V)^{1/3}$ [5], где r_1 – координата первого пика ПКФ, а N – число частиц в объеме V . У плотных некристаллических структур $\rho_1 = 1.08 \pm 0.02$, у стеклообразного кремнезема 0.930. Для жидкого свинца при 10000 и 20000 К получаются значения $\rho_1 = 0.994$ и 0.980, т.е. эти структуры довольно рыхлые.

Диффузионные свойства. Расчетные коэффициенты самодиффузии были найдены по наклону зависимости от времени среднего квадрата смещений частиц (см. табл. 1). Опытные данные при 613 К заметно выше расчетных (до 2.5×10^{-5} см²/с), однако это можно объяснить влиянием конвекции в жидкости в реальном эксперименте. Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры при небольших давлениях описывается формулой:

$$D, \text{ см}^2/\text{с} = 3.906 \times 10^{-11} T^{2.0312}. \quad (8)$$

Выражения такого типа хорошо выполняются для многих жидких металлов [21]. На рис. 4 показаны зависимости коэффициентов самодиффузии свинца от объема при четырех температурах. При объемах свыше 70–100 см³/моль графики идут приблизительно линейно и описываются выражениями:

$$D \times 10^5, \text{ см}^2/\text{с} = aV + b, \quad (9)$$

где V – мольный объем, см³/моль.

Коэффициенты a и b при различных температурах приведены ниже:

$T, \text{ К}$	3000	3500	3750	4000
a	0.38965	0.54483	0.62990	0.74025
b	32.4	40.8	44.0	45.9

Оценка критической точки. В работах [1, 2] удалось определить критическую температуру жидких галлия, висмута и рубидия методом МД с использованием ЕАМ-потенциала. С этой целью строили серию моделей с параметрами либо вдоль “прямолинейного диаметра”, либо с постоянной плотностью, равной половине плотности жидкости при температуре плавления. Прохождение через критическую точку можно было заметить по максимуму какого-либо свойства. Мы провели серию опытов по моделированию свинца вдоль изотерм, меняя плотность системы. На рис. 5 приведены зависимости давления от мольного объема при 3000, 3500, 3750 и 4000 К. При 3000 К давление в зависимости от объема проходит через минимум, следуя лабильной петле изотермы Ван-дер-Ваальса ниже критической температуры. Макроскопическая система при этих условиях должна расслаиваться на две фазы – газовую и жидкую, однако при сравнительно небольшом числе атомов в основном кубе такое расслоение не реализуется. При 4000 К зависимость давления от объема монотонна, так что можно считать, что эта температура лежит выше критической для свинца. При 3500 и 3750 К наблюдается постепенный переход от зависимости 1 на рис. 5 к зависимости 4, причем по положению перегибов на этих кривых можно оценить критический объем в ~70 см³/моль, а плотность – в 2.96 г/см³ в хоро-

шем соответствии с оценкой [6]. Однако критическая температура модели (~3500–3750 К) лежит заметно ниже оценки [6] (4460 К).

Моделирование кристаллического свинца с ЕАМ-потенциалом. Для проверки пригодности нашего ЕАМ-потенциала к описанию кристаллического ГЦК-свинца были построены методом МД модели при 0, 298 и 400 К и близком к нулю давлении. Каждая модель содержала 2048 частиц в основном кубе. Результаты можно сравнить с данными, полученными при использовании потенциала ЕАМ работы [20], а также с фактическими данными. Потенциальная энергия решетки равна изменению внутренней энергии ΔU с обратным знаком.

Результаты расчетов приведены в табл. 4. В интервале до 400 К наш потенциал ЕАМ немного занижает параметр решетки (на ~0.3–0.5%), но дает очень хорошее согласие с опытом для потенциальной энергии. Различия с результатами работы [20] практически несущественны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные выше результаты показывают, что выражения (2)–(6) для функций, конструирующих потенциал ЕАМ, в общем адекватно описывают поведение структурных и термодинамических свойств жидкого свинца в широком интервале температур и плотностей. Для расчета парного вклада в межчастичный потенциал были использованы метод МД [22, 23] и алгоритм Шоммера, недостатком которого является то, что эффективный парный потенциал определяется для расстояний, не меньших минимального межчастичного расстояния в дифракционном эксперименте, и при сильном сжатии жидкости недостаточно информации о взаимодействии частиц на меньших расстояниях. Поэтому приходится прибегать к экстраполяции парного потенциала на малые расстояния, учитывая термодинамические свойства металла в сильно сжатом состоянии. Этот прием применен в настоящей работе впервые.

В случае жидкого свинца было непросто оценить критические параметры. Оказалось, что при сравнительно небольших размерах моделей мож-

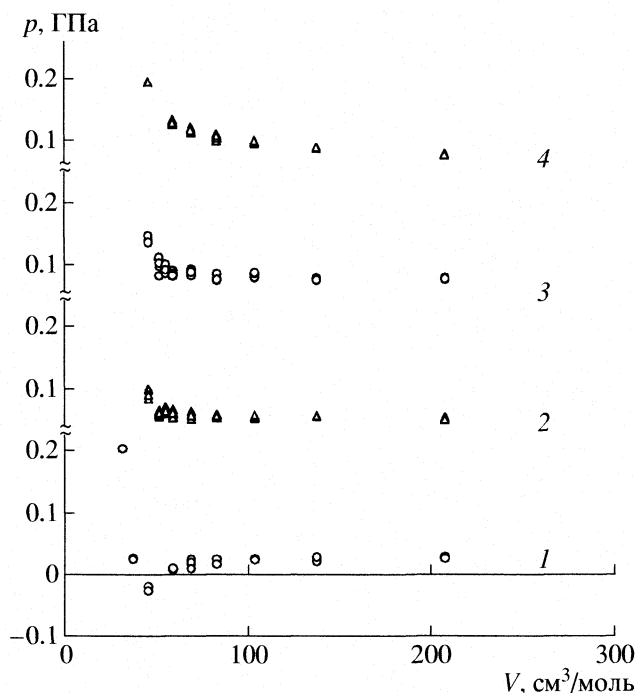


Рис. 5. Зависимости давления моделей жидкого свинца от мольного объема при различных температурах: 1 – 3000, 2 – 3500, 3 – 3750, 4 – 4000 К.

но реализовать лабильные участки изотермы Вандер-Ваальса при температурах ниже критической. Ранее эта особенность поведения компьютерных моделей была обнаружена при моделировании методом Монте-Карло системы с потенциалом Леннарда-Джонса [24]. Расчетная критическая температура свинца лежит ниже 4000 К и не согласуется с имеющимися в литературе оценками. Это может указывать на недостаточную адекватность использованного ЕАМ-потенциала. Однако расчетные плотность и давление в критической точке (соответственно ~3.0 г/см³ и 0.09 ГПа, см. рис. 5) близки к оценкам, использующим экспериментальные данные (2.26–2.95 г/см³ и 0.09–0.16 ГПа [6]).

Автор выражает благодарность Н.Е. Кравчуновской за помощь в проведении расчетов и ценное обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант РНП.2.1.1.712) и Россий-

Таблица 4. Расчетные свойства ГЦК-решетки свинца с потенциалами ЕАМ (2)–(6) и работы [20]

T, K	Параметр решетки, Å			Потенциальная энергия, кДж/моль		
	ЕАМ (2)–(6)	ЕАМ [20]	опыт	ЕАМ (2)–(6)	ЕАМ [20]	опыт
0	4.8812	4.9095	–	–196.31	–196.54	–
298	4.9364	4.9480	4.9496	–192.49	–192.20	–192.72
400	4.9569	4.9597	4.9644	–191.00	190.67	191.53

ского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-08-01142, № 07-03-91558-ННИО и № 06-03-32690).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 602.
2. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1767.
3. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 872.
4. *Schottmers W.* // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 3599.
5. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ: Научное издание. М.: МИСИС, 2005. 408 с.
6. *Мартынюк М.М.* // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 19.
7. *Waseda Y.* The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
8. *Sauerwald F., Teske W.* // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1933. B. 210. S. 247.
9. *Kruh R.F.* // Chem. Rev. 1962. V. 62. P. 319.
10. *Дутчак Я.И., Миколайчук А.Г., Клым Н.Г.* // Физ. металлов и металловедение. 1962. Т. 14. С. 548.
11. *Kaplov R., Strong S.L., Averbach B.L.* // Phys. Rev. 1965. V. 138. P. A1336.
12. *Pfannenschmid O.* // Z. Naturforsch. 1960. B. 15a. S. 603.
13. *Татарина Л.И.* Структура твердых аморфных и жидких веществ. М.: Наука, 1983. 152 с.
14. www.tagen.tohoku.ac.jp/general/building/iamp/database/scm/LIQ/gr.html
15. *Верятин У.Д., Маширезов В.П., Рябцев Н.Г. и др.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
16. *Филиппов С.И., Казаков Н.Б., Пронин Л.А.* // Изв. вузов. Черная металлургия. 1966. № 3. С. 8.
17. *Альтишулер Л.В., Кормер С.Б., Баканова А.А., Трунин Р.Ф.* // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 3. С. 790.
18. *Альтишулер Л.В., Кормер С.Б., Бражник М.И. и др.* // Там же. 1960. Т. 38. № 4. С. 1061.
19. *Жарков В.Н., Калинин В.А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 215 с.
20. *Landa A., Wynblatt P., Siegel D.J. et al.* // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1753.
21. *Белащенко Д.К.* // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 4. С. 361.
22. *Norman G.E., Stegailov V.V.* // Mol. Simulation. 2004. V. 30. P. 397.
23. *Kuksin A.Y., Morozov I.V., Norman G.E. et al.* // Ibid. 2005. V. 31. № 14–15. P. 1005.
24. *Вуд В.* // Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования / Пер. с англ. под ред. Г. Темперли и др. М.: Мир, 1973. С. 275.

Density Functional Theory Study on the Interaction between Formamide and Guanine

© 2008 An-guo Zhang*, Mei Qin**, Zheng-yu Zhou*, Zhao-kun Jia*, and Rui-yan Hou*

*Department of Chemistry, Qufu Normal University, Shandong, Qufu 273165, People's Republic of China

** State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Shandong, Jinan 250100, People's Republic of China

E-mail: Zhengyu@gfnu.edu.cn

Received May 28, 2007

Abstract – The hydrogen bonding of complexes formed between formamide and guanine molecules has been completely investigated in the present study using density functional theory (DFT) at 6-311++G(*d, p*) level. For comparison, HF and MP2 methods are also utilized in this paper. Nine stable cyclic structures stabilized by two hydrogen bonds are found. One of them is a six-membered ring, five of them are seven-membered rings and the others are eight-membered rings. The eight-membered ring is preferred to the seven-membered and six-membered ones as follows from the hydrogen bond lengths and interaction energies. Structure FG4 is calculated to be the most stable one, and another cyclic structure FG5 is the most unstable because of the six-membered ring and the weakest interaction. The infrared (IR) spectrum frequencies, IR intensities and vibrational frequency shifts are also reported.

INTRODUCTION

Deoxyribonucleic acid (DNA) plays a central and critical role in the cell as the genetic information carrier in which all the information required to duplicate and maintain the organism is contained. All information necessary to maintain and prolong life is contained within a linear array of four simple bases: guanine, adenine, cytosine and thymine, which are the informational molecules of the genetic fingerprint of the cell. Nucleic acid base pairs of ribonucleic acid (RNA) and deoxyribonucleic acid (DNA) are stabilized by hydrogen bonds (HBs) between purine and pyrimidine bases [1]. Since the initial report by Clementi [2], the HBs in the two simple base pairs have been studied many times by molecular orbital methods [3–11], and the energies of hydrogen bonds were carefully evaluated and well documented. The properties of various HBs between purine and pyrimidine bases have been addressed.

However, it is important that DNA (RNA) should interact with proteins [12–14] which are fundamental materials in the structure of most living things and play a wide variety of structural and functional roles in all biological systems to replicate themselves and characterize the information encoded in genes. For transcription and DNA replication, enzymes should be bound to DNA and copy the DNA base sequence sequentially. For information characterization, transfer RNA (tRNA) should interact with amino acids to form aminoacyl tRNA, and then construct expectant proteins. So it is a worthwhile and valuable subject to investigate the interactions between DNA and proteins. For example, Fig.1 is a simulated structure of protein binding to the DNA. Guanine is an important nucleic acid base (NAB) and is particularly crucial in understanding

many important biochemical processes due to its direct structural role in the nucleotide moieties of DNA and RNA. The guanine–cytosine base pair (G–C), known as Watson–Crick base pairing and made up of guanine joining with cytosine through three parallel hydrogen bonds is the most interesting from the biological point of view. Consequently, lots of experimental and theoretical investigations on guanine have been done to probe its properties in many different aspects [8, 11, 15–26].

Proteins are polymers of amino acids which react with each other to form a peptide linkage bond (symbolized as R–CONH–R') between the carboxyl group (–COOH) of one amino acid and the amino group (–NH₂) of another amino acid. In so far as the amide peptide bond is demonstrated to be the functional group in polypeptide chains and proteins, we can design a simple model of peptide for biological system investigations by substituting H atoms for R (R') groups and reserving the functional groups (–CONH–) synchronously. As a result, formamide is turned up to be a simple model [27–30] for studying biological systems involving peptide types of bonding and DNA structures. As a matter of fact, numerous experimental and theoretical studies showed that formamide complexes such as formamide–water and formamide–methanol can serve as model systems for protein–water and protein–solvent interactions [31–34]. In this report, we take formamide–guanine as a model to investigate partially the interaction between DNA and proteins.

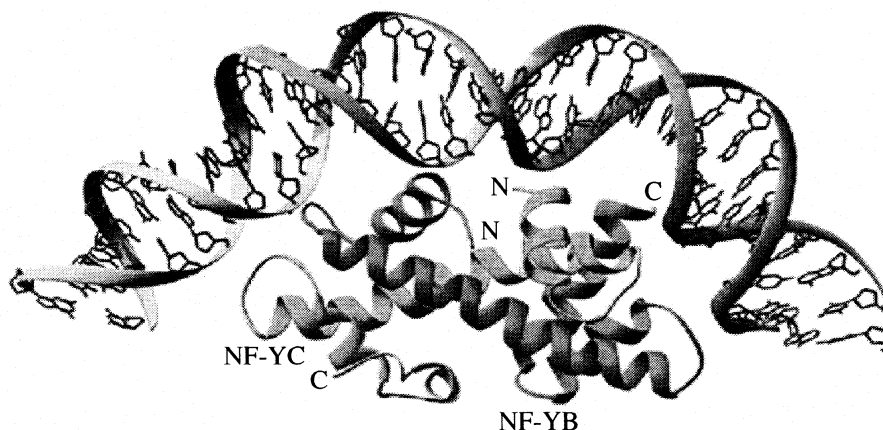


Fig. 1. The simulated structure of protein binding to the DNA.

CALCULATION METHODS

Recently, density functional theory (DFT) with B3LYP exchange-correlation-functional has been accepted by ab initio quantum chemistry community as a cost-effective approach in predicting molecular structures, vibrational frequencies and energies of chemical reactions, particularly when hydrogen bonding is involved. For comparison, the geometry optimization of the monomers (formamide and guanine) has been carried out using HF, MP2 and DFT-B3LYP methods with 6-311++G(*d, p*) basis set. The structures of the formamide–guanine complexes are fully optimized by DFT-B3LYP and HF methods using the 6-311++G(*d, p*) basis set.

In addition, the calculated binding energies obtained at all the above theoretical levels were further corrected for zero-point vibrational energy (ZPE). The effects of BSSEs (basis set superposition errors) were also estimated using the counterpoise method proposed by Boys and Bernardi [35, 36]. Finally, the IR frequencies and intensities were computed at the DFT-B3LYP and HF levels with the 6-311++G(*d, p*) basis set. All calculations are performed using the Gaussian 98 program [37].

RESULTS AND DISCUSSION

Geometrical properties of formamide–guanine complex. Despite the large number of experimental [38] and theoretical studies [39, 40] of formamide, its structure has been controversial. Since the early work of Pauling and Coorey the peptide moiety was assumed to be planar, and more recently, however, the planarity of the peptide moiety has been questioned. Two early microwave studies [41, 42] of formamide provided different conclusions about the planarity of the peptide moiety. In so far as it is still unresolved whether formamide is planar, the potential energy surface of formamide was examined both implying C_1 and C_s symmetries. Full geometry optimizations were performed along with analytic vibrational frequency calculations

in order to characterize the structures corresponding to minima on the potential energy surfaces. In our paper, the optimized structural parameters of formamide monomer calculated using HF, DFT-B3LYP and MP2 methods with the same basis set 6-311++G(*d, p*) are presented in Table 1, from which we can see that the structure of formamide is nearly planar (in C_s symmetry).

The calculated structures of formamide and guanine using DFT method with 6-311++G(*d, p*) basis set are presented in Table 1. For comparison, the results of MP2 and HF calculated at the same basis set and the experimental data are also given in Table 1. A general conclusion following from comparing the calculated and experimental structural parameters is that all the HF bond distances are slightly shorter than the experimental ones. This may be due to the neglect of the electron correlation and the influence of the zero-point vibrational effects (which are neglected in the calculations) and possible packing effects on the experimental results (if they come from crystal structure data).

Nine stable complex structures were obtained at DFT-B3LYP/6-311++G(*d, p*) level, which are cyclic with two hydrogen bonds (Fig. 2). According to the type of hydrogen donors in formamide molecule, nine complexes can be divided into three groups. In structures FG1, FG2, FG3, and FG4, O atom of formamide acts as a proton acceptor and one –NH group acts as a proton donor, while in FG5 to FG8, the proton donor in formamide is the –CH group. As for FG9, both NH groups of –NH₂ group in formamide act as proton donors.

The selected structural properties of nine complexes are listed in Table 2. In these complexes, compared to formamide and guanine monomers, the most interesting structural parameter changes are due to the formation of the cyclic structure with two hydrogen bonds involved in the interaction. Analyzing these structural parameter changes, a conclusion can be made that, in the cyclic structure, the bonds with the atoms involved in hydrogen bonds are elongated and the other bonds are

shortened. Here we take FG2 as an example for it has a nearly coplanar eight-membered ring, in which atoms H15 and H21 act as proton donors and O18 of formamide and N6 of guanine act as proton acceptors. When formamide was close to guanine along the orientation hydrogen bonds observed, deformations of these two molecules were found, which could be indicated by changes of the interrelated structural parameters.

Comparing the corresponding values in Tables 1 and 2, we find small elongations of bonds N9H15 (from 1.009 to 1.027 Å, the corresponding stretching frequency decreases from 3645.2 to 3303.8 cm⁻¹), N19H21 (from 1.009 to 1.025 Å), O18C17 (from 1.212 to 1.225 Å), N6C3 (from 1.356 to 1.367 Å) and contractions of bonds C17N19 and C3N9 (from 1.361 and 1.369 Å to 1.341 and 1.363 Å, respectively). At the same time, the interrelated angles opened slightly: OCN and CNH2 in formamide increase from 124.9° and 119.5° to 125.2° and 120.8°, respectively. All of these structural parameter changes may be due to the redistribution of electron densities when the two hydrogen bonds form. When the steady hydrogen bonds were formed, some new vibrational modes appeared between these two molecules: the “formamide rock-in-plane” mode (78.3 cm⁻¹), the “formamide rock-out-of-plane” mode with N9–H15...O18 axis (25.3 cm⁻¹) and N19–H21...N6 axis (56.0 cm⁻¹).

For the complexes, there are four different kinds of intermolecular hydrogen bonds formed, namely O...HN, N...HN, O...HC and N...HC, the parameters of which are listed in Table 2. In structures FG1 to FG8, $R_{O...HN}$ (the hydrogen bond distance between the oxygen and hydrogen atoms), ranging from 1.801 to 1.882 Å, is markedly shorter than $R_{N...HN}$ (ranging from 1.994 to 2.058 Å), $R_{O...HC}$ (ranging from 2.296 to 2.341 Å) and $R_{N...HC}$ (ranging from 2.484 to 2.718 Å). This indicates that the stability order of these hydrogen bonds is O...HN > N...HN > O...HC > N...HC. Though formamide merely acts as a proton acceptor in FG9 complex, which is different from the eight above complexes, the same interrelation of the hydrogen bond distances can be found. The hydrogen bond distance between the oxygen atom of guanine and hydrogen atom of formamide $R_{O(G)...HN(F)}$ (2.166 Å), is markedly shorter than $R_{N(G)...HN}$ (distance between the nitrogen atom of guanine and hydrogen atom of formamide, 2.346 Å).

The phenomena just confirm that the electronegativity of oxygen atom is larger than that of nitrogen atom. It is well known that the energy of hydrogen bonds depends on the Y...H distance and the X–H...Y angle, where X–H is a hydrogen-donor group and Y is a H acceptor [37]. The corresponding bond angles are also listed in Table 2. Analyzing the bond lengths and bond angles, we can conclude that FG4 is the most stable isomer of the nine complexes obtained, because the hydrogen bonds are the shortest and the angles N11H16O18 and N19H21O10 are nearly linear (175.0° and 172.1°, respectively). Contrarily, FG5 is the least stable isomer not

Table 1. Selected structural parameters calculated with the (6-311++G(d,p)) basis set for formamide and guanine monomers

Parameters	DFT-B3LYP	HF	MP2	Expt
Formamide				
R_{NC}	1.361	1.349	1.369	1.352
R_{NH1}	1.007	0.991	1.007	1.002
R_{NH2}	1.009	0.994	1.010	1.002
R_{CH}	1.106	1.093	1.105	1.098
R_{CO}	1.212	1.189	1.216	1.219
$\angle H1NC$	121.4	121.3	119.2	119.9
$\angle H2NC$	119.5	119.5	117.5	118.5
$\angle NCH$	112.4	112.8	112.4	112.7
$\angle NCO$	124.9	125.0	124.8	124.7
Guanine				
R_{C1O10}	1.213	1.189	(1.257)	
R_{C2N7}	1.380	1.378	(1.412)	
R_{N7C8}	1.304	1.277	(1.351)	
R_{C8H14}	1.080	1.071	(1.082)	
R_{N9H15}	1.009	0.993	(1.012)	
R_{C3N6}	1.356	1.355	(1.390)	
R_{N6C5}	1.309	1.287	(1.335)	
R_{N9C3}	1.369	1.353	(1.389)	
R_{C5N4}	1.375	1.363	(1.385)	
R_{N4H12}	1.009	0.995	(1.011)	
R_{N11H16}	1.012	0.996	(1.018)	
R_{C1N11}	1.439	1.416	(1.451)	

Note: Bond lengths (R) in angstroms (Å); bond angles in degrees (°). The values in the parentheses are obtained with 6-31G basis set.

only because of the longest hydrogen bonds $R_{O(F)...HN(G)}$ (2.341 Å) and $R_{N(F)...HC(G)}$ (2.484 Å), but also because the bond angles O8H14O18 and C17H20N17 (138.2° and 136.0°) are far from 180°.

Binding energies and vibrational spectra. For further analysis of the characteristics of the hydrogen bonds, the binding energy of guanine to formamide molecule was determined as

$$E_{\text{int}} = E_{G-F} - (E_G + E_F), \quad (1)$$

where E_G , E_F and E_{G-F} are the electronic energies of guanine, formamide, and the complex, respectively. To correct the basis set superposition error (BSSE), the counterpoise (CP) method was employed. In this case, the corrected E_{int} is given by

$$E_{\text{int}(\text{cp})} = E_{G-F} - (E_{G(\text{cp})} + E_{F(\text{cp})}), \quad (2)$$

where $E_{G(\text{cp})}$ and $E_{F(\text{cp})}$ are computed with the full basis set of the FG complex. Moreover, the zero-point vibrational energy (ZPE) corrections were also introduced in the present case

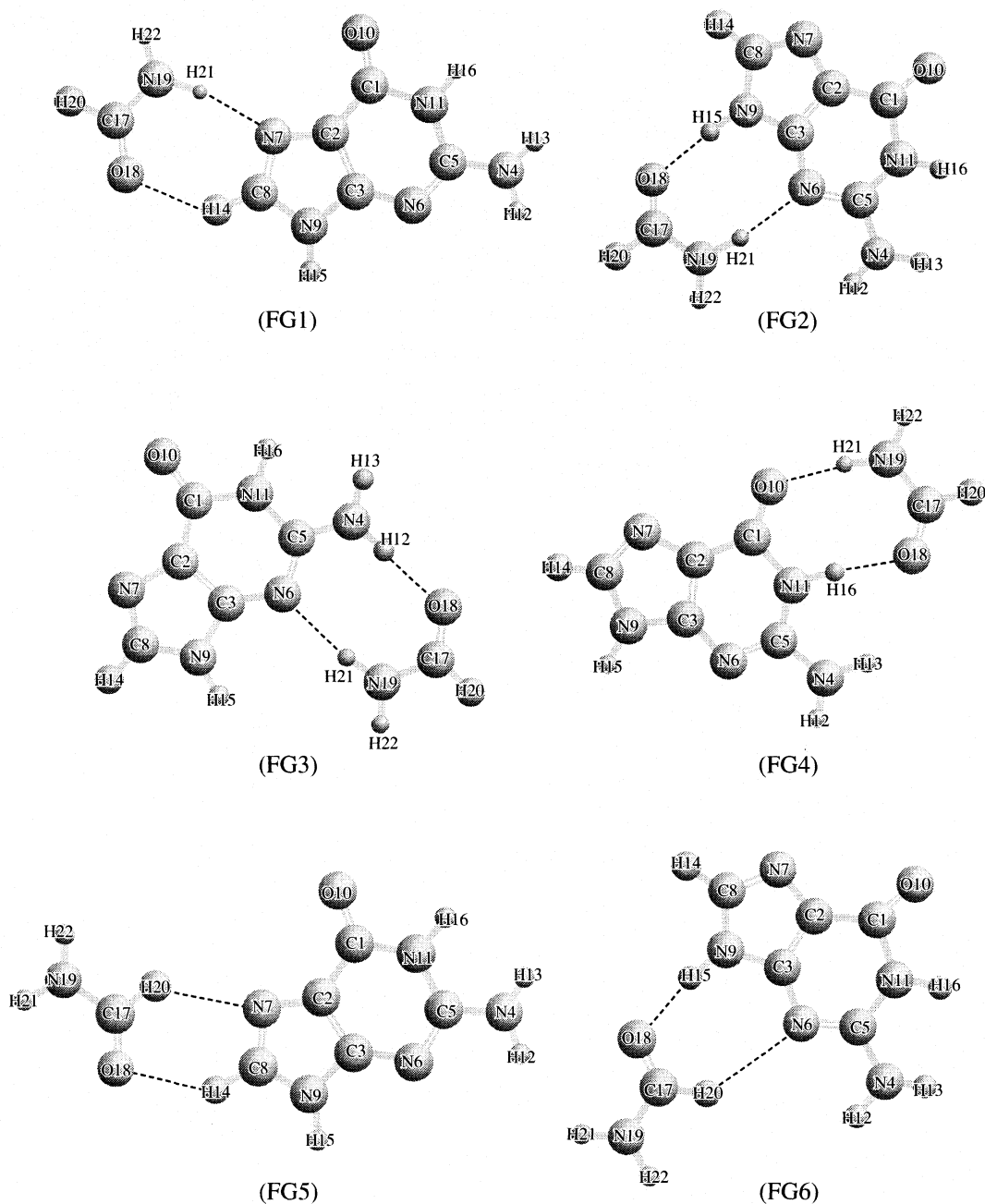


Fig. 2. The optimized structures of formamide-guanine complexes at DFT-B3LYP/6-311++G(*d, p*) level.

$$E_{\text{int(ZPE)}} = E_{\text{G-F(ZPE)}} - (E_{\text{G(ZPE)}} + E_{\text{F(ZPE)}}), \quad (3)$$

where $E_{\text{G(ZPE)}}$, $E_{\text{F(ZPE)}}$ and $E_{\text{G-F(ZPE)}}$ are the sums of electronic and zero-point energies of guanine, formamide, and the complex system, respectively.

We calculated these energies applying two different methods, DFT-B3LYP and HF. The interaction energies computed using the 6-31G basis set are much higher. As the basis set is extended, the computed values decrease and converge smoothly. The numerical values obtained at DFT-B3LYP/6-311++G(*d, p*) and HF/6-311++G(*d, p*) levels are listed in Table 3 for sim-

licity. The potential energy profiles of these nine complexes are also drawn out as shown in Fig. 3 for easy comparison. From Fig. 3 and the DFT-B3LYP/6-311++G(*d, p*) values presented in Table 3, it follows that the relative stability order of the nine complexes is FG4 >> FG8 > FG2 > FG3 > FG1 > FG9 > FG6 > FG7 > FG5, which is in agreement with the above analysis. In FG4 and FG8, all of the hydrogen bonds are type of O...HN, which is the primary reason for the highest interaction energies of the two complexes.

As mentioned above, nine complexes can be divided into three groups according to the type of hydrogen do-

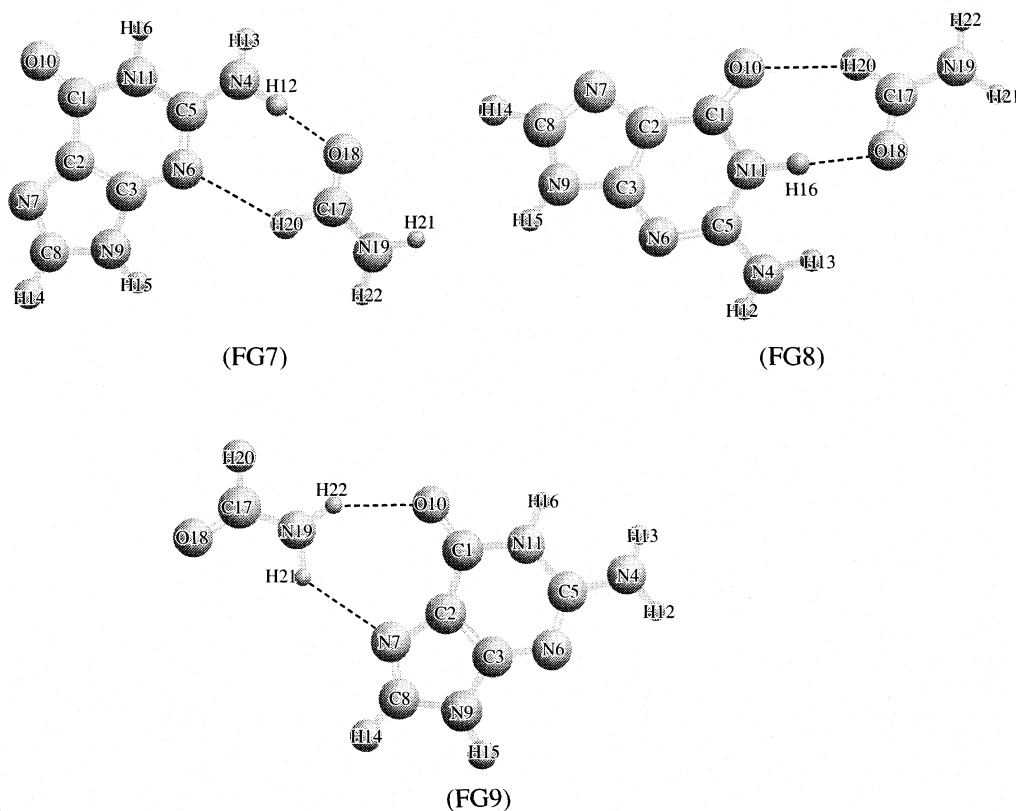


Fig. 2. (Contd.)

Table 2. Selected structural data of formamide-guanine complexes obtained at DFT-B3LYP/6-311++G(*d,p*) level

Complex	Bond lengths, Å				Bond angles, deg
FG1	O18H14 = 2.296	O18C17 = 1.223	C17N19 = 1.348	N19H21 = 1.025	C8H14O18 = 137.1
	N7H21 = 1.994	C8N7 = 1.309	C8H14 = 1.082	C2N7 = 1.381	N19H21N7 = 162.4
FG2	O18H15 = 1.836	O18C17 = 1.225	C17N19 = 1.346	N19H21 = 1.025	N9H15O18 = 169.8
	N6H21 = 2.058	N6C3 = 1.367	C3N9 = 1.363	N9H15 = 1.027	N19H21N6 = 172.4
FG3	O18H12 = 1.856	O18C17 = 1.225	C17N19 = 1.346	N19H21 = 1.027	N4H12O18 = 178.3
	N6H21 = 2.030	N6C5 = 1.323	C5N4 = 1.352	N4H12 = 1.025	N19H21N6 = 171.3
FG4	O18H16 = 1.801	O18C17 = 1.232	C17N19 = 1.338	N19H21 = 1.031	N11H16O18 = 175.0
	O10H21 = 1.836	C1O10 = 1.232	C1N14 = 1.413	N14H16 = 1.031	N19H21O10 = 172.1
FG5	O18H14 = 2.341	N19C17 = 1.358	O18C17 = 1.220	C17H20 = 1.102	C8H14O18 = 138.2
	N7H20 = 2.484	N7C8 = 1.308	C8H14 = 1.082	C2N7 = 1.381	C17H20N7 = 136.0
FG6	O18H15 = 1.855	N19C17 = 1.351	O18C17 = 1.223	C17H20 = 1.102	N9H15O18 = 168.2
	N6H20 = 2.718	N9H15 = 1.026	N9C3 = 1.364	C3N6 = 1.364	C17H20N6 = 135.6
FG7	O18H12 = 1.882	N19C17 = 1.352	O18C17 = 1.222	C17H20 = 1.101	N4H12O18 = 177.5
	N6H20 = 2.662	N4H12 = 1.022	C5N4 = 1.357	C5N6 = 1.319	C17H20N6 = 131.4
FG8	O18H16 = 1.835	N19C17 = 1.349	O18C17 = 1.228	C17H20 = 1.101	N11H16O18 = 175.4
	O10H20 = 2.307	C1O10 = 1.224	C1N11 = 1.423	N11H16 = 1.029	C17H20O10 = 139.0
FG9	O10H22 = 2.166	C17N19 = 1.348	N19H22 = 1.011	N19H21 = 1.013	N19H22O10 = 145.3
	N7H21 = 2.346	C1O11 = 1.220	C1C2 = 1.434	C2N7 = 1.382	N19H21N7 = 135.6

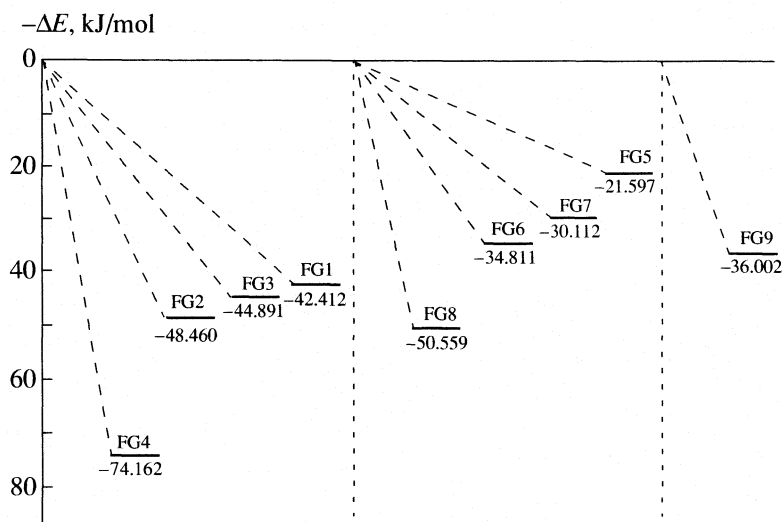


Fig. 3. The potential energy profile of nine complexes.

nors in formamide molecule. For the first four complexes, the relative stability order is $FG4 > FG2 > FG3 > FG1$, which indicates that the steric factor is also significant in respect of the interaction energies. The same relation was found in the second group: $FG8 > FG6 > FG7 > FG5$. Therefore, we can conclude that the configurations of FG4 and FG8 are most favorable for interaction and the configurations of FG1 and FG5 are least favorable ones. The same conclusion can be obtained when the ZPE and BSSE corrections are included. When formamide molecule is close to guanine, the energies of these system should change continuously. We optimized complex FG4, which had the biggest interaction energy, by restricting the distances of O18...N16 and O10...H21, and obtained the energy curve showed in Fig. 4.

Vibrational spectroscopy is one of the most useful experimental tools for study of the H-bonded clusters, so the information on calculated harmonic vibrational

frequencies can be useful. The selected vibrational frequencies and IR intensities for the nine complexes and monomers obtained at DFT-B3LYP/6-311++G(*d, p*) level are presented in Table 4. For formamide, all of the vibrational frequencies shown in Table 4 have changed noticeably. The frequency of NH_2 asymmetric stretching in FG1, FG2, FG3, FG4 and FG9, decreased by 45.9, 48.8, 47.5, 51.0 and 71.7 cm^{-1} , respectively, and the decreases are larger than those in other complexes. It is in accord with the decreases of the frequency of NH_2 symmetric stretching (Table 4). The reason for this is that the $-NH_2$ group is involved in the formation of hydrogen bond. The ν of the (C17N19) vibration is blue-shifted by 56.2, 61.5, 68.7, 83.7, 1.9, 22.3, 17.3, 23.4 and 22.7 cm^{-1} in FG1 through FG9, respectively. The C=O stretching frequency is reduced from 1790.7 cm^{-1} in free formamide to 1760.7, 1757.0, 1760.4, 1733.8, 1755.4, 1752.6, 1754.9, 1726.1 and 1762.8 cm^{-1} in the complexes. The ν of the (C8H14) vibration is red-shifted by 21.0 and 19.9 cm^{-1} for FG1

Table 3. Interaction energies (kJ/mol) of formamide-guanine complexes

Complex	DFT-B3LYP/6-311++G(<i>d,p</i>)			HF/6-311++G(<i>d,p</i>)		
	$-E_{int}$	$-E_{int(cp)}$	$-E_{int(ZPE)}$	$-E_{int}$	$-E_{int(cp)}$	$-E_{int(ZPE)}$
FG1	42.412	43.243	36.452	36.887	36.515	31.096
FG2	48.460	50.287	41.830	39.927	40.129	32.963
FG3	44.891	48.795	39.561	36.178	37.452	30.734
FG4	74.162	80.516	66.956	66.015	69.186	58.551
FG5	21.597	21.470	17.853	22.136	21.683	18.644
FG6	34.811	35.460	29.755	31.022	30.518	26.003
FG7	30.112	31.768	26.392	26.939	27.336	23.175
FG8	50.559	53.151	44.720	48.844	50.053	43.231
FG9	36.002	36.640	30.703	32.919	32.787	27.762

Table 4. Selected frequencies and IR intensities of monomers and complexes at DFT-B3LYP/6-311++G(*d, p*) level

Monomer	Assignment	FG1	FG2	FG3	FG4	FG5	FG6	FG7	FG8	FG9
Formamide										
3716.2	$\nu_{as}NH_2(F)$	3670.3	3667.4	3668.7	3665.2	3715.1	3714.1	3714.7	3712.7	3644.5
45.1	<i>I</i>	82.5	90.8	88.6	103.7	44.4	52.2	50.4	52.7	36.1
	$\Delta\nu$	-45.9	-48.8	-47.5	-51.0	-1.1	-2.1	-1.5	-3.5	-71.7
3579.2	$\nu_sNH_2(F)$	3330.0	3343.0	3291.0	3259.9	3577.9	3578.4	3578.9	3577.4	3530.7
35.4	<i>I</i>	867.0	1510.2	126.1	1972.0	36.4	51.6	47.2	52.3	347.3
	$\Delta\nu$	-249.2	-236.2	-288.2	-319.3	-1.3	-0.8	-0.3	-1.8	-48.5
1262.2	$\nu C17N19$	1318.4	1323.7	1330.9	1345.9	1264.1	1284.5	1279.5	1285.6	1284.9
117.1	<i>I</i>	146.0	133.7	155.0	93.8	198.3	183.4	195.6	225.8	97.0
	$\Delta\nu$	56.2	61.5	68.7	83.7	1.9	22.3	17.3	23.4	22.7
1790.7	$\nu C17O18$	1760.7	1757.0	1760.4	1733.8	1755.4	1752.6	1754.9	1726.1	1762.8
465.4	<i>I</i>	136.4	440.2	474.1	76.9	280.9	625.7	519.9	141.3	941.3
	$\Delta\nu$	-30.0	-33.7	-30.3	-56.9	-35.3	-38.1	-35.8	-64.6	-27.9
2945.4	$\nu C17H20$	2940.8	2983.7	2980.8	2990.6	3001.1	3001.4	3008.6	3021.9	2921.6
104.2	<i>I</i>	178.3	153.6	157.4	188.3	14.2	20.7	21.9	33.2	134.2
	$\Delta\nu$	-4.6	38.3	35.4	45.2	55.7	56.0	63.2	76.5	-23.8
Guanine										
3685.9	$\nu_{as}NH_2(A)$	3686.7	3683.4	3677.6	3715.0	3682.8	3679.0	3671.1	3710.6	3692.7
41.2	<i>I</i>	45.0	37.7	87.0	82.0	39.9	34.0	80.2	67.3	46.9
	$\Delta\nu$	0.8	-2.5	-8.3	29.1	-3.1	-6.9	-14.8	24.7	6.8
3577.3	$\nu_sNH_2(A)$	3577.7	3579.1	3339.2	3589.8	3575.2	3573.6	3372.26	3591.3	3581.9
52.7	<i>I</i>	54.9	39.1	1635.4	118.1	54.7	35.7	903.3	87.0	54.9
	$\Delta\nu$	0.4	1.8	-238.1	12.5	-2.1	-3.7	-205.0	14.0	4.6
1791.6	$\nu C1O10$	1787.55	1794.4	1792.1	1759.9	1786.1	1788.9	1786.7	1766.9	1776.2
757.7	<i>I</i>	972.7	846.0	840.3	1297.4	865.7	768.3	795.2	1175.9	457.0
	$\Delta\nu$	-4.05	2.8	0.5	-31.7	-5.5	-2.7	-4.9	-24.7	-15.4
3242.7	$\nu C8H14$	3221.7	3245.6	3242.9	3241.4	3222.8	3243.0	3240.9	3240.8	3248.4
0.2	<i>I</i>	56.3	0.1	0.2	0.7	54.8	0.4	0.5	1.0	0.8
	$\Delta\nu$	-21.0	2.9	0.2	-1.3	-19.9	0.3	-1.8	-1.9	5.7
3645.2	$\nu N9H15$	3646.8	3303.8	3652.5	3646.5	3646.2	3343.9	3652.9	3647.2	3643.8
78.0	<i>I</i>	85.9	206.8	55.0	79.0	81.0	1080.4	59.2	74.8	111.0
	$\Delta\nu$	1.6	-341.4	7.3	1.3	1	-301.3	7.7	2	-1.4
3589.0	$\nu N11H16$	3589.3	3590.0	3590.7	3209.5	3589.6	3591.0	3591.1	3276.7	3588.6
54.1	<i>I</i>	57.8	53.8	38.7	50.2	51.7	47.3	36.0	1060.0	73.7
	$\Delta\nu$	0.3	1.0	1.7	-379.5	0.6	2.0	2.1	-312.3	-0.4

Note: Vibrational frequencies (ν) in cm^{-1} ; IR intensities (*I*) in km/mol .

and FG5 due to the formation of the CH...O hydrogen bond. For the same reason, the ν (N9H15) vibration frequency is also markedly reduced by 341.4 and 301.3 cm^{-1} in FG2 and FG6. The N11H16 stretching frequency also noticeably changes from 3589.0 to 3209.5 and 3276.7 cm^{-1} in FG4 and FG8. In FG4, FG8 and FG9,

the C=O stretching frequency is red-shifted by 31.7, 24.7 and 15.4 cm^{-1} respectively, due to the formation of hydrogen bond.

With respect to IR intensities, all the frequencies listed in Table 4 are IR-active. These predicted IR spectral characteristics might be of interest in the analysis of

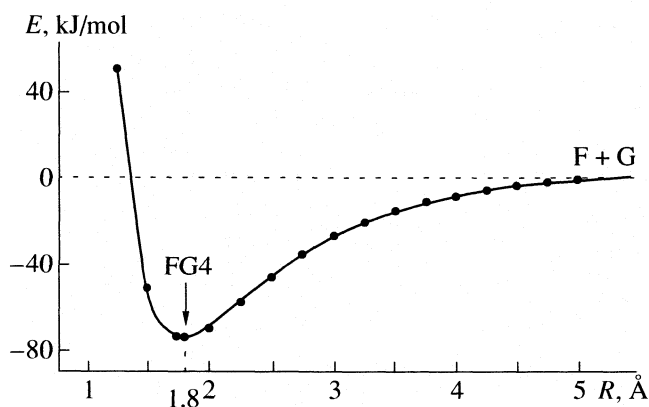


Fig. 4. The reaction coordinate of energy of FG4 system (the values in abscissa are the distances of O18...N16).

experimental spectral features. For this system, there is a large increase in the intensity of the stretching vibration of the hydrogen-donor group. These changes can be elicited easily from Table 4.

In a word, owing to the formation of the hydrogen bond, the force constants of the relevant group reduced and the frequencies are red-shifted. At the same time, the increasing change of the vibrational dipole moments results in the enhancement of the IR intensities.

CONCLUSIONS

The hydrogen-bond interaction between formamide and guanine was investigated using density functional theory. Nine stable cyclic complexes with two hydrogen bonds are obtained. One of them involves six-membered ring, five of them, seven-membered rings and the others, eight-membered rings. The eight-membered ring is preferential to the seven-membered and six-membered ones analyzing the hydrogen bond lengths and the interaction energies. FG4 and FG8 are more stable than others, because oxygen atom acts as a proton acceptor in the hydrogen bonds. The FG4 structure is the most stable one, and the FG5 structure is the least stable, because of the six-membered ring and the weakest interaction. The interaction position is proved to be a significant factor, besides the influence of proton donor (acceptor) and the number of ring members. Moreover, vibrational frequencies and IR intensities are also reported. Owing to the formation of the hydrogen bond, the force constants of the group involved in the hydrogen-bonding are reduced and the frequencies are red-shifted.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (Z2002F01), the State Key Laboratory Foundation of Crystal Materials and the National Natural Science Foundation of China (29673025).

REFERENCES

1. P. Hobza, and J. H. Šponer, *J. Chem. Rev.* **99**, 3247 (1999).
2. E. Clementi, J. Mehl, and W. Von Niessen, *J. Chem. Phys.* **54**, 508 (1971).
3. I. R. Gould, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2493 (1994).
4. J. Sponer, P. Hobza, and J. Leszczynski, *Comput. Chem.* **1**, 185 (1996).
5. J. Sponer, and P. Hobza, *Chem. Phys.* **204**, 365 (1996).
6. C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, J. G. Snijders, and E. Baerends, *J. Chemistry-A European Journal* **5**, 3581 (1999).
7. J. Sponer, M. Sabat, J. V. Burda, J. Leszczynski, and P. Hobza, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2528 (1999).
8. J. J. Dannenberg, and M. Tomasz, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2062 (2000).
9. C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, J. G. Snijders, and E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 4117 (2000).
10. P. Hobza, J. Sponer, E. Cubero, and M. Orozco, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6286 (2000).
11. A. Asensio, N. Kobko, and J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem. A* **107**, 6441 (2003).
12. J. Thomas, *Biochem. Soc. Trans.* **395**, 401 (2001).
13. K. Sandman, S. Pereira, and J. Reeve, *Cell Mol Life Sci.* **64**, 1350 (1998).
14. B. Spiegelman, and R. Heinrich, *Cell.* **67**, 157 (2004).
15. M. P. Fullscher, L. Serrano-Andrés, and B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6168 (1997).
16. S. D. Wetmore, and R. J. Boyd, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9332 (1998).
17. P. O'Neill, A. W. Parker, M. A. Plumb, and L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **105**, 5283 (2001).
18. M. K. Shukla, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **106**, 4709 (2002).
19. Mu-Hyun Baik, R. A. Friesner, and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14082 (2003).
20. P. Jurečka, and P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15608 (2003).
21. J. Cadet, A. Grand, C. Morell, J. R. Letelier, J. L. Moncada, and A. Toro-Labbe, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5334 (2003).
22. M. K. Shukla, and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem. A* **109**, 7775 (2005).
23. B. Mennucci, A. Toniolo, and J. Tomasi, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7126 (2001).
24. T. Caruso, M. Carotenuto, E. Vasca, and A. Peluso, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15040 (2005).
25. H. Chen, and S. Li, *J. Phys. Chem. A* **110**, 12360 (2006).
26. N. Jayatilaka, and W. H. Nelson, *J. Phys. Chem. B* **111**, 800 (2007).
27. Y. Shi, Z. Y. Zhou, and H. T. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6414 (2004).
28. Q. Y. Wu, H. Zhang, Z. Y. Zhou, J. F. Lu, and G. Zhao, *J. Mol. Struct.* **757**, 9 (2005).
29. G. Zhao, C. S. Duan, Z. Y. Zhou, Q. Y. Wu, and J. F. Lu, *J. Mol. Struct.* **756**, 143 (2005).
30. C. S. Duan, Q. Y. Wu, H. K. Ma, X. M. Zhou, and Z. Y. Zhou, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 1253 (2007).

31. N. Sathyan, V. Santhanam, and J. Sobhanadri, *J. Mol. Struct.* **333**, 179 (1995).
32. F. Sim, and A. St-Amant, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 4391 (1992).
33. J. C. Contador, M. L. Sanchez, M. A. Aguilar, and F. J. Olivares, *J. Chem. Phys.* **104**, 5539 (1996).
34. N. A. Besley, and J. D. Hirst, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8559 (1999).
35. S. F. Boys, and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1996).
36. A. Meunier, B. Levy, and G. Berthier, *Theor. Chim. Acta.* **29**, 49 (1973).
37. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, GAUSSIAN 98, revision A.7.
38. C. L. Brummel, M. Shen, K. B. Hevelt, and L. A. Philips, *J. Opt. Soc. Am. B11* **176**, 36 (1994).
39. D. A. Dixon, and N. Matsuzawa, *J. Phys. Chem.* **98**, 3967 (1994).
40. J. Florian, and N. Matsuzawa, *J. Phys. Chem.* **98**, 3681 (1994).
41. C. C. Costain, and J. M. Dowling, *J. Chem. Phys.* **32**, 158 (1953).
42. R. J. Kurland, and E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.* **27**, 585 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.643; 541.18 .

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОСЛОЕВ ОКСИДОВ ХРОМА НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТРИЦАХ

© 2008 г. Ю. К. Ежовский, В. Ю. Холкин

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: ezhovski@pochta.ru

Поступила в редакцию 22.03.2007 г.

На поверхности кремния и арсенида галлия с ориентациями (100) и (110) методом молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения) осуществлен синтез ультратонких хромоксидных слоев (наноструктур). Установлено влияние технологических факторов на основные закономерности формирования нанослоев, их состав и некоторые электрические характеристики.

Создание различного типа наноустройств представляет собой одну из сложнейших задач, для решения которой необходимо разработать методы синтеза соответствующих материалов, изучить свойства и закономерности поведения нанобъектов. Использование наноструктурированных материалов даже в обычных устройствах позволит значительно улучшить их характеристики [1].

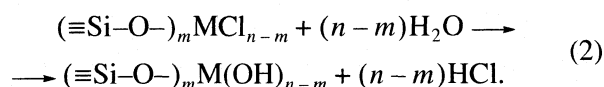
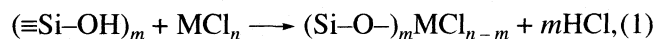
Решение проблемы микроминиатюризации электронных устройств, по-видимому, впервые привело к практическому использованию низкоразмерных систем, в частности пленок нанометровых толщин, что потребовало разработки принципиально новых методов синтеза. Так, в последние годы для создания качественных ультратонких слоев широко стали использоваться процессы атомно-слоевого осаждения или так называемая ALD-технология [2, 3]. Она базируется на поверхностных химических процессах, основанных на принципах молекулярного наслаивания (МН) [4]. На принципах МН разработана целая группа методов синтеза низкоразмерных объектов под общим названием “химическая сборка”, позволяющая модифицировать поверхность различных твердых веществ и создавать на монокристаллических полупроводниковых матрицах нанометровые слои, состав и толщину которых можно контролировать в пределах одного монослоя.

Использование ультратонких диэлектрических слоев может быть перспективным в технологии кремниевых и арсенид-галлиевых интегральных устройств, как в качестве компонентов МДП-структур, так и для создания барьерных слоев [5]. Интерес к хромоксидным наноструктурам вызван их адгезионными и барьерно-диффузными свойствами. При этом толщина слоев не должна превышать нескольких нанометров. Возможность изменять валентное состояние хрома от Cr(III) до Cr(VI) в составе слоя позволит существенно влиять на его электрические свойства.

В данной работе представлены результаты по основным закономерностям формирования хромоксидных наноструктур на кремнии и арсениде галлия и оценке их электрических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение оксидных слоев методом молекулярного наслаивания базируется на самоограничивающихся процессах хемосорбции галогенида металла (MCl_n) и паров воды в условиях заполнения поверхности, близких к монослойному. Например, на гидроксильной поверхности кремния этот процесс может быть изображен в виде следующей цепочки поверхностных реакций:



Многokратное повторение реакций (1) и (2), с промежуточным удалением избытка реагентов и продуктов реакции, приводит к формированию оксидного слоя необходимой толщины.

Синтез хромоксидных наноструктур проводился на поверхности кремния (КЭФ-5.0, КДБ-7.5) и арсенида галлия (АГЧТ-23-17 с ориентацией (100) и АГЭ-4-16 с ориентацией (110)). Перед синтезом кремниевые подложки обрабатывались в парах толуола, протравливались в течение нескольких минут в 1%-ном растворе HF, промывались в деионизованной воде и отжигались в вакууме в течение 10 мин при 200°C. Монокристаллические пластины арсенида галлия обрабатывались в метанол-бромном травителе ($CH_3OH:Br - 100:1$) с последующей промывкой в метаноле. По эллипсометрическим оценкам толщина остаточного оксидного слоя на поверхности матриц составляла 1–2 нм [6].

Получение хромоксидных слоев осуществлялось попеременной обработкой поверхности полупроводниковых пластин парами оксихлорида хрома (CrO_2Cl_2) и различными гидроксимирующими реагентами. Использование в синтезе гидроксимирующих реагентов, обладающих различными свойствами, позволит варьировать состав оксидных слоев, а следовательно, и их свойства. В связи с этим формирование хромоксидных наноструктур изучалось с использованием при синтезе следующих процессов (технологических схем):

1) попеременная обработка поверхности парами CrO_2Cl_2 и H_2O (нейтральный гидроксимирующий реагент),

2) попеременная обработка поверхности парами CrO_2Cl_2 и CH_3OH (или $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) (восстановительный гидроксимирующий реагент).

Толщина синтезируемых слоев определялась эллипсометрическим методом по измерению поляризационных углов Δ и Ψ и рассчитывалась в приближении однослойной модели Друде–Тронстона [7]. Параметры Δ и Ψ регистрировались на эллипсометре по схеме PQSA [8] с фиксированным компенсатором. В качестве источника линейно поляризованного света использовался лазер ЛГ-75 с длиной волны излучения 632.8 нм. Для повышения точности измерений осуществлялась магнитная модуляция светового луча. Погрешность в определении этих параметров не превышала $\pm 0.01^\circ$. Расчет толщины хромоксидных слоев проводился с использованием показателей преломления, определенных по методу Холмса [8, 9].

Состав нанослоев контролировался по данным рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), с использованием спектрометров HP-5950A (излучение AlK_α с $E_{K_\alpha} = 1486$ эВ) и СЭР-1 (излучение MgK_α с $E_{K_\alpha} = 1253$ эВ). Отсчет энергии осуществлялся по углеродному стандарту $\text{C1s}_{1/2}$ с $E_{st} = 285.0$ эВ. Максимальная глубина проникновения зонда в поверхностный слой при указанных энергиях не превышала 8 нм [10]. Для идентификации энергетических линий исследуемых элементов (E_s) использовались данные работ [11, 12]. Количественный анализ состава поверхностных слоев проводился с использованием соотношения [10]:

$$I_1/I_2 \approx n_1 \sigma_1 E_{K_2}^{1/2} / n_2 \sigma_2 E_{K_1}^{1/2},$$

где I_1 и I_2 – интенсивности рассматриваемых линий данных атомов; σ_1 и σ_2 – относительные сечения ионизации уровней; n_1 , n_2 – концентрации атомов; E_{K_1} и E_{K_2} – кинетические энергии электронов ($E_K = E_{K_\alpha} - E_s - F_s$, где F_s – работа выхода электронов материала спектрометра). Спектры проходили компьютерную обработку по специ-

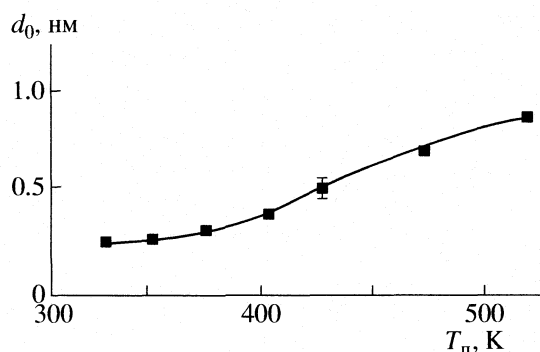


Рис. 1. Зависимость параметра роста хромоксидных пленок от температуры подложки. Время контакта паров реагентов $\tau = 60$ с, $p \approx 1.3$ Па.

альной программе с аппроксимацией кривых по гауссовой форме.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая близкие и сравнительно высокие значения индуктивных констант кремния и арсенида галлия, содержащих тонкий слой оксида ($\sigma_i = 4.57$ и 5.25 соответственно) [13], поверхностные реакции хлоридов хрома ($\sigma_{i(\text{Cl})} = 2.88$) с гидроксильными группами поверхности этих матриц будут протекать в достаточно мягких условиях и иметь аналогичный характер. Результаты проведенных исследований подтвердили это предположение.

Так, зависимость толщины слоя от числа циклов обработки поверхности как на кремнии, так и на арсениде галлия при соблюдении постоянства всех технологических параметров выбранного процесса носила линейный характер и описывалась уравнением

$$d = d_0 N,$$

где d_0 – коэффициент пропорциональности, показывающий усредненную толщину слоя за один цикл обработки и характеризующий строение синтезированного слоя.

Величина d_0 , получившая название “параметр роста слоя”, является важнейшей характеристикой процесса формирования слоев. Сравнение ее значений с межплоскостными расстояниями в структуре оксида, которые для различных форм оксидов Cr(III)–Cr(VI) составляют 0.29–0.39 нм [14], позволяет оценивать степень заполнения поверхности и выявить механизм формирования поверхностных наноструктур.

Характеристики зависимостей $d = f(N)$ практически не зависели от природы гидроксимирующего реагента, а их линейность указывала на незатухающий характер поверхностных реакций. Увеличение параметра d_0 (угла наклона прямых) с

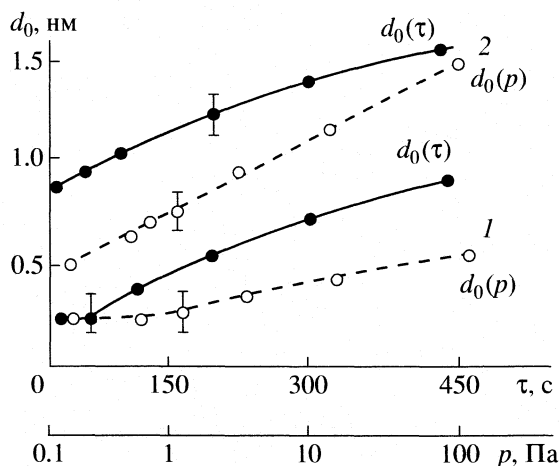


Рис. 2. Влияние времени контакта паров реагентов ($p = 1.3$ Па) и давления напуска ($\tau = 60$ с) на параметр роста хромоксидных слоев в диапазоне температур подложки от 323 (1) до 523 К (2).

повышением температуры синтеза (T_n) указывало на интенсификацию процесса роста слоя (рис. 1). Это может быть вызвано как активационным характером поверхностных реакций, так и вкладом пиролитических процессов распада CrO_2Cl_2 [15]. Судя по значениям d_0 , слоевой рост наблюдался только при $T_n < 400$ К. Это существенно отличало процесс формирования хромоксидных наноструктур от характера роста оксидов титана, кремния, тантала и алюминия [16], полученных по аналогичной методике. Для этих оксидов наблюдалось снижение параметра d_0 с повышением температуры синтеза и наличие характерного плато в диапазоне $T_n = 450\text{--}550$ К, отвечающем условиям слоевого роста.

Для выяснения причин интенсивного роста хромоксидных слоев с повышением температуры синтеза было проведено изучение влияния времени контакта (τ) паров CrO_2Cl_2 и его давления (p) на значения параметра d_0 при использовании указанных технологических схем. На рис. 2 показаны зависимости для крайних температур исследованного диапазона, в котором находятся аналогичные зависимости для промежуточных температур. Эти результаты показали, что параметр роста хромоксидных слоев в большей степени зависел от условий синтеза (p , T_n , τ), чем от выбранной технологической схемы процесса. Непрерывное возрастание d_0 с повышением температуры подложки (рис. 1), времени контакта реагента с поверхностью и давления паров оксихлорида хрома (рис. 2) указывало на значительный вклад в формирование слоев пиролитических процессов распада CrO_2Cl_2 [15], что не могло отразиться на их составе.

Для установления состава получаемых продуктов был проведен их анализ по данным РФЭС. Исследованию подвергались наноструктуры тол-

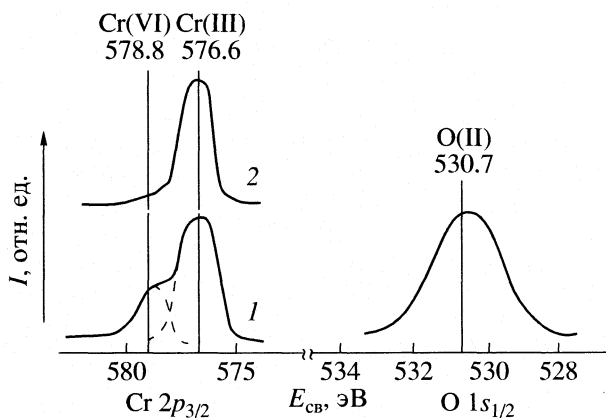


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры по состояниям хрома и кислорода для хромоксидных слоев ($d \approx 15$ нм), полученных по технологическим схемам: 1 – CrO_2Cl_2 и H_2O , 2 – CrO_2Cl_2 и CH_3OH ; $p \approx 1.3$ Па, $\tau = 60$ с, $T_n = 423$ К.

щиной более 10 нм (так как глубина выхода фотоэлектронов для используемого излучения составляла ~ 8 нм). Результаты на кремниевой и арсенид-галлиевой матрицах практически не отличались и показали (рис. 3), что полученные слои содержали Cr(III) и Cr(VI), причем их соотношение также не зависело от типа подложки. В большей степени оно определялось выбранной технологической схемой и температурой синтеза. Так, при $T_n = 423$ К и гидроксидировании парами воды соотношение Cr(III)/Cr(VI) приближалось к 2, а при использовании паров метанола (или $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) увеличивалось до 10 и более, причем с повышением T_n содержание Cr(III) возрастало в обоих случаях. Присутствие значительных количеств Cr(III) при гидроксидировании парами воды указывало на существенный вклад пиролитических процессов, поскольку в этом случае основным продуктом разложения CrO_2Cl_2 является Cr_2O_3 [15]. В пользу этого указывала и зависимость $d_0 = f(p)$ (рис. 2). При повышенных температурах ($T_n = 523$ К) она имела практически линейный характер.

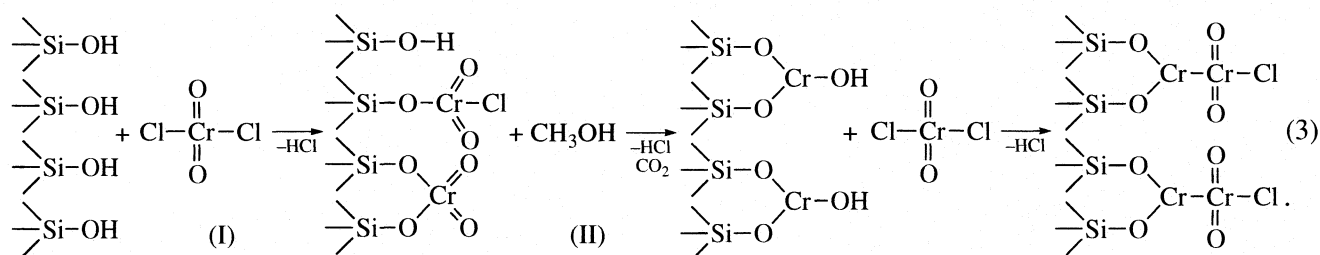
Синтез хромоксидных слоев, почти не содержащих Cr(VI), наблюдался только в восстановительной среде, причем по экспериментальным значениям d_0 их формирование по слоевому механизму могло быть осуществлено только при $T_n < 400$ К (рис. 1) и времени контакта реагента с поверхностью $\tau < 60$ с (рис. 2).

Анализ РФЭС-спектра по состояниям кислорода показал (рис. 3), что при использовании гидроксидирующих агентов (воды или метанола) в синтезированных слоях присутствуют гидроксильные группы. На это указывает расширение спектра в области 530–531 эВ, а интенсивность сигнала – на возможность присутствия не только поверхностных, но и объемных гидроксидов.

Состав синтезируемых продуктов изучался также ИК-спектроскопией диффузного отражения для образцов, полученных на порошках кремния и арсенида галлия этих же марок. Анализ данных в спектральной области 250–750 нм показал, что полосы поглощения в спектре синтезированных образцов и эталонного порошка α -Cr₂O₃ хорошо совпадают, однако соотношение их интенсивностей различно. Изменение интенсивностей *d-d*-переходов Cr(III) может быть вызвано изменением состояния гибридизации *d*-орбиталей хрома, а также присутствием в пленках как Cr(VI), имеющего широкую полосу поглощения с макси-

мумом при $\lambda = 380$ нм [14], так и Cr(IV). Однако оксид Cr(IV) не идентифицировался ни по РФЭС (рис. 3), ни по спектрам отражения. Это указывало на наличие в синтезированных хромоксидных наноструктурах только двух компонентов: Cr₂O₃ и CrO₃.

На основании полученных экспериментальных данных была предложена схема формирования нанослоев, содержащих компоненты Cr(III) и Cr(VI). Например, на кремнии, при гидролизе парами метанола она может быть представлена в следующем виде:



Последующая обработка парами гидроксiliрующего агента приводит к возобновлению гидроксильных групп, причем метанол может полностью или частично восстанавливать Cr(VI) до Cr(III). Помимо молекулярного наслаивания, формирование фрагментов Cr(III) происходит и в результате пиролиза CrO₂Cl₂. Такой процесс становится преобладающим при повышенных температурах ($T_{\text{п}} > 500$ К) независимо от типа подложки и гидроксiliрующего реагента. Таким образом, можно с уверенностью полагать, что формирующийся слой состоит из надмолекулярных образований Cr₂O₃ и CrO₃, достаточно равномерно распределенных по его объему с соотношением, определяемым условиями синтеза.

Несмотря на высокую окислительную способность CrO₂Cl₂, вид РФЭС-спектра по состояниям Ga и As для арсенид-галлиевой матрицы [17] практически не зависел от выбранной технологической схемы синтеза хромоксидных нанослоев. Соотношение Ga/As $\cong 1$ и дополнительного окисления поверхности GaAs не происходило. Можно полагать, что на кремнии, содержащем тонкий слой оксида, такой процесс также маловероятен.

Электроннографическое исследование структуры слоев толщиной около 100 нм показало, что во всех случаях они сильно аморфизированы. По уширению дифракционных рефлексов оценен размер нанокристаллических фрагментов, который составлял 9–20 нм.

Состав хромоксидных нанослоев и его зависимость от условий синтеза предопределил их электрофизические характеристики. Изучение проводимости пленок проводилось на высоколегированном GaAs. В качестве противоиэлектрода использовался вакуумно-напыленный слой олова как металла, имеющего работу выхода электронов, близкую к величине для GaAs.

Влияние температуры синтеза и типа гидроксiliрующего реагента на удельную проводимость показано на рис. 4а. На наш взгляд, такой ход зависимости $\sigma = f(T_{\text{п}})$ вызван в первую очередь изменением состава слоев (соотношения Cr(III)/Cr(VI)). Наименьшей проводимостью ($\sigma \approx 3 \times 10^{-12}$ Ом⁻¹ см⁻¹) обладали хромоксидные слои, полученные в результате попеременной обработки поверхности CrO₂Cl₂ и CH₃OH при $T_{\text{п}} = 400$ –425 К, для которых соотношение [Cr(III)]/[Cr(VI)] ≈ 10 . При гидроксiliровании парами воды минимум наблюдался на 50 К выше. Это позволило считать, что температурный участок снижения проводимости слоев в обоих случаях вызван изменением соотношения [Cr(III)]/[Cr(VI)] и процессами дегидроксiliрования. Возрастание проводимости при повышенных температурах синтеза обусловлено как изменением состава, так и донорно-акцепторной природой. По данным измерения термо-ЭДС пленки обладали электронной проводимостью даже при высоких температурах синтеза, когда содержали минимальное количество Cr(VI)

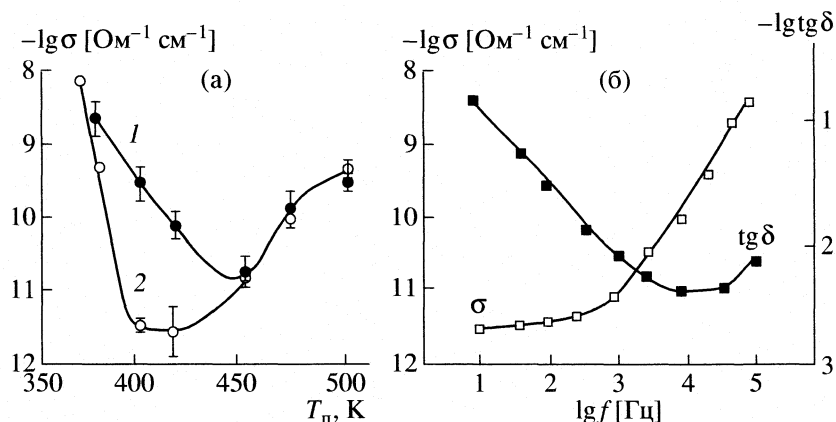


Рис. 4. Зависимости проводимости хромоксидных нанослоев ($d = 25\text{--}30$ нм, $E = 10^5$ В/см) от температуры синтеза (а) и их частотные характеристики (б); 1 – синтез по схеме CrO_2Cl_2 и H_2O , 2 – синтез по схеме CrO_2Cl_2 и CH_3OH .

(пик Cr (VI) в РФЭ-спектрах отсутствовал). При этом величина σ не превышала 10^{-8} Ом^{-1} см^{-1} .

Причина низкой проводимости хромоксидных слоев, которая значительно ниже, чем для объемных оксидов [14], по-видимому, заключалась в их строении, а точнее – в характере распределения надмолекулярных образований Cr_2O_3 и CrO_3 по объему слоя. Образующиеся между ними потенциальные барьеры, обусловленные зарядовыми состояниями хрома и, возможно, переходами с различным типом проводимости, ограничивали проводимость всей структуры. Иными словами, слоисто-барьерное строение хромоксидных наноструктур и являлось причиной их аномально низкой проводимости.

В пользу барьерного механизма переноса заряда указывали и частотные зависимости активной проводимости, а также тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 4б), являющиеся характерными для неоднородных диэлектриков [18]. На рис. 4б представлены зависимости $\sigma = f(f)$ и $\text{tg } \delta = f(f)$ для слоев, полученных с использованием при синтезе паров метанола. При использовании паров воды ход зависимостей был аналогичный, и отличались они только количественно. Возрастание $\text{tg } \delta$ обратно пропорционально частоте показывает, что основным видом потерь являются потери на электропроводность. Это является следствием малой толщины слоев. Для хромоксидных слоев при $f \approx 10^5$ Гц наблюдается тенденция к максимуму, характерному для гранулярных систем с барьерами. Оценка по модели Максвелла–Вагнера [18] для среднего размера надмолекулярных образований, оцененного по уширению дифракционных колец как 9–20 нм, при наблюдаемой проводимости оксидного слоя дает положение максимума при $f \approx 5 \times 10^5$ Гц, что лежало за пределами возможности измеритель-

ной схемы. Однако расчетное значение минимума $\text{tg } \delta \approx 0.007$ хорошо коррелирует с ходом зависимости $\text{tg } \delta = f(f)$ (рис. 4).

Таким образом, методом молекулярного наплавления на поверхности кремния и арсенида галлия получены хромоксидные наноструктуры, содержащие Cr_2O_3 и CrO_3 , причем соотношение этих оксидов можно изменять в широких пределах как температурными условиями синтеза, так и типом гидроксильного реагента.

Формирование хромоксидных наноструктур попеременной обработкой поверхности матрицы парами CrO_2Cl_2 и гидроксильного реагента осуществляется по слоевому механизму только при $T = 325\text{--}350$ К. При более высоких температурах интенсифицируются процессы пиролитического распада CrO_2Cl_2 , приводящие к повышению содержания оксида хрома (III).

Наилучшими диэлектрическими характеристиками ($\sigma \approx 3 \times 10^{-12}$ Ом^{-1} см^{-1} ; $E = 2 \times 10^6$ В/см; $\epsilon = 6\text{--}7$ и $\text{tg } \delta = 0.005\text{--}0.01$) обладали нанослой состава $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{CrO}_3$ (соотношение 10:1), полученные при гидроксильровании парами метанола с соотношением $[\text{Cr(III)}]/[\text{Cr(VI)}] \approx 10$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский П.А. // Перспективные материалы. 2001. № 6. С. 5.
2. Seidel T., Londergan A., Winkler L. // Solid State Technol. 2003. № 5. P. 67.
3. Seidel T., Colombo L. // Ibid. 2004. № 5. P. 110.
4. Алексковский В.Б. // Вестн. АН СССР. 1975. № 6. С. 48.
5. Gelatos J., Chen L., Chung H., Thakur R. // Solid State Technol. 2003. V. 2. P. 44.
6. Егоров А.Л., Ежовский Ю.К., Роговский П.В. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 9. С. 2126.
7. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.

8. *Громов В.К.* Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 192 с.
9. *Holms D.A.* // *Appl. Optics*. 1967. V. 6. № 1. P. 168.
10. *Нефедов В.И., Черепин В.Т.* Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
11. *Нефедов В.И.* Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
12. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Edom Prairie, Minnesota: Perkin-Elmer, 1978. 456 p.
13. *Ежовский Ю.К.* // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 2. С. 209.
14. *Рябин А.В., Киреева М.В.* Неорганические соединения хрома. Л.: Химия, 1981. 208 с.
15. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. Химия металлов. Т. 2. М.: Мир, 1972. 871 с.
16. *Ежовский Ю.К.* // *Хим. физика*. 2005. Т. 24. № 4. С. 36.
17. *Ежовский Ю.К., Егоров А.Л.* // *Неорган. материалы*. 2006. Т. 42. № 4. С. 421.
18. *Валеев Х.С., Квасков В.Б.* Нелинейные металлоксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 543.51:541.2

ФУЛЛЕРИТ C_{60} , ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ ФРЕОНОМ CH_2F_2

© 2008 г. Ю. М. Шульга*, В. М. Мартыненко*, С. А. Баскаков*, Г. В. Шилов*, Е. Е. Хоркин*,
Т. Н. Фурсова**, А. В. Баженов**, А. Ф. Шестаков*, Ю. Г. Морозов*

Российская академия наук,

**Институт проблем химической физики, Черноголовка Московской области*

E-mail: shulga@icp.ac.ru

***Институт физики твердого тела, Черноголовка Московской области*

E-mail: khorkin.eugeniy@gmail.com

Поступила в редакцию 17.07.2007 г.

Впервые был получен фуллерит C_{60} , интеркалированный CH_2F_2 (фреоном-32). Полученный образец изучен методами элементного анализа, порошковой рентгеновской дифрактометрии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Установлено, что состав образца соответствует формуле $(CH_2F_2)C_{60}$; образец кристаллизуется в гранецентрированную кубическую решетку, постоянная которой (1.4284 нм) существенно превышает постоянную чистого фуллерита (1.416 нм). Сделан вывод, что газ, который выделяется из образца при его нагреве в вакууме до 450°C, состоит, согласно данным масс-спектрометрии, в основном из исходного фреона; продуктов деструкции фреона при этой температуре не обнаружено. Частота валентного колебания C–F (1058 cm^{-1}) в $(CH_2F_2)C_{60}$ смещена на 30 cm^{-1} в сторону низких волновых чисел относительно таковой в газовой фазе. Полосы поглощения при 1182 и 1428 cm^{-1} , обусловленные ИК-активными модами (F_{1u}) высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} , не меняют своего положения в результате интеркаляции.

В октапорах фуллерита C_{60} с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой можно разместить атомы или молекулы, размер которых не превышает размера октапоры (~0.41 нм) [1–5]. Введение малых молекул в решетку фуллерита (или интеркаляцию) проводят, как правило, при повышенных температурах и давлениях. Например, образец AgC_{60} был получен при 170 МПа и 200–400°C [6]. Методом горячего изостатического прессования (ГИП) были получены фуллериты, интеркалированные такими газами, как CO , CO_2 , N_2O , N_2 , NO , O_2 , CH_4 [7–15]. Очевидно, что методом ГИП нельзя получить фуллерит, интеркалированный газом, который конденсируется при более низких давлениях. Примером такого газа может служить фреон-32 (CH_2F_2), для которого давление пара равно 1.5 МПа при 20°C и 26 МПа при 200°C (NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov>).

Нами была разработана методика интеркаляции фуллерита в процессе его осаждения из раствора [16, 17]. Эта методика не требует высоких давлений, а температура, при которой проводится интеркаляция, может быть комнатной. В настоящей работе мы сообщаем о проведенном впервые синтезе фуллерита, интеркалированного фреоном-32. Приводятся также экспериментальные результаты, которые были получены при изучении образца $(CH_2F_2)_x C_{60}$ методами рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фуллерен C_{60} , содержащий 99.5% основного вещества, в качестве растворителя 1,2-дихлорбензол (ДХБ), а в качестве осадителя – изопропиловый спирт (ИПС). Непосредственно перед проведением опытов растворитель и осадитель дополнительно очищали перегонкой. Методика интеркалирования состояла в следующем. Раствор фуллерена (5 мг/мл) насыщали фреоном путем барботирования газа в течение нескольких часов. Затем добавляли ИПС в объеме, в ~5 раз превышающем объем исходного раствора (ИПС также предварительно насыщали фреоном). Процесс высаливания в атмосфере фреона продолжали до тех пор, пока раствор не становился светлым. Затем образовавшуюся взвесь отфильтровывали. Собранный на фильтре порошок фуллерита сушили на воздухе при атмосферном давлении в течение 5 ч.

Для микроанализа использовали сканирующий электронный микроскоп LEO-1450 (Carl Zeiss), оборудованный приставкой INCA Energy 300 (Oxford Instruments). Порошковые рентгенограммы получали с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Electron Corporation), используя монохроматическое CuK_{α} -излучение.

Анализ газов, выделяемых интеркалированным фуллеритом при нагреве в вакууме, осуществляли с помощью масс-спектрометра МИ 1201В (энергия ионизирующих электронов – 70 эВ). Для

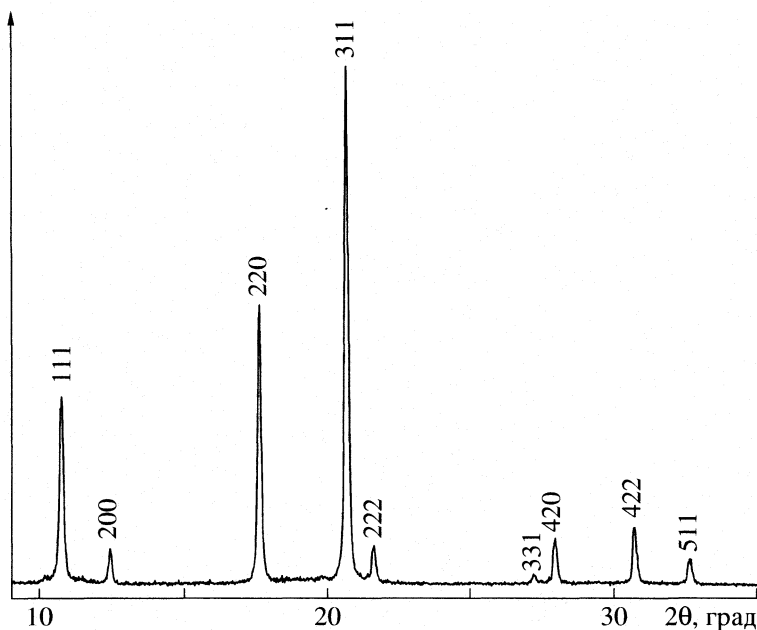


Рис. 1. Дифрактограмма исследуемого образца (CH₂F₂)_xC₆₀.

изучения газовой выделенной навески исследуемого вещества массой ~100 мг помещали в кварцевую ампулу пиролизера, соединенную с системой напуска масс-спектрометра через вентиль тонкой регулировки. Чтобы удалить из образца адсорбированные и слабосвязанные газовые примеси, кварцевую ампулу с образцом предварительно откачивали в течение суток при давлении 2×10^{-5} Па. Затем откаченную ампулу изолировали от вакуумной системы спектрометра, и постепенно осуществлялся нагрев образца до требуемой температуры. На каждой ступени нагрева образец выдерживали при фиксированной температуре в течение 3 ч, затем через вентиль тонкой регулировки объем кварцевой ампулы соединяли с масс-спектрометром и осуществляли масс-спектрометрический анализ выделившегося из образца газа. После проведения анализа кварцевую ампулу вновь откачивали до высокого вакуума, затем ее отсоединяли вентилем от вакуумной системы, и вновь нагревали образец до следующей более высокой температуры. Масс-спектры регистрировали в интервале $1 \leq m/z \leq 200$, где m – атомная масса, z – заряд иона.

ИК-спектры регистрировали спектрометром Bruker IFS 113v при комнатной температуре со спектральным разрешением 2 см^{-1} . С помощью ИК-микроскопа фурье-спектрометра измеряли спектры пропускания поликристаллических пластинок интеркалированного фуллерита размерами $2 \times 1 \times 0.1 \text{ мм}$ в спектральном диапазоне $600\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Содержание фтора в исследуемом образце (CH₂F₂)_xC₆₀, согласно проведенному микроанализу, соответствует 3.27 ± 0.65 ат. % (остальное – углерод, водород этим методом не тестируется). Отсюда можно сделать заключение, что значение x в приведенной формуле близко к единице (для (CH₂F₂)C₆₀ содержание фтора равно 3.17 ат. %, если не учитывать водород).

На рентгеновских дифрактограммах исследуемого образца можно видеть достаточно узкие дифракционные пики, обусловленные ГЦК-решеткой фуллерита (рис. 1). Размер кристаллитов фуллерита (в направлении, перпендикулярном плоскости hkl) был рассчитан по уравнению Шеррера:

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta \cos \theta_{hkl},$$

где k – константа, которая в случае кубической решетки близка к единице, λ – длина волны рентгеновского излучения, θ_{hkl} – дифракционный угол, β – полуширина дифракционного пика (в радианах). Значения D_{hkl} , рассчитанные для трех наиболее интенсивных рефлексов (111), (220) и (311), равны 63, 68 и 71 нм соответственно. Постоянная ГЦК-решетки изучаемого образца ($1.4284 \pm 0.0001 \text{ нм}$) превышает таковую для чистого фуллерита C₆₀ (1.416 нм [18, 19]).

На рис. 2 представлены масс-спектры исходного фреона и газа, выделяющегося из фуллерита, предварительно вакуумированного при 70°C , при его нагреве до 200°C . Видно, что наиболее интенсивные пики обоих спектров совпадают. Отсюда

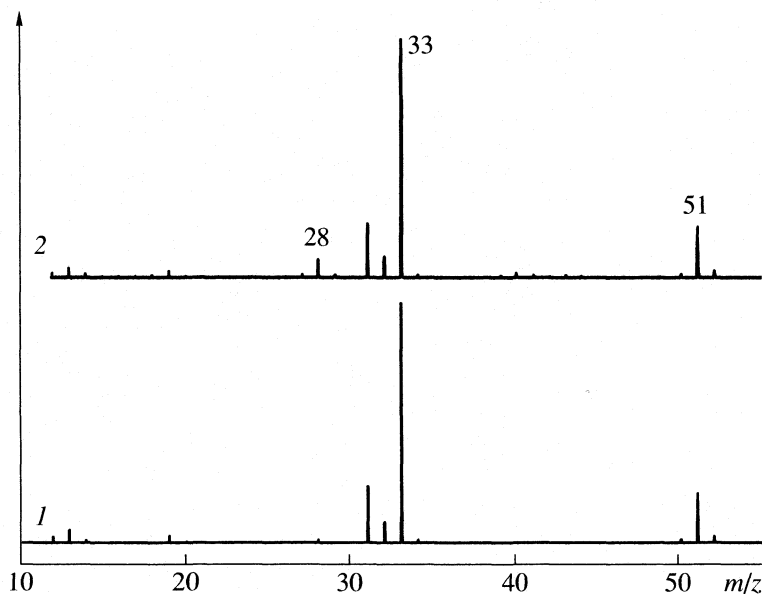


Рис. 2. Масс-спектры фреона (1) и газа, выделившегося из фуллерита при его нагреве в интервале температур от 70 до 200°C (2).

можно сделать вывод, что основным газом, который выделяется из интеркалированного образца, является фреон. Помимо пиков фреона на спектре 2 можно отметить также пик с $m/z = 28$, интенсивность которого составляет ~ 0.078 от интенсивности пика с $m/z = 33$. (Далее величины интенсивности всех пиков приводятся в долях от интенсивности пика с $m/z = 33$.) Пик с $m/z = 28$ можно приписать ионам N_2^+ или CO^+ . Причиной появления пика с $m/z = 28$ мы считаем контакт образца с воздухом, при котором происходит частичная замена фреона в приповерхностных слоях образца на компоненты воздушной смеси. Достаточно малой (0.003) интенсивностью обладает пик с $m/z = 45$, который является наиболее интенсивным пиком в спектре ИПС. В спектре ДХБ максимальную интенсивность имеет пик с $m/z = 146$. Этот пик наблюдается, однако его интенсивность меньше, чем 0.001.

В следующем температурном интервале (200–300°C) интенсивность пика с $m/z = 28$ уменьшается до уровня, практически неотличимого от такового в спектре исходного фреона, что подтверждает сделанное выше предположение. В этом интервале происходит наиболее интенсивное выделение фреона из образца. При увеличении температуры нагрева скорость газовой выделенности из исследуемого образца уменьшается. Но даже при 450°C в образце еще остается фреон. Дальнейший нагрев приводит также к сублимации фуллерена, о чем свидетельствует появление коричневого ободка на холодной части кварцевой ампулы пиролизера. Каких-то продуктов превращения фреона в масс-спектрах замечено не было.

ИК-спектр кристалла исследуемого вещества можно видеть на рис. 3 (спектр б). Полосы поглощения при 527, 576, 1182 и 1428 cm^{-1} , обусловленные ИК-активными модами (F_{1u}) высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} , не поменяли положения в результате интеркаляции. Интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1058 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями связей C–F. В спектре газообразного фреона (спектр а) валентным колебаниям связей C–F соответствует дублет при 1088 и 1102 cm^{-1} . Следовательно, включение молекулы CH_2F_2 в октапору фуллерита приводит к смещению этого колебания как минимум на 30 cm^{-1} в сторону низких волновых чисел. В области валентных C–H-колебаний наблюдаются три максимума (2848, 2919 и 3001 cm^{-1}), один из которых, возможно, обусловлен примесью. Возможно также, что в октапоре для молекулы CH_2F_2 существуют две неэквивалентные позиции. Выбор между ними требует проведения дополнительных экспериментов. Однако для любой пары максимумов, приписанных колебаниям фрагмента CH_2 молекулы CH_2F_2 , очевидно смещение в область низких частот в результате интеркаляции.

Смещение частоты валентного колебания C–F мы связываем, прежде всего, с высокой поляризуемостью молекул фуллерена, образующих октапору. Для симметричной молекулы N_2 в октапоре фуллерита наблюдали уменьшение частоты валентного колебания всего на 3.5 cm^{-1} по сравнению с таковой в газовой фазе [10]. Достаточно большое смещение частоты валентного колебания C–F связано, в основном, с достаточно большим изменением поляризационного взаимодей-

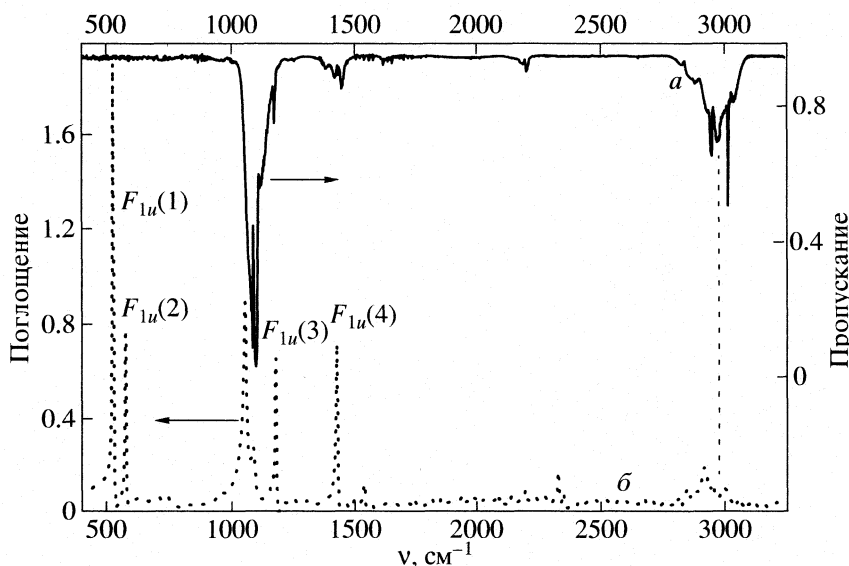


Рис. 3. ИК-спектры газообразного фреона (а) и поликристалла интеркалированного фреоном фуллерита C₆₀ (б).

ствия CH₂F₂ с решеткой фуллерита при этих колебаниях. Взаимодействие примесной молекулы, не обладающей локализованными донорными или акцепторными орбиталями, с молекулой фуллерена включает ван-дер-ваальсов вклад и вклад поляризационного взаимодействия ΔE_{pol} при наличии дипольного момента μ у примесной молекулы. Для кристаллического окружения в решетке фуллерита величина ΔE_{pol} является суммой членов

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{R^3} \right)^2 \alpha, \quad (1)$$

где α – поляризуемость молекулы фуллерена и R – эффективное расстояние между примесной молекулой и C₆₀. Таким образом, $\Delta E_{\text{pol}} = -A\mu^2\alpha$, где A – некоторая константа. Поскольку величина дипольного момента молекулы, вообще говоря, зависит от геометрической конфигурации ядер, то гамильтониан колебательной задачи для примесной молекулы приобретает вид:

$$\sum_i \left[-\frac{1}{2m_i} \left(\frac{d}{dQ_i} \right)^2 + \frac{k_i}{2} (Q_i)^2 \right] - A \left(\mu_0 + \sum_i \left(\frac{d\mu}{dQ_i} \right) Q_i \right)^2 \alpha. \quad (2)$$

Здесь m_i и k_i – эффективная масса и силовая постоянная для колебания по нормальной координате Q_i . Отметим, что в (1) учтен только ведущий линейный член зависимости дипольного момента молекулы от изменения ее структуры. Рассматривая поляризационную энергию как возмущение, находим, что в *ведущем* порядке теории возмуще-

ний энергии колебательных 0–1-переходов для i -й моды смещаются на величину

$$\Delta\omega_i = \omega_i A \left(\frac{d\mu}{dQ_i} \right)^2 \alpha / k_i. \quad (3)$$

С другой стороны, величины $(d\mu/dQ_i)^2$ пропорциональны интенсивностям ИК-поглощения на частоте ω_i . Поэтому наиболее интенсивные ИК-линии будут испытывать наибольшие сдвиги при внедрении молекулы CH₂F₂ в октапору фуллерена. Соотношение (3) можно также представить в виде:

$$\frac{\Delta\omega_i}{\omega_i} = |E_{\text{pol}}| \left(\frac{d\mu}{dQ_i} \right)^2 / k_i (\mu_0)^2. \quad (4)$$

Для количественных оценок были проведены расчеты изолированных молекул CH₂F₂ и C₆₀, а также их ван-дер-ваальсова комплекса методом функционала плотности РВЕ с использованием расширенного базиса H[3s1p] C,F[3s3p1d] для псевдопотенциала SBK с помощью программы ПРИРОДА. Этот подход дает вполне удовлетворительное описание частот симметричного (1076 (1113) см⁻¹) и асимметричного C–F-колебания (1036 (1090) см⁻¹) CH₂F₂ и скелетных колебаний (1182 (1182), 1450 (1428) см⁻¹) C₆₀, а также дипольного момента CH₂F₂ (1.88 (1.96) Д) (в скобках приведены экспериментальные значения).

Рассчитанные значения силовой постоянной k_i и величин $\mu_0(d\mu/dQ_i)^{-1}$ для антисимметричного и симметричного C–F-колебаний составляют 55.4 и

54.0 мдин/нм и 0.021 и 0.032 нм соответственно. Из них следует, что

$$\Delta\omega_{\text{as}}/\omega_{\text{as}} = |E_{\text{pol}}|/3.39,$$

$$\Delta\omega_{\text{sym}}/\omega_{\text{sym}} = |E_{\text{pol}}|/7.87,$$

где величина E_{pol} выражена в ккал/моль.

Для простейшей оценки, основанной на уравнении (1), примем поляризационный вклад в энергию взаимодействия равным энергии суммарного взаимодействия с шестью молекулами фуллерена (октапора формируется шестью молекулами C_{60}) для экспериментальных значений расстояния между центрами CH_2F_2 и C_{60} ($R = 0.714$ нм) и поляризуемости C_{60} (556 а.е.). Это дает оценку снизу: $\Delta E_{\text{pol}} > 0.3$ ккал/моль, поскольку можно ожидать, что требуемое эффективное значение межмолекулярного расстояния оказывается меньше R .

Таким образом, получаем

$$\frac{\Delta\omega_{\text{as}}}{\omega_{\text{as}}} \geq 0.030, \quad \frac{\Delta\omega_{\text{sym}}}{\omega_{\text{sym}}} \geq 0.011,$$

т.е. эта приближенная оценка дает разумное соответствие вычисленных (≥ 10 и ≥ 4 см⁻¹) и экспериментальных сдвигов.

Рассмотрение структуры рассчитанного ван-дер-ваальсова комплекса $\text{CH}_2\text{F}_2 + C_{60}$ показывает, что достаточно большая величина энергии взаимодействия (2 ккал/моль) реализуется при нормальных расстояниях при ван-дер-ваальсовых контактах. При этом использование полученного равновесного межмолекулярного расстояния дает постоянную решетки 1.537 нм для интеркалированной фазы, которая заметно превышает экспериментальное значение 1.4284 нм. Данное сопоставление показывает, что взаимодействия между молекулами фуллерена оказываются доминирующими в решетке. В результате примесная молекула оказывается в сжатом состоянии в октаэдрической полости. Однако вследствие малой величины силовой постоянной в парном комплексе (0.0003 мдин/нм) энергетические затраты на сжатие незначительны и составляют 0.5 ккал/моль. Таким образом, можно оценить энергию взаимодействия с октапорой в 11.5 ккал/моль, что достаточно для компенсации энтропийного вклада в энергию Гиббса (11 ккал/моль), обусловленного поступательным движением примесных молекул вне фуллерита.

Вследствие сжатия примесной молекулы появляются два дополнительных эффекта. Во-первых, происходит некоторое увеличение силовых посто-

янных, в большей степени для валентных колебаний и в меньшей степени для деформационных колебаний, мало влияющих на объем молекулы. Во-вторых, в форме нормального колебания появляется вклад от движения C_{60} как целого, что приводит к увеличению эффективной массы колебания. В результате для колебаний малой интенсивности необходимо учитывать оба эффекта, первый из которых приводит к сдвигу в сторону больших волновых чисел, а второй – меньших волновых чисел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assink R.A., Schirber J.E., Loy D.A. et al. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. P. 2136.
2. Dworkin A., Swarc H., Ceolin R. // Europhys. Lett. 1993. V. 22. P. 35.
3. Schirber J.E., Kwei G.H., Jorgensen J.D. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 12014.
4. Schirber J.E., Assink R.A., Samara G.A., et al. // Ibid. 1995. V. 51. P. 15552.
5. Gadd G.E., Moricca S., Kennedy S.J. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. P. 1823.
6. Gadd G.E., Kennedy S.J., Moricca S. et al. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 14794.
7. Holleman I., von Helden G., Olhof E.H.T. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1138.
8. Gadd G.E., James M., Moricca S. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59. P. 1383.
9. James M., Gadd G.E. // Physica B. Cond. Matt. 2000. V. 276–278. P. 242.
10. Renker B., Schober H., Fernandez-Diaz M. T., Heid R. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 13960.
11. Gu M., Wang Y., Tang T.B. et al. // Phys. Lett. A. 1996. V. 223. P. 273.
12. Gu M., Tang T.B., Hu C., Feng D. // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 659.
13. Morosin B., Assink R.A., Dunn R.G. et al. // Ibid. 1997. V. 56. P. 13611.
14. van Smaalen S., Dinnebier R., Holleman I. et al. // Ibid. 1998. V. 57(11). P. 6321.
15. Gu M., Wang S., Wu J. et al. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 411. P. 167.
16. Shul'ga Yu.M., Martynenko V.M., Baskakov S.A. et al. // VIII Intern. Conf. "Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides", Sudak-Crimea-Ukraine, September 14–20. 2003. P. 582.
17. Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Шестаков А.Ф. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 662.
18. Бланк В.Д., Нуждин А.А., Прохоров В.М., Баграмов Р.Х. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 7. С. 1387.
19. Burgi H.B., Restori R., Schwarzenbach D. // Acta Cryst. B. Struct. Sci. 1993. V. 49. P. 832.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.621.22:547.62

СТРУКТУРА ФУЛЛЕРЕНА C_{66} , НЕ ПОДЧИНЯЮЩЕГОСЯ ПРАВИЛУ
ИЗОЛИРОВАННЫХ ПЕНТАГОНОВ, И ЭНДОЭДРАЛЬНОГО
МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНА $Sc_2@C_{66}$:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

© 2008 г. А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань

E-mail: koval@iopc.knc.ru

Поступила в редакцию 04.04.2007 г.

Выполнен анализ структуры молекулы изомера 4348 (C_{2v}) фуллерена C_{66} , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, в результате которого впервые получены данные о распределении простых, двойных и делокализованных связей. Квантово-химические расчеты (DFT) впервые показали, что гипотетическая молекула C_{66} имеет бирадикальный характер, что является причиной ее нестабильности. Выявлено, что в металлофуллерене $Sc_2@C_{66}$ основные изменения длин связей и перенос электронной плотности от атомов скандия на углеродную оболочку фуллерена происходят в пенталеновых субструктурах и в цепочке сопряженных π -связей.

Большинство полученных на настоящий момент фуллеренов подчиняется правилу изолированных пентагонов, которое гласит, что наиболее стабильными фуллеренами являются те, у которых все пентагоны окружены гексагонами. Однако и в результате теоретических расчетов [1–8], и экспериментально [9, 10] было показано, что возможны структуры, противоречащие этому правилу. Структуру, не подчиняющуюся правилу изолированных пентагонов, имеет и фуллерен C_{66} , что объясняется чисто топологической причиной. Все возможные изомеры фуллерена C_{66} , составленные из пентагонов и гексагонов, будут иметь разное число спаренных пентагонов.

Фуллерен C_{66} в виде “пустой” молекулы до сих пор экспериментально не был получен. Тем не менее, в [11, 12] показано, что инкапсуляция двух атомов скандия стабилизирует первоначально нестабильный фуллерен C_{66} в виде эндоэдрального металлофуллерена $Sc_2@C_{66}$. Для фуллерена C_{66} всего возможно существование 4478 изомеров (2 изомера с симметрией D_3 , 1 C_{3v} , 18 – C_{2v} , 112 – C_s , 211 – C_2 и 4134 – C_1). Все эти изомеры содержат спаренные пентагоны, однако только восемь изомеров с симметрией C_{2v} могут соответствовать экспериментально наблюдаемому ^{13}C ЯМР спектру [11]. *Ab initio*-расчеты показали, что димер Sc_2 донирует два электрона на оболочку C_{66} , т.е. электронное состояние системы может быть описано как $(Sc_2)^{2+}@C_{66}^{2-}$ [13]. Высказано предположение, что перенос заряда между димером и сопряженными пентагонами значительно уменьшает энергию напряжения, вызванную парой

сопряженных пентагонов, и поэтому стабилизирует фуллерен. В результате проведенных расчетов также показано, что атомы скандия в этой системе находятся около пары сопряженных пентагонов.

В работах [11, 12] отмечено, что совместный анализ данных ^{13}C ЯМР [11] и рентгеновской дифракции с использованием анализа Ритвельда [12] не подтверждает структуру эндоэдрального металлофуллерена $Sc_2@C_{66}$, основанную на изомере 4059 [13], и для $Sc_2@C_{66}$ надежно экспериментально установлено, что это изомер 4348, имеющий симметрию C_{2v} .

Невозможность экспериментального получения фуллерена C_{66} , по-видимому, объясняется наличием в его структуре пенталеновых субструктур (два смежных пентагона). Нестабильность самого пенталена вызвана значительной π -электронной локализацией (так называемый π -электронный эффект), поэтому сам пентален до сих пор не был получен [14]. Однако он стабилизируется в виде различных его производных либо дианиона [15–19], что может объяснить стабилизацию фуллерена C_{66} в виде эндоэдрального металлофуллерена $Sc_2@C_{66}$, поскольку атомы (ионы) металла, находящиеся внутри углеродной клетки, передают валентных электроны на π -электронную оболочку углеродного остова молекулы фуллерена [20]. Координация атомов скандия возле пенталеновой субструктуры может также являться средством стабилизации этой субструктуры, поскольку было показано, что дианион пенталена может образовывать стабильные комплексы, где все восемь атомов углерода скоординированы с одним атомом металла [21].

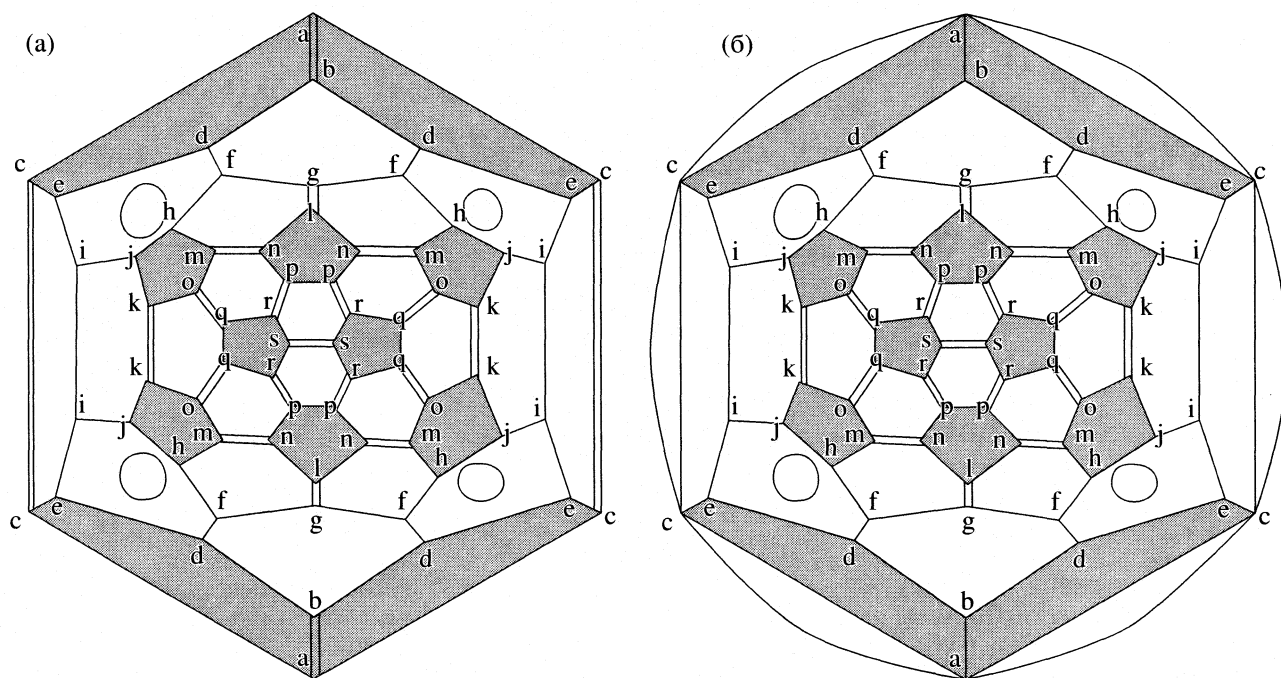


Рис. 1. Диаграмма Шлегеля фуллера C_{66} (изомер 4348): с закрытой электронной оболочкой (а) и бирадикал с открытой электронной оболочкой (б); все пентагоны выделены серым; делокализованные в гексагонах π -связи обозначены кружком.

Тем не менее, ни в одной из работ не было показано, как нестабильность фуллера C_{66} связана с его геометрическим строением; какова структура фуллера C_{66} с указанием распределения простых, двойных и делокализованных π -связей; каково распределение электронной плотности. Для решения этой задачи нами был проведен анализ распределения π -связей в молекуле изомера 4348 фуллера C_{66} в соответствии с разработанным ранее подходом [22], результаты которого представлены в виде диаграмм Шлегеля, на которых приведено распределение двойных и делокализованных в гексагонах π -связей.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА C_{66}

При распределении π -связей в фуллере C_{66} нами первоначально получено два возможных варианта диаграмм Шлегеля (рис. 1). Первый вариант распределения связей (рис. 1а) характеризуется закрытой электронной оболочкой с двойными связями между пентагонами в пенталеновой субструктуре. Здесь можно отметить присутствие двух кораннуленовых субструктур (пентагон, окруженный пятью гексагонами), характерных для наиболее стабильного фуллера C_{60} , четырех индациеновых субструктур (гексагоны с делокализованными π -связями, аналогичные пяти гексагонам в фуллере C_{70} , расположенные на его экваториальном поясе) и двух пенталеновых субструктур.

Во втором варианте диаграмм Шлегеля изомера 4348 фуллера C_{66} (рис. 1б), кроме вышеперечисленных субструктур, можно отметить наличие гексагона с делокализованной π -связью между двумя пенталеновыми субструктурами (внешний гексагон на диаграмме Шлегеля, рис. 1б). Однако основное отличие между двумя диаграммами заключается в наличии во второй диаграмме так называемых штрафных точек, находящихся в пенталеновых субструктурах (атомы b на рис. 1б), – это два атома углерода с тремя простыми связями, у каждого из которых имеется по одному неспаренному электрону. Таким образом, в этом случае можно предположить, что молекула изомера 4348 фуллера C_{66} может представлять собой бирадикал с открытой электронной оболочкой, подобно фуллеру C_{74} [23].

Чтобы проверить наши предварительные рассуждения, основанные только на феноменологическом подходе, мы провели квантово-химические расчеты энергетических и геометрических параметров фуллера C_{66} и его анионов (C_{66}^- , C_{66}^{2-} , C_{66}^{4-}). Оптимизация геометрии исследуемых молекулярных структур проводилась с использованием DFT с функционалом B3LYP в базе 6-31G. Энергии были потом пересчитаны в базе 6-31G*. Все расчеты выполнялись в программе Gaussian 03 [24].

Расчеты энергии нейтральной молекулы изомера 4348 фуллера C_{66} проведены для синглетной и триплетной конфигураций. Оказалось (табл. 1),

Таблица 1. Рассчитанные относительные энергии (*E*, ккал/моль), ВЗМО – НВМО (эВ), сродство к электрону (*v*, эВ)

Изомер 4358	<i>E</i>		ВЗМО – НВМО		<i>v</i>	
	6-31 G	6-31 G*	6-31 G	6-31 G*	6-31 G	6-31 G*
C ₆₆ синглет	6.59	8.68	0.78	0.76	–	–
C ₆₆ триплет	0.00	0.00	1.22	1.21	–	–
C ₆₆ [–]	–76.95	–76.51	1.01	0.97	3.34	3.32
C ₆₆ ^{2–}	–81.92	–73.96	2.08	2.07	–	–
C ₆₆ ^{3–}	13.46	24.62	0.66	0.70	–	–
C ₆₆ ^{4–}	129.20	194.56	0.59	0.64	–	–

что триплетная конфигурация по энергии выгоднее, чем синглетная на ~6–9 ккал/моль, что указывает на бирадикальный характер электронной оболочки фуллерена C₆₆. Разница энергий ВЗМО–НВМО триплета (1.2 эВ) также больше, чем у синглета (0.8 эВ). Поэтому, на основании результатов квантово-химических расчетов можно утверждать, что наиболее соответствующей структуре изомера 4348 фуллерена C₆₆ является второй вариант диаграммы Шлегеля (рис. 1б).

Однако анализ рассчитанных длин связей показал (табл. 2), что присутствуют некоторые различия между предложенным первоначально вторым вариантом диаграммы Шлегеля и полученной в результате квантово-химических расчетов структурой. Расчеты показали, что в структуре фуллерена C₆₆ происходит частичная делокализация π-связей и присутствует цепочка сопряженных π-связей, проходящая через три гексагона (рис. 2). Это первое наблюдение такого типа сопряжения. Для всех ранее рассмотренных фуллеренов, удовлетворяющих правилу изолированных пентагонов, получали делокализацию π-связей в пределах одного гексагона (подобно центральному гексагону между двумя пенталеновыми субструктурами на рис. 2) [20, 23, 25–27].

Распределение электронной плотности в нейтральной молекуле (табл. 3) показывает, что она сконцентрирована, в основном, на двух атомах связи между пентагонами пенталеновых субструктур (атомы а и б). На атомах пенталеновых субструктур расположены и максимумы спиновой плотности в нейтральной молекуле (табл. 3, атомы а, б и е), а также и атомах j и l.

Итак, нами показано, что нестабильность молекулы изомера 4348 фуллерена C₆₆, связана с бирадикальной структурой, обусловленной двумя пенталеновыми субструктурами. Можно ожидать, что два дополнительных электрона в дианионе могут стабилизировать его, аналогично фуллерену C₇₄ [23] или дианиону пенталена [21].

Таблица 2. Рассчитанные длины связей (*l*, Å) в молекуле изомера 4348 нейтрального фуллерена C₆₆ и его анионов, и в эндодральном металлофуллерене Sc₂@C₆₆

<i>l</i>	C ₆₆	C ₆₆ [–]	C ₆₆ ^{2–}	Sc ₂ ²⁺ @C ₆₆ ^{2–}	C ₆₆ ^{4–}
a–b	1.458	1.428	1.439	1.451	1.435
a–c	1.427	1.444	1.441	1.439	1.462
b–d	1.422	1.433	1.427	1.478	1.439
c–c	1.407	1.401	1.411	1.444	1.412
c–e	1.471	1.466	1.456	1.431	1.452
d–e	1.457	1.452	1.465	1.514	1.454
d–f	1.426	1.423	1.426	1.469	1.434
e–i	1.422	1.425	1.425	1.448	1.442
f–g	1.477	1.479	1.479	1.535	1.473
f–h	1.422	1.426	1.427	1.435	1.434
g–l	1.419	1.419	1.422	1.434	1.450
h–j	1.450	1.446	1.454	1.497	1.449
h–m	1.443	1.446	1.442	1.438	1.454
i–i	1.486	1.485	1.489	1.495	1.454
i–j	1.425	1.424	1.428	1.415	1.443
j–k	1.456	1.461	1.449	1.426	1.447
k–k	1.393	1.393	1.405	1.422	1.409
k–o	1.454	1.451	1.451	1.449	1.465
l–n	1.455	1.455	1.454	1.461	1.446
m–n	1.392	1.393	1.396	1.396	1.406
m–o	1.456	1.454	1.457	1.457	1.448
n–p	1.457	1.458	1.458	1.451	1.467
o–q	1.397	1.403	1.405	1.399	1.422
p–p	1.454	1.454	1.455	1.455	1.453
p–r	1.399	1.402	1.404	1.406	1.408
q–q	1.458	1.453	1.454	1.460	1.449
q–r	1.458	1.457	1.458	1.451	1.457
r–s	1.459	1.461	1.461	1.462	1.464
s–s	1.399	1.399	1.401	1.395	1.402

Примечание. Обозначения связей см. рис. 2.

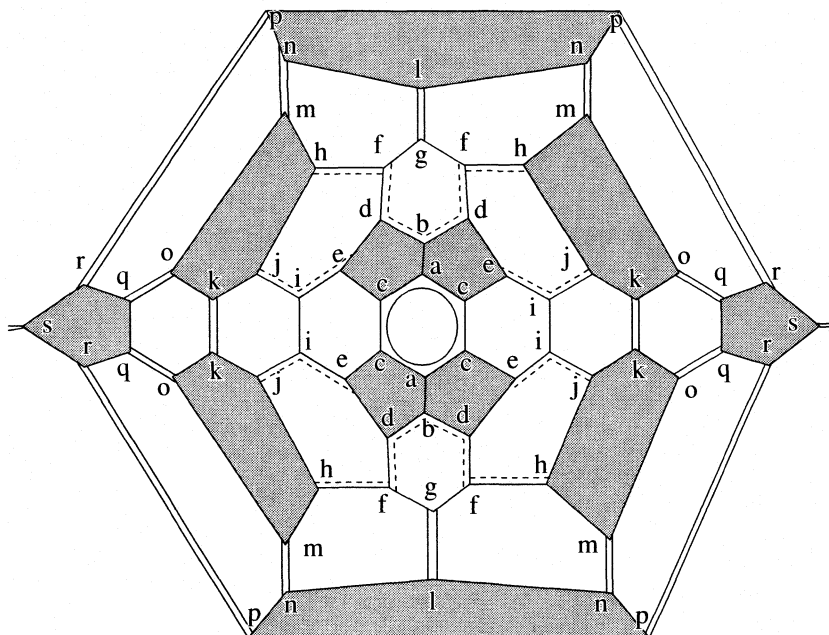


Рис. 2. Диаграмма Шлегеля фуллерена C_{66} (изомер 4348) согласно квантово-химическим расчетам (для удобства анализа и большей наглядности пенталеновые субструктуры расположены в центре диаграммы).

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ ДЛЯ ДИАНИОНА

C_{66}^{2-} И ТЕТРААНИОНА C_{66}^{4-}

При акцептировании электронов в анионах происходит некоторое укорочение простых связей и удлинение двойных (см. табл. 2). Наиболее значительные изменения длин связей при переходе от C_{66} к C_{66}^{2-} , согласно нашим расчетам, (порог $\sim 0.0080 \text{ \AA}$) можно наблюдать только на самих пенталеновых субструктурах (связи а–b, а–с, с–е, d–e) и на двойных связях k–k и o–q (табл. 2). Аналогично происходит перераспределение электронной плотности – основные изменения (порог ~ 0.04 а.е.) при переходе от C_{66} к C_{66}^{2-} происходят также на атомах пенталеновых субструктур (атомы а, b, е) и атомы j (табл. 3). На основании проведенного анализа мы полагаем, что атомы металла в эндоэдральном металлофуллерене $Sc_2^{2+}@C_{66}^{2-}$ будут располагаться вблизи пенталеновых субструктур, так как именно в этих фрагментах фуллереновой сферы в основном сконцентрирована электронная плотность.

Подобный анализ изменений, проведенный при переходе от дианиона C_{66}^{2-} к тетрааниону C_{66}^{4-} , показал, что в этом случае нет фрагментов, где было бы ярко выражено различие изменяющихся значений длин связей. Здесь основные изменения длин связей (порог $\sim 0.0080 \text{ \AA}$), как и перенос электронной плотности (порог ~ 0.04 а.е.), распределяются практически равномерно по всей поверхно-

сти фуллереновой оболочки (см. табл. 2 и 3 – связи а–с, b–d, d–e, e–i, g–l, h–m, i–i, i–j, k–o, l–n, m–n, m–o, n–p, o–q и атомы а, b, g, i, o).

Таким образом, в тетраанионе фуллерена C_{66}^{4-} электронная плотность более равномерно распределяется по всей молекуле, чем в дианионе C_{66}^{2-} . Если предположить согласно [13], что в $Sc_2@C_{66}$ атомы металла передают четыре валентных электрона на фуллереновую сферу, тогда трудно ожидать локализацию ионов скандия вблизи пенталенового фрагмента, как это было показано экспериментально [11]. Следовательно, проведенный нами анализ находится в полном согласии с экспериментальными данными [11, 12]. Сделан вывод, что электронная структура эндоэдрального металлофуллерена может быть описана как $Sc_2^{2+}@C_{66}^{2-}$.

РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ЭНДОЭДРАЛЬНОГО МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНА $Sc_2@C_{66}$

Проведенный квантово-химический расчет молекулы $Sc_2@C_{66}$ показал, что атомы скандия действительно располагаются вблизи пенталеновых субструктур (см. рис. 3). Значительное различие длин связей в эндоэдральном металлофуллерене $Sc_2^{2+}@C_{66}^{2-}$ и его аналоге C_{66}^{2-} (табл. 2), вероятно, объясняется электростатическими взаимодействиями между положительно заряженными эндоэдральными атомами скандия и отрицательно заря-

Таблица 3. Распределение электронной (ED) и спиновой (SD) плотности в нейтральной молекуле изомера 4348 фуллерена C₆₆ и электронной плотности в анионах и эндоэдральном металлофуллерене Sc₂@C₆₆

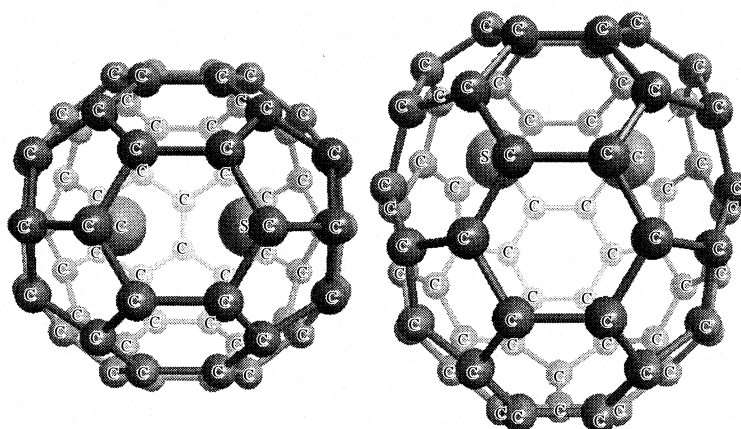
Атомы*	C ₆₆		C ₆₆ ⁻	C ₆₆ ²⁻	Sc ₂ ²⁺ @C ₆₆ ²⁻	C ₆₆ ⁴⁻
	ED	SD	ED			
a	-0.0494	0.1032	-0.0838	-0.1041	-0.0432	-0.1840
b	-0.0502	0.3254	-0.0740	-0.1169	-0.0329	-0.1555
c	0.0155	-0.0007	-0.0007	-0.0142	0.0246	-0.0374
d	-0.0022	-0.1065	-0.0189	-0.0252	-0.0326	-0.0535
e	-0.0195	0.2002	-0.0362	-0.0600	-0.0839	-0.0794
f	0.0422	0.0709	0.0323	0.0205	-0.0528	0.0165
g	0.0491	-0.0747	0.0370	0.0275	-0.0137	-0.0449
h	-0.0182	-0.0639	-0.0302	-0.0430	-0.0316	-0.0750
i	0.0498	-0.0710	0.0395	0.0326	0.0314	-0.0086
j	-0.0178	0.1601	-0.0381	-0.0593	-0.0302	-0.0800
k	-0.0046	0.0322	-0.0181	-0.0351	-0.0057	-0.0599
l	-0.0225	0.1173	-0.0390	-0.0570	0.0048	-0.0760
m	-0.0073	0.0737	-0.0196	-0.0364	-0.0003	-0.0597
n	-0.0015	-0.0544	-0.0152	-0.0263	-0.0129	-0.0553
o	0.0005	-0.0017	-0.0143	-0.0286	0.0006	-0.0836
p	-0.0013	0.0147	-0.0149	-0.0286	-0.0058	-0.061
q	0.0002	0.0275	-0.0156	-0.0309	-0.0075	-0.0548
r	0.0009	-0.0169	-0.0129	-0.0266	0.0082	-0.0508
s	-0.0003	0.0001	-0.0138	-0.0273	0.0006	-0.0546
Sc	-	-	-	-	0.4637	-

* См. рис. 2.

женной углеродной оболочкой фуллерена. Распределение электронной плотности показывает, что она сконцентрирована на атомах пенталеновых субструктур (табл. 3, атомы a, b, d, e) и атомах f.

При переходе от триплетной конфигурации нейтральной молекулы C₆₆ к эндоэдральному ме-

таллофуллерену Sc₂@C₆₆ основные изменения длин связей (порог ~0.0080 Å) происходят аналогично изменениям при переходе от C₆₆ к C₆₆²⁻, т.е. в пенталеновых субструктурах (связи a-c, b-d, c-e, d-e), а также в цепочке сопряженных π-связей, проходящих через три гексагона (связи d-f, e-i,

**Рис. 3.** Расположение атомов Sc в эндоэдральном металлофуллерене Sc₂@C₆₆.

f–g, f–h, h–j), и связях g–l, j–k, k–k (см. табл. 2). Аналогичная тенденция прослеживается при анализе изменения распределения электронной плотности (порог ~0.04 а.е.): значительный перенос электронной плотности от атомов скандия на углеродную оболочку фуллерена происходит также на пенталеновые субструктуры (атомы e) и атомы f и g (см. табл. 3).

Таким образом, на основании проведенного анализа распределения π -связей совместно с квантово-химическими расчетами впервые получены данные о распределении простых, двойных и делокализованных связей в молекуле фуллерена C_{66} , не подчиняющегося правилу изолированных пентагонов, и показано, что молекула фуллерена C_{66} имеет бирадикальный характер, что является причиной его нестабильности. В дианионе C_{66}^{2-} электронная плотность сконцентрирована, в основном, на пенталеновых фрагментах молекулы, что объясняет положение катиона Sc_2^{2+} вблизи названных фрагментов. Выявлено, что в молекуле эндоэдрального металлофуллерена $Sc_2@C_{66}$ основные изменения длин связей и перенос электронной плотности от атомов скандия на углеродную оболочку фуллерена происходят в пенталеновых субструктурах и в цепочке сопряженных π -связей.

Расчеты проведены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра РАН (СЦКП КазНЦ РАН).

Данная работа выполнена в рамках программы “Теоретическое и экспериментальное исследование природы химической связи и механизма наиболее важных химических реакций и процессов” отделения химии и наук о материалах РАН и была поддержана фондом U.S. Civilian Research and Development Foundation (CRDE).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kobayashi K., Nagase S. // Chem. Phys. Let. 1999. V. 302. P. 312.
2. Kobayashi K., Nagase S., Yoshida M., Osawa E. // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 12693.
3. Slanina Z., Kobayashi K., Nagase S. // Chem. Phys. Let. 2003. V. 372. P. 810.
4. Nagase S., Kobayashi K., Akasaka T. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1999. V. 461–462. P. 97.
5. Slanina Z., Zhao X., Grabuleda X. et al. // J. Mol. Graphics and Modelling. 2001. V. 19. P. 252.
6. Slanina Z., Uhlik F., Adamowicz L. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 100. P. 610.
7. Slanina Z., Ishimura K., Kobayashi K., Nagase S. // Chem. Phys. Let. 2004. V. 384. P. 114.
8. Park S.S., Liu D., Hagelberg F. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. № 39. P. 8865.
9. Qian W., Bartberger M.D., Pastor S.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 8333.
10. Olmstead M.M., Lee H.M., Duchamp J.C. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 8. P. 900.
11. Wang C.R., Kai T., Tomiyama T. et al. // Nature. 2000. V. 408. P. 426.
12. Takata M., Nishibori E., Sakata M. et al. // Chem. Phys. Let. 2003. V. 372. P. 512.
13. Kobayashi K., Nagase S. // Chem. Phys. Let. 2002. V. 362. P. 373.
14. Shulte J., Böhm M.C., Dinse K.–P. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1998. V. 427. P. 279.
15. Baird N.C., West R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3072.
16. Bloch R., Marty R.A., de Mayo P. // Ibid. 1971. V. 93. P. 3071.
17. Gabor B., Jonas K., Mynott R. // Inorganica Chimica Acta. 1998. V. 270. P. 555.
18. Havenith R.W.A., Jenneskens L.W., Fowler P.W., Steiner E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 2033.
19. Li G., Fang H., Xi Z. // Tetrahedron Let. 2003. V. 44. P. 8705.
20. Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 5. С. 28.
21. Butenschon H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 1695.
22. Kovalenko V.I., Semyashova M.V. // Abstr. 4th Workshop “Fullerenes and Atomic clusters” (IWFAC’99). St. Petersburg. 1999. P. 234.
23. Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. // Chem. Phys. Let. 2003. V. 377. № 3–4. P. 263.
24. Gaussian 03, Revision A.1, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
25. Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R., Semyashova M.V. // Abstr. 5th Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (IWFAC’2001). St. Petersburg. 2001. P. 133.
26. Kovalenko V.I., Khamatgalimov A.R. // Abstr. 7th Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters” (IWFAC’2005). St. Petersburg. 2005. P. 287.
27. Khamatgalimov A.R., Kovalenko V.I. // Abstr. IX International Conference “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials” (ICHMS’2005), Sevastopol-Crimea-Ukraine, 2005. P. 786.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

УДК 541.64:547.591:544.31:544.34

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ
ФУЛЛЕРЕНОВ $C_{60}H_{2n}$**

© 2008 г. Л. С. Карпушенкова, Г. Я. Кабо

Белорусский государственный университет, Минск

E-mail: kabo@bsu.by

Поступила в редакцию 04.04.2007 г.

В рамках теории функционала плотности ВЗЛР/6-31G* получены равновесные геометрические параметры и частоты нормальных колебаний молекул $C_{60}H_2$, $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{60}$, по которым рассчитаны термодинамические свойства веществ в состоянии идеального газа. Проведено моделирование теплоемкости кристаллических гидрофуллеренов, оценены их энтальпии сублимации. Проанализированы термодинамические параметры реакций гидрирования фуллерена C_{60} .

В последнее время разработаны методы синтеза гидридов фуллеренов C_{60} , C_{70} [1]. При гидрировании C_{60} в основном получают соединения состава $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$, $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{36}$, $C_{60}H_{38-42}$ [1]. Ранее нами было показано, что $C_{60}H_{36}$ можно использовать для создания систем, аккумулирующих водород на основе цикла гидрирования – дегидрирования, и обоснованы условия синтеза [2] этого соединения. Низшие гидрофуллерены могут быть исходными веществами в синтезе самых различных соединений фуллеренов. Поэтому чрезвычайно актуально исследование термодинамических свойств тех гидрофуллеренов, которые образуются в реальных синтезах. Малое количество исследований термодинамических свойств гидридов фуллеренов, вероятно, объясняется трудностью получения достаточного количества чистых образцов с определенным изомерным составом. Поэтому в настоящей работе мы поставили себе целью вычислить термодинамические свойства гидридов $C_{60}H_2$, $C_{60}H_{18}$ и пока еще не синтезированного $C_{60}H_{60}$ в состоянии идеального газа и в конденсированном состоянии, исходя из молекулярных данных, полученных при расчетах ВЗЛР/6-31G*. На основании результатов этих расчетов могут быть сделаны прогнозы наилучших параметров их синтеза в условиях термодинамического контроля.

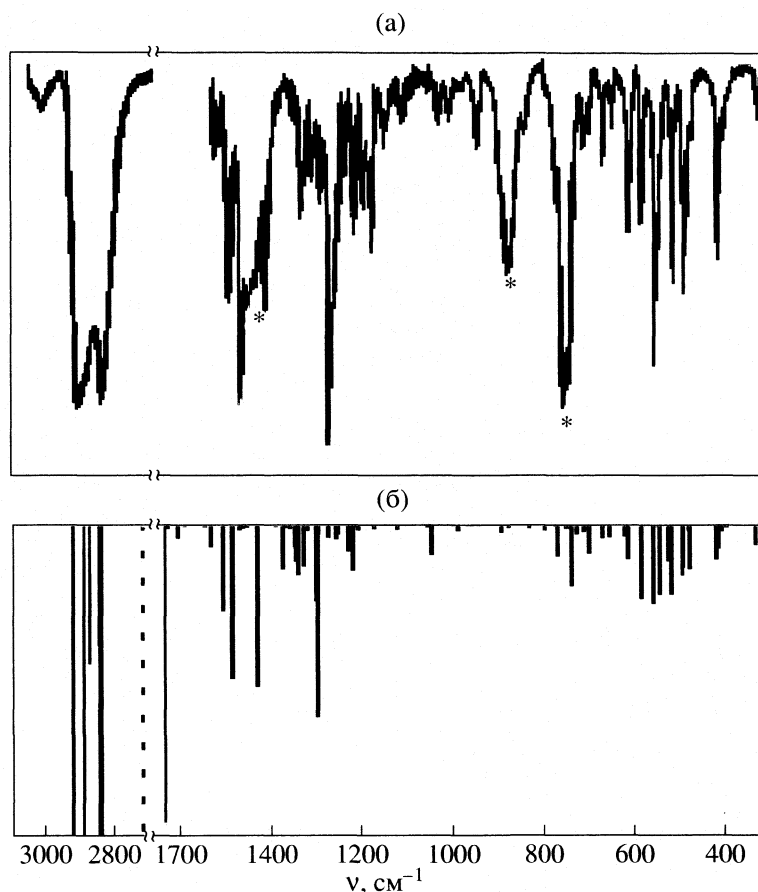
Определение термодинамических свойств $C_{60}H_{2n}$ по молекулярным и спектральным данным

Основным изомером в смеси при различных методах синтеза $C_{60}H_2$ называется продукт 1,2-присоединения (симметрия C_2) [1]. Гидрид $C_{60}H_{18}$ состоит преимущественно из одного изомера, обладающего симметрией C_{3v} [1]. По данным наших расчетов, эти изомеры и наиболее энергетически устойчивы [3]. Ранее было показано [4], что в молекуле $C_{60}H_{60}$ часть атомов должна оказаться

внутри фуллереновой сферы. Тем не менее, нам неизвестно ни одной экспериментальной работы, в которой бы было доказано проникновение атомов водорода внутрь полости C_{60} с образованием химической связи с углеродом и без разрушения клетки.

Молекулярная структура и колебательные частоты $C_{60}H_{2n}$ были рассчитаны в рамках теории функционала плотности с использованием ВЗЛР/6-31G* функционала с базисным набором 6-31G* в пакете программ GAMESS [5]. Усредненные для isotopного состава молекулярные массы $C_{60}H_{2n}$ рассчитывались на основании [6].

Ранее [2] мы провели верификацию масштабирования множителя волновых чисел для веществ с молекулярной структурой, подобной гидрофуллеренам: нафталина, антрацена, фенантрена и фуллерена C_{60} ; для частот скелетных и C–H-колебаний $C_{60}H_{2n}$ нами принят множитель 0.985, для валентных C–H-колебаний – множитель 0.945. На рисунке представлены экспериментальный [7] и масштабированный ВЗЛР/6-31G* спектры $C_{60}H_{18}$ (C_{3v}). Сравнение этих двух спектров не противоречит выводу о том, что в экспериментальных условиях образуется C_{3v} изомер с 1,2-присоединением водорода, и подтверждает обоснованность принятых масштабированных множителей. Значения рассчитанных ВЗЛР/6-31G* масштабированных волновых чисел нормальных колебаний $C_{60}H_{18}$ (в скобках приведено вырождение): 176, 220 (2), 230 (2), 300 (2), 304 (2), 318, 346 (3), 355 (2), 383 (2), 394 (2), 401, 405 (2), 447 (2), 465 (3), 474, 479 (2), 481, 488, 498, 506 (2), 513 (3), 532, 538 (2), 546 (2), 549, 573 (3), 576, 603 (2), 607, 611 (2), 644 (3), 660 (2), 678, 690, 701 (2), 705 (2), 717 (3), 729 (3), 732 (2), 737, 741 (3), 745 (2), 755 (2), 760, 764 (2), 779, 789, 793 (2), 825 (2), 827, 854 (2), 866 (2), 871, 885, 887, 893 (2), 901, 925 (2), 955 (3), 975 (2), 983, 990, 1017 (2), 1025, 1040 (2), 1041, 1050 (2), 1093, 1097 (2),

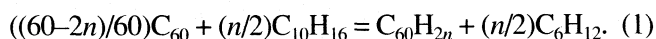


Сравнение экспериментального [7] (а, звездочками обозначены примеси) и масштабированного (б, ВЗЛР/6-31G*) спектров $C_{60}H_{18}$ (изомер C_{3v} , 1,2-присоединение). Интенсивности валентных колебаний C–H уменьшены в 2 раза.

1117 (2), 1118, 1138 (2), 1154, 1164, 1167 (2), 1203 (3), 1212 (3), 1215 (3), 1225 (2), 1227, 1237 (2), 1248 (2), 1250 (2), 1252 (3), 1266, 1270 (2), 1285, 1292 (2), 1294 (2), 1297 (3), 1310, 1317 (2), 1323 (2), 1325, 1338 (2), 1343 (2), 1345, 1356 (2), 1361 (2), 1362, 1367 (2), 1373, 1378 (2), 1384, 1389, 1390, 1400 (2), 1430, 1454 (2), 1462 (2), 1470, 1478, 1486, 1507 (2), 1533 (2), 1546, 1591 (2), 1606 (2), 1610, 1629 (2), 1635, 1691 (2), 2833 (3), 2838 (2), 2840 (4), 2868 (3), 2884 (3), 2918 (3).

Термодинамические свойства гидридов фуллерена $C_{60}H_{2n}$ в состоянии идеального газа

Термодинамические свойства гидридов фуллерена $C_{60}H_{2n}$ в состоянии идеального газа рассчитаны по молекулярным данным в приближении жесткий ротатор – гармонический осциллятор. Для вычисления энтальпий образований $C_{60}H_{2n}$ мы использовали гомодесмическую реакцию с участием фуллерена, циклогексана и адмантана (1) (выбор реакции обоснован в [2]):



Энтальпии образования гидридов $C_{60}H_{2n}$ рассчитывались из энтальпий гомодесмических реакций (1), вычисленных квантово-химическими методами, и экспериментальных энтальпий образования газообразных фуллерена C_{60} [8], циклогексана [9] и адмантана [10] по закону Гесса. Энергии нулевых колебаний и энтальпии ($\Delta_0^{298,15} H_m^\circ$) фуллерена C_{60} , циклогексана и адмантана рассчитаны по экспериментальным значениям частот нормальных колебаний [8, 9, 11], для гидрофуллеренов использованы масштабированные волновые числа. Результаты расчетов термодинамических свойств $C_{60}H_{2n}$ в состоянии идеального газа приведены в табл. 1.

Термодинамические свойства кристаллических гидрофуллеренов $C_{60}H_{2n}$

Один из методов синтеза гидридов C_{60} состоит в непосредственном гидрировании кристаллического фуллерита под давлением [1, 12]. Поэтому актуально получение термодинамических свойств C_nH_{2n} в кристаллическом состоянии. До сих пор

Таблица 1. Термодинамические параметры C₆₀H_{2n} в состоянии идеального газа при p° = 10⁵ Па и различных температурах (Δ_fH_m^o – в кДж/моль, остальные параметры – в Дж/(моль К))

Параметр	298.15 К	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К	1000 К
C ₆₀ H ₂ [*] (C ₂)									
C _{p,m} ^o	507.0	511.1	719.7	887.7	1017	1115	1190	1248	1293
Δ ₀ S _m ^o	582.4	585.6	762.1	941.5	1116	1280	1434	1578	1712
Δ ₀ H _m ^o /T	198.7	200.6	305.1	405.5	497.2	578.8	650.8	714.0	769.7
Δ _f H _m ^o	2471	2471	2469	2467	2465	2462	2459	2456	2453
C ₆₀ H ₁₈ (C _{3v})									
C _{p,m} ^o	562.3	567.1	813.3	1018	1180	1306	1405	1483	1547
Δ ₀ S _m ^o	609.5	613.0	810.7	1015	1215	1407	1588	1758	1918
Δ ₀ H _m ^o /T	220.4	222.5	340.2	456.0	563.7	661.0	748.1	825.6	894.6
Δ _f H _m ^o	1753	1753	1734	1720	1710	1701	1695	1691	1688
C ₆₀ H ₆₀ (I _h)									
C _{p,m} ^o	679.8	686.0	1017	1314	1563	1767	1935	2074	2189
Δ ₀ S _m ^o	653.5	657.7	900.8	1161	1423	1680	1927	2163	2388
Δ ₀ H _m ^o /T	264.3	266.9	413.4	564.6	710.9	847.6	973.3	1088	1193
Δ _f H _m ^o	2063	2062	1998	1948	1910	1882	1864	1853	1849

* С учетом хиральности.

были проведены высокого качества измерения теплоемкости только для C₆₀H₃₆ [13].

Теплоемкость кристаллических C₆₀H_{2n} при температуре выше 150 К вычислена на основе соотношения [14, 15]:

$$C_p = C_{\text{int}} + C_{\text{lat}} + AC_{\text{lat}}^2 T, \quad (2)$$

где C_{int} – вклад внутримолекулярных (3N–6) колебаний молекул; C_{lat} – вклад шести решеточных колебаний молекул в кристаллической решетке; A – эмпирический параметр. Соотношение (2) справедливо при отсутствии твердофазных переходов, предвидеть которые не представляется возможным.

Внутримолекулярные вклады в теплоемкость были рассчитаны на основании масштабированных ВЗЛУР/6–31G* колебательных частот веществ. Исходя из того, что типичное значение характеристической температуры решеточных колебаний Θ_{хар} ≈ 100 К, нами принято, что при температуре выше 150 К вклад решеточных колебаний C_{lat} = 6R. Мы провели экстраполяцию экспериментальной теплоемкости гидрофуллерепа C₆₀H₃₆ [2] и 1,1'-бидамантана C₂₀H₃₀ [16] на область высоких температур, при этом были получены значения A(C₆₀H₃₆) = 6.5 × 10⁻⁵ Дж⁻¹ моль и A(C₂₀H₃₀) = 4.1 × 10⁻⁵ Дж⁻¹ моль. В этой работе для C₆₀H₂ и C₆₀H₁₈ использованы значения A = 5 ×

× 10⁻⁵ Дж⁻¹ моль, а для C₆₀H₆₀ A = 6.5 × 10⁻⁵ Дж⁻¹ моль. Мы оцениваем возможную погрешность в определении коэффициента A в ±25%, и поскольку вклад (C_p–C_v) в теплоемкость составляет менее 10%, эта величина может привести вклад в погрешность теплоемкости кристаллических гидрофуллеренов не более чем 2%.

Значения теплоемкости в области 0–150 К были получены сравнительным методом с использованием соотношения Келли – Паркса – Хаффмана [17]. В качестве стандарта нами был выбран C₆₀H₃₆, теплоемкость которого измерена экспериментально [13] и который не имеет фазовых переходов до 340 К. Тогда

$$C_p(C_{60}H_{2n})/C_p(C_{60}H_{36}) = a + bT, \quad (3)$$

где C_p(C₆₀H_{2n}) – теплоемкость гидрофуллерепа при температуре T, C_p(C₆₀H₃₆) – теплоемкость C₆₀H₃₆ при температуре T. Значения коэффициентов a и b уравнения (3) для каждого гидрофуллерепа найдены методом наименьших квадратов по соотношению сглаженных значений теплоемкости C₆₀H_{2n} и стандарта C₆₀H₃₆ в интервале 150–250 К с шагом 10 К. Термодинамические функции рассчитывались численным интегрированием по значениям теплоемкости с шагом 5–10 К.

Энтальпия сублимации в рядах родственных соединений достаточно хорошо воспроизводится при аддитивных расчетах. На основании энталь-

Таблица 2. Термодинамические параметры $C_{60}H_{2n}$ в кристаллическом состоянии при различных температурах ($\Delta_f H_m^\circ$ – в кДж/моль, остальные параметры – в Дж/(моль К))

Параметр	298.15 К	300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К	1000 К
$C_{60}H_2 (C_2)$									
$C_{p,m}^\circ$	560.7	565.1	786.1	966.6	1109	1219	1307	1376	1434
$\Delta_0 S_m^\circ$	395.8	399.3	593.0	788.6	977.9	1157	1326	1484	1632
$\Delta_0 H_m^\circ/T$	229.0	231.0	342.9	450.3	548.7	636.9	715.3	785.0	847.1
$\Delta_f H_m^\circ$	2280	2280	2284	2289	2296	2303	2320	2296	2330
$C_{60}H_{18} (C_{3v})$									
$C_{p,m}^\circ$	616.0	621.1	879.7	1097	1271	1409	1521	1612	1688
$\Delta_0 S_m^\circ$	437.9	441.7	656.6	877.0	1093	1300	1495	1680	1854
$\Delta_0 H_m^\circ/T$	251.3	253.6	378.5	501.2	615.5	719.4	812.9	896.8	972.2
$\Delta_f H_m^\circ$	1561	1561	1549	1542	1539	1541	1546	1554	1564
$C_{60}H_{60} (I_h)$									
$C_{p,m}^\circ$	745.0	751.5	1099	1412	1677	1897	2082	2237	2369
$\Delta_0 S_m^\circ$	533.9	538.5	802.6	1082	1364	1639	1905	2160	2402
$\Delta_0 H_m^\circ/T$	303.9	306.7	461.6	621.1	775.7	920.6	1055	1178	1290
$\Delta_f H_m^\circ$	1869	1868	1812	1771	1743	1727	1723	1728	1740

пий сублимации C_{60} (с поправкой на низкотемпературный твердофазный переход) [8] и $C_{60}H_{36}$ [2, 18] мы оценили инкремент на введение двух атомов водорода в молекулу фуллерена при 298.15 К:

$$\Delta \Delta_{\text{sub}} H_{2H} = [\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(C_{60}H_{36}) - \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(C_{60})]/18 = 0.1022 \pm 0.6236 \text{ кДж/моль.} \quad (4)$$

С учетом этого значения мы оценили энтальпии сублимации ($\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ$, кДж/моль) гидридов при 298.15 К: 191 ± 5 , 192 ± 8 и 194 ± 19 для $C_{60}H_2$, $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{60}$, соответственно. Для $C_{60}H_{18}$ значения энтальпий сублимации, оцененной из экспериментальных данных [18] ($\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ$ (298.15 К) = 214 ± 15 кДж/моль) и рассчитанной с применением группового инкремента, согласуются в пределах совокупной погрешности величин. По этим данным и энтальпиям образования гидрофуллеренов в состоянии идеального газа получены следующие значения энтальпий образования кристаллических $C_{60}H_{2n}$ при 298.15 К ($\Delta_f H_m^\circ$, кДж/моль): 2280, 1561 и 1869 для $n = 1, 9$ и 30 соответственно. Термодинамические свойства кристаллических гидрофуллеренов приведены в табл. 2.

Равновесия реакций гидрирования фуллерена C_{60}

Экспериментально доказано, что реакция гидрирования фуллеренов [1, 12] обратима, и равновесная глубина гидрирования может быть изме-

нена в зависимости от условий проведения процесса. На этом базируется выбор условий синтеза гидридов фуллеренов и предположение о возможности их использования в качестве аккумуляторов водорода [2]. Мы вычислили термодинамические параметры реакций прямого гидрирования C_{60} водородом с образованием $C_{60}H_2$, $C_{60}H_{18}$ и $C_{60}H_{60}$ в конденсированном состоянии и состоянии идеального газа



Для выполнения расчетов использовались термодинамические свойства C_{60} , рекомендованные в обзоре [8], для гидридов $C_{60}H_{2n}$ – полученные в настоящей работе, для водорода – из [10]. Результаты расчетов констант равновесия и равновесных составов для реакций в конденсированном состоянии приведены в табл. 3, в состоянии идеального газа – в табл. 4. Из данных табл. 3 следует, что гидрофуллерены $C_{60}H_{2n}$ термодинамически устойчивы в разных интервалах температур: $C_{60}H_2$ до ~450 К, $C_{60}H_{18}$ до ~650 К. Выход гидрофуллеренов увеличивается при повышении общего давления реакционной смеси и при понижении температуры. Для реакций гидрирования (5) в состоянии идеального газа при $n = 1$ и 9 и давлении 5×10^6 Па практически полное гидрирование фуллерена достигается при температуре ниже 500 К (табл. 4). Гидрид фуллерена $C_{60}H_{60}$ до сих пор не был синтезирован, и представляется мало-

Таблица 3. Константы равновесия реакций (5) твердофазного гидрирования C₆₀ и равновесные давления водорода (p_{eq}, Па)

T, K	C ₆₀ H ₂ (C ₂)		C ₆₀ H ₁₈ (C _{3v})		C ₆₀ H ₆₀ (I _h)		
	lnK°	p _{eq} × 10 ⁻⁵	lnK°	p _{eq} × 10 ⁻⁵	T, K	lnK°	p _{eq} × 10 ⁻⁵
300	6.980	9.30 × 10 ⁻⁴	174.6	3.76 × 10 ⁻⁹	200	-180.3	407.5
400	0.4402	0.6439	95.16	2.56 × 10 ⁻⁵	300	-267.4	7430
500	-3.313	27.47	46.84	5.49 × 10 ⁻³	400	-318.2	40403
600	-5.538	254.2	14.50	0.1997	500	-351.6	123007
700	-6.969	1063	-8.668	2.620			
800	-7.665	2132	-24.24	14.78			
900	-8.116	3348	-37.25	62.73			
1000	-8.454	4694	-48.00	207.1			

Таблица 4. Константы равновесия и равновесные составы для реакций (5) газофазного гидрирования C₆₀ (p₀ – общее давление, v – мольная доля компонента)

T, K	lnK°	v(H ₂)	v(C ₆₀)	v(C ₆₀ H ₂)	v(H ₂)	v(C ₆₀)	v(C ₆₀ H ₂)
		p ₀ = 10 ⁵ Па			p ₀ = 5 × 10 ⁶ Па		
n = 1							
300.0	11.87	0.00264	0.00264	0.9947	0.0004	0.0004	0.9993
500.0	2.167	0.2427	0.2427	0.5145	0.0456	0.0456	0.9088
700.0	-2.167	0.4865	0.4865	0.02709	0.2783	0.2783	0.4434
800.0	-3.350	0.4957	0.4957	0.00862	0.3760	0.3760	0.2480
n = 9							
500	50.97	7.61 × 10 ⁻³	8.46 × 10 ⁻⁴	0.9915	2.25 × 10 ⁻⁴	2.50 × 10 ⁻⁵	0.9998
600	18.39	0.1934	2.15 × 10 ⁻²	0.7852	5.85 × 10 ⁻³	6.50 × 10 ⁻⁴	0.9935
700	-5.145	0.8998	0.1000	2.25 × 10 ⁻⁴	0.0612	6.80 × 10 ⁻³	0.9320
800	-21.18	0.9	0.1	→ 0	0.2945	3.27 × 10 ⁻²	0.6727
n = 30							
300	-271.2	0.9677*	0.0323*	→ 0*	0.8758**	0.02919**	0.09499**
500	-354.4	0.9677*	0.0323*	→ 0*	0.9677**	0.0323**	→ 0**

* p₀ = 10⁷ Па, ** p₀ = 10⁹ Па.

вероятной возможность синтеза изомера I_h вследствие термодинамических ограничений (табл. 3, 4).

Результаты этого исследования могут быть использованы для обоснования оптимальных условий синтеза гидрофуллеренов и оценки способности фуллерена аккумулировать водород. Константы равновесия и равновесные составы реакционных смесей для реакций в состоянии идеального газа могут быть с достаточной долей точности использованы для моделирования равновесий реакций гидрирования в растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фуллерены / Л.Н. Сидоров и др. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
2. Karpushenkova L.S., Kabo G.J., Diky V.V. // Fullerene, Nanotube and Carbon Nanostructure. 2007. V. 15. P. 227.
3. Карпушенко Л.С., Кабо Г.Я. // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: Сб. науч. тр. Мн.: ИТМО НАН РБ, 2006. С. 219.
4. Dodziuk H., Nowinski K. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 249. P. 406.
5. Granovsky A.A. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
6. Loss R.D. // Pure Appl. Chem. 2003. V. 75. P. 1107.
7. Popov A.A., Senyavin V.M., Granovsky A.A. et al. // The Electrochemical Society Proceedings. Pennington, NJ, PV 2001-11, 2001. P. 405.
8. Дикий В.В., Кабо Г.Я. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 2. С. 107.

9. *Pedley J.B.* Thermodynamical Data and Structures of Organic Compound. V. 1. TRC Data Series, 1994.
10. TRC Thermodynamics Tables – Hydrocarbons and Non-Hydrocarbons / Ed. by M. Frenkel, et al. Boulder: TRC NIST, 2005.
11. *Kabo G.J., Blokhin A.V., Charapennikau M.B. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2000. V. 345. P. 125.
12. *Лобач А.С., Перов А.А., Рощупкина О.С. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1997. С. 671.
13. *Lebedev B.V., Bykova T.A., Lobach A.S.* // *J. Therm. Anal. and Calorim.* 2000. V. 62. P. 257.
14. *Takahara S., Yamamuro O., Matsuo T.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 9589.
15. *Grebowicz J., Wunderlich B.* // *J. Therm. Anal.* 1985. V. 30. P. 229.
16. *Karpushenkova L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B. et al.* // *Thermochim. Acta.* 2007. V. 459. P. 104.
17. *Паркс Г., Хаффман Г.* Свободные энергии органических соединений. М.: Гл. ред. хим. лит., 1936.
18. *Dorozhko P.A., Lobach A.S., Popov A.A. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 336. P. 39.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.14

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА Pt–Ru В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ В УСЛОВИЯХ ИК-ПИРОЛИЗА

© 2008 г. М. Н. Ефимов*, Э. Л. Дзидзигури**, Е. Н. Сидорова**, К. О. Чупрунов**,
Л. М. Земцов*, Г. П. Карпачева*

*Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

**Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет)

E-mail: efimov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 18.07.2007 г.

Впервые непосредственно в процессе приготовления композита получены наноразмерные частицы сплава Pt–Ru и интерметаллида Pt₁₃Ru₂₇, диспергированные в углеродной матрице. Установлено, что сплавообразование частиц Pt и Ru происходит при интенсивностях ИК-пиролиза, соответствующих температурам >700°C и во всем интервале гомогенности твердых растворов на основе платины. Металлические наночастицы имеют округлую форму (средний размер 6–8 нм) и узкое распределение по размерам.

Разработка методов получения наноматериалов с заданными свойствами – одна из приоритетных задач современного материаловедения. Физические свойства нанодисперсных систем существенно отличаются от свойств массивных образцов из тех же материалов. По мере уменьшения размеров частиц растет отношение общей площади поверхности частиц к их суммарному объему. При уменьшении числа атомов в частице до сотен или даже десятков начинают оказывать большое влияние на свойства системы квантовые размерные эффекты. Все это приводит к принципиальным отличиям свойств мелкодисперсных систем от свойств массивных образцов. В последние годы сильно возрос интерес исследователей к созданию наноструктурированных металл-углеродных материалов благодаря возможности их использования в зависимости от природы металла в системах записи информации, магнито-резонансной томографии, в топливных элементах, в гетерогенном катализе и др.

Цель настоящей работы – получение и исследование структуры металл-углеродных нанокмппозитов с биметаллическими частицами Pt–Ru, диспергированными в углеродной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металл-углеродные композиты получили в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила (ПАН) и соединений металлов платиновой группы PtCl₄ и RuCl₃. ПАН синтезировали в присутствии окислительно-восстановительной каталитической системы по методике [1]. Прекурсор готовили путем совместного растворения в диметилформамиде (DMФА, Fluka,

99.5%) ПАН, PtCl₄ и RuCl₃. Концентрация ПАН в растворе DMФА составляла 5 мас. %, суммарная концентрация металлов 30 мас. %, соотношение металлов Pt : Ru = 9 : 1.

Пиролиз проводили в ИК-камере установки импульсного фотонного отжига [1]. ИК-отжиг осуществляли в двухстадийном режиме: предварительный отжиг на воздухе при 150 и 200°C по 15 мин (в течение которого происходят удаление растворителя и первоначальное структурирование ПАН) и основной отжиг в инертной атмосфере при требуемой интенсивности ИК-излучения, которая варьировалась в пределах 400–1000°C. Время основного отжига изменялось от 10 до 120 с.

Микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы “Philips” с ускоряющим напряжением 60–80 кВ. Построение гистограмм осуществляли по результатам измерения размеров частиц на микрофотографиях. Фазовые и структурные исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре фирмы “Rigaku” с фокусировкой по Бреггу–Брентано на FeK_α-излучении в непрерывном режиме. Результаты экспериментов обрабатывали методами аппроксимации и фурье-анализа [2]. В исследовании использовали также метод расчета распределения сферических кристаллитов по диаметрам из рентгенодифракционных данных [3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях ИК-пиролиза при температуре выше 400°C в полиакрилонитриле развиваются процессы карбонизации, приводящие к формированию графитоподобной структуры, степень упо-

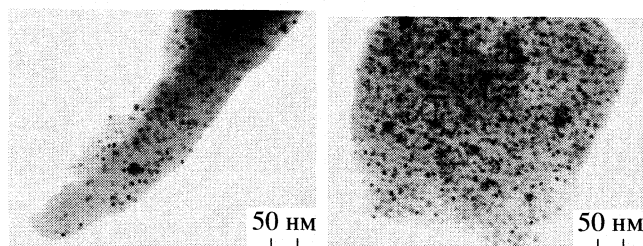


Рис. 1. Микрофотографии образцов при различных температурах получения: а – 500, б – 1000°C.

рядочения которой зависит от интенсивности ИК-пиролиза [4]. Наряду с формированием упорядоченных углеродных структур происходит восстановление металлов с участием водорода, выделяющегося при дегидрировании основной полимерной цепи ПАН.

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов, полученных при различных температурах. Отчетливо видны темные включения – металлические наночастицы, распределенные в более светлой, полупрозрачной углеродной матрице. Одиночные металлические частицы имеют форму, близкую к сферической. Предположительно, крупные темные области являются агрегированными металлическими частицами. По микрофотографиям методом случайных секущих построены гистограммы распределения частиц по размерам. Независимо от интенсивности ИК-пиролиза металлические наночастицы распределены по размерам в узком интервале от 2 до 16 нм. Средний размер составляет 6–8 нм.

На рис. 2 в качестве примера представлены гистограммы распределения частиц по размерам для образцов, полученных при температурах отжига 500 и 1000°C. В нанокompозитах, синтезированных при 1000°C, 93% наночастиц имеют размеры $1 < d < 8$ нм. В образцах, полученных при

500°C, 90% металлических наночастиц имеют размеры $2 < d < 11$ нм.

По данным рентгенофазового анализа в нанокompозитах, синтезированных при всех температурах, обнаружена фаза металлической платины. В области углов $2\theta = 20\text{--}40^\circ$ наблюдается аморфное гало, которое обусловлено образованием графитоподобной структуры. Амorfизация, по-видимому, связана с нерегулярным смещением графеновых плоскостей друг относительно друга и малым размером областей когерентного рассеяния кристаллитов.

По данным рентгеноструктурного исследования установлено, что пики отражения Pt имеют симметричную форму только при 500 и 600 °C. При 700–1000°C максимумы интенсивности пиков отражения платины становятся асимметричными (рис. 3). При съемке на углах ~ 50 град со скоростью 0.05 град/мин на дифрактограмме можно выделить два пика интенсивности, соответствующих углам отражения платины (рис. 3б, a и a^*) и интерметаллида $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$.

Как показали результаты расчета структурных характеристик фазы Pt, представленные в таблице, периоды решетки в исследуемом наноструктурированном материале меньше, чем в массивном образце, что вызвано особенностями наносостояния металла в жесткой углеродной матрице. Результаты расчета периодов решетки наночастиц показали, что второй пик интенсивности соответствует фазе $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$, а повышение уровня фона вызвано сплавообразованием во всем интервале гомогенности твердых растворов на основе Pt.

Для количественной оценки состава образующейся металлической фазы построен график зависимости изменения периода решетки в системе Pt–Ru при переходе Ru в Pt в крупнокристаллическом состоянии (рис. 4, линия 1). За крайние точки взяты значения периодов решеток чистой платины и интерметаллида $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$ из таблиц ASTM. Для определения периодов решетки фазы Pt в наносостоянии был синтезирован образец с наноча-

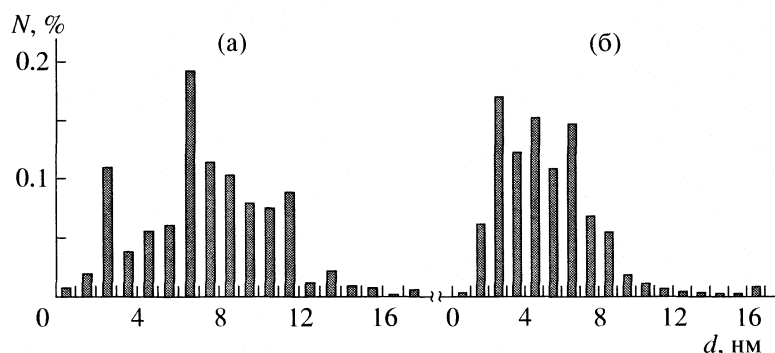


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц по размерам; а – 500°C, б – 1000°C; N – количество частиц.

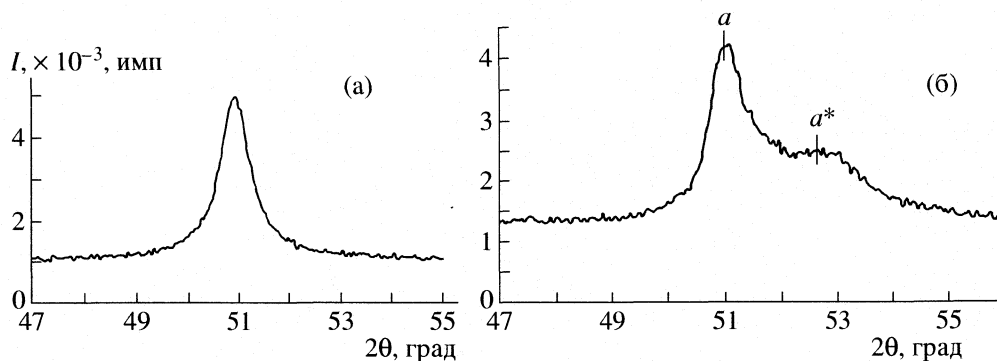


Рис. 3. Малоугловые пики интенсивности металлической фазы для температур получения 600 и 900°C.

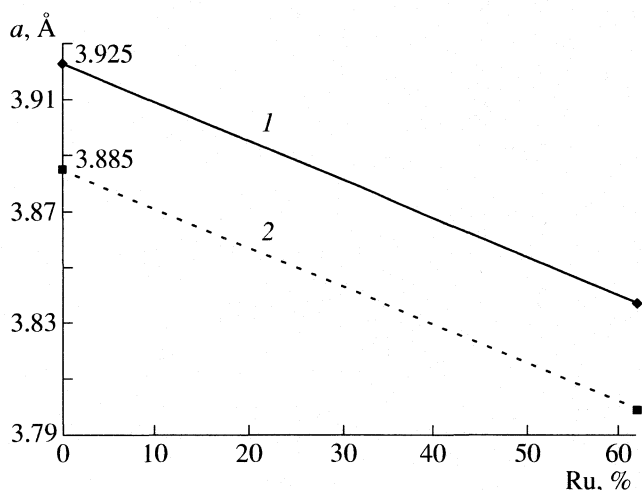


Рис. 4. Оценка периодов решетки системы Pt–Pt₁₃Ru₂₇; 1 – массивный образец, 2 – в углеродной матрице.

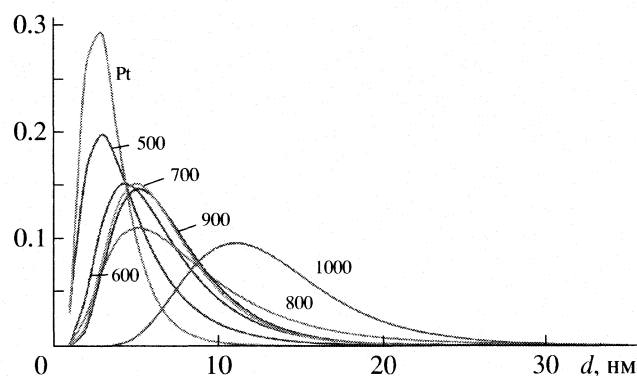


Рис. 5. Распределение по размерам кристаллитов нанокompозитов ПАН/Pt–Ru.

стицами Pt в углеродной матрице, полученный при 700°C. Полученное значение a взято за начальную точку зависимости периода решетки твердого раствора Ru в Pt в наноматериалах. Значение периода решетки интерметаллида a^* при этой интенсивности ИК-пиролиза составляет 3.799 Å (рис. 4, линия 2). Как видно из рис. 4, зависимости периодов решетки от состава твердого раствора Ru в Pt в крупнокристаллическом и наноструктурированном состояниях параллельны друг другу. (Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию.)

По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитаны распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам для образцов нанокompозитов, полученных при различных температурах (рис. 5). Наиболее узкое распределение и меньшие размеры ОКР имеет образец, содержащий только платину. Легирование платины рутением вызывает уширение распределения ОКР по размерам. Аналогичное влияние оказывает температура. Средний диаметр кристаллитов равен

6–8 нм, что хорошо согласуется с результатами прямого расчета по микрофотографиям (рис. 6).

Исходя из результатов электронно-микроскопических и рентгеновских исследований установ-

Значения периодов (Å) решеток Pt (a) и Pt₁₃Ru₂₇ (a^*)

Образец	$t, \text{°C}$	a_{111}	a_{111}^*
Pt (массив)		3.923	3.837
ПАН/Pt		3.885	–
ПАН/Pt–Ru	500	3.904	–
ПАН/Pt–Ru	600	3.900	–
ПАН/Pt–Ru	700	3.872	3.799
ПАН/Pt–Ru	800	3.900	3.800
ПАН/Pt–Ru	900	3.890	3.775
ПАН/Pt–Ru	1000	3.890	3.823

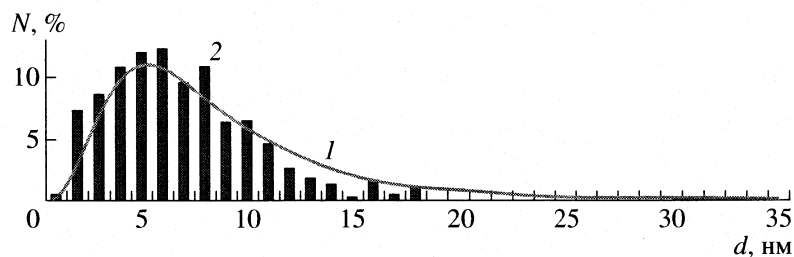


Рис. 6. Сравнение результатов, полученных рентгеноструктурным (1) и прямым методом измерения микрофотографий (2).

лено, что каждая частица состоит из одной области когерентного рассеяния.

Таким образом, получен композит, содержащий наноразмерные частицы сплава Pt–Ru и интерметаллида Pt₁₃Ru₂₇, диспергированные в углеродной матрице. Установлено, что сплавообразование частиц Pt и Ru происходит при интенсивностях ИК-пиролиза, соответствующих температурам >700°C. Металлические наночастицы имеют узкое распределение по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00309) и ОХНМ № 8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2006. Т. 48А. С. 977.
2. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электрооптический анализ. Практическое руководство. М.: Металлургия, 1970. С. 366.
3. Селиванов В.Н., Смыслов В.Ф. // Материаловедение. 1998. № 4–5. С. 10.
4. Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Т. 36А. № 6. С. 919.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.732:541.183:661/183

ДЕФЕКТЫ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

© 2008 г. В. Б. Копылов, К. А. Александров, Е. В. Сергеев

Государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

E-mail: Vladimir_kopylov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2006 г.

С помощью ИК-спектроскопии установлено, что дефекты нестехиометрии в структуре оксидов алюминия представляют собой компоненты экситонных состояний Ванье–Мотта и включают в себя изолированные осцилляторы Al–O, Al–Al, O₂, O₂⁺, O₂⁻, O₂²⁻, O₃, O_{2n} в основном и электронно-возбужденных состояниях. Показано, что их присутствие проявляется в термоэмиссии синглетных форм молекулярного кислорода, избыточной теплоемкости и аномальном диамагнетизме при повышенных температурах.

Как известно [1] появление в реальной структуре нарушений стехиометрии в виде дефектов Френкеля и Шотки резко изменяет электронные свойства оксидов, их адсорбционную и каталитическую активность. Так, оксид алюминия является типичным диэлектриком, но, начиная с состава Al₂O_{2.95}, превращается в электронный полупроводник, который характеризуется значительным изменением каталитической активности [1]. Масштаб и характер наблюдаемых изменений указывают на особую роль нестехиометрических дефектов, в том числе гомеоатомных связей и соединений, в формировании свойств оксидов [2]. В классических исследованиях химии несовершенных кристаллов [3] особое внимание обращается на склонность точечных дефектов, по достижении критических концентраций (~10¹⁷ см⁻³), к ассоциации, т.е. к образованию в кислородной и катионной подрешетках соответствующих кластерных соединений. Происхождение подобного рода структур предполагает их электронно-возбужденный характер, что позволяет провести аналогию с природой и свойствами экситонных состояний в структуре полупроводников [4].

Целью настоящей работы являлось исследование физико-химических особенностей нестехиометрии в структуре оксидов алюминия, влияния природы образцов, проявление их в термоэмиссионных свойствах, теплоемкости и магнитной восприимчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались традиционная высокого (0.1–0.01 см⁻¹) разрешения (ИКС-25М, Ar) и ИК-спектроскопия Фурье (Chromex USA, Shimadzu-8400S), калориметрический импульсный метод измерения теплоемкости (отн. погрешность ~0.1–

3%) [5], для определения магнитной восприимчивости – метода магнитной компенсации с применением датчиков Холла [6]. В качестве объектов исследования использовались поликристаллические препараты α-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃ квалификации “ч.д.а.”. Анализ количества и состава, термоэмитируемых оксидами газовых проб, осуществлялся методом газовой хроматографии (He) и ИК-спектрофотометрии [7, 8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронная структура и природа электронно-возбужденных состояний

Катионы алюминия содержат в первой координационной сфере число атомов кислорода, которое превышает их максимальную валентность. Таким образом реализуются структурные узлы по типу комплексных ионов с избыточным отрицательным зарядом [2]. Исходя из формальных зарядов кислорода и алюминия можно прийти к заключению, что на центр алюмокислородного тетраэдра приходится одинарный нескомпенсированный заряд, а октаэдра – тройной. При этом экспериментально доказано [2], что электронно-избыточному и орбитально-дефицитному характеру октаэдрических и тетраэдрических комплексов непереходных ионов элементов соответствует взаимодействие невозбужденной конфигурации с электронно-возбужденными конфигурациями, у которых значительно заселены *nd*-орбитали [2].

Из теоретической оценки [9] масштаба взаимодействия электронных и колебательных степеней свободы в молекулярных и конденсированных системах следует фундаментальный вывод о том, что в отсутствие внешнего источника возбуждения внутренние ресурсы конденсированной

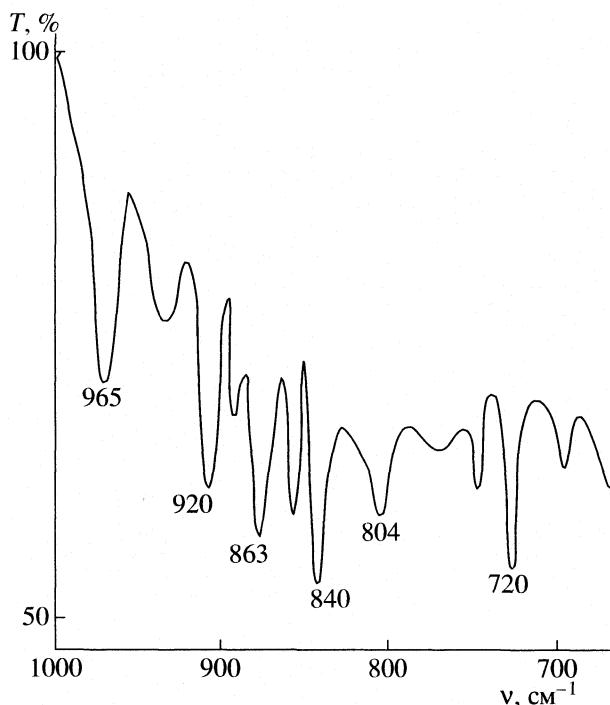
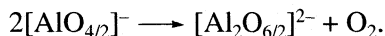


Рис. 1. Спектр колебательных переходов в системе связей Al–O корунда, T – пропускание.

системы могут обеспечить за счет взаимодействия элементарных осцилляторов генерацию возбужденных состояний и их существования в изолированной димерной форме.

Модель формирования электронных возбуждений в рамках зонной теории [4] ставит вопрос о внутреннем источнике энергии процесса. С химической точки зрения речь идет об окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой возникает экситон Мотта – два атома с противоположными избыточными зарядами. В решетке оксида $M^+ O^-$ электрону соответствует состояние M , а дырке – состояние O . Для оксида алюминия этот процесс можно представить схемой, которая учитывает возможность кластеризации продуктов реакции:



Потенциалу превращения соответствует эмпирическая формула Хилша и Поля:

$$W = (e^2/na)\mu + E - I,$$

которая лучше других согласуется с экспериментом [4]. Оценка зависимости величин энергии экситонов Ванье–Мотта от их размера (na) показывает, что в случае KCl энергия экситона стремится к нулю и приобретает небольшие отрицательные значения, только начиная с $n = 17$ (отсутствие направленных связей). В оксиде алюминия этот результат достигается уже при $n = 2$ ($W = -0.1$ эВ) и гиперболически стремится к предельному значе-

нию ($W_{n=17} = -4.01$ эВ). Полученный результат свидетельствует о том, что окислительно-восстановительный процесс формирования экситонов различного ($n \geq 2$) радиуса включает экзоэнергетические стадии. За счет последних может быть реализована высокоэффективная трансформация искажений структурных полиэдров в электронные возбуждения экситонного типа. Иницирование процесса одноэлектронного переноса за счет преодоления энергетического барьера на уровне энергии сродства (E) к электрону атомов кислорода (~ 1.47 эВ) можно представить как результат вибронного усиления колебательных возмущений в рамках кооперативного эффекта Яна–Теллера [10] и многофотонного механизма накопления энергии.

Особенности химической структуры в ИК-спектрах

$\alpha-Al_2O_3$. Наиболее интенсивной полосе поглощения структурных колебаний Al–O–Al в решетке с октаэдрической координацией алюминия по кислороду приписывают [11] частоту $\nu_{as} = 920$ cm^{-1} . В спектре корунда регистрируется структурированная полоса поглощения, протяженная в низкочастотную область, с характерной ступенью в интервале 980–900 cm^{-1} (рис. 1). На ее фоне обнаруживается первый колебательный переход 1–0 при $\nu = 965$ cm^{-1} основного состояния (${}^2\Sigma^+$) [14] монооксида алюминия, который соответствует предельной нестехиометрии структурных связей, в виде валентного колебания *изолированной* молекулярной связи Al–O. Подтверждением корректности отнесения является регистрация интенсивной полосы поглощения с сателлитами при частоте 720 cm^{-1} (рис. 1), положение которой точно совпадает с частотой основного перехода первого электронно-возбужденного состояния *изолированной* связи Al–O (${}^2\Pi_i$, $E_{ex} = 0.66$ эВ), а также высоковозбужденных состояний [12] в диапазоне 863 (${}^2\Sigma^+ - 2.5$ эВ) – 804 cm^{-1} (${}^2\Sigma^+ - 5$ эВ). Наблюдаемый результат относится к проявлениям высокочастотной аномалии в спектрах оксидов [11], природа которой связана с присутствием электронно-возбужденных осцилляторов (экситонов) в условиях двумерных квантовых “ям” [11]. Последние обеспечиваются микрогетерогенностью реальных кристаллов.

Валентные колебания основного (${}^3\Sigma_g^-$) и электронно-возбужденного (${}^3\Sigma_u^- - 2.2$ эВ) состояний *изолированной* связи Al–Al, которые должны [12] проявляться при частотах 346 и 277 cm^{-1} , регистрируются в виде уширенной полосы поглощения с центром при 350 и острого пика при 277 cm^{-1} (рис. 2).

Ассоциатам кислорода O_2 соответствует интенсивная колебательная активность триплетной

и синглетной форм молекулярного кислорода ($1557, 1456 \text{ см}^{-1}$) [12], а также высокоинтенсивный дублет поглощения супероксидных групп O_2^- при 1148 и 1185 см^{-1} (табл. 1). Проявление запрещенных в ИК-спектрах переходов, очевидно, обусловлено поляризующим действием окружения и электронно-возбужденным состоянием осцилляторов. Характерной деталью спектра является регистрация интенсивной полосы поглощения при 3645 см^{-1} , которая наряду с полосой при 1045 см^{-1} демонстрирует присутствие ассоциатов O_3 и их возмущающее действие на гидроксильные группы поверхности [13].

Присутствие экситонных состояний, максимальному значению энергии диссоциации которых в оксидах соответствует частота на уровне $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ [4], проявляется в низкочастотной области спектра в виде интенсивных пиков поглощения, при $302, 280 \text{ см}^{-1}$ и высокоинтенсивной эмиссионной полосы при 252 см^{-1} , корректность отнесения подтверждается их зеемановским расщеплением при действии магнитного поля.

Характерной особенностью спектра $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ является регистрация широких интенсивных структурированных полос люминесценции с центрами при $1045, 1235, 1370$ и 1750 см^{-1} (табл. 1), которые могут соответствовать стационарным процессам стабилизации электронно-возбужденных состояний за счет образования экситонного конденсата [14]. На это указывает чувствительность их интенсивности к действию постоянного магнитного поля, по мере повышения его напряженности ($0\text{--}4 \text{ кГс}$) интенсивность падает до нуля. Учитывая сравнительно небольшую величину удельной поверхности ($12.7 \text{ м}^2/\text{г}$) образцов и большой размер кристаллитов ($\sim 1000 \text{ \AA}$), высокотемпературный эффект формирования экситонного конденсата, очевидно, обусловлен существованием дислокаций и сверхрешеток в межкристаллитных гетерогенных областях.

В спектре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на месте полос люминесценции регистрируются хорошо разрешенные серии среднеинтенсивных полос поглощения, которые могут быть отнесены к колебательным переходам в основном и возбужденных состояниях ассоциатов кислорода O_{2n} . Установлено [15], что ионные кластеры значительно прочнее молекулярных, для O_4^+ и O_4^- получены, соответственно, значения $\Delta H = -40.3$ ($\sim 3224 \text{ см}^{-1}$) и -54.35 кДж/моль ($\sim 4348 \text{ см}^{-1}$). С этими результатами хорошо согласуются данные квантово-механических расчетов [15], которые предполагают, что ионные димеры O_4 являются плоскими линейными комплексами.

Для оценки корректности отнесения полос в области люминесценции нами проведено компьютерное моделирование колебательной актив-

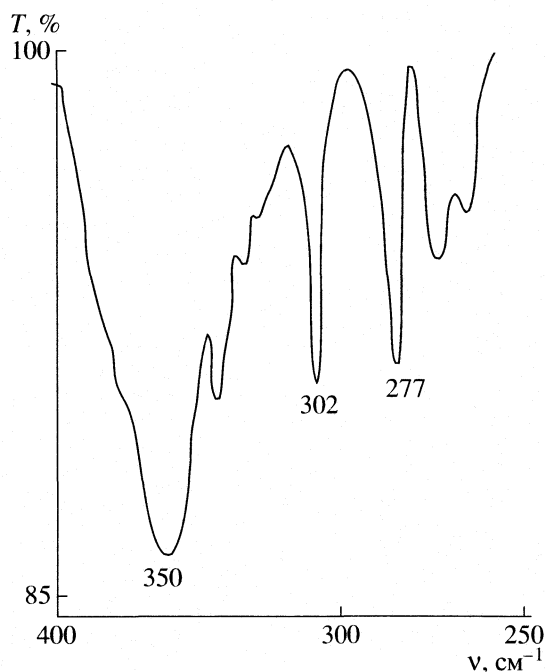


Рис. 2. Колебательные переходы изолированного осциллятора Al–Al и экситонная линия (302 см^{-1}) в спектре корунда.

ности плоских димеров O_4 с помощью версии полуэмпирического приближения NDDO – AM 1 из программного пакета “Hypercube Hyperchem Professional v7.01” (табл. 1).

В спектре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ практически отсутствует проявление активности отрицательно заряженных димерных ассоциатов O_2^- (супероксидные группы). Отличительной особенностью является регистрация интенсивной полосы поглощения при 668 см^{-1} , которая соответствует димерным ассоциатам пероксидного типа O_2^{2-} . Отнесение проведено путем сравнения со спектром H_2O_2 , сорбированного на поверхности исследуемого образца. Их присутствие подтверждается также наличием интенсивных характеристических полос поглощения валентных колебаний O–H в группах $^-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ($3627, 3608, 3593, 3587 \text{ см}^{-1}$). В отличие от корунда в спектре активного оксида регистрируются положительно заряженные димеры O_2^+ . Об этом свидетельствует набор интенсивных хорошо разрешенных полос в интервале $1900\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ [12].

Значительная интенсивность полос поглощения при 347 и 277 см^{-1} свидетельствует о повышенной концентрации изолированных состояний связей металл–металл.

Сравнительная оценка оптической плотности (D^y/D^x) спектральных полос концентрации димерных ассоциатов и локализованных электронно-возбужденных состояний в γ - и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ показыва-

Таблица 1. Сравнение положения экспериментальных и расчетных линий молекул и димеров кислорода в спектре Al_2O_3

Молекула	$I_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$ (опыт)	$I_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$ (расчет)
$\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-)$	1556	1561
$\text{O}_2 (^1\Delta_g)$	1457	1492
$\text{O}_2 (^1\Sigma_g^+)$	1420	1437
O_2^+	1870	1777
O_2^-	1140–1180	1110
O_3	1040	1009
O_3^-	1020	997
$\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) - \text{O}_2 (^3\Sigma_g^-)$	1240	1254
$\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) - \text{O}_2 (^1\Delta_g)$	–	716
$\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) - \text{O}_2 (^1\Sigma_g^+)$	–	720
$\text{O}_2 (^1\Sigma_g^+) - \text{O}_2 (^1\Sigma_g^+)$	–	729
$\text{O}_2 (^1\Delta_g) - \text{O}_2 (^1\Delta_g)$	–	720
$\text{O}_2 (^1\Delta_g) - \text{O}_2 (^1\Sigma_g^+)$	–	724
$\text{O}_2 (^1\Delta_g) - \text{O}_2^+$	1750, 1240	1822, 1268
$\text{O}_2 (^1\Delta_g) - \text{O}_2^-$	1370	1468
$\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) - \text{O}_2^+$	1750, 1370	1754, 1361
$\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) - \text{O}_2^-$	1557	1555
$\text{O}_2 (^1\Sigma_g^+) - \text{O}_2^+$	1750, 1240	1745, 1268
$\text{O}_2 (^3\Sigma_g^-) - \text{O}_2^-$	1370	1427

ет, что существенным отличием активной окиси алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) является, во-первых, значительно большая концентрация локализованных возбуждений экситонного типа ($D_{505} = 0.26/0.15$,

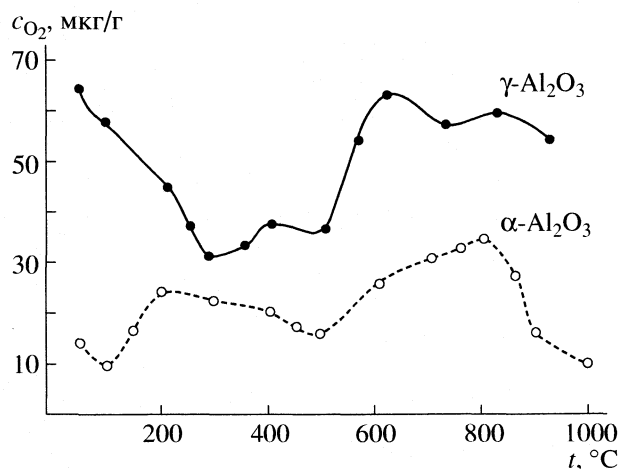


Рис. 3. Термоэмиссия кислорода оксидами алюминия.

$D_{302} = 0.47/0.09$, $D_{252} = 3.00/1.10$), во-вторых, присутствие димерных и тримерных ассоциатов кислорода O_2^+ ($D_{1870} = 0.10/0$), O_2^- ($D_{668} = 0.33/0$), O_3 ($D_{1045} = 0.15/0$). Очевидно, что именно они играют роль источника “активного” кислорода. Характерной особенностью корунда является присутствие значительной концентрации супероксидных групп ($D_{1180} = 0/0.33$), которые представляют собой наиболее устойчивый из ион-радикалов кислорода [15]. По известным данным [16] он рассматривается как представитель тупиковой ветви в реакционной цепи каталитического превращения на поверхности оксидов.

Термоэмиссия кислорода

Анализ термоэмиссионной активности по кислороду исследуемых образцов (рис. 3) показал, что она носит экстремальный характер с максимумами в области 100–200, 600–700 и 900°C. Характерной особенностью термодесорбируемых газовых проб является то, что большую их часть составляют электронно-возбужденные молекулы в синглетных состояниях $^1\Delta_g$ (~1эВ) и $^1\Sigma_g^+$ (~2эВ) (табл. 2). В пробах спектрально регистрируется незначительное количество ион-радикалов и ионов кислорода O_2^- , O_2^+ , O_2^{2-} . Расчет удельной десорбции при 600°C (на единицу поверхности) показывает, например, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S = 12.6 \text{ м}^2/\text{г}$; $q_s = 0.19 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$) по этому показателю почти на порядок превосходит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S = 160 \text{ м}^2/\text{г}$; $q_s = 0.02 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$). Этот результат свидетельствует о том, что источником лабильных состояний кислорода, т.е. местом локализации метастабильных элементов структуры, является объем.

Сопоставление изменения оптической плотности димерных состояний кислорода структуры при повышении температуры с количеством десорбируемого кислорода позволило оценить диапазон их концентраций ($3 \times 10^{17} - 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Теплоемкость

Сравнение полученной нами (рис. 4) температурной зависимости теплоемкости оксидов алюминия с расчетом по модели Дебая [17] показало, что экспериментальные значения в среднем близки к расчетным. Однако экспериментальные кривые отличаются немонотонным характером со значительными минимумами теплоемкости в области 300 и 500°C (рис. 4). При этом большая часть значений теплоемкости, относительно кривой Дебая, избыточна. Сравнение средних справочных данных [18] с расчетом показывает, что и в этом случае теплоемкость во всем температурном интервале превышает расчетные значения

Таблица 2. Форменный состав термодесорбируемых газовых проб

Оксид	Мольное соотношение форм O_2 ($^3\Sigma_g^- : ^1\Delta_g : ^1\Sigma_g^+$)			
	200°C	400°C	600°C	900°C
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.7 : 1.1 : 1.6	1.7 : 0 : 2.2	0.9 : 0 : 1.4	1.2 : 0 : 1.2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 : 1 : 1	0.8 : 0 : 1.5	1.1 : 1.5 : 1.3	0.8 : 1.4 : 0.8

(рис. 4). Сопоставление экспериментальных значений с кривыми термоэмиссии синглетного кислорода (рис. 3) позволяет установить, что положение максимумов (избытков) теплоемкости соответствует минимумам термоэмиссионной активности, что согласуется с представлением о природе избытков теплоемкости как результате накопления электронно-возбужденных состояний. Так как повышение температуры образцов сопровождается немонотонным изменением концентрации электронно-возбужденных ассоциатов в катионной и анионной подрешетках, а также кооперативными взаимодействиями, то экспериментально наблюдаемые флуктуации теплоемкости вполне закономерны.

Магнитная восприимчивость

Определение температурной зависимости удельной магнитной восприимчивости исследуемых образцов показало, что с повышением температуры наблюдается нарастание диамагнитного отклика для корунда и активной окиси алюминия (рис. 5). При этом можно выявить процессы

упорядочения и существование по крайней мере двух типов коллективизированных состояний. Как видно (рис. 5), первому типу состояний соответствует локальный максимум диамагнитного отклика при 600 К, второму – ~973 К. Как известно [14], экситонный диэлектрик или экситонная жидкость по магнитной структуре соответствует орбитальному (неспиновому) антиферромагнетизму коллективизированных (блоховских) электронов, поэтому отличительным признаком ее существования является диамагнитный отклик на внешнее магнитное поле, который для сильно неоднородных систем может быть аномально большим (сверхдиамагнетизм). Оценивая истинное значение удельной диамагнитной восприимчивости конденсированной фазы экситонных состояний по их концентрации ($\sim 10^{-6}$ моль/г), можно установить, что порядок ее величины $\chi_{\text{ex}} \sim -(1-10)$ см³/г является аномально большим. Более высокий диамагнитный отклик корунда согласуется с люминесцентной активностью в его спектрах, так как она отражает процессы упорядочивания в результате кооперативных взаимодействий электронно-возбужденных состояний.

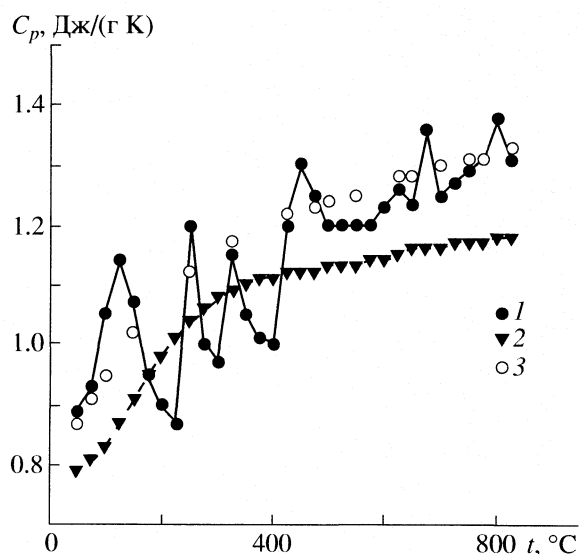


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: эксперимент (1), модель Дебая (2) и справочные данные (3).

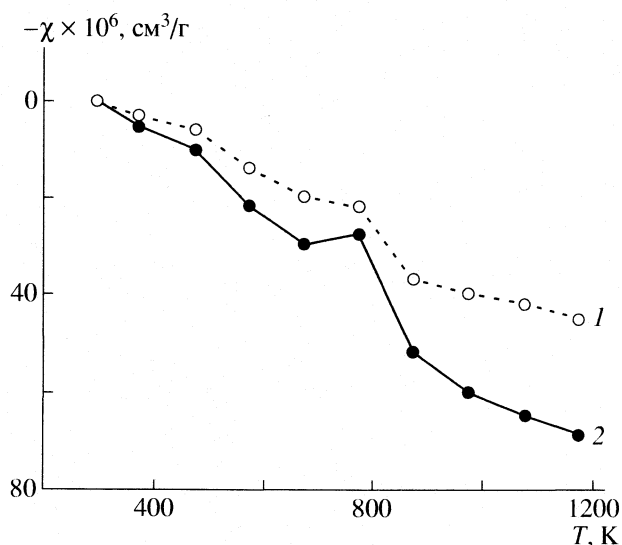


Рис. 5. Температурная зависимость магнитной восприимчивости оксидов алюминия: 1 – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2 – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.
2. *Корольков Д.В.* Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. СПб.: Химия, 1992. 312 с.
3. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 653 с.
4. *Нокс Р.* Теория экситонов. М.: Мир, 1966. 219 с.
5. *Архипов В.А., Добрецов В.Н.* // Журн. физ. химии. 1975. Т. 19. № 5. С. 1329.
6. Patent USA. WO 90/05312. Mills Randell L. Magnetic Susceptibility Imaging. 17.05.90.
7. *Копылов В.Б., Лосева Н.И., Пак В.Н.* // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 6. С. 926.
8. Копылов В.Б. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2261.
9. *Давыдов А.С.* Теория молекулярных экситонов. М.: Наука, 1968. 296 с.
10. *Берсукер И.Б.* Эффект Яна–Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. М.: Наука, 1987. 344 с.
11. *Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A.* Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films. Hoboken, N.Y. etc.: Wiley-Interscience. 2003. P. 691.
12. *Хьюбер К.П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. Ч. 1. М.: Мир, 1984. 408 с.
13. *Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
14. *Келдыш Л.В.* // Успехи физ. наук. 1970. Т. 100. С. 514.
15. *Разумовский С.Д.* Кислород. Элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 301 с.
16. *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 288 с.
17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1995. 608 с.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1977–1982. Т. 1–4.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183.12:543.422.27

**САМОДИФфуЗИЯ ВОДЫ И ПРЕДЕЛЬНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
СПИРТОВ В КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ**

© 2008 г. В. И. Волков*, В. В. Котов**, Г. А. Нетесова**

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

**Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки

E-mail: Vitwolf@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2007 г.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля изучены процессы самодиффузии молекул воды, метанола, этанола, изопропанола и бутанола в мембранах на основе полиэтилена и сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола (МК-100), а также в мембранах на основе ароматических сульфосодержащих полиамидов (ПА) и сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ПАК). В сульфокатионитовых мембранах МК-100 и в карбоксильных мембранах ПАК обнаружены два типа молекул сорбата, трансляционная подвижность которых отличается в пределах одного порядка. Установлено, что основная доля диффузанта в этих мембранах перемещается по транспортным каналам, сформированным функциональными группами мембран, противоionsами и молекулами диффузанта (ионогенные каналы). Сделан вывод, что в мембранах ПА молекулы воды и спиртов распределены однородно, а в состав транспортных каналов входят также карбонильные группы полимерной матрицы. Выявлена взаимосвязь между структурой мембран, характером взаимодействия диффузанта – полимерная матрица и трансляционной подвижностью молекул сорбата.

В ионообменных мембранах, функционирующих в полярных средах, актуальным является установление закономерностей диффузионного транспорта компонентов водно-органических смесей, молекулы которых образуют водородные связи как между собой, так и с фрагментами полимерной матрицы мембран.

ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) [1–4] является прямым методом измерения трансляционной подвижности молекул сорбата в мембранах, этот метод также позволяет оценить особенности структуры транспортных каналов [2–14].

Ранее нами проведено исследование состояния воды в карбоксильных мембранах ПАК методами термического анализа и ЯМР с ИГМП [15, 16]. Обнаружено наличие воды различной степени связанности и определены ее относительные доли и коэффициенты самодиффузии. Представляет интерес выявление особенностей сорбции и самодиффузии органических сорбатов, которые, как и вода, способны образовывать межмолекулярные водородные связи, например спиртов. Важным является изучение влияния химического состава полимерной матрицы и типа противоionsов на трансляционную подвижность молекул сорбата.

Цель работы – установление закономерностей самодиффузии молекул воды и предельных али-

фатических спиртов (метанола, этанола, изопропанола и бутанола) в сульфо- и карбоксилсодержащих катионообменных мембранах различной химической природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: мембрана МК-100, полученная прививкой к полиэтилену стирола и дивинилбензола, с последующим сульфированием продукта [17], карбоксилсодержащая мембрана (ПАК), полученная термической имидизацией сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом при 120°C [18], а также моносulfосодержащая мембрана (ПА), полученная поликонденсацией натриевой соли 4,4'-диаминодифениламина 2-сульфокислоты и μ -фенилендиамин в различном их соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты [19].

Мембраны высушивали при температуре 100°C до постоянной массы, затем помещали в бюксы со спиртами и выдерживали в течение 48 ч. Использовали дистиллированную воду и спирты – метанол, изопропанол марки “х.ч.” бутанол, а также 96%-ный этанол. Для измерения коэффициентов самодиффузии методом ЯМР с ИГМП набухшие мембраны помещали в стандартные ампулы, которые сразу же запаивались. Измерения коэффициентов самодиффузии воды и спиртов проводили с использованием последовательности сти-

Коэффициенты самодиффузии ($D_{s_2} \times 10^{11}$, м²/с) молекул воды и спиртов в мембранах при 25°C (значения $D_{s_1} \times 10^{10}$, м²/с приведены в скобках)

Сорбат	МК-100, Н ⁺	Чистые жидкости [10]
Вода	31.0 (15.0)	230
Метанол	2.7 (0.8)	242
Этанол	2.0	108
Изопропанол	0.8	70
Бутанол	0.27	28
	ПА, Na ⁺	МФ-СК, Н ⁺ [10]
Вода	6.0	50
Метанол	2.2	30
Этанол	1.7	11
Пропанол	0.03	7
Бутанол		4
	ПАК, Н ⁺	ПАК, Na ⁺
Вода	0.57	3.5 (9.1)
Этанол	0.45	

Примечание. Отсутствие значений для D_{s_1} означает, что высокоподвижный компонент в диффузионном затухании отсутствует, а форма диффузионного затухания является экспоненциальной и может быть аппроксимирована соотношением (1). Курсивом выделены значения для пропанола.

мулированного эха, частота ЯМР на протонах составляла 100 МГц. Методика проведения измерений изложена в работах [1, 2, 4, 5]. Коэффициенты самодиффузии в методе ЯМР с ИГМП определялись из анализа диффузионных затуханий – зависимостей интенсивности сигнала спинового эха (A) от амплитуды импульса градиента магнитного поля (g)

$$A(g) = A(0)\exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s), \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение, Δ – интервал между импульсами градиента магнитного поля, $t_d = \Delta - \delta/3$ – время диффузии, δ – длительность импульса градиента магнитного поля, D_s – коэффициент самодиффузии.

Уравнение (1) получено для самодиффузии молекул в однородной среде в отсутствие пространственных ограничений. Экспоненциальное диффузионное затухание наблюдается для гомогенных мембран, в которых существует только один тип диффузионных транспортных каналов. Характерным представителем таких мембран являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны, в которых формируются ионогенные каналы, имеющие регулярную структуру [3]. В мембранах с неоднородной структурой полимерной матрицы, как правило, существует несколько типов транс-

портных каналов, в которых молекулы диффузанта имеют различную трансляционную подвижность и, соответственно, характеризуются разными коэффициентами самодиффузии D_{s_i} [5]. В этом случае диффузионное затухание имеет неэкспоненциальный вид. Если обмен молекулами сорбата между m -различными участками (m -фазами) медленный: время обмена $\tau_e \gg t_d$, то диффузионное затухание $A(g)$ может быть представлено в виде [1, 2, 5]

$$A(g) = A(0) \sum_{i=1}^m p_i \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{s_i}), \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1, \quad (3)$$

где D_{s_i} , p_i – коэффициенты самодиффузии и относительные доли сорбата в i -ом участке (фазе). Таким образом, анализируя зависимость $A(g)$, можно, в условиях медленного обмена, определить парциальные коэффициенты самодиффузии и относительные доли молекул в различных нано- и микрообъемах мембранных систем.

В исследуемых мембранах наблюдались одно- и двухэкспоненциальные диффузионные затухания, которые аппроксимировали уравнениями (1) и (2) при $m = 2$ соответственно. Наличие экспоненциальной зависимости указывает на то, что трансляционные перемещения сорбата происходят в транспортных каналах одного типа и поэтому могут быть охарактеризованы одним коэффициентом самодиффузии. Двухэкспоненциальное диффузионное затухание сигнала спинового эха свидетельствует о наличии двух типов участков, образующихся в процессе синтеза с формированием неоднородной структуры мембраны, в которых диффузионная подвижность сорбированных молекул заметно отличается [5, 14]. Трансляционная подвижность диффузантов при этом характеризуется значениями коэффициентов самодиффузии D_{s_1} и D_{s_2} соответственно. Точность измерения коэффициентов самодиффузии составляла 5 и 10% для случаев экспоненциального и двухэкспоненциального диффузионных затуханий соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим особенности самодиффузии молекул воды и спиртов в каждой из исследуемых мембран. Коэффициенты самодиффузии D_{s_1} и D_{s_2} , рассчитанные из уравнений (1) и (2), представлены в таблице и на рис. 1 и 2.

В кислой и солевой ионной форме мембраны МК-100 наблюдали два типа молекул воды, коэф-

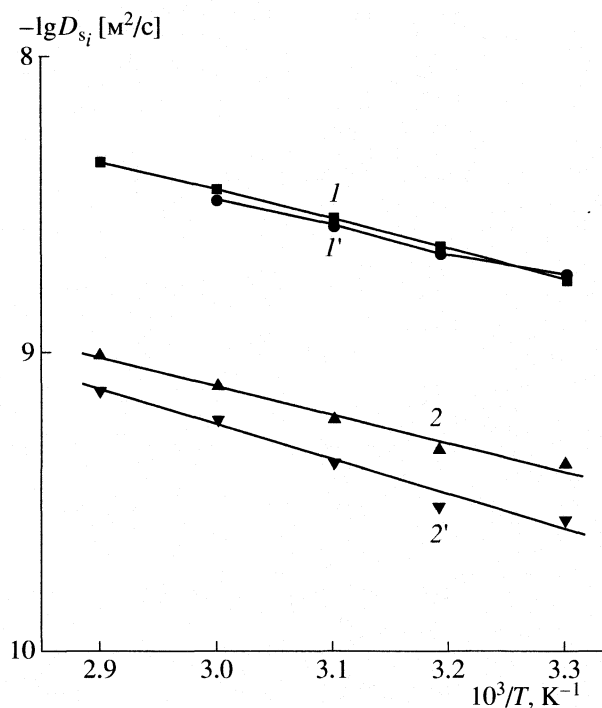


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{s_1} (1, 1') и D_{s_2} (2, 2') воды в мембране МК-100; кривые 1 и 2 – H^+ -форма мембраны, 1' и 2' – Na^+ -форма мембраны.

коэффициенты самодиффузии которых различаются на порядок (таблица, рис. 1). Этот факт свидетельствует о том, что в данной мембране формируются два вида транспортных каналов для переноса воды. Вода, с большей трансляционной подвижностью, по-видимому, является слабо связанной, поскольку свойства сорбированных молекул аналогичны их свойствам в гомогенной жидкой фазе.

Это подтверждается близостью абсолютных значений коэффициентов самодиффузии воды D_{s_1} к коэффициентам самодиффузии объемной воды (1.5×10^{-9} и 2.3×10^{-9} m^2/c при $25^\circ C$ для мембран в кислой форме, таблица). По мере высушивания образцов относительная доля этих молекул воды уменьшается, поскольку десорбция слабо связанной воды происходит в первую очередь. Как видно из рис. 1, коэффициенты самодиффузии D_{s_1} и энергии активации самодиффузии $E_{a_1} = 18 \pm 2$ кДж/моль не зависят от ионной формы мембран. Можно предположить, что каналы первого типа формируются в участках полимерной матрицы мембраны, не содержащей сульфогрупп.

Менее подвижные молекулы воды, характеризующиеся коэффициентом самодиффузии $D_{s_2} \approx 3 \times 10^{-10}$ m^2/c при $25^\circ C$, связаны с мембранами более прочно, по сравнению с подвижными молекулами,

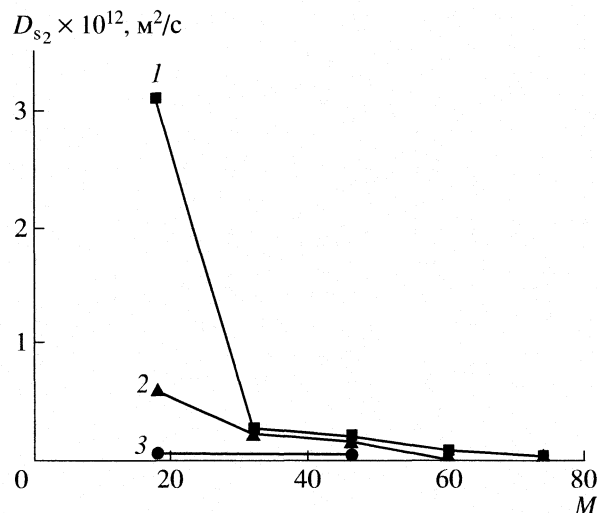


Рис. 2. Зависимости коэффициентов самодиффузии воды и спиртов в ионогенных транспортных каналах (D_{s_2}) в мембранах МК-100, H^+ -форма (1); ПА, Na^+ -форма (2) и ПАК, H^+ -форма (3) от молекулярной массы (M) сорбитов.

и при дегидратации удаляются в последнюю очередь. Коэффициенты самодиффузии D_{s_2} и энергии активации самодиффузии ($E_{a_2} = 17 \pm 2$ – H^+ -форма и 25 ± 4 – Na^+ -форма) отличаются для кислой и солевой ионной формы мембраны. Отсюда можно предположить, что второй канал образован сульфогруппами, противоионами и молекулами воды. Значения коэффициентов самодиффузии характерны для молекул воды, расположенных в ионогенных каналах сульфокатионитовых мембран. Так, например, в кислой форме перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК, при соответствующих условиях, значения коэффициентов самодиффузии варьируются в пределах 3×10^{-10} – 5×10^{-10} m^2/c [3, 4, 7, 10, 13, 14].

Температурные зависимости $D_{s_1}(T)$ (кривые 1 и 1', рис. 1) практически идентичны для обеих ионных форм мембраны, что подтверждает аналогичность самодиффузии мембран в транспортных каналах первого типа с самодиффузией в гомогенных жидкостях. Самодиффузия воды в ионогенных каналах характеризуется меньшими коэффициентами самодиффузии D_{s_2} и большими значениями энергии активации самодиффузии E_{a_2} в солевой форме мембран по сравнению с кислой формой (кривые 1' и 2', рис. 1). Меньшие значения коэффициентов самодиффузии молекул воды в натриевой форме мембран, по сравнению с водородной формой, объясняются, по-видимому, более прочным ее связыванием с противоионами в ионогенных транспортных каналах, а так-

же разрушением сетки водородных связей в солевой форме мембран [4, 7, 13].

Как видно из данных таблицы и кривой 1 рис. 2, коэффициенты самодиффузии D_{s_1} и D_{s_2} метанола в мембране МК-100 на порядок ниже по сравнению с теми же величинами для воды. Диффузионные затухания для других спиртов имели экспоненциальный вид и, соответственно, характеризовались одним коэффициентом самодиффузии, значение которого ниже, чем величина D_{s_2} для метанола (таблица). Коэффициенты самодиффузии спиртов в мембране МК-100 на порядок ниже аналогичных коэффициентов самодиффузии в перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК (таблица) несмотря на то, что средние значения концентраций сульфогрупп и влагосодержаний в этих мембранах примерно одинаковы. Этот факт может свидетельствовать о различии механизмов диффузионного транспорта молекул спиртов в мембранах МК-100 и МФ-4СК. Данные отличия могут быть связаны с различной морфологией транспортных каналов в данных мембранах.

Как упоминалось выше, в мембранах МФ-4СК образуются ионогенные каналы диаметром ~5 нм, сформированные молекулами диффузанта, противоионами и сульфогруппами. При высоких содержаниях диффузанта трансляционные перемещения молекул происходят таким же образом, как в объемных жидкостях [7, 10, 13]. По этой причине относительные отличия в коэффициентах диффузии воды и спиртов в мембране и в объемных жидкостях сопоставимы (таблица). В мембранах МК-100, вероятно, структура ионогенных каналов более неоднородна. По аналогии с мембранами на стирол-дивинилбензольной основе, можно предположить, что в МК-100 ионогенные каналы представляют собой кластеры, сформированные сульфогруппами и молекулами диффузанта, которые соединены между собой узкими перешейками [8, 9]. Концентрация сульфогрупп и диффузанта в перешейках значительно ниже, чем в кластерах, таким образом, в перешейках молекулы диффузанта испытывают большее влияние полимерной матрицы и сольватная структура диффузанта существенно отличается от структуры гомогенных жидкостей.

Лимитирующей стадией диффузионного транспорта является самодиффузия в перешейках. Исходя из этих предположений о морфологии ионогенных каналов в МК-100, попытаемся объяснить малую трансляционную подвижность молекул спиртов по сравнению с молекулами воды. Необходимым условием высокой диффузионной подвижности является образование непрерывной сетки водородных связей между молекулами диффузанта. Для молекулы воды, способной образо-

вать четыре водородные связи, в которых участвуют атомы кислорода и водорода, это условие выполняется даже при низких содержаниях воды и сульфогрупп. Молекулы спиртов образуют водородные связи только с участием ОН-групп, поэтому непрерывная сетка водородных связей для этих молекул, вероятно, не образуется. Резкое уменьшение трансляционной подвижности бутанола, по сравнению с этанолом и метанолом, может свидетельствовать о том, что характерные размеры перешейков становятся соизмеримы с молекулами бутанола.

В отличие от мембран МК-100, в мембранах на основе ароматических полиамидов ПА наблюдались экспоненциальные диффузионные затухания, следовательно, процессы самодиффузии могут быть охарактеризованы единственным коэффициентом самодиффузии. Отсутствие высокоподвижной компоненты указывает на то, что в структуре сульфосодержащей полиамидной мембраны ПА дефектные области отсутствуют и сорбированные молекулы располагается только в ионогенных каналах [6]. Величины коэффициентов самодиффузии воды и спиртов в мембранах ПА меньше, чем в сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК и МК-100 (таблица, рис. 2). Более низкая диффузионная подвижность сорбата в мембранах ПА по сравнению с сульфокатионитовыми мембранами, вероятно, обусловлена меньшими размерами каналов, а также дополнительным связыванием молекул диффузанта с полярными карбонильными группами [6, 19, 20]. При этом коэффициенты самодиффузии воды не столь значительно превосходят эти величины для метанола и этанола, оставаясь с ними в пределах одного порядка (таблица, кривая 2, рис. 2), что указывает на аналогию механизма диффузионного транспорта воды и спиртов.

Основной особенностью самодиффузии воды в карбоксилсодержащих мембранах ПАК является резкая зависимость коэффициентов самодиффузии от ионной формы (таблица). Карбоксильные группы ПАК мембран в кислой форме слабо диссоциированы и связаны между собой водородными связями. В результате, как и в случае ПА мембраны, самодиффузия молекул воды и спиртов более затруднена по сравнению с сульфокатионитовыми мембранами. Перевод мембраны в натриевую солевую форму сопровождается повышением набухания мембраны и раздвижением полимерных цепей, что вызывает увеличение размеров транспортных ионогенных каналов и образование дополнительных участков, сорбирующих молекул воды, о чем свидетельствует наличие двухэкспоненциального диффузионного затухания и, соответственно, двух коэффициентов самодиффузии воды (таблица). При этом по сравнению с мембраной МК-100 размеры образующихся дефектных участков меньше, о чем

свидетельствуют, в частности, несколько более низкие значения коэффициента самодиффузии D_{s_1} в ПАК по сравнению с МК-100. Коэффициенты самодиффузии D_{s_2} в солевой форме мембраны ПАК на порядок выше, чем в кислой форме (таблица), что связано с увеличением общего содержания воды в солевой форме мембраны. Следует отметить, что коэффициенты самодиффузии воды и этанола в ПАК мембранах так же, как и в ПА мембранах, различаются не столь значительно (таблица, рис. 2), что указывает на схожесть механизма сольватации этих мембран.

Сравнительные данные о величинах коэффициентов самодиффузии в исследуемых мембранах (D_{s_2}) приведены на рис. 2. Результаты показывают, что максимальные различия в подвижности молекул воды и спиртов характерны для мембраны МК-100. Можно предположить, что данная мембрана будет эффективна в процессах разделения водно-спиртовых смесей.

Таким образом, изучены особенности процессов самодиффузии молекул воды, метанола, этанола, изопропанола и бутанола в мембранах на основе сополимеров полиэтилена и стирола с дивинилбензолом (МК-100), а также в мембранах на основе ароматических сульфосодержащих полиамидов (ПА) и сополимера 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ПАК). Установлено, что в сульфокатионитовых мембранах МК-100 и карбоксильных мембранах ПАК молекулы диффузанта распределены неоднородно. Основная доля молекул находится в ионогенных каналах, сформированных функциональными группами, противоионами и сорбатом. Коэффициенты самодиффузии и энергии активации молекул в этих каналах зависят от ионной формы мембран. Каналы второго типа, вероятно, образованы дефектами полимерной матрицы. В сульфокатионитовых мембранах ПА на основе ароматических полиамидов молекулы воды и спиртов сорбируются однородно, а в состав ионогенных каналов входят также карбонильные полярные группы. Выявлена взаимосвязь между структурой транспортных каналов мембран и самодиффузией молекул сорбата. Предложены механизмы трансляционных перемещений молекул воды и спиртов в исследуемых мембранах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 06-08-01232-а и № 07-03-00828-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткулин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд. Казанск. гос. ун-та, 1987. 224 с.
2. Скирда В.Д., Волков В.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 362.
3. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
4. Волков В.И., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 108.
5. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Ohya H., Guo Q. // J. Membr. Sci. 1995. V. 100. P. 273.
6. Волков В.И., Корочкова С.А., Нестеров И.А. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1310.
7. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Тимашев С.Ф., Лакеев С.Г. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 914.
8. Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И., Волков В.И. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1821.
9. Салдадзе Г.К., Волков В.И., Тагирова Р.И. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 4. С. 773.
10. Волков В.И., Корочкова С.А., Тимашев С.Ф. // Там же. 1995. Т. 69. № 2. С. 1124.
11. Volkov V.I., Vasilyak S.L., Park I.-W.W. et al. // Appl. Magn. Reson. 2003. V. 25. P. 43.
12. Volkov V.I., Volkov E.V. // Appl. Magn. Reson. 2005. V. 29. № 3. P. 495.
13. Volkov V.I., Volkov E.V., Timashev S.F. // Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science / Ed. by J. Fraissard and O. Lapina. Kluwer Academic Publishers, 2002. P. 267.
14. Volkov V.I., Volkov E.V., Vasilyak S.L. et al. // Fluid Transport in Nanoporous Materials / Ed. by W.C. Conner and J. Fraissard. Berlin: Springer, Printed in the Netherlands, 2006. P. 481.
15. Котов В.В., Соколова С.А., Нетесова Г.А., Кузнецова И.В. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1869.
16. Котов В.В., Дьяконова О.В., Соколова С.А., Волков В.И. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 996.
17. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Мир, 1977. 16 с.
18. Дьяконова О.В., Котов В.В., Селеменов В.Ф., Воищев В.С. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1275.
19. Кириш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А. и др. // Электрохимия. 1995. Т. 31. С. 11.
20. Кириш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 539.543.544

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УДЕРЖИВАНИЯ
ИЗОМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ТРИЦИКЛО[5.2.1.0^{2,6}]ДЕКАНА
НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В УСЛОВИЯХ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2008 г. С. Н. Яшкин, А. А. Светлов, Д. А. Светлов
ГОУ ВПО "Самарский государственный технический университет"

E-mail: physchem@samgtu.ru

Поступила в редакцию 20.03.2007 г.

Экспериментально и методами молекулярной статистики впервые определены термодинамические характеристики сорбции изомерных молекул трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана (тетрагидродициклопентадиена (ТДЦПД)) в условиях газо-адсорбционной хроматографии на графитированной термической саже и газо-жидкостной хроматографии на неподвижных жидких фазах различной полярности (Apiezon L и Carbowax 20M). Показано влияние химической природы сорбентов на закономерности удерживания рассмотренных изомеров ТДЦПД. В рамках атом-атомного приближения полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции на примере изоструктурной молекулы норборнана предложена методика расчета термодинамических характеристик адсорбции молекул сложного строения, включающая одновременное варьирование геометрических параметров и уточнение параметров, учитывающих особенности электронного строения. Данным методом впервые определены значения некоторых геометрических параметров изомерных молекул ТДЦПД, хорошо согласующиеся с данными квантово-химических расчетов.

К многочисленным областям применения газовой хроматографии относится возможность определения параметров молекулярной структуры сорбатов. Использование различных типов сорбентов позволяет выявлять доминирующее влияние той или иной молекулярной характеристики на энергии реализующихся в хроматографической системе межмолекулярных взаимодействий. Известно большое число работ по изучению геометрического строения, поляризуемостей, дипольных и квадрупольных моментов, способности к образованию комплексов и водородной связи, тонкой электронной структуры большой группы сорбатов хроматографическими методами [1–4]. Однако наибольшее развитие получила газо-адсорбционная хроматография (ГАХ) на колонках с графитированной термической сажей (ГТС) благодаря уникальным свойствам ее поверхности: математическая, фазовая и химическая однородность, неспецифический характер адсорбции, термическая стойкость [5].

В меньшей степени в подобных исследованиях используются результаты газо-жидкостной хроматографии, несмотря на высокую чувствительность параметров растворения к структуре сорбатов и возможность широкого варьирования спектра межмолекулярных взаимодействий вследствие большого набора неподвижных жидких фаз (НЖФ) [3, 6]. Несмотря на большее по сравнению с ГАХ число влияющих на удерживание в ГЖХ молекулярных

параметров, изучение рядов близких по структуре и свойствам сорбатов позволяет выявлять достаточно тонкие внутримолекулярные эффекты, относящиеся к молекулам как сорбатов, так и неподвижной фазы. Один из наиболее удачных подходов к решению этой проблемы – построение сорбционно-структурных корреляций [7].

Цель данной работы – разделение и изучение термодинамических параметров сорбции в условиях различных вариантов газовой хроматографии пространственных изомеров трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана – напряженных карбоциклических систем, широко используемых в качестве компонентов ракетного топлива, а также при синтезе ряда органических соединений. Кроме того, данные соединения представляют несомненный интерес с точки зрения применения молекулярно-статистических расчетов для оценки адсорбционного потенциала сильнонапряженных молекул сложной геометрии с последующим определением неизвестных структурных параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографические измерения осуществляли в условиях газовой хроматографии на хроматографе "Цвет-100" в изотермическом режиме с пламенно-ионизационным детектором. Применяли стеклянные насадочные колонки:

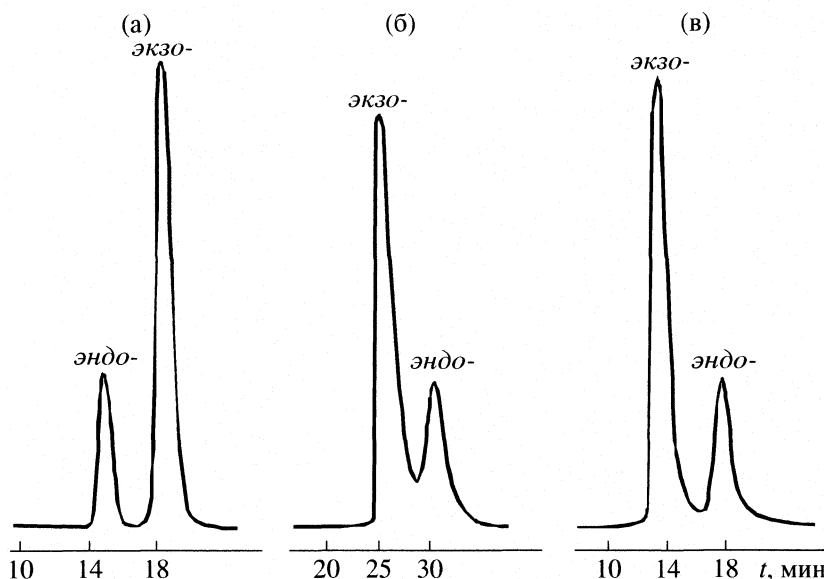


Рис. 1. Хроматограммы разделения смеси изомерных молекул трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана на сорбентах разной природы: а – ГТС (413 К); б – 15% Apiezon L на Chromaton N-AW (423 К); в – 15% Carbowax 20M на Chromosorb W-PH (383 К).

1) размер 0.7 м × 1 мм, заполненная обработанной водородом ГТС марки Carborack С НТ (“Supelco”) с диаметром частиц сажи 0.18–0.25 мм, массой 0.489 г и удельной поверхностью 12 м²/г [8];

2) размер 2.0 м × 3 мм, заполненная твердым носителем Chromosorb W-HP с диаметром частиц 0.2–0.3 мм, содержащим 15 мас. % НЖФ Carbowax 20M;

3) размер 1.0 м × 3 мм, заполненная твердым носителем Chromaton N-AW с диаметром частиц 0.125–0.160 мм, содержащим 15 мас. % НЖФ Apiezon L.

Газ-носитель – азот. Пробы веществ вводили не менее 5 раз в виде паровоздушных смесей. Температура испарителя на 15 К превышала температуру колонки. Погрешность экспериментального определения V_g^T составляла не более 5%. На рис. 1 представлены некоторые из полученных в работе хроматограмм.

Значения удельных удерживаемых объемов V_g^T (см³/г) рассчитывали по формуле [9]:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M) F_{p_i, T_a} T_c 3 (p_i/p_0)^2 - 1 p_a - p_w}{g T_a^2 (p_i/p_0)^3 - 1 p_a} \quad (1)$$

где t_R – время удерживания сорбата, мин; t_M – время удерживания несорбирующегося вещества, мин; p_i – давление газа-носителя на входе в колонку, атм; p_a – атмосферное давление, атм; T_a – комнатная температура, К; T_c – температура колонки, К; F_{p_i, T_a} – объемная скорость газа-носителя при давлении p_i и температуре T_a , см³/мин; g – масса адсорбента или НЖФ в колонке, г.

При определении термодинамических характеристик удерживания использовали следующие стандартные состояния адсорбата:

– для ГАХ: $c_{gas, st} = 1$ мкмоль/см³ (в газовой фазе); $\Gamma_{ads, st} = 1$ мкмоль/м² (в адсорбированном состоянии);

– для ГЖХ: $c_{gas, st} = 1$ мкмоль/см³ (в газовой фазе); $a_{liq, st} = 1$ мкмоль/см³ (в НЖФ).

Константу адсорбционного равновесия в системе ГТС–газовая фаза в области бесконечно малого заполнения поверхности (константу Генри) $K_{1, C}$ рассчитывали по формуле:

$$\lim_{\Gamma_{ads}, c_{gas} \rightarrow 0} \left(\frac{\Gamma_{ads} / \Gamma_{ads, st}}{c_{gas} / c_{gas, st}} \right) = K_{1, C} \equiv \frac{V_g^T}{s_{N_2}} \quad (2)$$

где s_{N_2} – величина удельной поверхности адсорбента, измеренная статическим объемным методом по адсорбции азота при температуре 77 К, м²/г.

Для определения мольных дифференциальных теплот $\bar{q}_{dif, 1}$ (кДж/моль) и изменения энтропий $\Delta(\bar{S}_{1, C}^o)^s$ (Дж/(моль К)) адсорбции на ГТС использовали приближение, основанное на зависимости $\ln K_{1, C}$ от $1/T$ (рис. 2а). Поскольку зависимости $\bar{q}_{dif, 1}$ и $\Delta(\bar{S}_{1, C}^o)^s$ от температуры незначительны ($\Delta\bar{C}_{1, p}^s \approx 0$), ими можно пренебречь:

$$\ln K_{1, C} = \frac{(\Delta\bar{S}_{1, C}^o)^s + R}{R} + \frac{\bar{q}_{dif, 1}}{RT} = A_1 + \frac{B_1}{T} \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)).

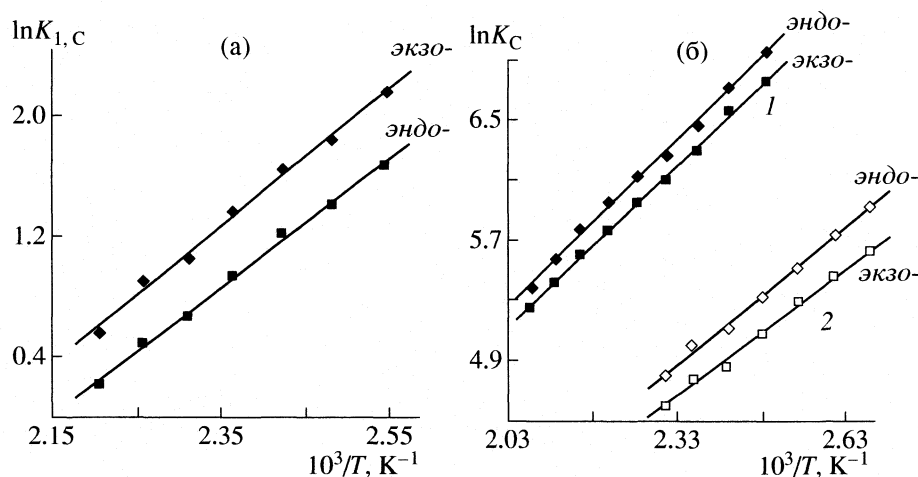


Рис. 2. Зависимости $\ln K_{1,C}$ ($\ln K_C$) от $1/T$ для сорбции изомерных молекул трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана на сорбентах разной природы: а – ГТС; б – Ariezon L (1), Carbowax 20M (2).

Значения констант распределения исследованных веществ в системе НЖФ–газовая фаза K_C в условиях ГЖХ рассчитывали по формуле:

$$\lim_{a_{\text{liq}}, c_{\text{gas}} \rightarrow 0} \left(\frac{a_{\text{liq}}/a_{\text{liq, st}}}{c_{\text{gas}}/c_{\text{gas, st}}} \right) = K_C \equiv V_g^T \rho_L^T, \quad (4)$$

где ρ_L^T – плотность НЖФ при температуре колонки T_c , г/см³. Плотность НЖФ при температуре колонки T_c пересчитывали с помощью следующих выражений:

$$\text{– Ariezon L [10]: } \rho_L^T = \rho_L^{293} [1 + (T_c - 273) \times 10^{-3}],$$

$$\text{– Carbowax 20M [11]: } \rho_L^T = 1.1490 - 9.494 \times 10^{-4}(T_c - 273),$$

где ρ_L^{293} – плотность НЖФ при 293 К.

Значения дифференциальных стандартных мольных энтальпий $\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_i^\circ$ (кДж/моль) и энтропий $\Delta_{\text{sp}} \bar{S}_i^\circ$ (Дж/(моль К)) сорбции исследованных соединений в НЖФ в условиях ГЖХ рассчитывали из температурных зависимостей $\ln K_C$ от $1/T$ (рис. 2б):

$$\ln K_C = \frac{\Delta_{\text{sp}} \bar{S}_i^\circ}{R} - \frac{\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_i^\circ}{RT} = A_2 + \frac{B_2}{T}. \quad (5)$$

Погрешность экспериментального определения пар термодинамических величин $\bar{q}_{\text{dif}, 1}$, $\Delta_{\text{sp}} \bar{H}_i^\circ$ и $\Delta(\bar{S}_{1,C}^\circ)^s$, $\Delta_{\text{sp}} \bar{S}_i^\circ$ составила ± 1 кДж/моль и ± 4.5 Дж/(моль К) соответственно.

Молекулярно-статистические расчеты значений $K_{1,C}$ проводили в рамках полуэмпирической молекулярно-статистической теории адсорбции,

основанной на атом-атомном приближении для потенциальной функции (Φ) парного межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью ГТС [5]:

$$\Phi = \sum_{A(M)C(\text{ГТС})} \sum_{A...C(\text{ГТС})} \Phi_{A...C(\text{ГТС})}, \quad (6)$$

где $\Phi_{A...C(\text{ГТС})}$ – атом-атомная потенциальная функция (ААП) для каждого атома молекулы адсорбата (А) с каждым атомом углерода базисной грани графита (кДж/моль).

ААП выбрана в форме потенциала Бакингема–Корнера [12]:

$$\Phi_{A...C(\text{ГТС})} = -C_1 r^{-6} - C_2 r^{-8} + B \exp(-qr), \quad (7)$$

где C_1 и C_2 – параметры сил диполь-дипольного и диполь-квадрупольного дисперсионного притяжения, B и q – параметры универсальных сил отталкивания. Значения $K_{1,C}$ рассчитывали в предположении свободного движения молекул сорбата вдоль математически однородной поверхности графита и гармонического колебания перпендикулярно его поверхности [5]:

$$K_{1,C} = \frac{1}{4\pi} \iint \left(\frac{2\pi kT}{\Phi_z''} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Phi_0}{kT} \right) \sin\theta d\theta (d\psi). \quad (8)$$

Необходимые в молекулярно-статистических расчетах геометрические и электронные параметры молекулы адсорбата в газовой фазе взяты из [13–14]. Квантово-химические расчеты выполнены с помощью комплекса компьютерных программ HyperChem 7.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удерживание исследованных в работе молекул норборнана, *экзо*- и *эндо*-изомеров ТДЦПД на поверхности ГТС подчиняется общеизвестным закономерностям: удерживание веществ прямо пропорционально поляризуемости (α_M) и площади, занимаемой молекулой в плотном монослое на плоской поверхности адсорбента (ω_M). Отметим, что влияние второго фактора (ω_M) в случае молекул с неплоской структурой проявляется в большей степени, что уже не раз было показано на примере производных адамантана [15], норборнана [16] и других предельных полициклических соединений [17]. В данной работе изучена зависимость $\bar{q}_{\text{dif},1} = f(\omega_M)$ для предельных соединений различной структуры, с числом атомов С в молекулах, равным 10 ($C_{10}H_n$): декан ($n = 22$, $\bar{q}_{\text{dif},1} = 60.2$ кДж/моль, $\omega_M = 73.0 \text{ \AA}^2$); *транс*-декалин ($n = 18$, $\bar{q}_{\text{dif},1} = 50.3$ кДж/моль, $\omega_M = 61.0 \text{ \AA}^2$); *цис*-декалин ($n = 18$, $\bar{q}_{\text{dif},1} = 48.1$ кДж/моль, $\omega_M = 54.0 \text{ \AA}^2$); адамантан ($n = 16$, $\bar{q}_{\text{dif},1} = 40.6$ кДж/моль, $\omega_M = 46.5 \text{ \AA}^2$). Аналитическая форма найденной зависимости имеет следующий вид:

$$\bar{q}_{\text{dif},1} = 0.7095\omega_M + 8.2052. \quad (9)$$

С помощью уравнения (9) по экспериментальным значениям $\bar{q}_{\text{dif},1}$ были рассчитаны значения ω_M для изомерных молекул ТДЦПД, равные 51.9 и 45.7 \AA^2 для *экзо*- и *эндо*-изомера соответственно.

Сравнение экспериментальных значений $\bar{q}_{\text{dif},1}$ и $\Delta(\bar{S}_{1,C}^\circ)^s$ для исследованных изомеров позволяет сделать вывод о влиянии пространственного расположения триметиленового звена на их удерживание. Различие в величинах $\bar{q}_{\text{dif},1}$ составляет 4.4 кДж/моль, а для $\Delta(\bar{S}_{1,C}^\circ)^s$ – 9.7 Дж/(моль К), что позволяет добиться практически полного разделения изомеров на относительно короткой колонке с ГТС. Принимая в качестве опорной молекулу норборнана, определили вклад триметиленового звена в величину $\bar{q}_{\text{dif},1}$ для изученных изомеров, составивший 15.0 и 10.6 кДж/моль для *экзо*- и *эндо*-изомера соответственно. Отметим, что в случае *экзо*-изомера полученная величина $\delta(\bar{q}_{\text{dif},1})$ практически совпадает с вкладом трех CH_2 -групп в молекулах алканов, все звенья которых непосредственно контактируют с поверхностью ГТС при адсорбции.

Величина $\Delta(\bar{S}_{1,C}^\circ)^s(\text{теор.})$, рассчитанная для каждого из изомеров с помощью предложенного А.А. Лопаткиным выражения для изменения энтропии при адсорбции в рамках модели двумерного идеального газа [18], составляет –110.8 Дж/(моль К). Ее

сравнение с экспериментальными значениями также позволяет сделать вывод о более “плоском” расположении *экзо*-изомера на поверхности ГТС по сравнению с *эндо*-изомером. Заметное различие между $\Delta(\bar{S}_{1,C}^\circ)^s(\text{теор.})$ и $\Delta(\bar{S}_{1,C}^\circ)^s(\text{эксп.})$ для *эндо*-изомера (17.5 Дж/(моль К)) свидетельствует об относительно высокой подвижности молекулы в адсорбированном состоянии, что, вероятно, связано с возможностью реализации нескольких близких по энергии равновесных расположений молекулы над поверхностью адсорбента. В связи с этим определенное выше значение ω_M для молекулы *эндо*-изомера следует считать усредненным для различных конфигураций молекулы в поле адсорбционных сил ГТС.

Необходимо отметить, что все сформулированные выше выводы об адсорбционных свойствах изомеров базируются не только на теоретических положениях адсорбции на плоских однородных поверхностях, но и на правильной интерпретации пиков на хроматограммах, поскольку определить термодинамические характеристики сорбции (ТХС) для каждого изомера индивидуально не представлялось возможным. Поэтому в работе дополнительно были использованы результаты хромато-масс-спектрометрической идентификации смеси изомеров, а также данные по количественному составу равновесной смеси, согласно которому термодинамически наиболее устойчивому *экзо*-изомеру соответствует большая концентрация в смеси ($\Delta_f \bar{H}_{\text{gas}}^\circ(\text{экзо-}) = -70.0$ кДж/моль, $SE(\text{экзо-}) = 95$ кДж/моль; $\Delta_f \bar{H}_{\text{gas}}^\circ(\text{эндо-}) = -52.0$ кДж/моль, $SE(\text{эндо-}) = 113$ кДж/моль [19, 20]; SE – величина внутреннего напряжения [20]).

Проблему идентификации изомеров и оценки ТХС на поверхности графита решает молекулярно-статистический расчет каждого из изомеров в сравнении с экспериментальными величинами удерживания [21]. Для этого нами использован алгоритм, основанный на методе изоструктурных фрагментов (рис. 3). Первая стадия такого расчета – описание адсорбции основного структурного фрагмента молекул ТДЦПД – молекулы норборнана. Из табл. 1 следует, что рассчитанные с применением электронографических данных о геометрии свободной молекулы норборнана в газовой фазе, а также одинакового (sp^3 -гибридизация) для всех атомов углерода в молекуле набора ААП теоретические значения $K_{1,C}$ и $\bar{q}_{\text{dif},1}$ оказываются значительно ниже соответствующих экспериментальных газохроматографических данных. Поскольку геометрическая структура молекулы норборнана является конформационно жесткой, наблюдаемое отклонение рассчитанных ТХС от экспериментальных, очевидно, не связано с геометрическим фактором, а объясняется неточностью задания параметров ААП атомов С, электронное

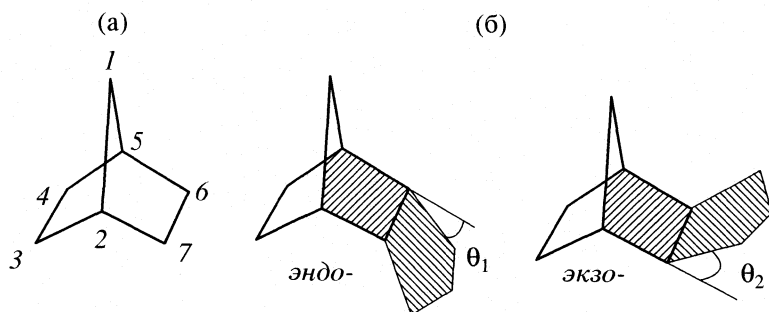


Рис. 3. Алгоритм молекулярно-статистического расчета ТХС стереоизомерных молекул трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана на базисной грани графита; а – уточнение параметров атом-атомной потенциальной функции в основном структурном фрагменте, б – уточнение геометрической структуры молекулы исследуемого соединения.

состояние которых в напряженных предельных карбоциклах зачастую заметно отличается от использованного sp^3 -гибридизованного состояния в алканах. Последнее приводит к необходимости уточнения параметров ААП атома С в молекуле:

$$\Phi_{\text{С(цикл)...С(ГТС)}} = \delta\Phi_{\text{С(алкан)...С(ГТС)}} \quad (10)$$

Введение соответствующих поправок (δ) в параметры ААП атома С не вызывает больших затруднений в случае моноциклических напряженных молекул (например, циклопропан и др.), поскольку атомы С в этих соединениях химически эквивалентны, и, следовательно, необходимо лишь одно значение поправки. В то же время в молекулах карбоциклов, содержащих химически неэквивалентные атомы С (три типа таких атомов С в норборнана), возникают трудности, связанные с необходимостью одновременного варьирования

Таблица 1. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных ТХС молекул исследованных соединений на ГТС

Параметр	Адсорбат		
	Норборнан	экзо-ТДЦПД	эндо-ТДЦПД
ΔT , К	343–453	393–453	393–453
$-A$	9.62	11.39	10.22
B	3608	5541	4880
$K_{1,C}$	I 1.99 (350 К)	5.53 (423 К)	3.74 (423 К)
	II 1.55 (350 К)	–	–
	III 1.98 (350 К)	–	–
$\bar{q}_{\text{dif}, 1}$	I 30.0	45.0	40.6
	II 29.0	–	–
	III 29.9	–	–
$\Delta(S_{1,C}^\circ)^s$	I 88.3	103.0	93.3
	II 86.2	–	–
	III 87.9	–	–

Обозначения: I – эксперимент, II – расчет (геометрия – ГЭ, ААП – С (sp^3)); III – расчет (геометрия – ГЭ, ААП из табл. 2).

параметров ААП для всех типов атомов С в молекуле, для чего требуются надежные критерии, определяющие адсорбционный потенциал каждого атома в молекуле.

В работе [22] предложен новый метод уточнения параметров ААП (10), основанный на использовании корреляции “константа спин-спиновой взаимодействия ($^1J_{\text{C,H}}$) – поправка в параметры ААП (δ)”. Выбор $^1J_{\text{C,H}}$ не случаен, поскольку их значения обусловлены изменением s -характера соответствующих химических связей (атомы С в sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридном состоянии характеризуются набором дискретных значений константы $^1J_{\text{C,H}}$, равных 125, 156 и 250 Гц соответственно). С другой стороны, параметры ААП для атомов С существенно зависят от их электронного состояния и окружения в молекуле адсорбата (атомы С в sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридных состояниях также характеризуются дискретным набором параметров ААП) [5]. Очевидным преимуществом использования $^1J_{\text{C,H}}$ в качестве коррелируемого параметра по сравнению с другими свойствами атома (например, атомная поляризуемость, диамагнитная восприимчивость и др.) является возможность ее прямого экспериментального определения из спектров ЯМР [23], тогда как все известные аддитивные схемы расчета свойств атома из молекулярных параметров зачастую не позволяют провести их адекватного разбиения по отдельным связям или атомам [24]. Константа $^1J_{\text{C,H}}$ лишена данного недостатка. Таким образом, зависимость поправочного коэффициента в значения параметров ААП атома С в sp^3 -гибридизации от величины $^1J_{\text{C,H}}$ имеет следующий вид:

$$\delta = 0.7313 + 0.00216^1J_{\text{C,H}} \quad (11)$$

В табл. 2 приведены уточненные по формуле (11) значения параметров ААП атомов С в молекуле норборнана. Из представленных данных видно, что значения C_1 , C_2 и B заметно отличаются от соответствующих параметров для атома С в алканах. Это может быть следствием взаимного влияния атомов в молекуле – как торсионного от-

Таблица 2. Значения величин ${}^1J_{C,H}$, поправочного множителя δ и уточненных параметров ААП для атомов С в молекуле норборнана (нумерацию атомов см. на рис. 3)

Атом С	${}^1J_{C,H}$	δ	$C_1 \times 10^3$	$C_2 \times 10^5$	$B \times 10^{-5}$
1	132.0	1.0135	1.405	2.177	1.916
2	141.0	1.0333	1.432	2.220	1.953
3	130.0	1.0091	1.399	2.168	1.907
4	130.0	1.0091	1.399	2.168	1.907
5	141.0	1.0333	1.432	2.220	1.953
6	130.0	1.0091	1.399	2.168	1.907
7	130.0	1.0091	1.399	2.168	1.907
sp^3 -	125.0	1.0000	1.386	2.148	1.890

Примечание. Величина $q = 35.7 \text{ нм}^{-1}$. Параметры C_1 , C_2 и B имеют размерности Дж $\text{нм}^6 \text{ моль}^{-1}$, Дж $\text{нм}^8 \text{ моль}^{-1}$ и Дж моль^{-1} соответственно.

Таблица 3. Теоретические значения $\ln K_{1,C}$ при 423 К, вычисленные для стереоизомерных молекул трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана при различных значениях двугранных углов θ_1 и θ_2 (град)

Изомер	20	25	30	35	40	45	50	55	60	Опыт
<i>экзо</i> -	1.19	1.28	1.35	1.42	1.49	1.55	1.60	1.66	(1.73)	1.71
<i>эндо</i> -	1.64	1.57	1.51	1.45	1.41	1.36	(1.30)	1.23	1.16	1.32

Примечание. В скобках приведены значения $\ln K_{1,C}$, совпадающие в пределах погрешности хроматографического измерения с экспериментальными значениями.

талкивания противоположащих С–С-связей, так и внутреннего напряжения, обусловленного конденсацией двух напряженных циклопентановых колец. Как видно из табл. 1, использование таких уточненных значений параметров ААП (III) позволяет достичь полного в пределах погрешности газохроматографического эксперимента совпадения экспериментальных величин ТХС с теоретически рассчитанными, что свидетельствует о корректности использованных поправок и правильности выбранного подхода к определению параметров ААП в молекулах со сложной электронной структурой.

При расчете ТХС изомерных молекул ТДЦПД параметры ААП атомов С принимались такими же, как и в молекуле норборнана. Варьирование одного структурного параметра – двугранного угла θ – в совокупности с уточненными выше ААП для норборнана позволило рассчитать набор теоретических значений $K_{1,C}$. Сопоставляя рассчитанные и экспериментальные значения $K_{1,C}$, можно сделать вывод о возможной равновесной геометрии изомерных молекул ТДЦПД в адсорбированном состоянии при бесконечно малом заполнении поверхности на поверхности графита. Полученные таким образом значения θ_1 и θ_2 приведены в табл. 3. Отметим, что в результате квантово-химических расчетов геометрии изомерных молекул ТДЦПД в свободном состоянии получе-

ны близкие значения: 59 и 48 град для *экзо*- и *эндо*-изомера соответственно.

Таким образом, сопоставимые с экспериментальными данными результаты молекулярно-статистических расчетов ТХС позволяют не только правильно предсказать порядок элюирования изомеров близкого строения на ГТС, но и достаточно точно определить некоторые структурные характеристики молекул, оказывающие непосредственное влияние на их удерживание на плоской однородной поверхности.

Переходя к обсуждению данных ГЖХ, примем во внимание, что способность молекулы к межмолекулярным взаимодействиям обусловлена наличием определенного запаса внутренней энергии. Для молекул с внутренним напряжением, к числу которых относятся изомерные ТДЦПД, их способность к межмолекулярным взаимодействиям определяется величиной внутреннего напряжения (SE). Очевидно, что чем выше величина внутреннего напряжения в молекуле, тем сильнее выражена ее способность к взаимодействию с молекулами НФ. Величина энергии внутреннего напряжения в молекуле *эндо*-изомера составляет 113 кДж/моль, а в молекуле *экзо*-изомера – 95 кДж/моль [20]. В связи с этим следует ожидать, что параметры растворения в неполярной НФ более напряженного *эндо*-изомера будут более высокими по сравнению с менее напряженным *экзо*-изомером.

Таблица 4. Термодинамические параметры ($\Delta_{\text{sp}}\bar{H}_i^\circ$ и $\Delta_{\text{sp}}\bar{G}_i^\circ$, кДж/моль; $\Delta_{\text{sp}}\bar{S}_i^\circ$, Дж/(моль К)) растворения изомерных молекул трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декана в НФ Ariezon L и Carbowax 20M

T, K	экзо-				эндо-			
	$\ln K_C$	$\Delta_{\text{sp}}\bar{H}_i^\circ$	$-\Delta_{\text{sp}}\bar{S}_i^\circ$	$-\Delta_{\text{sp}}\bar{G}_i^\circ$	$\ln K_C$	$\Delta_{\text{sp}}\bar{H}_i^\circ$	$-\Delta_{\text{sp}}\bar{S}_i^\circ$	$-\Delta_{\text{sp}}\bar{G}_i^\circ$
Ariezon L								
403	6.78	-30.47	19.31	22.69	6.98	-31.38	19.99	23.32
413	6.58			22.50	6.76			23.12
423	6.30			22.30	6.48			22.92
433	6.09			22.11	6.27			22.72
443	5.96			21.92	6.13			22.52
453	5.79			21.72	5.95			22.32
463	5.61			21.53	5.76			22.12
473	5.42			21.32	5.57			21.90
483	5.25			21.14	5.39			21.72
Carbowax 20M								
374	5.65	-23.61	16.20	17.55	5.94	-25.49	18.83	18.45
383	5.48			17.41	5.75			18.28
403	5.08			17.08	5.33			17.90
413	4.86			16.92	5.11			17.71
424	4.81			16.74	5.02			17.51
433	4.61			16.59	4.81			17.34

Указанное предположение подтверждается экспериментальными данными (табл. 4) по удерживанию рассмотренных соединений на неполярной НФ Ariezon L. Различие в величинах энтальпий растворения изомеров составляет всего ≈ 1 кДж/моль, а в величинах энтропии растворения ~ 0.7 Дж/(моль К). Вместе с тем в условиях ГАХ на ГТС различие в значениях теплоты адсорбции составляет ≈ 4.4 кДж/моль, а энтропии адсорбции соответственно ~ 9.7 Дж/(моль К). Из проведенного сравнения видно, что для ГАХ с адсорбционным механизмом удерживания наблюдается большее различие в величинах ТХС по сравнению с ГЖХ на неполярной НФ с распределительным механизмом удерживания. Таким образом, при переходе от адсорбционного механизма удерживания к распределительному изменяются влияние молекулярной структуры на параметры и селективность хроматографического удерживания: доминирующая роль геометрии молекулы при адсорбции на плоской поверхности ГТС и различие во внутреннем напряжении изомеров при растворении в системе газ–неполярная жидкость.

Полярные НФ плохо растворяют алифатические углеводороды, поэтому предполагаемый порядок элюирования исследованных изомеров ТДЦПД на колонке с НФ Carbowax 20M должен быть аналогичным наблюдаемому на колонке с ГТС. Однако

из экспериментально полученных данных по хроматографическому поведению *экзо*- и *эндо*-ТДЦПД (рис.1) на полярной НФ Carbowax 20M видно, что *экзо*-изомер характеризуется меньшим удерживанием по сравнению с *эндо*-изомером. Этот факт свидетельствует о том, что в данном случае преобладает процесс растворения молекул адсорбатов в НФ, а не адсорбция на границе раздела газ–жидкость.

Известно, что удерживание соединений в ГЖХ на полярных НФ главным образом определяется специфическим межмолекулярным взаимодействием, реализующимся в системе адсорбат–НФ (сильные ориентационные взаимодействия и водородные связи) [25]. Так как молекулы исследованных в работе углеводородов не имеют подвижных атомов водорода, то хроматографическое удерживание этих соединений в данной системе не связано с образованием водородной связи. Поэтому главную роль в разделении *экзо*- и *эндо*-изомеров на полярной НФ будут играть ориентационные взаимодействия, зависящие от величины дипольного момента молекулы адсорбата. В литературе отсутствуют экспериментальные значения дипольных моментов изученных изомеров. Проведенные теоретические квантово-химические расчеты показали, что дипольный момент *экзо*-изомера меньше, чем *эндо*-изомера (соответственно 0.042 и 0.110 D).

Таблица 5. Индексы удерживания молекул исследованных соединений на НФ различной полярности при 60°С

Изомер	Сквалан	Apiezon L	Ucon LB 550 X	Ucon 50 HB 280 X	Carbowax 20 M
экзо-	1044.1	1045.2	1085.7	1108.1	1145.3
эндо-	1071.1	1073.8	1116.2	1141.0	1180.8

Примечание. Для НФ Apiezon L и Carbowax 20M – наши данные, для остальных – [26].

В табл. 4 приведены термодинамические параметры растворения экзо- и эндо-ТДЦПД на Carbowax 20M. Видно, что различие энтальпий растворения изомеров на полярной НФ составляет 1.88 кДж/моль, а энтропий – 2.63 Дж/(моль К). Отметим, что различие в энтальпиях растворения в полярной и неполярной НФ для обоих изомеров примерно одинаково и составляет ≈6 кДж/моль. Несомненный интерес для аналитической химии исследованных изомеров имеют определенные в работе логарифмические индексы удерживания, также позволяющие судить об относительном удерживании изомеров на различных по полярности НФ (табл. 5).

Результаты проведенного в работе подробного анализа ТХС изученных изомеров ТДЦПД наглядно демонстрируют возможности газовой хроматографии в изучении взаимосвязи структура–свойство и могут быть использованы для качественной, а в некоторых случаях и полуколичественной оценки ряда молекулярных свойств и характеристик органических соединений сложного строения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г.* Современные проблемы физической химии. М.: Издательский дом Граница, 2005. С. 264.
2. *Cserháti T., Valkó K.* Chromatographic Determination of Molecular Interactions: Applications in Biochemistry, Chemistry, and Biophysics. L.: CRS Press, 1994. 341 p.
3. *Kalisan R.* Quantitative structure-chromatographic retention relationships. N.Y.: John Wiley & Sons, 1987. 303 p.
4. *Kalisan R.* Structure and Retention in Chromatography. Amsterdam: NAR, 1997. 211 p.
5. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
6. *Рощина Т.М., Шепелева М.С.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2005. Т. 54. № 5. С. 140.
7. *Зенкевич И.Г.* // 100 лет хроматографии / Отв. ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003. С. 311.
8. *Chromatographie Produkte fuer die Analyse und Probenvorbereitung.* Cataloge “Supelco”, 2003–2004. P. 246–251.
9. *Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р.* Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. 208 с.
10. *Kaiser R.* Chromatographie in der Gasphase. I. Gas-Chromatographie. В. 22. Hochschultaschenbuecher, 1973. 223 s.
11. *Poole C.F., Li Q., Kiridena W., Koziol W.W.* // J. Chromatogr. 2000. V. 898. № 1. P. 211.
12. *Бараш Ю.С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
13. *Boyd R.H., Sanval S.N., Shary-Tehrany S., McNally D.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 1264.
14. *Structure of the Polyatomic Molecules. Basic Data / Ed. by K. Kuchitsu.* Berlin: Springer-Verlag, 1998. 215 p.
15. *Светлов Д.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СГУ, 2004. 168 с.
16. *Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Poshkus D.P., Shcherbakova K.D.* // J. Chromatogr. 1987. V. 23. № 8. P. 590.
17. *Kiselev A.V., Nazarova V.I., Shcherbakova K.D.* // Chromatographia. 1983. V. 17. № 10. P. 533.
18. *Лопаткин А.А.* // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.
19. *Петров Ал.А.* Химия нафтенов. М.: Химия, 1971. 388 с.
20. *Haufe G., Mann G.* Chemistry of Alicyclic Compounds. Amsterdam: Elsevier, 1989. 467 p.
21. *Буряк А.К.* // Успехи химии. 2002. Т. 45. № 8. С. 788.
22. *Яшкин С.Н., Светлов Д.А., Кузьменко И.А.* // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2005. Т. 48. № 10. С. 139.
23. *Kalinowski H.-O., Berger S., Braun S.* ¹³C-NMR-Spektroskopie. Stuttgart: Thieme, 1984. 685 s.
24. *Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.* Теория строения молекул. Ростов-на-Дону: Феникс, 1997. 560 с.
25. *Rotzsche H.* Stationary Phases in Gas Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1991. 409 p.
26. *Stopp I., Engewald W., Kuenh H., Welsch Th.* // J. Chromatogr. 1978. V. 147. № 1. P. 21.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**НЕТРАДИЦИОННЫЕ ВАРИАНТЫ ТОНКОСЛОЙНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2008 г. В. Г. Березкин

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: berezkin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 23.04.2007 г.

Проведены оценка и систематизация новых бескамерных методов колоночной тонкослойной хроматографии. Обсуждена терминология новых методов.

В последние десятилетия в тонкослойной хроматографии (ТСХ) были предложены нетрадиционные бескамерные (колоночные) варианты с закрытым сорбционным слоем, что позволило рассматривать закрытую пластинку ТСХ как плоскую колонку. Впервые данный оригинальный вариант предложили венгерские исследователи в [1–3]. Хроматографический процесс в этом варианте реализуется в условиях постоянной оптимальной скорости подвижной фазы, для чего авторы использовали повышенное давление подвижной фазы, поступающей в закрытую пластинку (т.е. в плоскую колонку). Новый вид ТСХ позволил повысить эффективность и ускорить процесс разделения, однако его реализация потребовала использования более сложной и дорогостоящей аппаратуры. В дальнейшем были предложены более простые и экономичные нетрадиционные варианты ТСХ, в которых либо не использовали внешнее давление для подвижной фазы, либо применяли только очень невысокое повышенное давление.

В настоящее время ТСХ активно применяется в промышленности, научных исследованиях, медицине, контроле окружающей среды и т.д. Однако более широкое использование этого простого и эффективного аналитического метода ограничивается рядом недостатков, среди которых отметим следующие: плохо контролируемый массообмен между подвижной фазой и газовой средой, окружающей сорбционный слой пластинки ТСХ, и невысокую и постоянно уменьшающуюся скорость движения подвижной фазы вдоль этого слоя.

Предложенные в последние годы новые варианты нетрадиционной ТСХ с закрытым сорбционным слоем позволили уменьшить роль и значение указанных недостатков, причем особо следует отметить развитие группы принципиально новых бескамерных (колоночных) вариантов ТСХ, в которых хроматографический процесс реализуют без применения широко используемых в настоящее время традиционных камер (см., на-

пример, [4–8]), а с использованием плоских прямоугольных колонок или их аналогов. Методы бескамерной (или колоночной) ТСХ позволили улучшить основные характеристики этого варианта хроматографии, и в частности экспрессность хроматографического разделения, а также условия работы экспериментатора.

Открытие и дальнейшее развитие в планарной хроматографии принципиально новых (нетрадиционных) методов вызывает необходимость, во-первых, оценки их роли в ТСХ путем сопоставления результатов обсуждаемых новых методов и уже известных традиционных вариантов; во-вторых, систематизации разнообразных методов; в-третьих, анализа новых вариантов ТСХ на предмет их общности с традиционными вариантами планарной хроматографии и, в-четвертых, обсуждения определений новых вариантов ТСХ на основании последней международной номенклатуры хроматографии (см., например, [9]).

Цель данной работы – рассмотрение современного состояния нетрадиционных вариантов ТСХ, оценка новых методов планарной хроматографии, проведение их систематизации, а также обсуждение определений некоторых новых методов.

**ОСНОВНЫЕ ВАРИАНТЫ
БЕСКАМЕРНОЙ ТСХ**

“Открытая” ТСХ, предложенная Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер [10], образно говоря, родилась “без одежды” (т.е. без камеры). Однако дальнейшее развитие этого вида хроматографии продемонстрировало необходимость использования при проведении хроматографического разделения различных камер (см., например, [11]), основная роль которых заключалась в ограничении неконтролируемого массообмена между подвижной фазой, которая движется по адсорбционному слою пластинки, с окружающей пластинку газовой атмосферой [12]. Как уже отмечалось выше, в современной хроматографии для этого активно

применяют различные камеры [11], которые используют с целью создания стандартных условий проведения хроматографического процесса и, следовательно, улучшения воспроизводимости его хроматографических характеристик.

Анализ использования различных камер в традиционной ТСХ позволил выявить возможность также и другого подхода к решению задачи о создании контролируемого массообмена между пластинкой и окружающей ее газовой атмосферой. Этот подход заключался в использовании для разделения в ТСХ новой простой разборной системы, которую в собранном виде с включением пластинки ТСХ можно рассматривать как разборную плоскую колонку, применяемую вместо традиционной камеры.

Временное (путем быстрой и простой ручной сборки системы) превращение пластинки ТСХ в плоскую колонку можно рассматривать также как предельное развитие идеи камеры, а именно: плоская колонка – это предельный (особый) вариант камеры, в которой внешний (по отношению к пластинке) объем газа равен нулю.

Впервые вариант этого нового, практически важного и интересного направления в планарной хроматографии был предложен и разработан венгерскими исследователями [1–3]. Этот принципиально новый вариант тонкослойной хроматографии, в котором впервые был реализован закрытый сорбционный слой, позволил существенно улучшить хроматографические и аналитические характеристики ТСХ, а именно: 1) реализовать постоянную скорость движения подвижной фазы в течение всего хроматографического процесса и 2) повысить эффективность разделения, используя оптимальную скорость подвижной фазы. В настоящее время в зарубежной литературе его называют *Over pressure layer chromatography* (OPLC). Это интересное и оригинальное направление продолжает активно развиваться и в настоящее время [7, 8, 13]. Однако, к сожалению, по сравнению с традиционным (классическим) методом ТСХ предложенный венгерскими исследователями новый метод является существенно более сложным, а стоимость его аппаратуры приближается к стоимости простого жидкостного хроматографа. Поэтому, естественно, возникла идея создания более простых вариантов ТСХ с закрытым сорбционным слоем.

Поскольку обсуждаемый традиционный метод (OPLC) – это фактически “симбиоз” классической тонкослойной и традиционной колоночной хроматографии, то, возможно, целесообразно рассматривать этот метод и как вариант колоночной ТСХ.

В данном варианте хроматографии, во-первых, сорбент используется в форме тонкого слоя, и, во-вторых, этот тонкослойный сорбент не яв-

ляется открытым – он заключен в плоскую колонку. Следует обратить внимание на то, что в предлагаемом определении обсуждаемого нового метода ТСХ используются только те термины, которые уже применяются в современной хроматографической терминологии [9]. Отметим, что используемое в настоящее время в зарубежной и отечественной научной литературе название метода (OPLC), к сожалению, не имеет ни одного признака, указывающего на то, что слой сорбента закрыт во время хроматографического разделения и в качестве подвижной фазы может быть применен также и газ. Использование в обсуждаемом определении указания (признака) на применение в системе повышенного давления не служит достаточной отличительной характеристикой данной группы хроматографических методов с плоским сорбционным слоем.

Новое оригинальное направление в планарной хроматографии развивается также и российскими исследователями. Развитие методов нетрадиционной планарной хроматографии отражено в табл. 1. В этой таблице предпринята попытка объединить все основные нетрадиционные методы планарной хроматографии. Разработка, реализация и практическое использование их, естественно, приводят также к необходимости уточнения нашего понимания содержания данной важной области современной хроматографии, систематизации ее методов и разработке предложений по новым терминам.

Обычно ТСХ рассматривают только как вариант жидкостной хроматографии (см., например, [4, 24, 25]). Однако нет каких-либо принципиальных причин, по которым следовало бы полагать, что газовая ТСХ невозможна. Так, в табл. 1 приведен пример газовой ТСХ [16]. Само собой разумеется, что реализацию этого нового варианта ТСХ можно было осуществить только в условиях колоночной ТСХ, а вариант газовой ТСХ реализовать в более простой форме.

Первый нетрадиционный вариант тонкослойной ТСХ – OPLC, который можно рассматривать также как вариант колоночной ТСХ, является наиболее разработанным вариантом нетрадиционной ТСХ. В Венгрии налажен промышленный выпуск приборов OPLC. К сожалению, стоимость этих приборов (тонкослойных хроматографов) все же достаточно высока. Однако были предложены и другие существенно более простые варианты колоночной ТСХ (см. табл. 1) с использованием небольшого давления подвижной фазы, поступающей на закрытую пластинку. Эти варианты могут быть изготовлены в лаборатории средней оснащенности [16, 17, 25].

Особый интерес представляют также недавно разработанные варианты колоночной ТСХ, в которой принудительная подача жидкой подвижной

Таблица 1. Нетрадиционные варианты колоночной планарной хроматографии (КПХ)

КПХ с принудительным движением подвижной фазы	Подвижная фаза – жидкость (ОПХ)	КПХ без применения принудительного движения подвижной фазы	Открытая (бескамерная) традиционная ТСХ
<p>Подвижная фаза – газ</p> <p>Колоночная газовая ТСХ</p> <p>Вариант ТСХ с газовой подвижной фазой [16].</p> <p>Подвижная фаза – газ (N₂).</p> <p>Неподвижная фаза – 10% 1,1,1-три-β-(дианоэтилацетофенол) на хроматоне.</p> <p>Использована разборная прямоугольная хроматографическая колонка (длина 280 мм).</p> <p>После окончания хроматографического разделения колонку разбирала и для качественного и количественного определения разделенных соединений слой сорбента обрабатывали специальными химическими реагентами.</p>	<p>Подвижная фаза – жидкость (ОПХ)</p> <p><i>ОПХ или колоночная жидкостная ТСХ</i> [13]</p> <p>В качестве активной насадки в этом варианте КПХ используют адсорбционный слой пластинки ТСХ, для временного превращения которой в плоскую колонку применяют полимерную пленку, которую под давлением жидкости или газа плотно прижимают к адсорбционному слою пластинки. Под давлением подвижная фаза поступает на пластинку, и поток подвижной фазы разделяет на пластинке анализируемые пробы на отдельные зоны соединений как в классической колонке. После проведения разделения “колонку” разбирают, а пластинку после высушивания сканируют для количественного определения отдельных компонентов. Этот вариант ТСХ подробно описан в работах [1–8, 13–15].</p> <p>В последние годы были предложены более простые и дешевые варианты колоночной ТСХ, в которых для ускорения движения подвижной фазы: 1) применяют пониженное давление газа (вакуум) для непрерывной подачи подвижной фазы на закрытую полиэтиленовой пленкой пластинку ТСХ [17], или</p> <p>2) применяют невысокое (статическое) повышенное давление для питания подвижной жидкой фазой пластинки ТСХ, закрытой полиэтиленовой пленкой [18], или</p> <p>3) используют электроосмотический насос как источник повышенного давления для реализации планарной ТСХ для пластинки, адсорбционный слой которой закрыт полимерной пленкой [19].</p>	<p>Колоночная жидкостная ТСХ с плоским закрытым сорбционным слоем</p> <p>Для реализации колоночной традиционной ТСХ можно использовать: 1) стандартную пластинку, с адсорбционным слоем которой прочно соединена (приплавлена) полимерная пленка, т.е. используют неразборную пластинку ТСХ с закрытым полиэтиленовой пленкой сорбционным слоем [20]; 2) разборную систему, в которой пластинка ТСХ расположена между двумя плоскими стеклянными пластинками, причём между адсорбционным слоем пластинки и стеклянной пластинкой обычно дополнительно располагают полимерную пленку; используемое разборное механическое устройство применяют для временного превращения пластинки ТСХ в плоскую колонку при проведении хроматографического эксперимента [21].</p>	<p>Открытая (бескамерная) традиционная ТСХ</p> <p><i>Малолетучие подвижные фазы в ТСХ</i></p> <p>Применение в ТСХ в качестве подвижных фаз малолетучих жидкостной позволяет пренебречь их испарением, и, следовательно, в использовании камеры в этом варианте нет необходимости [22, 23].</p>

Таблица 2. Предлагаемые определения некоторых новых вариантов (методов) планарной хроматографии

Определения вариантов планарной хроматографии, используемые в терминологии ИЮПАК по хроматографии [9]	Предлагаемые определения некоторых новых вариантов планарной хроматографии
1.3.02. Иногда планарную хроматографию определяют также как хроматографию с открытым сорбционным слоем.	Данное определение нежелательно использовать как общее; хроматография с открытым сорбционным слоем (во время хроматографического процесса) – это только один из вариантов реализации планарной хроматографии; в настоящее время известны варианты планарной хроматографии, в которых адсорбционный слой пластинки является закрытым и не контактирует с окружающей газовой атмосферой (см., например, [1–3, 13, 15]).
1.3.01. <i>Колоночная хроматография</i> Метод разделения, в котором неподвижная (сорбционная) фаза расположена внутри трубки (колонок).	<i>Колоночная планарная хроматография или колоночная ТСХ</i> Метод разделения, в котором неподвижная (сорбционная) фаза имеет плоскую форму, а сорбционный слой расположен внутри трубки (оболочки), которая имеет, например, при использовании пластинки для ТСХ прямоугольное сечение. Один из примеров реализации колоночной ТСХ (т.е. ТСХ с закрытым сорбционным слоем) – это OPLC [1–3, 13–15].
1.4. Классификация в соответствии с физическим (агрегатным) состоянием подвижной фазы. 1.4.02. <i>Газовая хроматография</i> Метод разделения, в котором подвижная фаза является газом. Газовая хроматография всегда реализуется в колонке.	<i>Газовая колоночная планарная хроматография</i> Метод разделения в колоночной планарной хроматографии, в котором в качестве подвижной фазы используют газ. Пример реализации газовой колоночной планарной хроматографии описан в работе [16].

фазы под давлением вообще не используется. Это наиболее простые решения в области колоночной ТСХ, по сложности аппаратуры практически не отличающиеся от традиционной ТСХ. В них механизм движения подвижной фазы такой же, как и в традиционной ТСХ (см., например, [4, 24, 25]), однако испарение подвижной фазы практически полностью отсутствует, так как вместо хроматографической камеры используется разборная плоская колонка. По-видимому, в результате уменьшения испарения подвижной фазы из сорбционного слоя пластинки скорость движения фронта подвижной фазы в ТСХ с закрытым слоем пластинки выше, чем при использовании традиционных камер, описанных, например, в монографиях [24, 25].

Анализируя бескамерные (колоночные) варианты ТСХ, следует также обратить внимание на вариант ТСХ с использованием малолетучих фаз. Использовать камеру для этого варианта ТСХ нецелесообразно, поскольку испарением подвижной фазы в данном случае можно пренебречь. Этот вариант ТСХ также является бескамерным (но в отличие от вышеописанных методов его, конечно, нельзя рассматривать как колоночный). По технике эксперимента этот метод, по-видимому, ближе всего к первому варианту ТСХ, предложенному Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбер [7].

Принимая во внимание развитие нетрадиционных методов ТСХ и расширение их практического использования, целесообразно обсудить их терминологию, поскольку развитие новых методов часто делает необходимым проведение неко-

торой коррекции также и общих определений в данной области науки (т.е. в планарной хроматографии).

К ВОПРОСУ О ТЕРМИНОЛОГИИ В ОБЛАСТИ ПЛАНАРНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Развитие любой научной области, как правило, периодически приводит к необходимости уточнения как ее некоторых основных понятий, так и нередко ее содержания (см., например, [26]). Такая попытка предпринята и в данной работе. Предлагаемые определения новых вариантов ТСХ и модификация некоторых общих терминов планарной хроматографии приведены в табл. 2, причем в качестве базы для разработки новых определений использована последняя опубликованная международная терминология для тонкослойной хроматографии [9]. Как следует из приведенных в табл. 2 определений, для согласованности терминологии обсуждаемой новой области нетрадиционных методов ТСХ с традиционной терминологией планарной хроматографии представлялось целесообразным предложить для обсуждения несколько новых, а также частично уточненных определений.

В определениях нетрадиционных методов планарной хроматографии основное внимание было обращено на различную организацию движения подвижной фазы. Представлялось целесообразным определить основные признаки (характерной особенности) данного метода, что позволяет обос-

нованно отнести тот или иной метод к области тонкослойной или колоночной хроматографии.

В качестве основной характеристики при разработке определений отдельных вариантов метода следует рассматривать, по-видимому, форму слоя, поскольку именно она отражена в названиях данного вида хроматографии (тонкослойная, планарная). Слой сорбента в этом виде хроматографии должен иметь плоскую форму, т.е., во-первых, он должен быть тонким и, во-вторых, отношение его ширины к толщине должно быть достаточно большим.

Является ли сорбционный слой открытым или закрытым, не принципиально при определении того, следует ли данную систему рассматривать как вариант планарной или колоночной хроматографии. Однако необходимо отметить, что “де-факто” научное сообщество уже ответило на этот вопрос положительно: в большинстве известных монографий (см., например, [5–7, 13]) метод тонкослойной хроматографии Тихака–Минковича–Калаша с закрытым слоем (т.е. метод колоночной ТСХ) рассматривается в разделе “тонкослойная планарная хроматография”. Поэтому открытый адсорбционный слой во время хроматографического процесса не следует рассматривать как необходимый и обязательный признак того, что данный метод должен быть отнесен к планарной (или тонкослойной) хроматографии. Само собой разумеется, что после проведения хроматографического процесса желательно использовать адсорбционный слой в открытой форме для более простой регистрации результатов разделения анализируемой смеси методом сканирования. Однако эта характеристика непосредственно не связана с хроматографическим процессом.

Представленные в табл. 2 новые варианты определений в области планарной хроматографии на данном этапе развития этой области автор рассматривает прежде всего только как постановку задачи и как предлагаемые варианты решения.

В заключение отметим, что процесс развития новых нетрадиционных методов ТСХ продолжается. Принимая во внимание преимущества, которые можно реализовать, используя новые методы, следует ожидать, что в ближайшие годы эти методы начнут более широко применяться в аналитической практике.

Автор выражает благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-33178а) и Отделению химии и наук о материалах РАН (программа по аналитической химии) за частичную финансовую поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyihak E., Mincsovics E., Kalasz H. // *J. Chromatogr.* 1979. V. 174. P. 75.
2. Tyihak E., Mincsovics E., Kalasz H., Nagy J. // *Ibid.* 1981. V. 211. P. 45.
3. Mincsovics E., Tyihak E., Kalasz H. // *Ibid.* 1980. V. 191. P. 292.
4. Гейсс Ф. Основы тонкослойной хроматографии. М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1999. Т. I (405 с.), Т. II (348 с.).
5. Nyiredy Sz. (Ed.). *Planar Chromatography. A Retrospective View for the Third Millenium.* Budapest (Hungary): Springer, 2001.
6. Poole C.F. *The Essence of Chromatography.* Amsterdam: Elsevier, 2003.
7. Nyiredy Sz. // *Chromatography. Fundamentals and Techniques / Ed. by E. Heftman.* Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 253–296.
8. Kaiser R.E. *Einführung in die HPTLC.* Heidelberg: Huethig, 1987.
9. Ettre L.S. // *Pure and Appl. Chem.* 1993. V. 65. № 4. P. 819.
10. Измайлов Н.А., Шрайбер М.С. *Фармация.* 1938. № 3. С. 1.
11. Gocan S. // *Encyclopedia of Chromatography / Ed. by J. Cazes.* N.Y.: M. Dekker, 2001. P. 851.
12. Rózyło J.K., Oscik-Menduk B. // *J. HRC and CC.* 1980. P. 291.
13. Rózyło J.K. // *Encyclopedia of Chromatography / Ed. by J. Cazes.* N.Y.: M. Dekker, 2001. P. 579.
14. Bryson N., Papillard P. // *LC–GC Europe.* 2004. № 1. P. 2.
15. Witkiewicz Z., Mazurec M., Bladec J. // *J. Chromatogr.* 1993. V. 6. P. 407.
16. Березкин В.Г., Закиров Н.С., Липавский В.Н., Кошевник М.А. // *Докл. АН СССР.* 1987. Т. 294. № 5. С. 1144.
17. Березкин В.Г., Гуля Е.Б. *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 3. С. 771.
18. Berezkin V.G., Mardanov R.G., Moiseev A.A. et al. // *J. Planar Chromatogr.* 2002. V. 15. P. 337.
19. Berezkin V.G., Nekhoroshev G.A. // *Ibid.* 2006. V. 19. P. 109.
20. Berezkin V.G., Buzaeв V.V. // *J. Chromatogr.* 1997. V. 758. P. 125.
21. Berezkin V.G., Koprmishkina E.V. // *J. Planar Chromatogr.* 2006. V. 19. P. 81.
22. Березкин В.Г., Болотов С.Л. // *Докл. АН СССР.* 1981. Т. 200. № 4. С. 898.
23. Berezkin V.G., Bolotov S.L. // *Talanta.* 1987. V. 34. № 1. P. 183.
24. Красиков В.Д. *Основы планарной хроматографии.* СПб.: Химиздат, 2005. 232 с.
25. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. *Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение.* Саратов. Изд-во Саратовского ун-та, 2006. 112 с.
26. Березкин В.Г. *Что такое хроматография?* М.: Наука, 2003. 76 с.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**КАПИЛЛЯРНАЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ КОЛОНКА
С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ МЕЗОФАЗНОГО
МЕЗОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА**

© 2008 г. Ю. В. Патрушев, В. Н. Сидельников, М. К. Ковалев, М. С. Мельгунов

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

E-mail: patrush@catalysis.ru

Поступила в редакцию 02.07.2007 г.

Разработана методика синтеза на внутренней стенке капиллярной колонки слоя мезопористого мезофазного материала (МММ типа МСМ-41), т.е. твердого пористого материала с регулярным расположением калиброванных пор нанометрового диапазона с единой геометрией. Установлено, что капиллярные колонки с пористым слоем МММ на основе оксида кремния вследствие высокой удельной поверхности позволяют вводить количество пробы на порядок больше, чем это возможно для уже известных капиллярных пористослойных колонок. Приведен пример разделения легких углеводородов. Обсуждены свойства колонок с пористым слоем из МММ.

Традиционные сорбенты, применяемые в газодсорбционной хроматографии (ГАХ), представляют собой неструктурированные материалы, в которых пористое пространство состоит из беспорядочного лабиринта сужений – расширений. Такая структура сорбента приводит к неопределенности интегрального времени пребывания молекул в лабиринте пор, ограничивая площадь поверхности сорбента и увеличивая времена установления равновесия сорбент–газ. Нерегулярная пористость является причиной уширения и асимметрии хроматографического пика, а следовательно, снижения эффективности разделения.

Устранить недостатки сорбента с неструктурированными порами и увеличить эффективность разделения можно, если использовать структурированный материал, в котором все поры одинаковы по размерам и равномерно распределены по поверхности. Это мезопористые мезофазные материалы (МММ) – твердые пористые материалы с регулярным расположением калиброванных пор нанометрового размера [1].

Принцип получения регулярных пор основан на использовании золь-гель технологии и сочетает одновременные поликонденсацию и структурирование твердой фазы сорбента. Структурирование сорбента на наноуровне задается присутствием в процессе формирования сорбента поверхностно-активных веществ.

В реакционную смесь, содержащую предшественник твердой фазы (ПТФ) в растворенной форме, добавляют поверхностно-активное вещество (ПАВ). При определенных условиях молекулы ПАВ самоорганизуются в устойчивые иден-

тичные структуры (мицеллы), форма и размеры которых зависят от природы ПАВ и состава реакционной смеси. Ван-дер-ваальсово и электростатическое взаимодействие ионов ПТФ и ПАВ приводит к преимущественной концентрации ПТФ на границе мицелл, а в ходе температурной обработки происходит фиксация ПТФ в периодическую жесткую наноструктуру. После этого ПАВ удаляется экстракцией или термообработкой, в результате чего остается твердый мезопористый скелет [2].

К настоящему времени идея использования МММ реализована для жидкостной хроматографии [3]. Во всех случаях сорбент представлял собой порошок, синтезированный вне колонки, либо МММ синтезирован на поверхности гранул уже готового сорбента [4]. Попытка использовать данный подход для капиллярной газовой хроматографии, т.е. создать пористослойную капиллярную колонку, в которой приготовленный вне колонки сорбент в виде порошка с мезопорами локализован на стенке, не привели к получению колонок удовлетворительного качества [5].

В данной работе впервые описано приготовление колонок, в которой мезофазный мезопористый сорбент синтезирован на внутренней стенке капилляра в виде неразрывной монолитной пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основная идея приготовления сорбентов в виде пленки на внутренней поверхности капилляра описана в [6] и основана на использовании золь-гель реакций алкоксисоединений элементов. Золь, образованный в результате гидролиза предше-

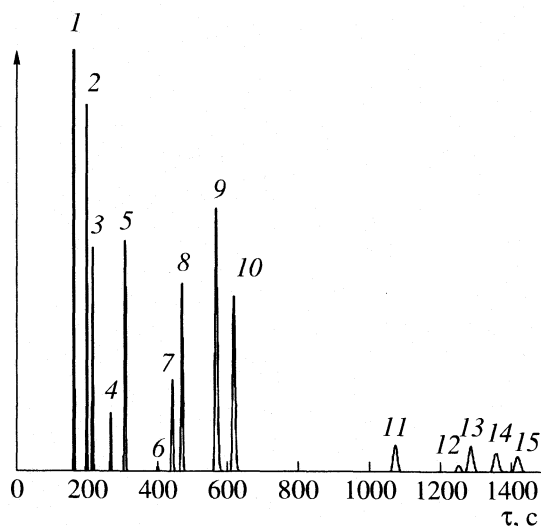


Рис. 1. Разделение углеводородов C_1 – C_4 на капиллярной колонке с МММ сорбентом. Длина колонки 20 м, диаметр 0.32 мм; $t = 60^\circ\text{C}$; газ-носитель – азот; детектор – ПИД; 1 – метан, 2 – этан, 3 – этилен, 4 – ацетилен, 5 – пропан, 6 – циклопропан, 7 – пропилен, 8 – пропандиен, 9 – изобутан, 10 – бутан, 11 – 1-бутен, 12 – пропин, 13 – *транс*-2-бутен, 14 – изобутен, 15 – *цис*-2-бутен.

стенника, вводят в колонку, удаляют растворитель и воду, в результате чего на стенке колонки остается твердый пористый слой. Свойства этого слоя определяются условиями гидролиза и природой органической составляющей в исходной реакционной смеси, которая ответственна за образование мезопор [7]. Данный подход был использован для образования пленки сорбента с регулярными порами.

Для нанесения пленки на внутреннюю поверхность капилляра готовили раствор следующего состава: ТЭОС : этанол : H_2O : HCl : ЦТАБ в пропорции 1.0:12.0:5.4:0.004:0.16 где ТЭОС – тетраэтоксисилан, ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany). Этанол, HCl (НПО Экрос, Санкт-Петербург). Раствор перемешивали в течение часа при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, фильтровали и заполняли им колонку.

Для приготовления капиллярных колонок использовали кварцевые капилляры, покрытые защитным слоем алюминия с внутренним диаметром 0.32 мм и длиной 20 м. Нанесение сорбента на внутреннюю поверхность капилляров проводили статическим методом высокого давления [8]. После нанесения слоя сорбента колонку продували аргоном в течение 1 ч при 220°C . Далее проводили термообработку для удаления ПАВ из образовавшегося пористого слоя. Для этого колонку продували аргоном с программированием температуры со скоростью 4 К/мин от 40 до 320°C , после

чего колонку выдерживали при конечной температуре в течение 4 ч.

Газовые смеси для тестирования были приготовлены путем смешения индивидуальных углеводородов C_1 – C_4 . Все работы по исследованию колонок проведены на хроматографе СоЛО-3620 производства ОАО “Современное лабораторное оборудование”, Новосибирск. Во всех случаях газ-носителем являлся азот.

Изотермы адсорбции азота на МММ сорбенте при 77 К снимали на приборе Autosorb-6B (Quantachrome, США). Перед измерением образцы тренировали в вакууме при 200°C в течение 20 ч. Удельную поверхность рассчитывали методом БЭТ, распределение пор по размерам – методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВН) по адсорбционной ветви.

Определение толщины синтезированной пленки сорбента в колонке проведено с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-6460LV (JEOL, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приготовленные описанным выше способом колонки дают возможность разделять с удовлетворительной селективностью углеводороды от C_1 до C_{12} и обладают удельной эффективностью до 2200 теор. тарелок на метр для веществ с фактором емкости >5 . Типичный пример разделения углеводородов C_1 – C_4 при постоянной температуре на колонке длиной 20 м приведен на рис. 1.

Исследование пористого слоя с помощью электронного микроскопа показало, что его толщина составляла ~ 3 мкм по всей длине колонки. На первый взгляд, колонка по разделительным свойствам не отличается от коммерческих колонок с пористым слоем на основе оксида кремния, которые представлены на рынке фирмами Agilent (GASPRO) или Chrompack (CP-SilicaPLOT) [9, 10].

Для того чтобы оценить колонку, приготовленную по предложенной нами технологии с мезопористым мезофазным сорбентом на основе оксида кремния (Si-МММ), мы провели ее сравнение с газоадсорбционной колонкой GASPRO (Agilent) длиной 60 м и внутренним диаметром 0.32 мм с сорбентом той же природы. При исследовании оптимальной скорости газа-носителя оказалось, что обе колонки имеют близкие значения оптимальной скорости носителя.

На рис. 2 представлены зависимости ВЭТТ от скорости потока газа-носителя по *n*-бутану для колонки GASPRO и для колонки с мезопористым сорбентом. Видно, что оптимальная линейная скорость газа-носителя (азот) для колонки GASPRO составляет 13 см/с, что несколько выше, чем оптимальная скорость для колонки со слоем МММ (10 см/с). Неожиданной оказалась более резкая

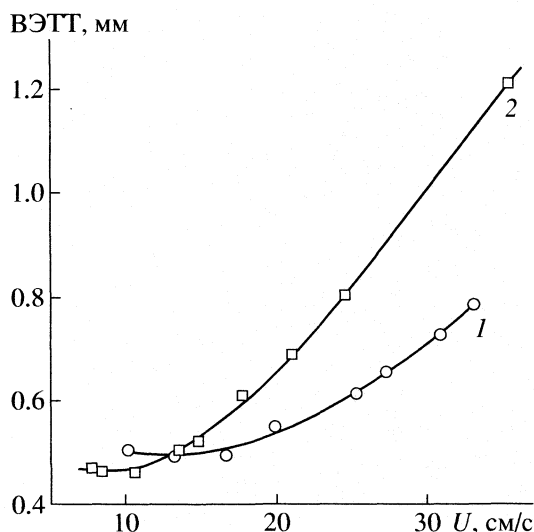


Рис. 2. Зависимости ВЭТТ от скорости потока газа-носителя для колонок GASPRO (1) и Si-MMM (2) по *n*-бутану, $t = 80^\circ\text{C}$, газ-носитель – азот.

зависимость ВЭТТ от потока для колонки с сорбентом на основе MMM по сравнению с колонкой GASPRO. Вместе с тем, в районе оптимума ВЭТТ удельная эффективность разработанной нами колонки оказалась несколько выше, чем для колонки сравнения.

В табл. 1 представлены величины ВЭТТ для колонки GASPRO и колонки со слоем MMM, измеренные по углеводородам C_4 . Видно, что ВЭТТ колонки со слоем MMM на основе оксида кремния меньше по всем компонентам, чем для колонки GASPRO. Следует также отметить, что в случае изо-соединений на колонке GASPRO наблюдается увеличение значений ВЭТТ, в то время как на колонке со слоем MMM такого явления не замечено.

Известно, что загрузочная емкость газосорбционных колонок значительно ниже, чем газожидкостных [9]. Т.е. в газосорбционную колонку необходимо вводить очень малое количество вещества, чтобы не допустить перегрузки, а следовательно, снижения эффективности разделения.

Для колонки GASPRO и для приготовленной колонки была измерена загрузочная емкость, т.е. количество введенного вещества, при котором эффективность разделения начинает уменьшаться. Для исследования загрузочной характеристики колонки в нее вводили различное количество вещества (предельные и не предельные углеводороды C_4) и наблюдали изменение эффективности хроматографического пика в зависимости от величины пробы.

Оценку загрузочной способности каждой колонки проводили следующим образом. Определя-

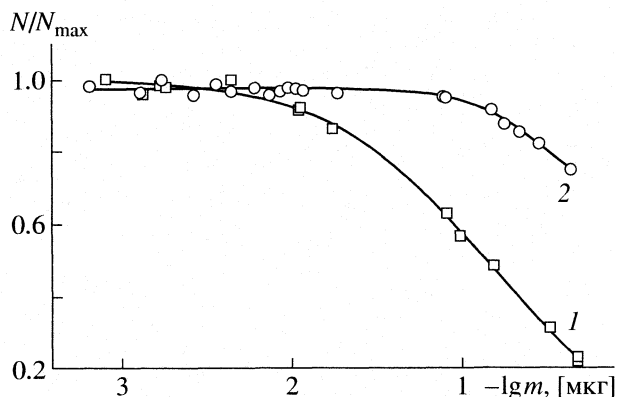


Рис. 3. Зависимости относительной эффективности от величины пробы (*цис*-2-бутен) для колонок GASPRO (1) и Si-MMM (2), $t = 80^\circ\text{C}$.

ли максимальную эффективность колонки N_{max} при самом низком значении величины пробы, введенной в колонку. Затем определяли эффективность N при различных величинах загрузки, и полученные значения делили на N_{max} . Таким образом, исследовали изменение эффективности по отношению к максимальной эффективности колонки N/N_{max} .

На рис. 3 и представлена характерная зависимость относительной эффективности колонки GASPRO и колонки со слоем MMM от величины вводимой пробы *цис*-2-бутена. Видно, что газосорбционная колонка GASPRO более чувствительна по сравнению с колонкой с MMM к величине вводимой пробы. Будем считать, что колонка перегружена тогда, когда эффективность ее уменьшается на 20% от максимального значения. Из рисунка видно, что снижение эффективности на 20% происходит при введении в колонку со слоем MMM ~ 0.3 мкг вещества, в то время как для аналогичного снижения эффективности на колонке GASPRO требуется ввести всего около 0.03 мкг *цис*-2-бутена.

В табл. 2 приведены данные по загрузкам для углеводородов C_4 для двух колонок. Видно, что колонка со слоем MMM обладает более высокими загрузочными характеристиками по сравнению с колонкой GASPRO по отношению ко всем тестируемым веществам. Таким образом, в колонку с пористым слоем на основе MMM можно

Таблица 1. Сравнение ВЭТТ (мм) при оптимальной скорости газа-носителя

Колонка	Изо-бутан	<i>n</i> -Бутан	1-Бутен	<i>транс</i> -2-Бутен	Изо-бутен	<i>цис</i> -2-Бутен
GASPRO	0.69	0.50	0.52	0.52	0.66	0.61
Si-MMM	0.45	0.46	0.46	0.43	0.48	0.45

Таблица 2. Величина вводимой пробы (мкг), соответствующая падению эффективности на 20% для углеводородов C₄ при разделении на двух колонках (80°C)

Колонка	Изо-бутан	n-Бутан	1-Бутен	транс-2-Бутен	Изо-бутен	цис-2-Бутен
GASPRO	0.07	0.10	0.05	0.04	0.03	0.02
Si-MMM	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	0.30

ввести количество пробы на порядок выше, чем в колонку GASPRO.

Загрузочные свойства пористослойной адсорбционной колонки определяются, прежде всего, площадью поверхности сорбента. Чем больше поверхность, тем большее количество вещества можно ввести в колонку без изменения сорбционных свойств хроматографического материала.

Для измерения удельной поверхности сорбента на основе MMM, данный материал был синтезирован вне колонки. Типичная изотерма адсорбции азота при 77 К на MMM приведена на рис. 4. Вид изотермы соответствует материалам типа МСМ-41 и характеризуется резким подъемом в области капиллярной конденсации ($0.3 < p/p_0 < 0.5$). Такой вид изотермы свидетельствует о наличии узкого (~1 нм) распределения мезопор по размерам (рис. 4, вставка). Удельная поверхность синтезированного материала составила 1200 м²/г, а объем мезопор составил 0.55 см³/г. Следует отметить, что для силикагелей, применяемых в газо-

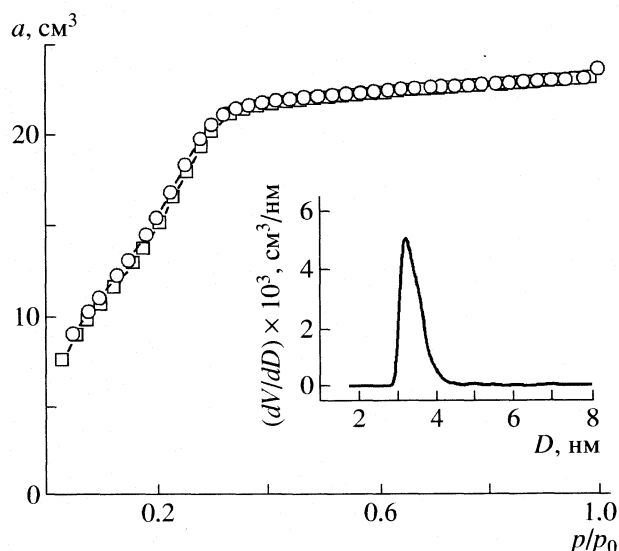


Рис. 4. Изотерма адсорбции азота (*a*) при 77 К и распределение пор по диаметрам (*D*) на MMM.

вой хроматографии, типичные значения удельной поверхности составляют ~500 м²/г [11].

Высокая чувствительность капиллярных газо-адсорбционных колонок к перегрузкам пробы предполагает, что при решении большинства аналитических задач введенная проба будет иметь объем, приводящий к уменьшению эффективности. Уменьшение эффективности проще всего можно компенсировать увеличением длины колонки. Именно по этой причине длина газоадсорбционных колонок, предлагаемых на рынке, составляет 50–60 м. Такой подход к проведению анализа вполне приемлем, однако увеличение длины колонки приводит к увеличению времени разделения. Поскольку колонка с пористым слоем MMM не изменяет своей эффективности в широком диапазоне концентраций, то возможно использование колонок меньшей длины. Таким образом, описанная нами колонка позволяет проводить процесс разделения быстрее, чем другие колонки на основе оксида кремния, существующие в настоящее время, а также позволяет вводить количество углеводородов примерно на порядок больше, чем колонки с классическими сорбентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fajula F., Galarneau A., Di Renzo F.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. V. 82. P. 227.
2. *Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al.* // *Nature*. 1992. V. 359. P. 710.
3. *Grun M., Kurganov A.A., Schacht S. et al.* // *J. Chromatography A*. 1996. V. 740. P. 1.
4. *Martin T., Galarneau A., Di Renzo F. et al.* // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. P. 1725.
5. *Raimondo M., Perez G., Sinibaldi M. et al.* // *Chem. Comm.* 1997. № 15. P. 1343.
6. *Патрушев Ю.В., Вerveкин Ю.Г., Сидельников В.Н.* // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 3. С. 573.
7. *Higuchi T., Kurumada K., Nagamine S. et al.* // *J. Mater. Sci.* 2000. V. 35. P. 3237.
8. *Golovnya R.V., Samusenko A.L., Mistryukov E.A.* // *J.H.R.C. & C.C.* 1979. V. 2. P. 609.
9. *Majors Z., Ji R.E., Guthrie E.J.* // *J. Chromatography A*. 1999. V. 842. P. 115.
10. *Mohnke M., Estel D., De Zeeuw J., Duvekot C.* // *American Laboratory*. 1997. № 5. P. 22.
11. *Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И.* Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.

УДК 547.565.2.:536.242

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ L- α -АЛАНИЛ-L- α -АЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА–СПИРТЫ ПРИ 298.15 К

© 2008 г. В. И. Смирнов, В. Г. Баделин

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: vis@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.03.2007 г.

Методом калориметрии измерены интегральные энтальпии растворения L- α -аланил-L- α -аланина в смесях вода–этанол, вода–*n*-пропанол и вода–изопропанол при концентрации спирта $x_2 = 0\text{--}0.4$ мол. доли. Рассчитаны стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) и переноса пептида ($\Delta_{\text{tr}}H^\circ$) из воды в смешанный растворитель. Рассмотрено влияние строения и свойств пептидов, а также состава смеси на их энтальпийные характеристики. Рассчитаны энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy}) L- α -аланил-L- α -аланина с молекулами спиртов: они имеют положительные значения и увеличиваются в ряду этанол, *n*-пропанол, изопропанол. Проведен анализ и установлены различия в термодинамических характеристиках растворения L- α -аланил-L- α -аланина и DL- α -аланил-DL- α -аланина в водно-спиртовых смесях.

В представленной работе рассматриваются термодинамические и структурные аспекты процессов взаимодействия пептидов различной хиральности с молекулами спиртов в смешанных растворителях на основе калориметрических данных. В качестве объектов исследования выбран L- α -аланил-L- α -аланин и водно-спиртовые смеси. Для сопоставления полученных данных привлечены ранее полученные нами термохимические данные для рацемической смеси DL- α -аланил-DL- α -аланина в тех же смешанных растворителях [1]. Вид энантиомера пептидов (D-, L-) или их смесь существенно влияют на физико-химические характеристики растворов [2–4]. Эффект хирального различия проявляется не только в энтальпийных характеристиках растворения пептидов (аминокислот), но и в величинах энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий [5]. Для рацемических смесей пептидов эти коэффициенты менее положительны, чем для D–D- или L–L-изомеров, что объясняется их стерическими различиями при взаимодействии гидратированных молекул между собой в растворе.

По-видимому, эффект хирального различия будет зависеть как от положения хирального центра в молекуле пептида, типа аминокислотного остатка, так и от природы органического растворителя в водно-органических смесях. Поэтому представляет несомненный интерес получение и сравнение термодинамических параметров растворения, переноса (h_{xy}) L–L-(D–D-) форм пептидов (аминокислот), их рацемических смесей (D–L) в различных смешанных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение энтальпий растворения L- α -аланил-L- α -аланина (L- α -Ala-L- α -Ala) в смешанных растворителях проводили на калориметре ампульного типа с изотермической оболочкой при 298.15 К. Объем реакционного сосуда $V = 60 \text{ см}^3$. В системе использовали двойное термостатирование (в первом контуре точность поддержания температуры составляет 5×10^{-3} , во втором – 5×10^{-4} К). Термометрическая и энергетическая чувствительности калориметра составляли соответственно 10^{-4} К/мм и 1×10^{-3} Дж/мм шкалы регистрирующего прибора. Компенсацию теплового эффекта проводили электрическим током. Надежность результатов оценивали по энтальпиям растворения KCl в H₂O при 298.15 К. По результатам 10 независимых измерений энтальпий растворения, а также энтальпий разведения получено значение $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.23 \pm 0.06$ кДж/моль, которое хорошо согласуется с общепринятым (17.22 ± 0.33 кДж/моль) [6].

L- α -Ala-L- α -Ala, фирмы Reanal (Венгрия), перед экспериментом подвергали перекристаллизации из смеси вода–этанол, сушили под вакуумом при 60°C в течение 48 ч. Воду после деионизации дважды дистиллировали (удельная электропроводность $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Органические растворители очищали по методикам, описанным в [7, 8]. Контроль содержания воды в органических растворителях проводили титрованием реактивом Фишера [9]. Согласно результатам анализа, оно не превышало (мас. %) в этаноле (EtOH) – 0.05, *n*-пропанол (n-PrOH) – 0.03, *изо*-пропанол (i-PrOH) – 0.04. Смеси готовили гравиметрическим методом. Концентрация L- α -Ala-L- α -Ala варьировалась в

Таблица 1. Стандартные энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$, кДж/моль) L- α -Ala-L- α -Ala в смешанном растворителе вода–спирт при 298.15 К (m – моляльная концентрация спирта, моль/кг)

H ₂ O–EtOH		H ₂ O– <i>n</i> -PrOH		H ₂ O– <i>i</i> -PrOH	
m	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	m	$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$
0.880	-9.46 ± 0.02	0.704	-9.37 ± 0.01	0.669	-8.73 ± 0.02
1.863	-5.82 ± 0.02	1.484	-6.71 ± 0.02	1.454	-5.67 ± 0.02
2.952	-3.96 ± 0.02	2.238	-4.65 ± 0.03	2.016	-3.45 ± 0.02
4.182	-2.12 ± 0.03	3.342	-2.57 ± 0.04	3.248	-1.38 ± 0.04
5.576	-0.28 ± 0.04	4.330	-1.34 ± 0.03	4.005	1.55 ± 0.03
7.169	1.55 ± 0.03	5.725	-0.11 ± 0.05	5.522	3.08 ± 0.03
9.008	3.12 ± 0.03	7.087	0.37 ± 0.03	6.609	3.72 ± 0.04
11.153	4.23 ± 0.02	8.907	0.72 ± 0.03	8.606	4.57 ± 0.04
13.687	5.87 ± 0.04	10.816	0.83 ± 0.02	10.155	4.65 ± 0.02
16.734	6.22 ± 0.03	13.356	1.05 ± 0.03	12.912	4.54 ± 0.03
20.445	6.45 ± 0.02	16.116	0.98 ± 0.02	15.246	4.67 ± 0.02
25.094	6.56 ± 0.04	20.016	0.91 ± 0.04	19.364	4.12 ± 0.04

интервале 0.005–0.015 моль/кг. Навеску анализируемого вещества и водно-органической смеси взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5×10^{-4} г.

Зависимости величин $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(m)$ от концентрации L- α -Ala-L- α -Ala в исследованных смешанных растворителях не установлено. Поэтому стандартные значения энтальпий растворения рассчитывали как среднее из результатов пяти–шести независимых измерений $\Delta_{\text{sol}}H^m$ для каждого состава смешанного растворителя, а погрешность расчетов – как стандартное отклонение от $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$.

Экспериментальные значения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ L- α -Ala-L- α -Ala в смешанных растворителях H₂O–спирт представлены в табл. 1. В графическом виде на

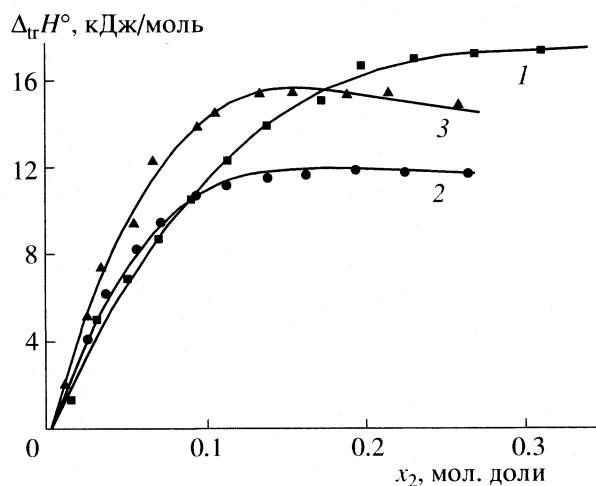


Рис. 1. Зависимости энтальпий переноса L- α -Ala-L- α -Ala из H₂O в ее смеси с EtOH (1), *n*-PrOH (2) и *i*-PrOH (3) от концентрации спирта (x_2) при 298.15 К.

рис. 1, 2 изображены зависимости $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ для L- α -Ala-L- α -Ala, DL- α -аланина и DL- α -Ala-DL- α -Ala [10, 11] (x_2 – концентрация спирта) в смешанном растворителе H₂O–спирт.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из рис. 1, характер изменения $\Delta_{tr}H^\circ$ для L- α -Ala-L- α -Ala в смешанном растворителе зависит и от природы, и от концентрации спирта. Наблюдается перемена знака на зависимостях $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(m)$ (табл. 1). Если для аминокислот [10, 11] в аналогичных смесях характерны четко выраженные максимумы на зависимостях $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ при $0.15 < x_2 < 0.2$, то для L- α -Ala-L- α -Ala (и других пептидов [1]) они слабо выражены или практически отсутствуют. Изменилась и последовательность увеличения $\Delta_{tr}H^\circ$ в ряду n -PrOH < i -PrOH < EtOH по сравнению с аминокислотами (EtOH < n -PrOH < i -PrOH [10, 11]). Наибольшая эндотермичность переноса из смеси H₂O–EtOH обусловлена структурированностью EtOH, т.е. дополнительными затратами на разрушение его структуры при реорганизации смешанного растворителя. Наблюдается смещение “условных” максимумов на зависимостях $\Delta_{tr}H^\circ = f(x_2)$ для L- α -Ala-L- α -Ala в сторону уменьшения концентрации спирта в ряду EtOH < n -PrOH < i -PrOH.

Перенос L- α -Ala-L- α -Ala эндотермичен во всем исследованном диапазоне концентраций спирта. В диапазоне концентраций $0 < x_2 < 0.15$ наблюдается интенсивный рост эндотермичности переноса L- α -Ala-L- α -Ala, который обусловлен в основном процессами разрушения структуры воды при размещении в ней крупных молекул пептида, реорганизацией смешанного растворителя и ча-

стичной дегидратацией пептида. Данные процессы преобладают над экзотермичными процессами гидратации (сольватации) L- α -Ala-L- α -Ala и спиртов. В указанной области концентраций спирта межчастичные взаимодействия между молекулами спирта и пептида, охарактеризованные в рамках теории МакМиллана–Майера [12], могут быть количественно выражены энтальпийными коэффициентами парных взаимодействий (h_{xy}). Для этого зависимость $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = f(m)$ аппроксимировали полиномом третьей степени:

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ = a_0 + a_1m + a_2m^2 + a_3m^3, \quad (1)$$

где m – моляльная концентрация спирта; a_0, a_1, a_2, a_3 – коэффициенты аппроксимации, рассчитанные методом наименьших квадратов.

В результате расчетов получены коэффициенты уравнения (1) для EtOH, *n*-PrOH и *i*-PrOH (табл. 2). Значения a_0 соответствуют стандартной энтальпии растворения L- α -Ala-L- α -Ala в чистой H₂O и хорошо согласуются с литературными данными $\Delta H_{\text{pc}}^\circ = -11 \pm 0.4$ кДж/моль [13].

Для расчета h_{xy} использован коэффициент a_1 , который связан с коэффициентом парных взаимодействий соотношением $h_{xy} = a_1/2$ размерностью (Дж кг моль⁻²) [14]. Рассчитанные значения h_{xy} и стандартные отклонения представлены в табл. 3.

Все коэффициенты имеют положительные значения и увеличиваются в ряду спиртов EtOH < *n*-PrOH < *i*-PrOH, что характерно для всех исследованных нами аминокислот и пептидов [1, 10, 11]. Это означает, что L- α -Ala-L- α -Ala хорошо гидратирован, а его энергетика взаимодействия с гидратированными молекулами спиртов не перекрывает энергетических затрат на дегидратацию. Однако по сравнению с аминокислотами пептиды гидратированы сильнее за счет гидрофильных групп O=C–N–H. Необходимо отметить увеличение значений h_{xy} (L- α -Ala-L- α -Ala) по сравнению с h_{xy} (DL- α -Ala-DL- α -Ala) в одинаковых водно-спиртовых смесях: L- α -Ala-L- α -Ala гидратирован сильнее, чем DL- α -Ala-DL- α -Ala. Имеет место хиральное различие при взаимодействии гидратированных молекул L- α -Ala-L- α -Ala и их рацематов с гидратированными молекулами спиртов. Это может быть связано со стремлением гидратированных молекул пептида ориентироваться таким образом, чтобы повышались стерические различия L–L-пар по сравнению с D–L-парами [4, 15], что в свою очередь препятствует их дегидратации.

В области концентраций спирта $x_2 > 0.15$ происходит компенсация эндотермических эффектов, обусловленных структурной перестройкой растворителя, дегидратацией L- α -Ala-L- α -Ala и молекул спирта экзотермическими эффектами от прямых взаимодействий (образованием H-связей) между растворенными веществами. Однако в

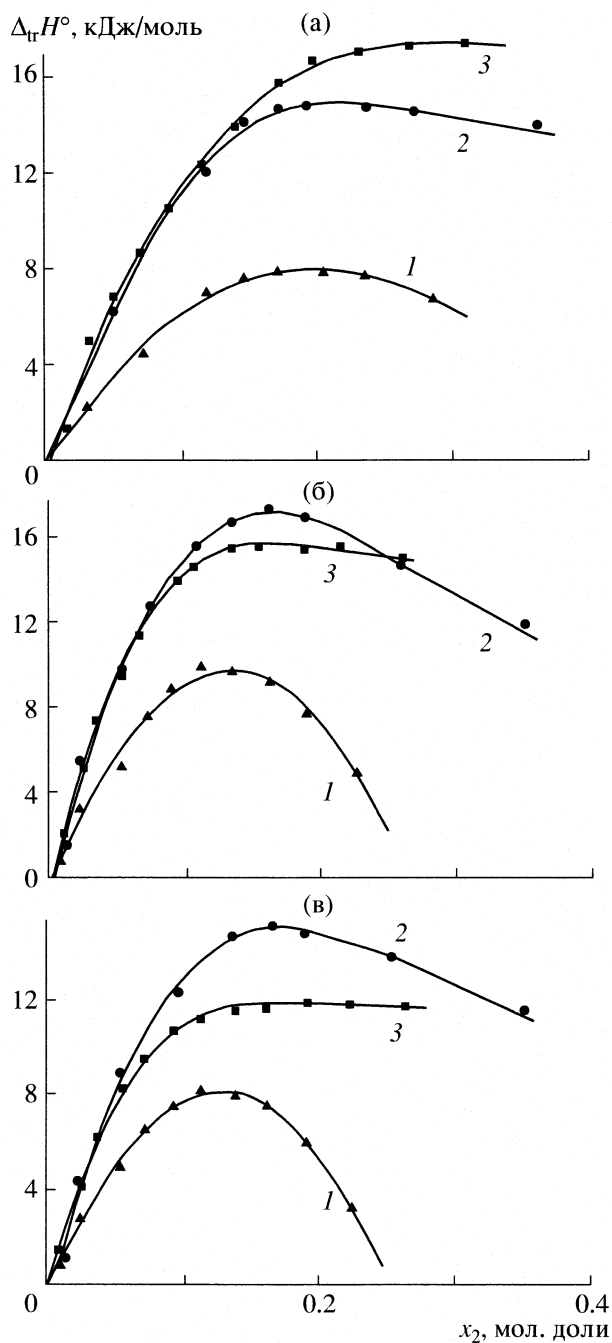


Рис. 2. Зависимости энтальпий переноса DL- α -Ala (1), DL- α -Ala-DL- α -Ala (2) и L- α -Ala-L- α -Ala (3) из H₂O в ее смеси с EtOH (а), *n*-PrOH (б) и *i*-PrOH (в) от концентрации спирта (x_2) при 298.15 К.

смеси H₂O–EtOH дальнейшее увеличение концентрации EtOH не приводит к энергетическому преобладанию эффектов, обусловленных образованием H-связей между молекулами спирта и пептида. Это может быть связано с продолжающейся структурной перестройкой не только H₂O, но и EtOH и взаимной переориентацией молекул пептида, заменой гидратной оболочки L- α -Ala-L- α -

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения (1), $N = 12$

Спирт	$-a_0$	a_1	R	SD
EtOH	10.78 ± 0.44	2.51 ± 0.16	0.995	0.454
<i>n</i> -PrOH	10.69 ± 0.49	3.02 ± 0.23	0.984	0.515
<i>i</i> -PrOH	10.78 ± 0.55	3.99 ± 0.27	0.989	0.578

Таблица 3. Энтальпийные коэффициенты парных взаимодействий (h_{xy} , Дж кг моль⁻²) аминокислот и пептидов со спиртами в водных растворах при 298.15 К

Вещество	EtOH	<i>n</i> -PrOH	<i>i</i> -PrOH
DL- α -Ala [5]	571 ± 112	923 ± 53	1071 ± 80
L- α -Ala-L- α -Ala	1255 ± 80	1510 ± 115	1995 ± 135
DL- α -Ala-DL- α -Ala[6]	1166 ± 74	1628 ± 268	1886 ± 293

Ala сольватной или смешанной. При переходе к смесям H_2O –*n*-PrOH и далее к H_2O –*i*-PrOH на зависимостях $\Delta_r H^\circ = f(x_2)$ L- α -Ala-L- α -Ala наблюдаются экстремумы, что, видимо, связано с усилением интенсивности межчастичных взаимодействий молекул спирта с молекулами L- α -Ala-L- α -Ala и уменьшением вклада от структурной перестройки смешанного растворителя (основные структурные изменения в смеси происходят при $x_2 < 0.2$), что выражается в росте экзотермичности переноса пептида при $x_2 > 0.2$.

Полученные нами данные по $\Delta_r H^\circ$ для DL- α -Ala [10], DL- α -Ala-DL- α -Ala [1] и L- α -Ala-L- α -Ala (рис. 1) для соответствующих водно-спиртовых смесей позволило выявить отличия в термодинамических характеристиках растворения и переноса молекулы пептида в зависимости от его хиральности и по сравнению с основополагающей аминокислотой.

Как видно из рис. 2, переход от аминокислоты к пептидам, содержащим в своей молекуле остаток этой же аминокислоты, сопровождается существенным увеличением эндотермичности процессов растворения и переноса пептида во всех водно-спиртовых смесях (DL- α -Ala < DL- α -Ala-DL- α -Ala < L- α -Ala-L- α -Ala). Это связано, прежде всего, с увеличением размеров молекул (возрастают затраты на структурную перестройку растворителя) и усилением как гидрофильных (гидратация пептидных групп), так и гидрофобных свойств в том же ряду. Наличие гидрофобных групп ($-CH_3$) как в молекуле аминокислоты (DL- α -Ala), так и пептида (L- α -Ala-L- α -Ala) вызывает смещение максимума на зависимостях $\Delta_r H^\circ = f(x_2)$ в область большей концентрации спирта. Экранирование CH_3 -группами гидрофильных центров в молекуле DL- α -Ala-DL- α -Ala, видимо, осложняет образование H-связей в результате их гидрофиль-

ной гидратации и сольватации молекулами спиртов. Об этом свидетельствуют слабо выраженные максимумы на зависимостях $\Delta_r H^\circ = f(x_2)$ пептидов в смесях H_2O –*n*-PrOH и H_2O –*i*-PrOH и отсутствие их в смеси H_2O –EtOH. Перестройка структуры смешанного растворителя (дегидратация молекул пептида, спирта и пересольватация пептида) происходит в более широкой области концентрации спирта по сравнению с аминокислотами.

Оценить влияние хиральности пептида на сольватацию пептидной группы (O=C–N–H) можно, вычислив различие в величинах $\Delta_r H^\circ$ пар (L- α -Ala-L- α -Ala, DL- α -Ala) и (DL- α -Ala-DL- α -Ala, DL- α -Ala) при одинаковых составах водно-спиртовых смесей x_2 :

$$\begin{aligned} \Delta \Delta_r H^\circ = & (\Delta_r H^\circ(\text{L-L-пептид}) - \\ & - \Delta_r H^\circ(\text{аминокислота})) - (\Delta_r H^\circ(\text{D-L-пептид}) - \\ & - \Delta_r H^\circ(\text{аминокислота})). \end{aligned}$$

Обнаружено, что пептидная группа L–L-изомера α -Ala- α -Ala сольватируется сильнее, чем рацемата D–L на 0.5–3.5 кДж/моль в зависимости от концентрации спирта (зависимость практически линейна). Сольватация L–L-изомера усиливается в следующем порядке: H_2O –*i*-PrOH < H_2O –EtOH < H_2O –*n*-PrOH. Такая последовательность связана с конкуренцией между гидрофобными и гидрофильными взаимодействиями, обусловленной структурированностью EtOH и наибольшими гидрофобными свойствами *i*-PrOH в исследованном ряду спиртов.

Таким образом, переход от аминокислоты к пептидам, содержащим фрагменты этой аминокислоты, сопровождается ростом эндотермичности сольватации и переноса в ряду: DL- α -Ala < DL- α -Ala-DL- α -Ala < L- α -Ala-L- α -Ala в одних и тех же водно-спиртовых смесях в исследованном диапазоне концентраций. Такой рост связан, прежде всего, с усилением гидрофильных свойств пептидов за счет пептидных групп (O=C–N–H) и, следовательно, с увеличением энергетических затрат на их дегидратацию, а также с более интенсивным разрушением как структуры H_2O , так и смешанного растворителя. Обнаружен эффект хирального узнавания, который проявляется для L–L- и D–L-форм α -Ala- α -Ala в существенном различии термодинамических параметров растворения, переноса, энтальпийных коэффициентов парных взаимодействий, гидратации (сольватации) пептидной группы в смешанных растворителях вода–спирт. В общем случае на величину эффекта хирального различия в термохимических характеристиках стереоизомеров пептидов будет оказывать влияние природа и концентрация соразтворителя (структурированность, гидрофобные свойства), тип аминокислотного остатка, доступность гидрофильных групп (отсутствие стериче-

ских помех для сольватации) для межмолекулярных взаимодействий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00369).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 5. С. 843.
2. Andini S., Castronuovo G., Elia V. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1998. V. 94(9). P. 1271.
3. Barone G., Puliti R. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 1999. V. 1. № 57. P. 119.
4. Barone G., Castronuovo G., Del Vecchio P. // J. Sol. Chem. 1989. V. 18. № 12. P. 1105.
5. Castronuovo G., Elia V., Giancola C. // Ibid. 1990. V. 19. № 9. P. 855.
6. Parker V. Thermal Properties of Aqueous Univalent Electrolytes. W.: Department of Comers National Bureau of Standarts, 1965. P. 342.
7. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 243 с.
8. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
9. Климова В.А. Основные методы анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. 208 с.
10. Смирнов В.И., Межевой И.Н., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 2. С. 280.
11. Смирнов В.И., Баделин В.Г. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 803.
12. McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 276.
13. Matsumoto M., Amayaka K. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. P. 2521.
14. Piekarski H., Tkaczyk M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3661.
15. Matsumoto M., Amaya K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. № 12. P. 3510.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.571+532.783

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ НЕМЕЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ
БЕНЗОНИТРИЛОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦИАНОБИФЕНИЛОВ

© 2008 г. Е. В. Александрийская*, С. А. Кувшинова*, И. В. Новиков*,
В. В. Александрийский***, Т. В. Тарарыкина*, В. Е. Майзлиш*, В. А. Бурмистров***

*Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: NMR@isuct.ru

**Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

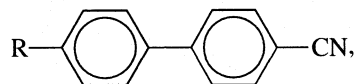
Поступила в редакцию 08.02.2007 г.

Изучено влияние цианзамещенных ароматических немезоморфных добавок: N-(3,4-дицианофенил)-4'-нонилоксибензамида (I), 3,4-дицианофенил-4'-нонилоксибензоата (II), 3,4-дицианофенил-3',4',5'-трис-(4'-ундецилоксифенилбензоат)бензоата (III) и 4-(6-гидроксигексилокси)бензонитрила (IV) на диэлектрические свойства 4-гексилокси-4'-цианобифенила и жидкокристаллической смеси E3. На основании исследования диэлектрической анизотропии, двулучепреломления и ориентационной упорядоченности показано, что моноцианопроизводное IV наиболее сильно повышает диэлектрическую анизотропию мезоморфной композиции за счет эффективного встраивания в матрицу жидкого кристалла.

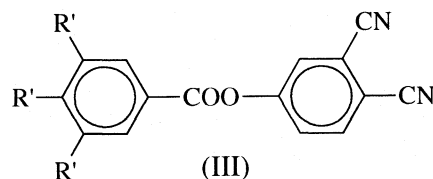
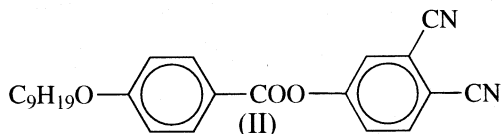
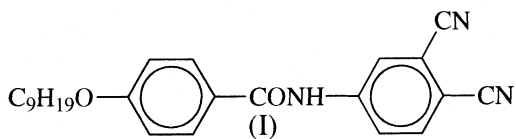
Уникальные свойства жидких кристаллов (ЖК), сочетающие текучесть и анизотропию физических свойств, обусловили их широкое применение в различных областях техники, технологии, научных исследований. Среди них особое место занимают ЖК-материалы, применяемые в электрооптических устройствах отображения информации. Одна из проблем – снижение управляющих напряжений за счет уменьшения порога переориентации ЖК, которое можно осуществить, увеличивая его диэлектрическую анизотропию и поддерживая другие эксплуатационные характеристики на приемлемом уровне [1]. Эти задачи не могут быть реализованы лишь средствами молекулярного дизайна, так как совокупность потенциальных синтонов (фрагментов) для конструирования стержнеобразных мезогенов (циклы, мостиковые группы, латеральные и терминальные заместители) ограничена [2]. Проблема глубокой модификации мезоморфных и физических свойств может быть решена и путем целенаправленного допирования специальными добавками, как жидкокристаллического, так и немезоморфного характера [3]. Так, в работе [4] показано, что существенно повысить анизотропию диэлектрической проницаемости без заметного ухудшения вязкоупругих характеристик можно за счет введения небольших количеств сильнополярных немезогенных динитрилов. При этом закономерности влияния полярных немезогенов на физические характеристики ЖК-композиций пока остаются невыявленными.

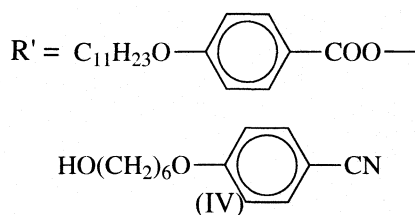
Цель настоящей работы – изучение влияния малых количеств цианзамещенных ароматических

немезоморфных добавок на диэлектрические свойства индивидуального нематического ЖК



где R = C₆H₁₃O (4-гексилокси-4'-цианобифенила (6ОЦБ), (Cr → 54°C → N → 76°C → I) и R = C₅H₁₁ (55%), C₅H₁₁O (15%), C₇H₁₅O (13%), C₈H₁₇O (17%) в жидкокристаллической смеси на основе цианобифенилов E3, образующей нематическую фазу в широком температурном интервале [5]: Cr → -2°C → N → 56°C → I. В качестве модификаторов использованы N-(3,4-дицианофенил)-4'-нонилоксибензамид (I), 3,4-дицианофенил-4'-нонилоксибензоат (II), 3,4-дицианофенил-3',4',5'-трис-(4'-ундецилокси фенилбензоат)бензоат (III) и 4-(6-гидроксигексилокси)бензонитрил (IV):





ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I–III получали и очищали по методике, аналогичной представленной в работе [6]; 4-(6-гидроксигексилокси)бензонитрил (IV) получали кипячением 4-гидробензонитрила и б-хлор-1-гексанола в ДМФА в присутствии поташа. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси этанола с водой. 4-*n*-алкокси-4'-цианобифенилы квалификации “ч.д.а.” использовали без дополнительной очистки.

Дипольные моменты молекул (μ) мезогенов рассчитывали с использованием уравнения Гугенгейма–Смита [7] на основании измерения диэлектрической проницаемости и коэффициентов преломления разбавленных растворов ЖК в бензоле при 25°C. Погрешность определения дипольных моментов не превышала 0.01 D. Диэлектрическую проницаемость измеряли на частоте 10 кГц с использованием прибора LCR-817 (INSTEK) в термостатируемой (с точностью ± 0.01 K) плоскопараллельной ячейке с зазором 0.2 мм, помещенной в магнитное поле 0.2 Т. Погрешность определения ϵ не превышала ± 0.02 .

Параметр порядка определяли по методике [8] из спектров ЯМР ^1H , полученных с использованием спектрометра Bruker AC-200, снабженного температурной приставкой VVT3000. Двулучепреломление $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ измеряли рефрактометрическим способом на длине волны 589 нм с точностью ± 0.02 . Непосредственно измеряли показатели преломления обыкновенного луча $n_o = n_{\perp}$ в мезоморфном состоянии и изотропножидкой фазе (n_{is}) на термостатируемом рефрактометре Аббе на длине волны 589 нм с точностью ± 0.0005 . Для ориентации образца поверхность призм рефрактометра предварительно натирали для ориентации образца ЖК-поверхностью. Индекс рефракции необыкновенного луча $n_e = n_{\parallel}$ определяли из соотношения для среднего значения: $n^2 = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$, определяемого путем экстраполяции n_{is} в область нематической фазы с учетом температурной зависимости плотности ЖК.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как диэлектрические свойства ЖК могут существенно зависеть от полярности немезоморфных модификаторов, нами вторым методом

Таблица 1. Дипольные моменты исследуемых ЖК и немезогенных добавок

Соединение	μ , D	Соединение	μ , D
6ОЦБ	5.4	II	8.3
E3	5.1 [5]	III	9.9
I	9.8	IV	5.3

Дебая [7] были измерены дипольные моменты соединений I–IV, представленные в табл. 1. Анализ этих данных свидетельствует о том, что введение второго нитрильного заместителя в ароматическое ядро закономерно сопровождается увеличением полярности немезогена. На рис. 1 представлены температурные зависимости компонент диэлектрической проницаемости ЖК-смеси E3 и композиций на ее основе, содержащих 3% добавок I–IV в нематической и изотропной фазах. С учетом того, что введение немезоморфных добавок приводит к изменению температур фазовых переходов, нами была использована шкала приведенной температуры ($T_{\text{прив}} = T - T_M$), учитывающая отклонение от точки нематико-изотропного фазового перехода.

Анализ данных рис. 1 свидетельствует о заметном влиянии добавок на диэлектрическую проницаемость ЖК, при этом, если в пределах изотроп-

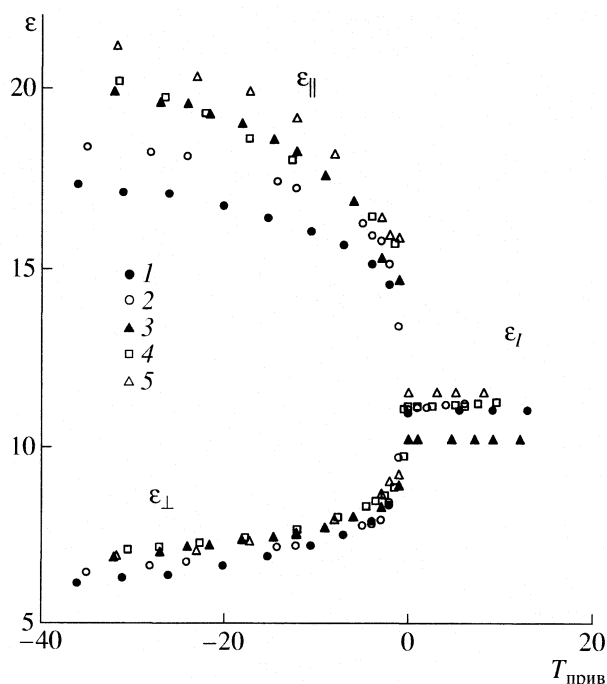


Рис. 1. Зависимости компонент диэлектрической проницаемости смеси E3 (1) и композиций на ее основе (E3 + 3% модификатора: 2 – I, 3 – II, 4 – III, 5 – IV) от приведенной температуры.

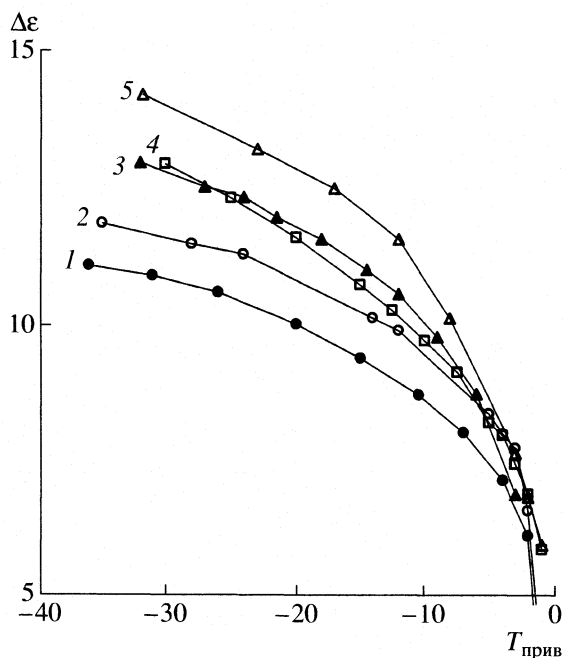


Рис. 2. Зависимости диэлектрической анизотропии систем на основе ЕЗ от приведенной температуры; 1–5 – см. рис. 1.

ной фазы существенное воздействие оказывает лишь производное фенилбензоата II, то в нематической фазе все без исключения модификаторы увеличивают обе компоненты (ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel}), причем ϵ_{\parallel} в большей степени. Это приводит к повышению значений анизотропии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ (рис. 2), располагающихся в следующем ряду $IV > II, III > I$. Сравнение приведенных результатов с данными табл. 1 указывает на то, что степень воздействия немезоморфных добавок на диэлектрические свойства ЖК не коррелирует с их полярностью. Более того, моноцианопроизводное IV, обладающее самым низким дипольным моментом, наиболее сильно повышает диэлектрическую анизотропию ЖК-смеси (рис. 2).

В связи с этим представляет интерес рассмотрение поведения средней диэлектрической проницаемости мезофазы $\bar{\epsilon} = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$ и величин $\epsilon_{\text{экстр}}$, экстраполированных из изотропно-жидкого состояния. Как известно, $\bar{\epsilon} < \epsilon_{\text{экстр}}$ для цианпроизводных ЖК [9], что связано с антипараллельной диполь-дипольной ассоциацией полярных молекул. Анализ данных табл. 2 показывает, что добавление немезогенов I и IV вызывает уменьшение $\delta\epsilon = \epsilon_{\text{экстр}} - \bar{\epsilon}$, что свидетельствует о снижении степени ассоциации цианобифенилов в мезофазе. В то же время для немезогенов II и III наблюдается смена знака $\delta\epsilon$.

Принимая во внимание неожиданно сильное воздействие слабополярной добавки IV на диэлектрические свойства смеси ЖК, можно предположить, что этот эффект обусловлен как повышением ориентационной упорядоченности смеси при легировании, так и изменением преимущественной ориентации диполей. С учетом того, что измерение параметров ориентационного порядка (S) смешанных ЖК сопряжено со значительными затруднениями [8], нами были получены температурные зависимости величин S индивидуального ЖК – 6ОЦБ и его смеси с 3% немезогена IV, а также соответствующие зависимости двулучепреломления (рис. 3). Величины параметра порядка измерены методом ЯМР, коэффициенты преломления – рефрактометрически.

Анализ приведенных данных указывает на крайне незначительное воздействие добавки на упомянутые выше характеристики. Это свидетельствует о том, что, во-первых, немезоген достаточно эффективно встраивается в матрицу ЖК, не подвергая ее дестабилизации, а во-вторых, причиной существенного повышения диэлектрической анизотропии не может быть увеличение ориентационной упорядоченности.

Следует отметить, что модификатор IV единственный в ряду немезогенов обладает протондонорной гидроксильной группой, что делает его потенциальным участником специфических взаи-

Таблица 2. Диэлектрические свойства ЖК-композиций при $T_{\text{прив}} = -10$ К

ЖК	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon_{\text{экстр}}$	$\delta\epsilon$	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	$\Delta\epsilon$
ЕЗ	10.15	11.00	0.85	15.98	7.24	8.75
ЕЗ + I	10.62	10.76	0.14	16.90	7.50	9.5
ЕЗ + II	10.68	10.21	-0.47	17.59	7.78	9.81
ЕЗ + III	11.1	10.99	-0.11	17.6	7.85	9.75
ЕЗ + IV	11.40	11.52	0.12	18.17	8.01	10.16
6ОЦБ	10.35	10.77	0.42	15.94	7.56	8.38
6ОЦБ + IV	10.58	10.83	0.25	16.79	7.47	9.32

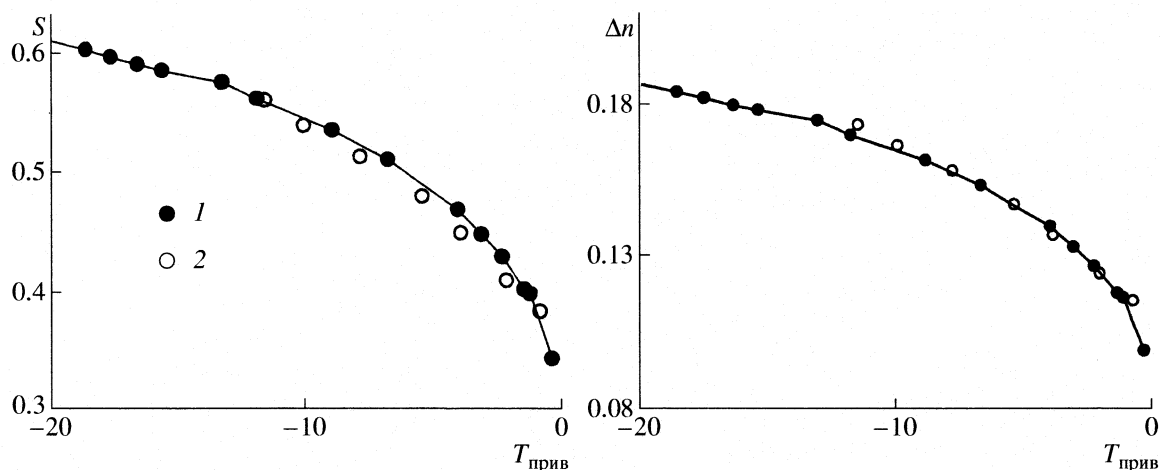
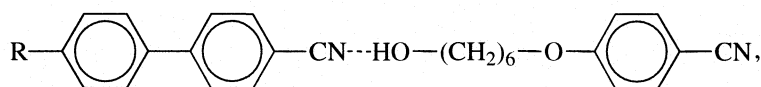


Рис. 3. Зависимости параметра порядка S и двулучепреломления Δn БОЦБ (1) и смеси БОЦБ + IV (2) от приведенной температуры.

модействий с электронодонорными фрагментами и, прежде всего, с цианогруппами ЖК. На наш

взгляд, образование комплексов с водородной связью, представленных ниже:



может приводить к следующим наиболее важным эффектам. Образование такой супермолекулы должно сопровождаться увеличением суммарного дипольного момента, направленного вдоль оптической оси ЖК, и соответственно повышением параллельной составляющей диэлектрической проницаемости (ϵ_{\parallel}). Кроме того, межмолекулярное Н-связывание можно рассматривать как взаимодействие, конкурирующее с антипараллельной ассоциацией молекул мезогена, которая, как известно [10], приводит к компенсации диполей и снижению эффективного значения $\Delta\epsilon$. Следует отметить, что образование такого рода комплексов с Н-связью должно сопровождаться весьма эффективным встраиванием немезогена в матрицу ЖК. Это косвенно подтверждается сохранением неизменных значений параметра ориентационного порядка и двулучепреломления (рис. 3) при модификации немезоморфной добавкой IV.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32571а) и Программы ОХНМ РАН (проект № 2ОХ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray G.W., Kelly S.M. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 2037.
2. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы М.: Химия, 1989. 288 с.
3. Kelly S.M., O'Neill M. Liquid Crystals for Electro-Optic Applications / Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices / Ed. by H.S. Nalwa. V. 7: Liquid Crystals, Display and Laser Materials. N.Y. etc.: Academic Press, 2000.
4. Wu S.T. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. № 10B. P. L1254.
5. Sushmita Sen, Pradip Brahma, Subir K., Roy S.B. // Acta Phys. Polonica. 1984. V. A65. № 1. P. 47.
6. Тарарыкина Т.В., Майзлии В.Е., Шапошников Г.П. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2006. Вып. 1–2(15–16). С. 97.
7. Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 248 с.
8. Молчанов Ю.В., Привалов А.Ф., Якуцени П.П., Бородин П.М. // Ядерный магнитный резонанс. 1981. № 6. С. 113.
9. de Jeu W.H. // Phil. Trans. Roy. Soc. (L.). 1983. V. A309. P. 217.
10. Бурмистров В.А., Завьялов А.В., Новиков И.В. и др. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 9. С. 1709.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12.012.6

ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТИ В УСЛОВИЯХ КОНВЕКТИВНОЙ
НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 2008 г. В. А. Каминский, Н. Ю. Обвинцева

ГНЦ РФ ФГУП “Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

E-mail: kamin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 04.07.2007 г.

Проведено моделирование нестационарного процесса испарения чистой жидкости и бинарного раствора. Определены условия возникновения конвективной неустойчивости в газовой фазе, исследованы диффузионный и конвективный режимы протекания процесса. Показано, что для бинарных систем установившийся режим испарения зависит от начального распределения концентрации компонентов. Проведено сравнение численных расчетов с экспериментальными данными.

Испарение является важной стадией различных природных и технологических процессов. Основной задачей при изучении этого процесса является определение скорости испарения, а при испарении бинарных и более сложных растворов определение состава отходящего пара в зависимости от физико-химических свойств и условий проведения процесса. Лимитирующей стадией испарения является перенос в газовой фазе, который в неподвижной среде осуществляется за счет молекулярной диффузии. Скорость испарения определяется концентрацией пара у поверхности жидкости и скоростью его отвода от поверхности. Концентрацию пара у поверхности можно принять равной концентрации насыщенного пара, если обменные потоки молекул пара между поверхностью жидкости и ближайшим приповерхностным слоем на расстоянии свободного пробега значительно превышают скорость диффузионного отвода пара от поверхности. Далее считаем это условие выполненным и ограничимся рассмотрением переноса пара в газовой фазе.

При испарении с плоской поверхности в газовой фазе в результате молекулярной диффузии по вертикальной оси формируется нелинейное распределение концентрации пара и соответствующее распределение плотности, которое при определенных условиях может привести к развитию конвективной неустойчивости. Если молекулярная масса испаряющейся жидкости M больше молекулярной массы принимающего газа M_0 , испарение в отсутствие вынужденной конвекции протекает в диффузионном режиме. Если же $M < M_0$, в системе возможно развитие конвекции. В результате испарение протекает со значительно большей скоростью.

Моделирование испарения воды в воздух из цилиндрического сосуда с учетом естественной

конвекции, вызванной как градиентом концентрации пара, так и градиентом температуры, проведено в работе [1], в которой сделан вывод о том, что естественная конвекция не оказывает влияния на скорость испарения. В то же время экспериментальные исследования испарения чистых жидкостей и бинарных растворов [2, 3] показали, что в определенных условиях происходит переход к режиму с существенно большей скоростью испарения. Такой переход связан с развитием конвекции, поскольку наблюдается для систем, в которых в результате молекулярной диффузии создается распределение плотности с положительным градиентом, что приводит к конвективной неустойчивости.

Наиболее интересные результаты получены для бинарных растворов, у которых молекулярная масса одного компонента больше, а другого меньше молекулярной массы принимающего газа. При этом отмечается синергетический эффект, состоящий в том, что легкий компонент, ответственный за развитие конвекции, оказывает влияние на перенос тяжелого компонента. Эксперименты проводятся в закрытом сосуде, в котором скорость испарения определяется по изменению давления. На основе анализа экспериментальных данных предложены приближенные соотношения для определения критического времени потери конвективной устойчивости и скорости испарения в конвективном режиме.

Трудность получения критических условий в аналитическом виде связана с нелинейным распределением плотности по высоте и, главное, с нестационарным характером процесса, что делает невозможным непосредственное использование результатов линейной теории устойчивости, полученных, в частности, для классической задачи Релея–Бенара [4]. Численное моделирование

возникновения и развития тепловой конвекции при нестационарном прогреве слоя жидкости снизу выполнено в [5]. Оказалось, что критические значения числа Релея, определенного по толщине диффузионного слоя, значительно превышают соответствующие значения для стационарной задачи Релея–Бенара. Моделирование испарения в закрытый сосуд с учетом конвекции проведено в [6]. Для испарения чистой жидкости прослежено развитие конвективных ячеек от критического времени до полного насыщения объема парами жидкости, когда процесс заканчивается в режиме молекулярной диффузии. Получено хорошее совпадение результатов расчета с экспериментальными данными по скорости испарения воды в аргон.

В данной работе в приближении двумерных течений проводится моделирование нестационарного процесса испарения жидкости с учетом конвекции в газовой фазе. Динамика испарения в закрытом сосуде сравнивается с испарением в слой газа с фиксированной концентрацией пара на верхней границе, что соответствует испарению в открытом сосуде. Рассматривается также испарение в вертикальном плоском канале.

Перенос в газовой фазе, определяющий скорость испарения, описывается системой уравнений, включающей уравнение Навье–Стокса с учетом сил плавучести в приближении Буссинеска, уравнение неразрывности и уравнения конвективной диффузии для каждого компонента испаряющейся жидкости:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} + (\mathbf{U}\nabla)\mathbf{U} &= -\frac{1}{\rho_0}\nabla P + \nu\Delta\mathbf{U} + g(\beta_1 C_1 + \beta_2 C_2)\mathbf{e}, \\ \operatorname{div}\mathbf{U} &= 0, \\ \partial C_i/\partial t + (\mathbf{U}\nabla)C_i &= D_i\Delta C_i, \quad i = 1, 2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{U} = \mathbf{U}(x, z)$ – вектор локальной скорости микрообъема, размер которого существенно превышает длину свободного пробега, g – ускорение силы тяжести, β_i – коэффициенты, характеризующие в линейном приближении зависимость плотности газовой фазы от концентрации компонентов пара: $\rho = \rho_0(1 - \sum \beta_i C_i)$, ρ_0 – плотность принимающего газа, \mathbf{e} – единичный вектор, направленный вверх, ν – коэффициент кинематической вязкости, C_i и D_i – концентрация и коэффициент молекулярной диффузии компонента i .

Уравнения (1) записаны для испарения бинарного раствора. В случае испарения чистой жидкости индекс компонента будет опускаться. Испарение рассматриваем в модели двумерных движений в плоскости (x, z) в прямоуглом канале, неограниченном в направлении y , при этом ось z направлена вверх, а ее начало совпадает с поверхностью жидкости. Границы области считаем твердыми, так что на границах скорость обращается в

нуль. Боковые стенки являются непроницаемыми для компонентов газовой фазы, концентрацию компонентов пара на нижней поверхности считаем равной концентрации насыщенного пара: $C_i = C_i^*$. На верхней границе ($z = H$) при испарении в открытом сосуде принимаем $C_i = 0$, в закрытом: $\partial C_i/\partial z = 0$. Для численного решения системы уравнений (1) используется метод конечных разностей, алгоритм расчета подробно рассмотрен в работе [6]. Численные расчеты, кроме используемых для сравнения с экспериментальными данными, проведены для квадратной области. Далее ограничимся испарением жидкостей с небольшой упругостью пара, что позволяет пренебречь стефановскими потоками [7].

Если не учитывать стефановские потоки, задача о конвективной устойчивости при испарении чистой жидкости из открытого сосуда аналогична задаче Релея–Бенара в нестационарной постановке о тепловой конвекции при нагревании слоя жидкости снизу [4]. В этом случае, основным безразмерным параметром, характеризующим решение задачи, является число Релея $Ra = g\beta C^* H^3/(\nu D)$. Характер распределения плотности по высоте слоя определяется параметром $\beta = (RT/P)(1 - M/M_0)$.

В зависимости от соотношения между молекулярными массами жидкости и принимающего газа этот параметр может принимать как положительные, так и отрицательные значения. При испарении жидкости с большей молекулярной массой, чем у газа ($M > M_0$), система абсолютно устойчива к возмущениям, что соответствует отрицательным значениям числа Релея. Соответственно, при испарении легкой жидкости ($M < M_0$) $Ra > 0$. В этом случае система устойчива до определенного значения числа Релея Ra_{cr} , при котором происходит потеря устойчивости. В большинстве работ, посвященных задаче Релея–Бенара, рассматривается устойчивость слоя со стационарным линейным распределением температуры и связанной с ней плотности по высоте слоя. Лишь в немногих работах рассматривается нестационарная постановка этой задачи (см., напр., [5]). При этом оказывается, что критические значения числа Релея, определенные по толщине диффузионного слоя к моменту потери устойчивости, значительно превышают соответствующие значения для стационарной задачи Релея–Бенара.

Проследим некоторые особенности развития конвекции при испарении чистой жидкости для открытой и закрытой систем в нестационарной постановке. Расчеты проведены для квадратной области с $H = 0.1$ м со следующими параметрами: $C^* = 1.03$ моль/м³, $\rho = 1.66$ кг/м³, $D = 2 \times 10^{-5}$ м²/с, $\nu = 1.3 \times 10^{-5}$ м²/с, $\beta = 0.0113$ м³/моль, что соответствует безразмерным параметрам $Ra = 4 \times 10^5$ и $Sc = 0.66$. В процессе молекулярной диффузии над поверхностью жидкости образуется парогла-

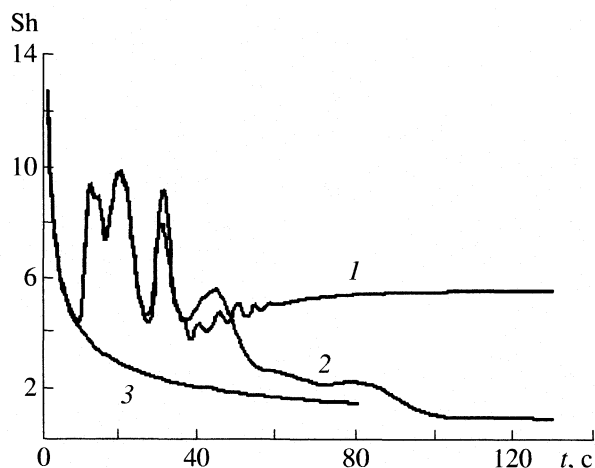


Рис. 1. Зависимости от времени безразмерного потока на нижней границе: 1 – открытая система, 2 – закрытая система, 3 – открытая система без учета конвекции.

зовый слой, толщина которого увеличивается со временем. Поскольку плотность пара меньше плотности принимающего газа ($\beta > 0$), в некоторый момент этот слой становится неустойчивым по отношению к конвекции, и происходит переход от диффузионного режима испарения к конвективному.

Влияние конвекции на скорость испарения можно проследить по зависимости от времени безразмерного потока $Sh(t)$ на нижней границе. Безразмерный поток определяется как $Sh = q/q_{\text{dif}}$, где q – поток через нижнюю границу, усредненный по поверхности, $q_{\text{dif}} = DC^*/H$ – поток в диффузионном стационарном режиме. На рис. 1 приведены зависимости $Sh(t)$ при разных граничных условиях на верхней границе: 1 – открытая система ($C = 0$); 2 – закрытая система ($\partial C/\partial z = 0$); 3 – диффузионный поток без учета конвекции для открытой системы. На начальном этапе кривые совпадают, поскольку скорость переноса определяется молекулярной диффузией в тонком приповерхностном слое, при этом вид условия на верхней границе не оказывает влияния на скорость переноса. После потери конвективной устойчивости происходит формирование конвективных ячеек, размер которых определяется толщиной диффузионного слоя. Появление конвективных течений сначала не оказывает влияния на скорость испарения, пока диффузионный поток значительно больше конвективного. По мере расширения диффузионного слоя увеличивается скорость движения в ячейках и изменяется структура конвективных течений: формируются крупномасштабные вихри, которые занимают всю область сосуда.

Переход к интенсивному конвективному режиму испарения проявляется в виде резкого увеличения потоков 1 и 2. Время, при котором дости-

гается минимальное значение потока и которое экспериментально может быть определено по изменению скорости испарения, можно рассматривать как критическое время потери устойчивости t_{cr} . Колебания потока $Sh(t)$, наблюдаемые в течение некоторого времени после потери устойчивости, связаны с перестройкой конвективных вихрей. На этой стадии достигаются максимальные значения скорости движения и потоков. На конечном этапе испарения в закрытой системе конвекция затухает, и окончательное насыщение газовой фазы парами жидкости происходит в диффузионном режиме. В открытой системе устанавливается стационарный конвективный режим, соответствующий определенному значению потока.

Сравнивая момент появления слабых конвективных течений и момент, соответствующий увеличению скорости испарения, следует отметить, что понятие критических условий для нестационарных процессов является неоднозначным. Если критическое время определить по минимальному значению зависимости $Sh(t)$, а для высоты диффузионного слоя использовать выражение $h = 2.26(Dt)^{1/2}$, правильно передающее зависимость от времени общего количества жидкости, испарившейся в полубесконечную область, для критического числа Релея, рассчитанного по высоте диффузионного слоя, получаем значение $Ra_{\text{cr}} = 12603$, что намного превышает значение $Ra_{\text{cr}} = 1708$ для классической задачи Релея–Бенара с твердыми границами. Такое различие можно объяснить особенностью нестационарных процессов, для которых требуется дополнительное время на развитие конвективных возмущений. В результате момент достижения минимального значения потока, по которому определяется критическое время, наступает со значительным запаздыванием по отношению к истинному моменту потери устойчивости.

Рассмотренные выше результаты относились к каналу квадратного сечения, неограниченному в направлении y . В качестве другого предельного случая рассмотрим вертикальный плоский канал, который образован двумя параллельными плоскостями, расположенными в плоскости (x, z) на расстоянии h друг от друга. Заметим, что экспериментальное изучение испарения в вертикальном канале облегчает визуализацию конвективных течений. Если $h/H \ll 1$, можно по аналогии с моделированием конвекции в пористой среде использовать уравнение Навье–Стокса, усредненное по толщине слоя h [4]. В [8] критические условия для тонкого вертикального канала получены непосредственно на основе системы [1]. При этом взаимодействие потока со стенками канала описывалось с помощью дополнительного члена в уравнении Навье–Стокса, который для течения Пуазейля равен $(12\nu/h^2)U$, где $U = U(x, z)$ – скорость, усредненная по толщине канала. Для численных расчетов на основе аналогичной модели ис-

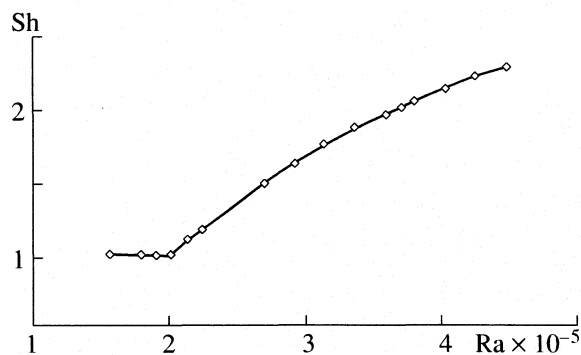


Рис. 2. Испарение воды в воздухе в вертикальном канале. Зависимость Sh от Ra в установившемся режиме.

пользуем параметры, соответствующие испарению воды в воздухе в канале с $H = 0.1$ м, $h = 4.6 \times 10^{-3}$ м. Расчеты проведены в нестационарной постановке с условием на верхней границе для открытой системы: $C(H, t) = 0$. Зависимость безразмерного потока Sh в установившемся режиме от числа Релея Ra представлена на рис. 2, результаты расчета представлены точками, которые соединены плавной кривой. Критическое число Релея, определенное по излому на этой зависимости, равно 2×10^5 , что близко к значению, полученному на основе линейной теории ($Ra_{cr} = 1.901 \times 10^5$) [8]. Взаимодействие со стенками канала приводит к значительному увеличению времени задержки развития конвекции, которое можно оценить как $(t_{cr} - t_{dif})/t_{dif}$, где $t_{dif} = (H/2.26)^2/D$ – время распространения диффузионного слоя на высоту области H , а t_{cr} , как и ранее, определяется по излому зависимости $Sh(t)$.

Зависимость $(t_{cr} - t_{dif})/t_{dif}$ от $(Ra - Ra_{cr})/Ra_{cr}$ приведена на рис. 3. Видно, что с увеличением степени надкритичности время задержки убывает, однако это время достаточно велико по сравнению со временем формирования диффузионного профиля. Полученные результаты показывают, что применение квазистатического приближения при исследовании устойчивости в нестационарных условиях, когда развитие возмущений считается быстрым и рассматривается на фоне “замороженного” распределения плотности, требует дополнительного анализа и обоснования.

При испарении чистой жидкости в нестационарном режиме ($C(z, 0) = 0$) степень неустойчивости со временем может только возрастать. Более сложная ситуация возникает при испарении бинарных и многокомпонентных растворов. При испарении бинарного раствора, у которого молекулярные массы обоих компонентов больше или меньше молекулярной массы принимающего газа, развитие процесса качественно не отличается от испарения чистой жидкости.

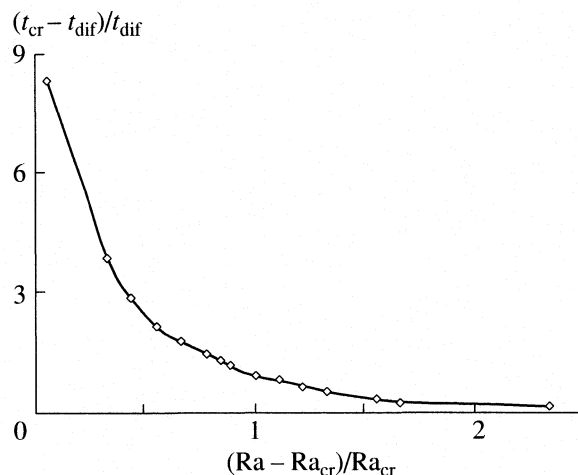


Рис. 3. Зависимость времени задержки развития конвекции $(t_{cr} - t_{dif})/t_{dif}$ от $(Ra - Ra_{cr})/Ra_{cr}$ для испарения воды в воздухе в вертикальном канале.

Рассмотрим бинарный раствор, у которого молекулярная масса одного компонента больше молекулярной массы принимающего газа ($\beta_1 < 0$), а другого меньше ($\beta_2 > 0$). Очевидно, что зависимость распределения плотности по высоте слоя от времени определяется распределением концентрации компонентов в начальный момент, граничными условиями и соответствующими коэффициентами диффузии D_i . Примем, что плотность в приповерхностном слое больше плотности принимающего газа, т.е. $|\beta_1 C_1^*/(\beta_2 C_2^*)| > 1$, и, кроме того, выполняются соотношения $D_1/D_2 < 1$. Если в начальный момент времени задано линейное распределение концентрации обоих компонентов пара ($C_i = C_i^*(1 - z/H)$), то оно является абсолютно устойчивым стационарным решением задачи, т.е. процесс полностью протекает в диффузионном режиме.

Рассмотрим нестационарный процесс испарения в такой системе ($C_1(z, 0) = C_2(z, 0) = 0$). В этом случае возможность возникновения конвекции и характер стационарного режима дополнительно определяются соотношением физико-химических параметров системы. В начале испарения диффузия легкого компонента происходит быстрее, чем тяжелого. В результате в газовой фазе формируется нелинейный профиль плотности: у поверхности жидкости образуется слой, плотность которого больше плотности принимающего газа, а выше него – слой пониженной плотности ($\rho < \rho_0$). В этом случае конвективные течения могут возникнуть выше тяжелого слоя. Проследим динамику развития системы с помощью численного решения уравнений (1) с граничными условиями для открытой системы ($C_i(H, t) = 0$). Расчеты проведены для квадратной об-

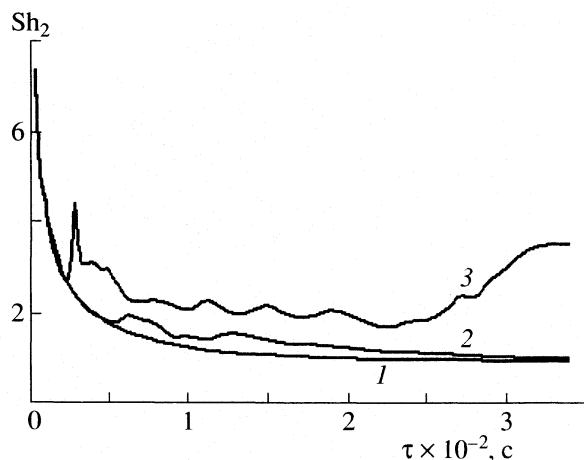


Рис. 4. Испарение бинарных растворов. Зависимость Sh_2 от τ при разных значениях Sc_1 : 1 – 0.625, 2 – 1.25, 3 – 2.5 (остальные параметры в тексте).

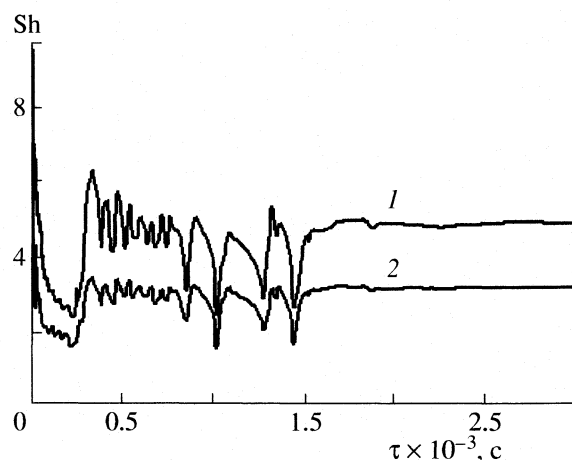


Рис. 5. Испарение бинарного раствора. Зависимость Sh_1 (1) и Sh_2 (2) от τ (параметры приведены в тексте).

ласти с $H = 0.1$ м со следующими параметрами: $C_1^* = 1.5$ моль/м³, $C_2^* = 0.6$ моль/м³, $\rho = 1.6$ кг/м³, $\nu = 1.25 \times 10^{-5}$ м²/с, $\beta_1 = -6 \times 10^{-3}$ м³/моль, $\beta_2 = 13 \times 10^{-3}$ м³/моль, $D_2 = 2 \times 10^{-5}$ м²/с и с тремя разными значениями коэффициента диффузии тяжелого компонента D_1 : 1 – $D_1 = 2 \times 10^{-5}$ м²/с, 2 – $D_1 = 1 \times 10^{-5}$ м²/с, 3 – $D_1 = 5 \times 10^{-6}$ м²/с. Соответствующими кривыми на рис. 4 показаны зависимости от времени безразмерного потока легкого компонента на нижней границе Sh_2 . В качестве безразмерных параметров удобно использовать числа Грасгофа – $Gr_i = Ra_i Sc_i$ и Шмидта Sc_i , записанные для каждого компонента. Приведенным кривым соответствуют следующие значения: $Gr_1 = -5.64 \times 10^5$, $Gr_2 = 4.89 \times 10^5$, $Sc_2 = 0.625$ и три разных значения Sc_1 .

Поскольку диффузионный перенос обоих компонентов описывается независимо, различия в зависимости потоков от времени связаны с конвективным переносом. Кривая 1 ($Sc_1 = 0.625$) показывает, что испарение происходит в диффузионном режиме в течение всего времени. Для второй системы (кривая 2, $Sc_1 = 1.25$) после потери устойчивости возникают конвективные течения, которые оказывают влияние на перенос пара, но со временем они затухают, и устанавливается диффузионный режим. В последнем случае (кривая 3, $Sc_1 = 2.5$) в системе возникает конвекция, которая сохраняется в течение всего процесса.

Наблюдаемые колебания потока связаны с перестройкой конвективных вихрей. На конечном этапе система выходит на стационарный конвективный режим. Режим испарения влияет не только на скорость испарения, но и на состав отходящего пара. Зависимости безразмерных потоков от времени для системы 3 представлены на рис. 5. Как и при испарении чистой жидкости, после по-

тери конвективной устойчивости в течение достаточно длительного времени наблюдаются колебания потоков, после чего устанавливается стационарный конвективный режим. Состав пара можно характеризовать отношением безразмерных потоков компонентов на нижней границе Sh_1/Sh_2 , которое в стационарном диффузионном режиме равно 1, а на малых временах – $(Sc_1/Sc_2)^{1/2}$. Поскольку, как видно из рис. 5, в установившемся конвективном режиме $Sh_1/Sh_2 > 1$, развитие конвекции приводит к обогащению потока пара тяжелым компонентом по сравнению с диффузионным режимом.

Для сравнения результатов моделирования с экспериментом использованы данные по испарению в закрытом сосуде бинарного раствора муравьиной кислоты–вода в аргон с мольной долей муравьиной кислоты, равной 0.5, при температуре 30°C, представленные в виде зависимости общего количества жидкости Q , испарившейся за время t , от $t^{1/2}$ [9]. Расчет выполнен для прямоугольной области с $H = 0.25$ м и $L = 0.1$ м. При расчете использованы реальные физические параметры системы. Экспериментальные данные и результаты расчета зависимости $Q(t^{1/2})$ представлены на рис. 6 (соответственно кривые 1 и 2). Хотя в эксперименте использовался цилиндрический сосуд, расчеты выполнены в модели двумерных течений для прямоугольного канала, неограниченного в направлении y . Выбор такой модели связан с тем, что расчеты для цилиндрической области предполагают использование условия осевой симметрии, тогда как первыми теряют устойчивость течения, которые не обладают осевой симметрией. В то же время, сравнение результатов расчета нестационарного испарения воды в аргон в закрытой прямоугольной области с экспериментальными данными, полученными для цилиндрического сосуда, показало хорошее совпадение [6].

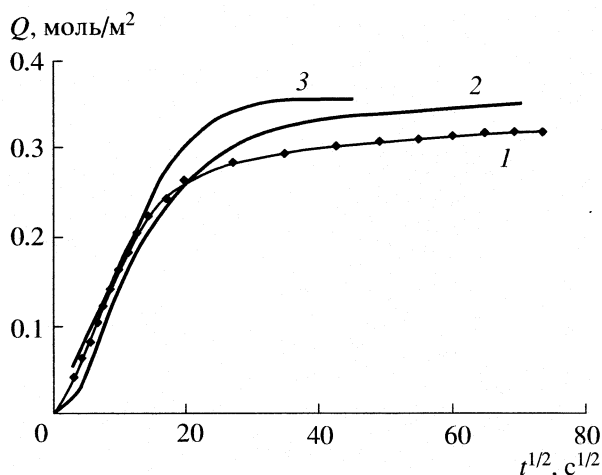


Рис. 6. Испарение бинарного раствора муравьиная кислота–вода в аргон. Зависимости Q от $t^{1/2}$: 1 – экспериментальные данные, 2 – численное моделирование, 3 – расчет с эффективным коэффициентом диффузии D_E .

В данной системе более легкие пары воды ($M_2 = 18$) при испарении в аргон ($M_0 = 41$) приводят к возникновению конвекции и более интенсивному переносу муравьиной кислоты ($M_1 = 46$). Время перехода к конвективному режиму определялось по излому зависимости $Q(t^{1/2})$. Начальный линейный участок зависимости $Q(t^{1/2})$ описывается уравнением молекулярной диффузии. Было сделано предположение [2], что и после потери конвективной устойчивости линейный характер этой зависимости, но с другим углом наклона, соответствует диффузионному характеру переноса с некоторым эффективным коэффициентом диффузии. Кривая 3 на рис. 6 соответствует расчету с эффективным коэффициентом диффузии D_E , значение которого определялось по углу наклона экспериментальной кривой на линейном участке после перехода к конвективному режиму. Структура линий тока, полученная при расчетах, показывает, что конвективные течения реализуются в виде крупномасштабных вихрей, и, следовательно,

но, не подтверждает предположение о диффузионном характере переноса.

Таким образом, модель, использованная для численных расчетов процессов испарения, позволяет определять критическое время потери конвективной устойчивости и рассчитывать структуру течений и скорость переноса в условиях развитой конвекции. Показано, что для нестационарных процессов существует значительная задержка развития конвекции после достижения критических условий. Показано также, что при испарении бинарных растворов скорость испарения и состав отходящего пара зависят не только от физико-химических параметров, но и от начальных условий, т.е. система может иметь более одного стационарного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32602).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вяткин Г.П., Коренченко А.Е., Измайлов Ю.Г. // Докл. РАН. 1998. Т. 363. № 1. С. 56.
2. Дильман В.В., Лотхов В.А., Кулов Н.Н., Найденов В.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 3. С. 227.
3. Дильман В.В., Лотхов В.А., Каминский В.А., Липатов Д.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 12. С. 2284.
4. Герцуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.
5. Полежаев В.И., Яремчук В.П. // Изв. РАН. Сер. МЖГ. 2001. № 4. С. 34.
6. Каминский В.А., Обвинцева Н.Ю., Калачинская И.С., Дильман В.В. // Математическое моделирование. 2007. Т. 19. № 11. С. 3.
7. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
8. Каминский В.А., Дильман В.В. // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 1. С. 1.
9. Липатов Д.А. Динамика нестационарного испарения в условиях естественной конвекции в газовой фазе. Дис. ... канд. техн. наук. М.: НИФХИ. 2006.

УДК 541.183.24

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА АДсорбЦИЮ ИОНОВ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

© 2008 г. М. М. Гафуров*, Д. А. Свешникова**, С. В. Ларин***, К. Ш. Рабаданов*,
З. Э. Шабанова**, А. А. Юсупова****, А. Ш. Рамазанов****

Российская академия наук, Дагестанский научный центр

* *Аналитический центр коллективного пользования, Махачкала*

** *Институт проблем геотермии, Махачкала*

*** *Институт физики, Махачкала*

**** *Дагестанский государственный университет, Махачкала*

E-mail: jannet49@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.06.2007 г.

Исследовано влияние высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на величину сорбции бора и сульфат-ионов на активированных углях различных марок (КМ-2, БАУ, ДАК). Установлено, что влияние ВИЭР-активации на сорбционные характеристики исследуемых систем аналогично влиянию температуры на эти характеристики.

Ионные жидкости (ионные растворы и расплавы) характеризуются наличием в своем составе ионных, ион-молекулярных ассоциированных комплексов (ИАК), образование которых обусловлено электрической заряженностью частиц и сильными кулоновскими взаимодействиями между ними. По строению и характеру межчастичных взаимодействий водно-солевой раствор представляет также довольно сложную систему, в которой структура воды, представления о которой до сегодняшнего дня не нашли однозначного толкования, возмущена наличием ионов и ионных группировок растворенной соли. При этом структура водных растворов солей зависит от многих факторов – химического состава и концентрации растворенной соли, температуры и давления раствора, от внешних электрических, магнитных, световых полей и т.д.

В последние годы спектроскопическими исследованиями ионных систем [1–3] были выявлены довольно интересные корреляции между структурно-динамическими свойствами и их составом, конфигурацией сложных ионов и температурой. Особо следует отметить исследования ионных растворов и расплавов в условиях воздействия высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) [4–6], в которых убедительно показан сложный характер типов межмолекулярных координаций и их чувствительность к внешним воздействиям.

ВИЭР оказывает влияние и на электрохимические свойства электролитов. Впервые это влияние исследовали в расплавах электролитов. В [7] обнаружено, что после прохождения ВИЭР через солевой расплав электропроводность последнего

резко возрастает. В этом смысле можно говорить об активации расплава высоковольтным импульсным электрическим разрядом (ВИЭР-активация) и, соответственно, об активированном состоянии расплава. В последнее время, наряду с расплавами, интенсивно изучается влияние ВИЭР-активации на электрохимические свойства твердых электролитов [8] и водных растворов электролитов [9]. При этом увеличение проводимости после ВИЭР-активации объясняется возрастанием ионной подвижности в активированном состоянии, которое длится аномально долго: до нескольких минут, а иногда и часов.

Изменения микроструктуры и подвижности кинетических единиц ионной жидкости в сильных электрических полях, очевидно, должны отражаться и на процессах адсорбции ионов на поверхности твердых сорбентов, например, в системе углеродный материал – ионный раствор. В этой связи представляется чрезвычайно интересным изучение процессов адсорбции ионов в условиях воздействия ВИЭР. Такого рода исследования, на наш взгляд, могут иметь важное прикладное значение в плане оптимизации сорбционных характеристик в электрохимических системах посредством воздействия внешних электрических полей.

Целью настоящей работы является изучение влияния ВИЭР в водно-солевых растворах на адсорбцию соединений бора и сульфат-ионов на активированных углях различных марок.

Для исследования влияния ВИЭР-активации на адсорбцию ионов на активированных углях использовали импульсный электрический разрядник [4]. Выходное напряжение разрядника со-

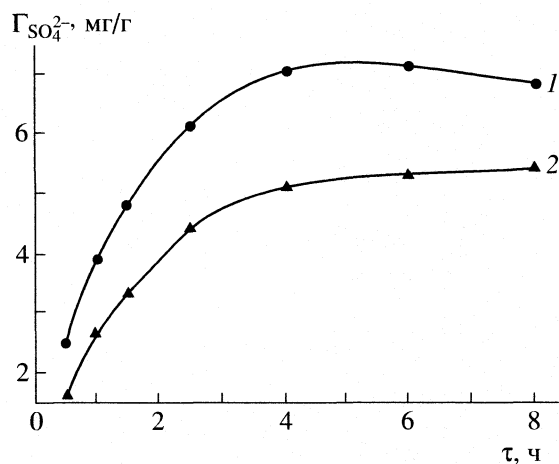


Рис. 1. Зависимости адсорбции ионов SO_4^{2-} от времени на угле KM-2 при воздействии ВИЭР (1) и без воздействия (2).

ставляло 12 кВ. Основной рабочий конденсатор разрядника (КБГ-II, 0.1 мкФ, 15 кВ) разряжается через два платиновых электрода, которые опускаются в пластмассовую кювету с рабочим раствором. Расстояние между электродами в растворе составляет несколько миллиметров. В результате разряда рабочего конденсатора через раствор проходит импульсный электрический разряд мощностью порядка нескольких мегаватт.

В течение опыта раствор подвергали периодическому (через каждые 5 мин) воздействию электрического разряда. Объем раствора равен 45 мл, масса угля — 1 г. Рабочие растворы Na_2SO_4 и H_3BO_3 готовили в фоновом растворе NaCl (50 г/дм^3), необходимые значения pH достигали добавлением раствора HCl . Адсорбцию бора и сульфат-ионов оценивали по убыли их в растворе. Анализ содержания бора в растворе до и после адсорбции проводили титрованием с маннитом, анализ содержания сульфат-ионов — весовым методом [10]. В ра-

боте использовали активированные угли марок KM-2, БАУ, ДАК, характеристики которых приведены в [11, 12].

Зависимости величины адсорбции сульфат-ионов на угле KM-2 от времени в статических условиях при воздействии ВИЭР (кривая 1) и без воздействия (кривая 2) представлены на рис. 1. На других углях влияние ВИЭР на адсорбцию SO_4^{2-}

аналогично. Увеличение сорбции ионов SO_4^{2-} на исследуемых углях составляет 30–40%. Причем замечено, что насыщение адсорбции достигается примерно при 6–7-часовой ВИЭР-активации раствора. Причина уменьшения величины сорбции сульфат-ионов при более длительном воздействии импульсами электрического разряда окончательно не ясна, хотя можно высказать определенные предположения по этому поводу. Дело в том, что при ВИЭР в растворах электролитов возникает мощный гидравлический удар, который может откалывать часть микрокристалликов сульфата натрия (образование кристаллических структур на поверхности углеродных материалов при длительной адсорбции зафиксировано нами с помощью электронного микроскопа (рис. 2)) от поверхности сорбента и как следствие увеличить их концентрацию в фоновом растворе.

Несколько иная картина наблюдается при воздействии ВИЭР на адсорбцию соединений бора. На рис. 3 представлены характерные зависимости адсорбции соединений бора от времени на углях ДАК, БАУ и KM-2 при воздействии ВИЭР (кривая 1) и без такого воздействия (кривая 2). Из рис. 3 видно, что адсорбция бора в условиях воздействия ВИЭР зависит от марки угля, причем для всех исследуемых углей кривая зависимости адсорбции бора от времени проходит через максимум. Здесь уместно отметить, что растворы борной кислоты характеризуются наличием в своем составе полиионных структурных образований, изменения которых, по-видимому, имеют

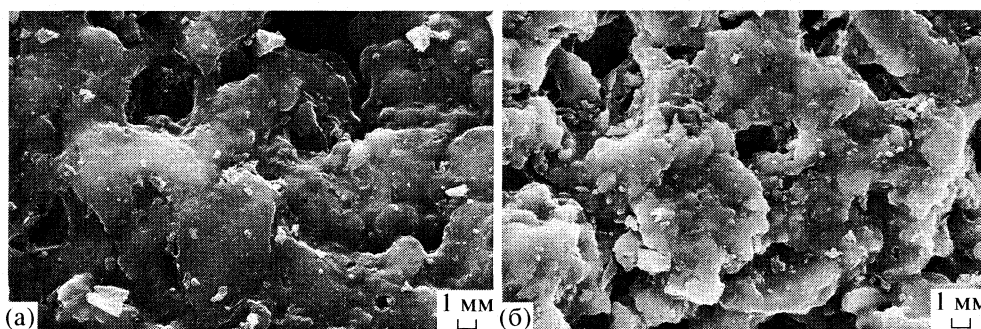


Рис. 2. Микрофотографии поверхности исходного активированного угля KM-2 (а) и активированного угля KM-2 после длительной (25 ч) адсорбции на нем ионов SO_4^{2-} (б), сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1450.

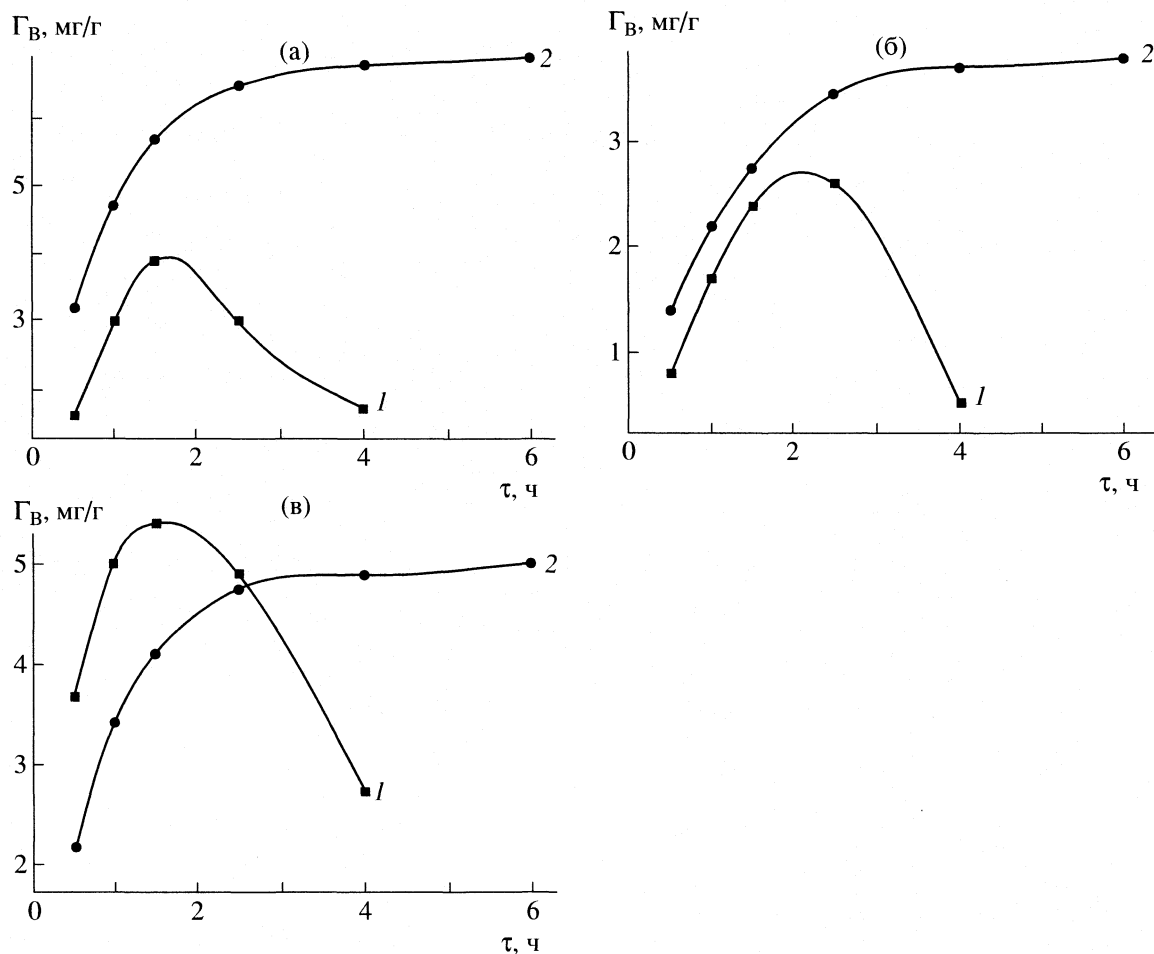


Рис. 3. Зависимости адсорбции бора от времени на углях КМ-2 (а), БАУ (б) и ДАК (в) при воздействии ВИЭР (1) и без воздействия (2).

сложный характер зависимости от длительности ВИЭР-активации раствора. Поэтому на данном этапе исследований не удастся однозначно интерпретировать обнаруженные закономерности.

Как указывалось выше, ВИЭР-активация ионных систем приводит к изменениям их микроструктуры и динамических характеристик структурных единиц, т.е. по существу происходят такие же изменения, как и при варьировании температуры среды. В этом смысле можно говорить об изменении “структурной” температуры ионных систем при воздействии ВИЭР. Здесь речь не идет о повышении температуры в термодинамическом понимании, поскольку возможное повышение температуры раствора за счет энергии электрического разряда сопоставимо с ошибками его измерения (<1 К). В связи с этим представляет интерес сопоставление влияния ВИЭР и температуры на адсорбцию исследуемых ионов. На рис. 4 представлены зависимости адсорбции сульфат-ионов и бора от температуры. Из рис. 4 следует, что величина сорбции ионов SO_4^{2-} с увеличением темпе-

ратуры растет, в то время как величина сорбции бора падает. Иными словами, влияние ВИЭР-активации на сорбционные характеристики исследуемых систем аналогично повышению их температуры.

В случае ионов SO_4^{2-} , и повышение температуры, и воздействие ВИЭР может привести к разрушению гидратной оболочки этих ионов и, как следствие этого, к возрастанию величины их сорбции. В случае бора активация ВИЭР и повышение температуры, по-видимому, могут разрушить крупные полиионы, в результате чего образуются более мелкие ионы, которые более гидратированы, чем крупные, что и приводит к уменьшению их адсорбции.

Полученные результаты являются первой попыткой изучения влияния ВИЭР на адсорбцию различных ионов на активированных углях, которая показала, что это направление может стать перспективным для объяснения механизма сорбции различных ионов углеродными материалами.

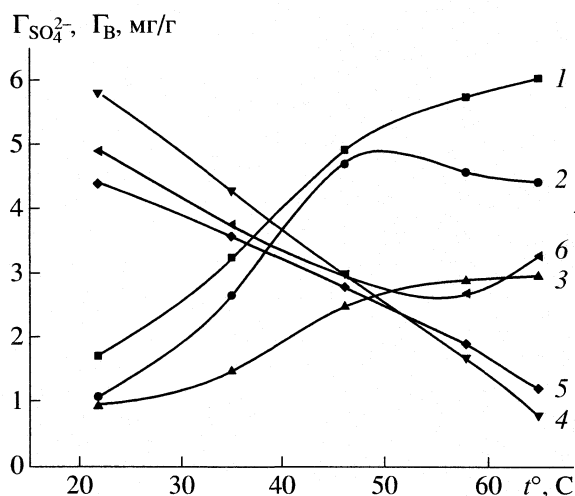


Рис. 4. Зависимости адсорбции ионов SO_4^{2-} (1–3) и бора (4–6) от температуры на углях: КМ-2 (1, 4), БАУ (2, 5), ДАК (3, 6).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96602-р-юг-а). Экспериментальные исследования проводились на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гафуров М.М., Гаджиев А.З., Присяжный В.Д. // Ионные расплавы и твердые электролиты. Киев: Наукова думка, 1989. С. 13.
2. Kato T., Takenaka T. // Molecular Physics. 1985. V. 54. № 6. P. 1393.
3. Gafurov M.M., Aliev A.R. // Spectrochimica Acta. 2004. V. 60A. № 7. P. 1549.
4. Гафуров М.М., Присяжный В.Д., Алиев А.Р. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59. № 10. С. 1015.
5. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // Расплавы. 1992. № 1. С. 30.
6. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Меджидов Т.С. // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 3. С. 509.
7. Шабанов О.М., Гаджиев С.М., Тагиров С.М. // Электрохимия. 1973. Т. 9. № 12. С. 1828.
8. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р. // Журн. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 1. С. 151.
9. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1087.
10. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Изд-во литературы по геологии и охране недр, 1963. 404 с.
11. Юсупова А.А., Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш. // Вестн. ДГУ. Естественные науки. 2006. № 1. С. 38.
12. Юсупова А.А., Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Хайбулаева П.М. // Там же. 2006. № 4. С. 101.

УДК 533.15

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФФУЗИИ БАРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2008 г. О. А. Каширская, В. А. Лотхов, В. В. Дильман

Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

E-mail: kashirenok@gmail.com

Поступила в редакцию 02.07.2007 г.

Бинарные коэффициенты молекулярной диффузии D_{AB} паров испаряющейся жидкости в газах при атмосферных условиях измерены новым простым барометрическим методом (определяли изменение давления парогазовой смеси в закрытой ячейке как функцию времени), позволяющим в условиях опыта находить также парциальное давление насыщенных паров веществ. Показано, что отклонения уже известных коэффициентов D_{AB} , полученных по новой методике, от литературных источников находятся в пределах разброса опытных данных. Измерены отсутствующие в литературе коэффициенты D_{AB} для смесей ацетона, этилацетата, тетрахлорида углерода, дифторэтанола, *цис*- и *транс*-изомеров перфтордекалина с аргоном, а также давления насыщенных паров дифторэтанола, *цис*- и *транс*-изомеров перфтордекалина в атмосфере аргона.

Даже при весьма интенсивном перемешивании сред мешалками или в турбулентных потоках межфазовый перенос вещества всегда ограничен диффузионным торможением. Поэтому, не зная величин коэффициентов молекулярной диффузии D_{AB} в газах и жидкостях, невозможно осуществлять математическое моделирование и расчет технологических аппаратов.

Сведения о бинарных коэффициентах молекулярной диффузии могут быть использованы при определении потенциалов, описывающих взаимодействие одинаковых молекул. О потенциалах различных молекул судят, измеряя коэффициенты молекулярной диффузии в смесях [1]. Несмотря на существенные успехи молекулярно-кинетической теории, нельзя не отметить, что формулы для коэффициентов переноса в газах, основанные на этой теории, согласуются с опытом лишь приблизительно. Отклонение значений, рассчитанных по разным теоретическим методам, от экспериментальных может достигать 40% [2], а по данным [3] отличаться по порядку величины.

Экспериментальное определение коэффициента молекулярной диффузии легче осуществлять по нестационарной методике, поскольку проще проводить с необходимой точностью измерения концентрации или какого-нибудь другого параметра, однозначно связанного с коэффициентом D_{AB} , чем поддерживать постоянный градиент концентрации в стационарных опытах.

В работе Стефана [4] фиксировали изменения уровня испаряющейся жидкости, а в [5] – объем воздуха, вытесняемого паром в специально откалиброванную капиллярную трубку. Видоизмененный метод Стефана был использован для изучения

профиля концентраций в стационарной диффузионной ячейке при испарении метанола и ацетона в воздух, уровень жидкости при этом поддерживался постоянным. Это позволило повысить точность измерений [6], которая в газах зависит от давления и температуры и обычно оценивается величиной 10% [7].

В большинстве экспериментальных работ измерение коэффициентов молекулярной диффузии в газах производили в условиях постоянного давления. Нами разработан простой метод измерения бинарных коэффициентов молекулярной диффузии паров однокомпонентной испаряющейся жидкости в однокомпонентный газ при переменном давлении. Такой метод измерения коэффициентов молекулярной диффузии в газах можно назвать барометрическим.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Испарение однокомпонентной жидкости производили в закрытой массообменной ячейке, содержащей однокомпонентный газ (рис. 1). Герметичная стеклянная ячейка цилиндрической формы (высота 257 мм, диаметр 112 мм) имела в крышке два штуцера: для ввода жидкости I и для соединения с манометром II. Ячейку I помещали в воздушный термостат 2 и соединяли с U-образным манометром 3, заполненным перфтордекалином ($\rho = 1.94$ г/мл). На соединительной трубке ячейка – манометр был предусмотрен трехходовый кран 4, связывающий систему с атмосферой.

Перед началом эксперимента ячейку продували 10-кратной порцией газа, в который, подготовив установку к опытам, испаряли жидкость. Для

этого к штуцеру I подключали газопровод от редуктора, а выход II соединяли с газовым счетчиком. Исследуемую жидкость предварительно насыщали тем же газом. Для этого термостатированную при температуре опыта на водяной бане жидкость барботировали газом в течение 30 мин. Затем с помощью шприца 5 вводили 30 мл жидкости на дно ячейки через вход I. Одновременно прекращали сообщение системы с атмосферой и запускали секундомер. Температуру в течение опыта поддерживали постоянной, используя термостат. Поскольку в опытах применяли трудно-растворимые газы, влиянием их растворимости на измеряемые коэффициенты D_{AB} пренебрегали.

Количество испарившейся жидкости к моменту времени t определяли по формуле, основанной на законе Бойля–Мариотта,

$$Q, \text{ моль/м}^2 = [(p + 2\rho gh)(V + sh - v) - p(V - v)]/RTS, \quad (1)$$

где p – давление, Па; ρ – плотность манометрической жидкости, кг/м³; g – ускорение свободного падения, $g = 9.81 \text{ м/с}^2$; h – показания манометра, м; V – объем ячейки, включая объем коммуникаций до нулевой отметки манометра, м³; s – площадь поперечного сечения трубки манометра, м²; v – объем введенной пробы жидкости, м³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – температура, К; S – площадь поперечного сечения ячейки, м².

Количество испаряющихся в закрытой ячейке в изотермическом режиме паров А в газ В находили, используя решение дифференциального уравнения Фика [8] при начальных и граничных условиях, соответствующих условиям проводимых экспериментов,

$$\begin{aligned} t = 0, \quad 0 \leq x \leq H, \quad c = 0; \\ t > 0, \quad x = 0, \quad c = c^*; \\ t > 0, \quad x = H, \quad \partial c / \partial x = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь x – координата, м; c – концентрация паров в газе, моль/м³; c^* – равновесная концентрация паров в газе, моль/м³; H – высота от зеркала испарения до крышки ячейки, м.

Решение уравнения Фика при условиях (2) имеет вид:

$$\begin{aligned} f = \frac{Q}{Hc^*} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \times \\ \times \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}(2n+1)^2 \frac{D_{AB}t}{H^2}\right], \end{aligned} \quad (3)$$

где D_{AB} – коэффициент диффузии паров А в газе В, м²/с; f – степень насыщения, $f = Q/Hc^* = c/c^*$. Уравнение (3) можно использовать вплоть до полного насыщения массообменной ячейки испаряющейся жидкостью.

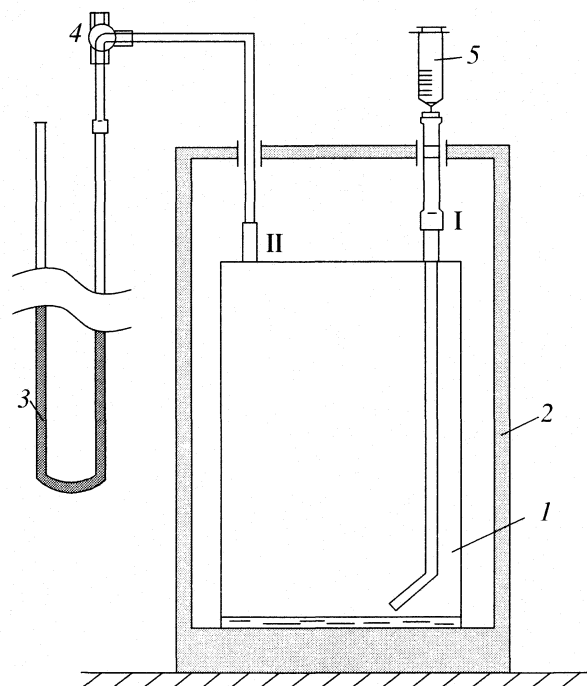


Рис. 1. Установка для измерения коэффициента диффузии и давления насыщенных паров барометрическим методом: 1 – стеклянная ячейка, 2 – воздушный термостат, 3 – U-образный манометр, 4 – трехходовой кран, 5 – шприц; I, II – штуцеры.

При не слишком больших временах t из уравнения (3) следует простая зависимость:

$$Q = 2c^*(D_{AB}t)^{1/2}/\pi^{1/2}, \quad (4)$$

позволяющая легко определять коэффициенты молекулярной диффузии по опытным точкам (рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 2 видно, что, как указывалось выше, представление опытных данных в координатах $Q - t^{1/2}$ позволяет находить коэффициент молекулярной диффузии по тангенсу угла наклона прямых линий. В то же время в этих координатах опытные точки расслаиваются на ряд прямых. Безразмерные координаты $f - Z$ ($Z = D_{AB}t/H^2$) уравнения (3) позволяют свести все точки в единую зависимость (рис. 3).

Барометрическая методика измерения коэффициентов молекулярной диффузии бинарных газовых смесей была опробована на двух системах, для которых имелись коэффициенты молекулярной диффузии, измеренные другими методами, а также для новых систем (см. таблицу). Для опытных данных по коэффициентам диффузии, приведенных в работах [9–11], коррекцию на тем-

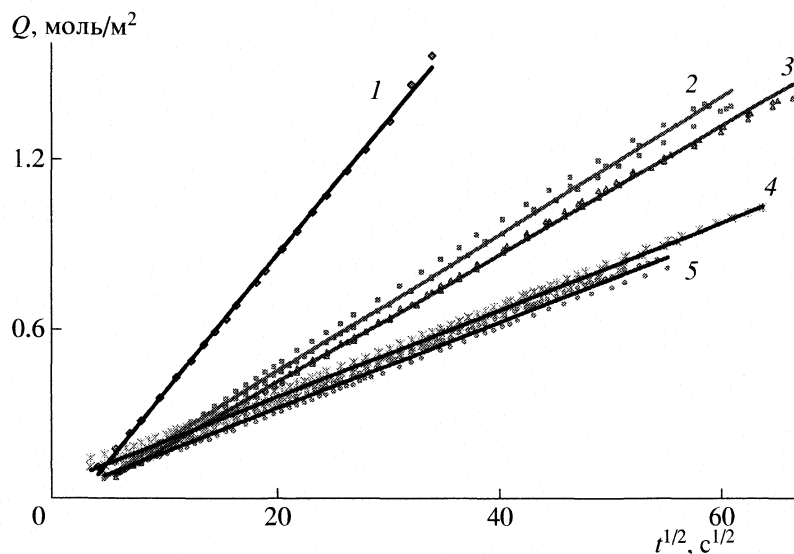


Рис. 2. Зависимости количества испарившейся жидкости с единицы поверхности от времени (начальный участок) для систем 1–5 (см. таблицу).

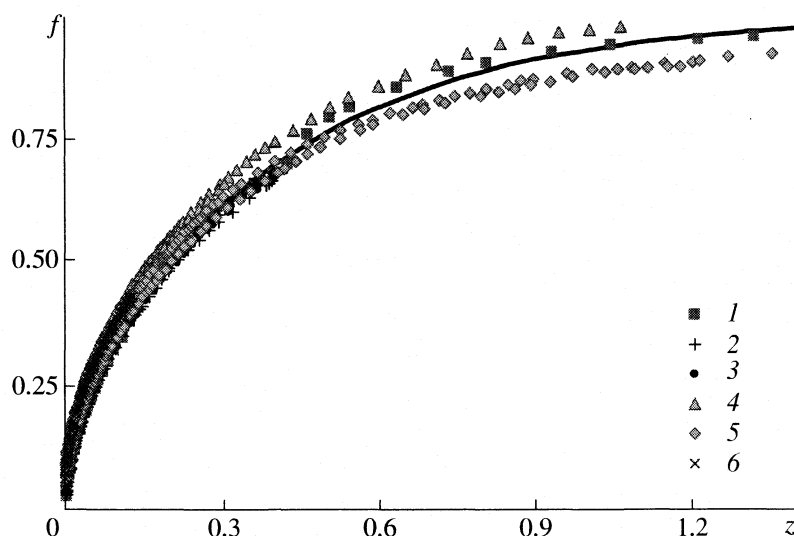


Рис. 3. Обобщение экспериментальных данных в соответствии с уравнением (3) для систем 1–6 (см. таблицу).

пературу и давление этой таблицы делали по формуле

$$D_{AB} = D_{AB}^0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.75},$$

где p_0 и p – соответственно давление (Па) при известных и рабочих условиях; T_0 и T – температура при известных и рабочих условиях; D_{AB}^0 – известный коэффициент молекулярной диффузии при p_0 и T_0 . Как видно из таблицы, для систем 2, 3 расхождение коэффициентов D_{AB} по данным различных источников составляет 12%, и отличие осред-

ненных значений D_{AB} по трем источникам от данных настоящей работы равно 12%.

Фторорганические соединения представляют не только коммерческий, но и научный интерес, например изомеры фтордекалина применяются в медицине и биологии в качестве газопереносящих сред, поэтому в работе проведены измерения коэффициентов диффузии и парциальных давлений насыщенных паров фторорганических соединений в аргоне (системы 7–9 в таблице).

Барометрический метод измерения бинарных коэффициентов молекулярной диффузии, основанный на использовании уравнения состояния идеальных газов и закона Фика для изотермиче-

Коэффициенты молекулярной диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$) газовых смесей при $p = 1$ атм (I – данные авторов, p^0 – парциальное давление насыщенных паров вещества, мм рт. ст.)

№	Система	T , К	I	[9]	[10]	[11]	p^0
1	ацетон – аргон	303	0.0801	–	–	–	–
2	гексан – азот	298	0.0709	0.0804	0.0804	0.0808	–
3	гексан – аргон	298	0.0629	0.0704	* 0.0704	0.0703	–
4	тетрахлорид углерода – аргон	296	0.0652	–	–	–	–
5	этилацетат – аргон	298	0.0684	–	–	–	–
6	ацетон – аргон	298	0.0715	–	–	–	–
7	<i>цис</i> -перфтордекалин – аргон	323	0.0591	–	–	–	19.1
8	<i>транс</i> -перфтордекалин – аргон	323	0.0646	–	–	–	19.7
9	дифторэтанол – аргон	323	0.0725	–	–	–	112.1

ских условий, позволяет находить коэффициенты переноса при расхождении с литературными данными в пределах 12%. (Значения коэффициентов D_{AB} по данным различных авторов, полученным для различных систем, обычно отличаются между собой в пределах 10%.) Повышение точности рассматриваемого метода измерения связано в основном с учетом изменения в ходе процесса испарения температуры межфазной поверхности жидкости [12], а также с усовершенствованием способа ввода жидкости в измерительную ячейку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32602).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
2. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982.
3. Яворский М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов. М.: Наука, 1965.
4. Stefan M.J. Versuche über die verdampfung. Sitz.-Ber.-Akad. Wiss. Wien, 1873. (2). B. 68. S. 385.
5. Arnold J.H. // Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. 1944. V. 40. № 3. P. 361.
6. Carty R., Schrodt T. // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1975. V. 14. № 3. P. 276.
7. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976.
8. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974.
9. Cummings G.A.McD., Ubbelohde A.R. // J. Chem. Soc. (L.). 1953. P. 3751.
10. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Т. 1. Л.: Химия, 1969.
11. Справочник химика. Т. 3. М.; Л.: Химия, 1965.
12. Дильман В.В., Лотхов В.А., Василевский Д.И. // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 6. С. 599.

УДК 547.56+543.42

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ПРОПЕНИЛФЕНОЛА, СПОСОБНЫХ К ОБРАЗОВАНИЮ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

© 2008 г. А. М. Магеррамов, М. Р. Байрамов, И. Г. Мамедов

Бакинский государственный университет

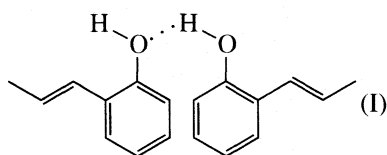
E-mail: ib.nmrlab@list.ru

Поступила в редакцию 02.07.2007 г.

Методом ЯМР-спектроскопии исследованы образование водородной связи и молекулярная подвижность производных 2-пропенилфенола, содержащих в *орто*-положении аминотимильный фрагмент. Результатами исследований подтверждена важность использования времени релаксации как чувствительного теста при изучении молекулярной динамики.

Результаты исследований времени релаксации различных соединений дают ценную информацию о молекулярной реориентации в жидкости, молекулярной динамике, скоростных внутримолекулярных вращениях, пространственных взаимодействиях и т.д. [1–4]. Водородная связь – основа живой материи, без нее невозможно объяснить структуру двойной спирали ДНК, аномальные свойства воды, структуры белков и т.д. [5–7]. Исследования, проводимые в этих областях, незаменимы для изучения скоростей и механизмов различных химических реакций. Изучение молекулярной подвижности соединений методом ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии имеет теоретическое и практическое значение.

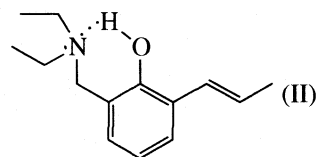
Для изучения водородной связи и молекулярной подвижности производных 2-пропенилфенола, содержащих аминотимильный фрагмент в *орто*-положении относительно гидроксильной группы, нами вначале методом ЯМР-спектроскопии был исследован 2-пропенилфенол при различных концентрациях. В ^1H ЯМР-спектре сигнал гидроксильной группы 2-пропенилфенола (без растворителя) обнаруживается при 6.3 м.д., а в 0.1%- и 10%-ных растворах его в CCl_4 – соответственно при 4.85 и 5.4 м.д. Эти данные подтверждают образование межмолекулярной водородной связи:



Но вследствие взаимодействия с дейтероацетоном в 10%-ном растворе ацетона- d_6 сигнал гидроксильной группы для данного соединения наблюдается при 8.33 м.д. Было исследовано также

время релаксации на ядрах ^1H , ^{13}C для метильной группы 2-пропенилфенола (необезгаженный образец) и получены значения соответственно 2.044 и 5.583 с.

Далее были исследованы производные 2-пропенилфенола, содержащие в своих структурах аминотимильный фрагмент. Сигнал гидроксильной группы в ^1H ЯМР-спектре для соединения 6-диэтиламиноэтил-2-пропенилфенола (без растворителя)



наблюдается при 10.52 м.д., а в 0.1%-ном растворе в CCl_4 – 9.97 м.д. Обнаруженное нами смещение сигнала гидроксильной группы в более сильное поле доказывает образование внутримолекулярной водородной связи.

Исследовано также время спин-решеточной релаксации (T_1) некоторых групп на ядрах ^{13}C соединения II (10%-ный необезгаженный образец в ацетоне- d_6). Полученные результаты приводятся в табл. 1.

Таблица 1. Времена спин-решеточной релаксации

Группа	T_1 , с
H_3C (в этильном фрагменте)	2.35
H_3C (в пропенильном фрагменте)	3.36
$-\text{H}_2\text{C}-\text{N}$	1.19
$-\text{N}-\text{CH}_2-\text{Ar}$	1.07
$\text{HC}=\text{}$ (при метильной группе)	2.26

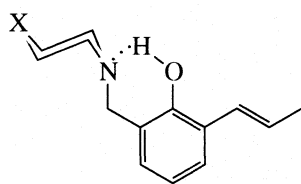
Из данных табл. 1 видно, что время релаксации метильной группы в этильном фрагменте меньше, чем в пропенильном фрагменте. Ослабление подвижности метильной группы в этильном фрагменте можно объяснить образованием внутримолекулярной водородной связи типа N...H.

С целью выявления влияния различных аминометильных фрагментов на образование водородной связи и молекулярную подвижность были исследованы и другие аминометилированные производные 2-пропенилфенола. Результаты исследований 6-морфолинометил-2-пропенилфенола (III) систематизированы в табл. 2. Эти данные были получены при различных концентрациях (*c*) его в CCl₄; влияние температуры было исследовано в 5%-ном растворе CCl₄.

Из табл. 2 видно, что при повышении температуры, как обычно, сигнал смещается в сильное поле (0.26 м.д.) и при повышении концентрации соединения сигнал гидроксильной группы в ¹H ЯМР-спектре тоже смещается в сильное поле (0.36 м.д.). В реальности должно быть наоборот. Видимо, это связано с подвижностью морфолин-ного фрагмента.

Для объяснения полученных результатов был исследован также 6-пиперидинометил-2-пропенилфенол (табл. 3). Температурная зависимость исследована также в 5%-ном растворе CCl₄.

Проведенные исследования подтверждают образование внутримолекулярной водородной связи в соединениях III и IV:



(X = O(III), C(IV)).

В необезгаженном образце для соединения III вычислено время спин-решеточной релаксации некоторых групп на ядрах ¹H, ¹³C (табл. 4).

С целью исключения влияния двойной связи и исследования наличия атома серы в структуре соединения был исследован аминометилированный фенолсульфид (V) в 0.01, 30, 50%-ных растворах CCl₄. Обнаружение сигнала гидроксильной группы в ¹H ЯМР-спектре соответственно при 8.79, 9.1 и 9.39 м.д. подтверждает образование внутримолекулярной водородной связи в 6-диметиламинметил-2-(β-амилтио)-изопропилфеноле:

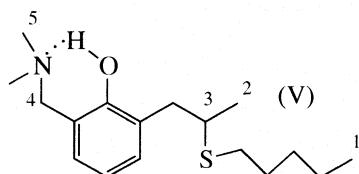


Таблица 2. Результаты исследований 6-морфолинометил-2-пропенилфенола (III)

<i>c</i> , %	δ, м.д.	<i>c</i> , %	δ, м.д.	<i>t</i> , °C	δ, м.д.
0.1	10.35	1.0	9.96	25	9.99
0.2	10.29	2.0	9.97	35	9.95
0.3	10.15	3.0	9.98	45	9.84
0.5	9.96	5.0	9.99	55	9.77
				65	9.73

Таблица 3. Результаты исследований 6-пиперидинометил-2-пропенилфенола (IV)

<i>c</i> , %	δ, м.д.	<i>t</i> , °C	δ, м.д.
0.01	9.97	25	10.49
0.1	9.93	35	10.39
0.2	9.99	45	10.28
3	10.20	55	10.20
5	10.49	65	10.14

Таблица 4. Время спин-решеточной релаксации

Группа	<i>T</i> ₁ , с
H ₃ C (для ¹ H)	1.73
HC= (для ¹ H)	2.67
H ₃ C (для ¹³ C)	3.96
HC= (для ¹³ C)	3.17
-N-CH ₂ -Ar (для ¹³ C)	1.09

Таблица 5. Значения *T*₁ и η для некоторых групп V

Фрагменты	<i>T</i> ₁ , с	η
H ₃ C (амил)	5.46	1.06
H ₃ C	1.44	1.37
HC-	2.65	1.29
H ₂ C-N	1.3	1.12
H ₃ C-N	1.27	1.14

В необезгаженном образце соединения V на ядрах ¹³C было вычислено время спин-решеточной, диполь-дипольной (ДД) и спин-вращательной (СВ) релаксации, а также η-фактор NOE (Nuclear Overhauser Effect) для некоторых групп (табл. 5, 6).

Сравнение значений времен релаксации трех метильных групп указывает на уменьшение подвижности метильных групп при атоме азота за счет образования внутримолекулярной водородной связи N...H. Метильные группы при атоме азота и изопропилном фрагменте стерически на-

Таблица 6. Характеристики СВ- и ДД-релаксации на ядрах ^{13}C соединения V

Атом	α , %	R_1 , c^{-1}	T_1 , с	α , %	R_1 , c^{-1}	T_1 , с
	СВ-релаксация			ДД-релаксация		
C1	47	0.0861	11.6	53	0.0971	10.3
C2	31.5	0.2188	4.57	68.5	0.4757	2.1
C3	35.5	0.1339	7.47	64.5	0.2434	4.11
C4	44	0.3385	2.95	56	0.4308	2.32
C5	43	0.3386	2.95	57	0.4488	2.2

пряжены, что приводит к ограничению быстрого внутреннего вращения. Однако следует отметить, что частичное внутреннее вращение в них происходит.

Таким образом, время релаксации служит чувствительным тестом на молекулярную динамику и может быть использовано для получения информации относительно конфигурации молекулы, а также об образовании больших молекулярных ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования образцов соединений проводили на импульсном спектрометре Bruker-300 (рабочая частота 300 и 75 МГц), снабженном регулятором температуры – датчиком VVT 3200. Значения спин-решеточной релаксации вычисляли методом импульсной последовательности инверсия–восстановление, фактор NOE вычисляли из спектров ^{13}C , снятых с и без NOE.

Образцы исследовали в растворе CCl_4 (для lock-сигнала использовано несколько капель ацетона- d_6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asho Y., Yoshioka S. // J. Pharm. Sci. 2006. V. 95(2). P. 318.
2. Pons M., Millet O. // Prog. in NMR Spect. 2001. V. 38. P. 267.
3. Кашаев Р.С., Идиатуллин З.Ш. // Журн. физ. химии. 2001. V. 75. № 2. С. 352.
4. Крушельницкий А.Г. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Казань, 2006. 50 с.
5. Roland R. // JMR. 2001. V. 149. P. 149.
6. Москва В.В. // СОЖ. 1999. Т. 2. С. 58.
7. Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. 288 с.

УДК 539.213

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И АНГАРМОНИЗМ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2008 г. Б. Д. Сандитов*, М. В. Дармаев*, Д. С. Сандитов**, В. В. Мантатов*

*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

**Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский научный центр,

Отдел физических проблем, Улан-Удэ

E-mail: <sanditov@bsu.ru>

Поступила в редакцию 04.07.2007 г.

Установлена взаимосвязь между температурой плавления и решеточным параметром Грюнайзена для ряда стеклообразующих оксидов. Развито представление о том, что при температуре плавления средняя энергия теплового движения кинетической единицы равна работе предельной деформации межатомной связи, соответствующей максимуму квазиупругой силы.

Следуя модели возбужденного состояния [1–3], допустим, что элементарным актом процесса плавления кристалла служит предельная деформация межатомной упругой связи или, что одно и то же, критическое смещение кинетической единицы (атома, группы атомов) из равновесного положения Δr_m , соответствующее максимуму силы притяжения между атомами (рис. 1). Такая кинетическая единица называется “возбужденным атомом”. При температуре плавления $T = T_f$ средняя энергия теплового движения возбужденного атома равна работе предельной деформации межатомной упругой связи Δr_m

$$\frac{1}{2}kT_f = \frac{a(\Delta r_m)^2}{2}, \quad (1)$$

где a – коэффициент жесткости связи, k – постоянная Больцмана, $a\Delta r_m$ – величина максимальной квазиупругой силы.

Из анализа динамики решетки и микроскопической интерпретации параметра Грюнайзена следует, что критическая деформация межатомной (межмолекулярной) связи обратно пропорциональна решеточному параметру Грюнайзена γ_L [4]

$$\Delta r_m/r_0 \cong 1/6\gamma_L. \quad (2)$$

Здесь r_0 – среднее расстояние между атомами. Как видно из этих формул, у кристаллических твердых тел одного структурного типа с одинаковым межатомным взаимодействием ($ar_0^2 \approx \text{const}$) должна наблюдаться линейная корреляция между температурой плавления и обратной величиной квадрата решеточного параметра Грюнайзена:

$$T_f = \left(\frac{ar_0^2}{36k}\right)\frac{1}{\gamma_L^2}. \quad (3)$$

Величина γ_L является функцией коэффициента поперечной деформации (коэффициента Пуассона) μ [5]

$$\gamma_L \cong 0.7(1 + \mu)/(1 - 2\mu). \quad (4)$$

Известна аналогичная, но несколько иная формула, следующая из других исходных посылок [6]: $\gamma_L = (3/2)(1 + \mu)/(2 - 3\mu)$. По экспериментальным данным [7] нами построен график зависимости температуры плавления T_f от $(1/\gamma_L^2)$ для ряда кри-

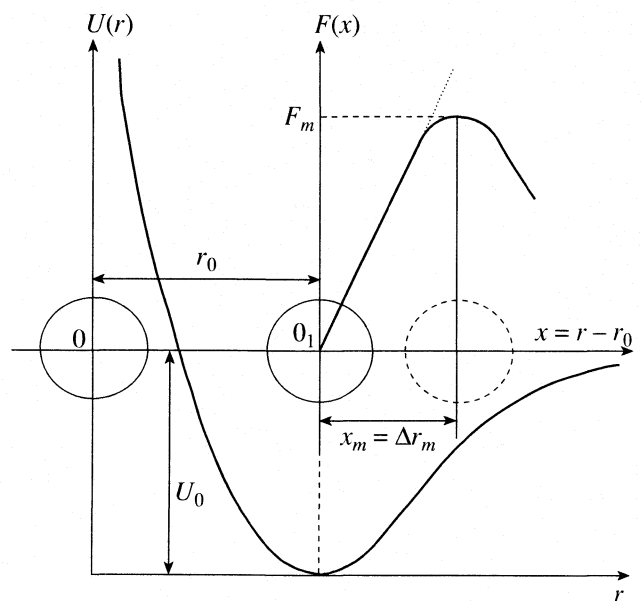


Рис. 1. Схема возбуждения атома (межатомной связи); Δr_m – предельная деформация связи (критическое смещение атома), соответствующая максимуму силы межатомного притяжения F_m ; r_0 – среднее расстояние между атомами.

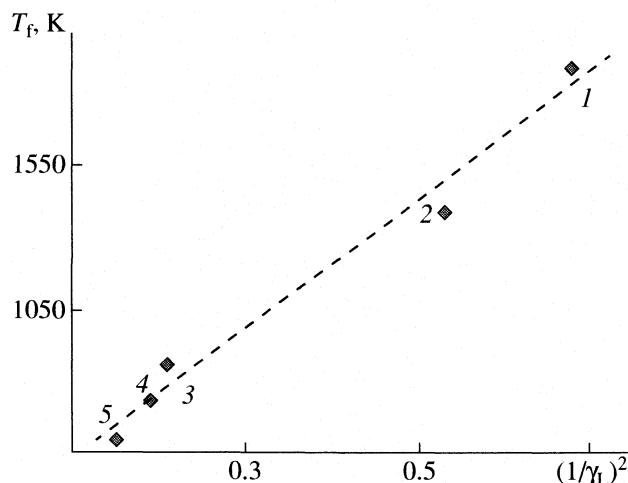


Рис. 2. Корреляция между температурой плавления T_f и квадратом обратной величины решеточного параметра Грюнайзена $(1/\gamma_L)^2 \cong 2(1-2\mu)^2/(1+\mu)^2$; 1 – SiO_2 , 2 – GeO_2 , 3 – P_2O_5 , 4 – B_2O_3 , 5 – As_2O_3 .

сталлических оксидов (рис. 2). Параметр Грюнайзена γ_L вычисляли по формуле (4) из величин μ . Как видно, наблюдается вполне удовлетворительная корреляция между T_f и $1/\gamma_L^2 \approx 2(1-2\mu)^2/(1+\mu)^2$.

В работах [2, 8] развито представление о том, что размягчение стекла при нагревании обусловлено плавлением локальных микрообластей структуры. Установлена определенная взаимосвязь между условием стеклования жидкости и критерием плавления кристаллов [2]. Кроме того, известно приближенное правило “двух третей” для корреляции между температурами стеклования и плавления: $T_g \approx (2/3)T_f$ [9].

Поэтому можно предположить, что температура стеклования T_g , как и T_f , обратно пропорциональна квадрату решеточного параметра Грюнайзена: $T_g \sim (1/\gamma_L^2)$. Действительно, для ряда стекол такое предположение оправдывается. В качестве примера на рис. 3 приводятся зависимости T_g от $(1/\gamma_L^2)$ для калиево- и свинцовосиликатных стекол.

Таким образом, процессы плавления и размягчения рассматриваемых твердых тел тесно связаны с ангармонизмом колебаний решетки [8]. Представляет интерес тот факт, что температуры плавления кристалла и размягчения стекла являются

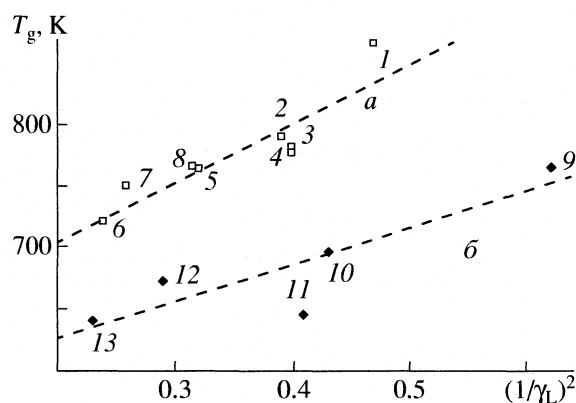


Рис. 3. Зависимости температуры стеклования T_g от величины $2(1-2\mu)^2/(1+\mu)^2$ для калиевосиликатных стекол $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (а, содержание K_2O : 1 – 5, 2 – 13, 3 – 15, 4 – 16, 5 – 20, 6 – 25, 7 – 30, 8 – 32 мол. %) и стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ (б, содержание PbO : 9 – 30, 10 – 45, 11 – 50, 12 – 55, 13 – 60 мол. %).

функциями коэффициента Пуассона μ – параметра линейной теории упругости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-01-00071а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сандитов Д.С. // Докл. АН. 2003. Т. 390. № 2. С. 209.
2. Сандитов Д.С., Цыдытов Ш.Б. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 5. С. 906.
3. Сандитов Б.Д., Аграфонов Ю.В., Сандитов Д.С. // Там же. 2005. Т. 79. № 7. С. 1354.
4. Сандитов Б.Д., Мантатов В.В., Сандитов Д.С. // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 9. С. 1679.
5. Сандитов Б.Д., Дармаев М.В., Сандитов Д.С., Мантатов В.В. // Там же. 2007. Т. 49А. № 6. С. 1250.
6. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 8. С. 140.
7. Bridge B., Patel N.D., Waters D.N. // Physica Status Solids. 1983. V. A-74. № 2. P. 655.
8. Убеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 316 с.
9. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 541.183

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ ПАРОВ ЭТАНОЛА
МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛЕНКОЙ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ
АРАХИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2008 г. А. И. Михайлов, Е. Г. Глуховской

Саратовский государственный университет

E-mail: MikhailovAI@info.sgu.ru, Gluhovskoy@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 19.03.2007 г.

Представлены результаты исследований сорбции этанола из газовой фазы мономолекулярным слоем арахидиновой кислоты, нанесенным на поверхность никелевой подложки методом Ленгмюра–Блоджетт. Исследования проведены с использованием разработанного действующего макета датчика на основе полевого транзистора. Установлено, что процессы сопровождаются изменением потенциала поверхности никелевой подложки. Обнаружена связь вида зависимости тока транзистора I_D от времени t с условиями нанесения пленки Ленгмюра–Блоджетт. Показано, что величина и характерное время изменения сигнала при смене атмосфер зависят от давления нанесения монослоя и, следовательно, от его фазового состояния на водной поверхности в момент переноса на твердую подложку. Проведено сравнение экспериментальной зависимости $I_D(t)$ и зависимости заполнения поверхности монослоя арахидиновой кислоты молекулами сорбента от времени, рассчитанной по модели Ленгмюра. Сделан вывод о применимости данной модели для описания сорбции паров этанола монослоем пленки Ленгмюра–Блоджетт арахидиновой кислоты в случае низких парциальных давлений ($p \leq 0.05p_0$, p_0 – давление насыщенных паров).

Применение полевых транзисторов (ПТ) в газовых сенсорах известно давно [1–5]. Использование ПТ решает многие проблемы с преобразованием энергии химического взаимодействия сорбента с сорбатом в электрический сигнал. Наряду с газовыми датчиками на основе ПТ существуют и другие системы аналогичного назначения, основанные на изменении их электрических характеристик – сопротивления [6, 7] и емкости [8]. Для повышения эффективности таких датчиков на газочувствительную поверхность наносят специальные покрытия: тонкие пленки металлов и оксидов металлов, обладающих каталитическими свойствами (Pd, Au, Pt, Ir, NiO, SnO₂ и др.) [6, 9–11], органические пленки в качестве разделительных мембран – полимеры [12], жирные кислоты [5, 13] и пр.

До настоящего времени в сенсорных системах использовались многослойные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) [5, 12], имеющие, как правило, более десятка слоев. Известно [13, 14], что даже если мономолекулярная пленка является полярной и имеет нескомпенсированный дипольный момент, получение полярных многослойных пленок (X- или Z-типов) по технологии Ленгмюра–Блоджетт сопряжено с известными трудностями. При послойном переносе очередного монослоя на твердую подложку он может оказаться перевернутым по отношению к предыдущему слою, формируя тем самым энергетически более выгодную неполярную структуру – пленки Y-типа. Вполне

вероятно, что именно благодаря полярности пленок (когда в сорбирующем слое присутствует нескомпенсированный дипольный момент) создаются дополнительные благоприятные условия для более эффективного перераспределения зарядов в пленке при сорбции молекул газа сорбата.

В связи с этим в данной работе проведено исследование монослойных ПЛБ арахидиновой кислоты, нанесенных на поверхность никелевой пластины, электрически соединенной с затвором ПТ, которое показало, что мономолекулярная ПЛБ арахидиновой кислоты при сорбции молекул этанола может существенно менять потенциал никелевой подложки. Этого оказывается достаточно для получения заметной реакции ПТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрическая схема установки и схема отдельных узлов проточной парогазовой камеры для подачи смеси воздуха с парами этанола к чувствительному элементу датчика представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Основным элементом макета датчика является полевой транзистор I с изолированным затвором и встроенным каналом n -типа (КП305Д). На сток ПТ подавалось стабилизированное напряжение $V_D = +5$ В от блока питания. В цепь затвора последовательно включены резистор R_G для защиты ПТ от пробоя статическим электричеством и чувствительный

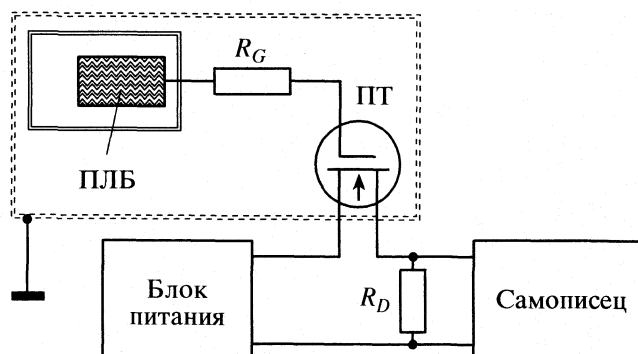


Рис. 1. Электрическая схема установки для исследования процессов адсорбции и десорбции этанола из газовой фазы на основе полевого транзистора.

элемент 2 – плоская никелевая пластина размером $10 \times 20 \times 0.3 \text{ мм}^3$, на обе плоские стороны которой нанесен мономолекулярный слой X-типа ПЛБ арахиновой кислоты. Нанесение проведено при комнатной температуре с поверхности дистиллированной воды по методу Ленгмюра–Блуджетт [13].

Исследования проводились в проточной газовой камере 3, защищенной экраном (заземленной металлической сеткой) от неконтролируемого воздействия электрических полей, показанным на рис. 1 двойной замкнутой пунктирной линией. Сверху на съемной стенке проточной камеры была смонтирована плата макета датчика с полевым транзистором 1 и схемой для обеспечения его работы. На рис. 2 показан также рассекающий газовый поток 4, а стрелками 5 – направление газового потока в проточной камере. Зависимость тока стока ПТ от времени $I_D(t)$ регистрировалась двухкоординатным самописцем. Смещение пера самописца было пропорционально току стока I_D и напряжению на резисторе $R_D = 1 \text{ кОм}$, включенном в цепь стока ПТ. Наведение на затворном электроде ПТ отрицательного заряда уменьшает ток I_D , а положительного – увеличивает I_D .

Рабочая парогазовая смесь готовилась в отдельном резервуаре и подавалась в проточную камеру с постоянной скоростью. Парциальное давление паров этанола в рабочей смеси $p = 0.0025p_0$ (p_0 – давление насыщенных паров) соответствовало концентрации молекул паров этанола $\sim 90\text{--}100 \text{ ppm}$ (1 ppm – одна частица какого-то компонента на один миллион частиц, составляющих смесь) при $20\text{--}22^\circ\text{C}$.

При $p \leq 0.05p_0$ для подавляющего большинства газов и паров сорбционные процессы описываются законами Генри:

$$\theta_0 = kp$$

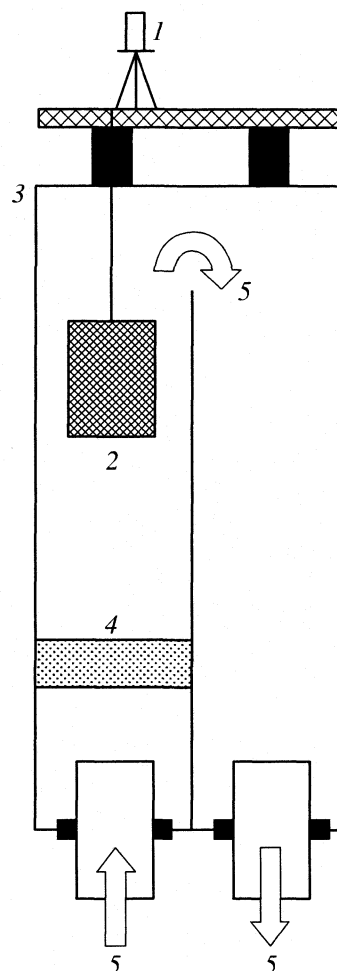


Рис. 2. Расположение основных элементов проточной парогазовой камеры с датчиком на основе полевого транзистора: 1 – полевой транзистор на макетной плате, 2 – никелевая пластина с пленкой Ленгмюра–Блуджетт, 3 – проточная парогазовая камера, 4 – сетка-рассекатель газового потока, 5 – направление движения газового потока.

и Ленгмюра:

$$\theta_0 = b(T)p/[1 + b(T)p],$$

где θ_0 – стационарная степень заполнения центров адсорбции (при $t \rightarrow \infty$), k – постоянная, $b(T)$ – температурно-зависимая константа адсорбционного равновесия [14, 15], равная

$$b(T) = k_2/k_1,$$

где k_1 – скорость десорбции, k_2 – скорость адсорбции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При использовании в качестве чувствительного элемента чистой никелевой подложки без монослоя арахиновой кислоты (Arh) изменений тока стока I_D в результате воздействия паров этанола

не происходит, т.е. нанесение монослоя на никелевую подложку принципиально изменяет условия сорбции на ней. На рис. 3 приведены зависимости тока стока I_D от времени t для ПТ с подсоединенной к затвору никелевой пластиной, на которую был нанесен монослой арахидиновой кислоты. В экспериментах исследовались ПЛБ Arh, полученные при различном поверхностном давлении $\pi = 5, 10, 15, 22$ мН/м.

Как видно из рис. 3, после момента подачи парогазовой смеси воздуха с парами этанола (этот момент отмечен на рис. 3 символом “↓”) в проточную камеру вначале отмечается наличие короткого по времени (не более 2–3 с) сверхлинейного лаг-периода на зависимости тока стока I_D от времени t , затем квазилинейный, а далее – сублинейный (с выходом практически на насыщение) участки на зависимости I_D от t . Увеличение тока стока I_D свидетельствует о появлении заряда на поверхности никелевой пластины, связанного с адсорбцией молекул этанола монослоем Arh. Наличие упомянутого короткого лаг-периода не носит принципиального характера в данном исследовании и объясняется особенностью работы установки дозирования паров этанола, которая при переключении со стандартной атмосферы на исследуемую парогазовую смесь путем продувки камеры создает небольшое избыточное давление (не более 5–7% от атмосферного). Это приводит не к мгновенному (хотя и кратковременному), а с некоторым запаздыванием (лаг-периодом) установлению стационарного значения концентрации паров этанола в парогазовой смеси, контактирующей с монослоем Arh.

Следует отметить также, что после достижения током стока I_D максимального значения на некоторых из приведенных кривых наблюдается незначительный спад величины тока стока (“прогиб” вниз), наличие которого объясняется снижением давления парогазовой смеси в камере до атмосферного за счет постепенного стравливания небольшого избыточного давления, созданного при напуске в камеру газовой смеси, содержащей пары этанола. Таким образом, этот “прогиб” также связан с особенностью работы установки смеси атмосферы.

В результате продувки проточной камеры чистым атмосферным воздухом без паров этанола (момент ее начала отмечен символом “↑”) ток стока I_D возвращается к первоначальным значениям, что свидетельствует о десорбции молекул этанола с поверхности никелевой пластины, покрытой монослоем Arh.

Если предположить, что ток стока I_D пропорционален заряду на никелевой пластине, который, в свою очередь, пропорционален количеству заполненных адсорбционных центров, то зависимость $I_D = I_D(t)$ можно сопоставить с зависимо-

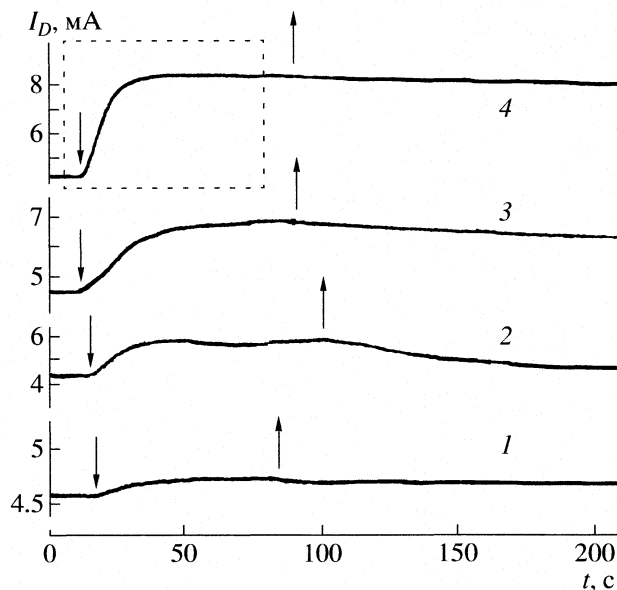


Рис. 3. Зависимости тока стока полевого транзистора от времени при сорбции паров этанола на никелевых пластинах с монослоем ПЛБ арахидиновой кислоты, нанесенном при различных поверхностных давлениях: $\pi = 5$ (1), 10 (2), 15 (3), 22 мН/м (4). Стрелками отмечены моменты подачи в проточную камеру воздушного потока с парами этанола (↓) и без них (↑).

стью степени заполнения адсорбционных центров от времени $\theta(t)$ при условии монослойного заполнения адсорбатов сорбирующей поверхности:

$$\theta(t) = \theta_0 [1 - \exp(-t/\tau_{ef})],$$

где τ_{ef} – эффективное время релаксации процесса сорбции, а θ_0 – стационарный уровень заполнения адсорбционных центров (при $t \rightarrow \infty$).

Как видно из рис. 4, зависимости $I_D(t)$ очень близки по характеру к зависимостям $\theta(t)$. Время нарастания и спада значений тока стока зависит от поверхностного давления π , при котором была нанесена ПЛБ. Кроме того, величина поверхностного давления при нанесении монослоя Arh на никелевую пластину влияет также и на характер зависимостей тока стока I_D от времени, и на величину максимальных отклонений тока стока от начального значения, что также видно из рис. 3. Так, для монослоя, нанесенного при поверхностном давлении $\pi = 22$ мН/м, максимальное увеличение тока стока при подаче парогазовой смеси воздуха с парами этанола составляет >30% от значения тока стока до подачи воздуха с парами этанола (кривая 4 на рис. 3). Такому увеличению тока соответствует увеличение потенциала на затворе ПТ (~1 В). Таким образом, чувствительность схемы с применением данного типа ПТ составляет $\sim 10^{-2}$ В/ppm. Определенное из полученных экспериментальных зависимостей значение эффективного времени релаксации процесса сорбции $\tau_{ef} \approx 10$ с. Полученные

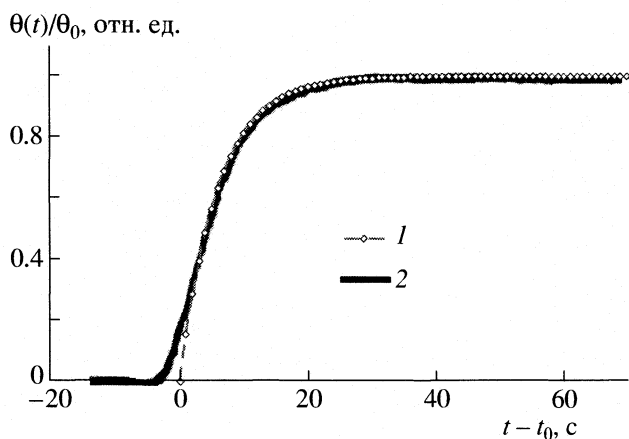


Рис. 4. Зависимость степени заполнения центров адсорбции от времени для случая монослойного заполнения поверхности адсорбатом (1 – модель Ленгмюра при $\tau_{ef} = 6$ с). Для сравнения рассчитанная зависимость $\theta(t)/\theta_0$ наложена на экспериментальную (2) зависимость $I_D(t)$ (см. обведенный пунктирной линией участок на рис. 3).

величины чувствительности и τ_{ef} хорошо соответствуют приводившимся ранее [1].

Полное восстановление исходных значений I_D после подачи чистого воздуха без паров этанола длилось несколько часов. Подогрев никелевой подложки с ПЛБ Arh до 45–50°C позволял сократить время восстановления значений тока I_D до единиц секунд. Для экспериментов, в которых на поверхности никелевой пластины монослой был нанесен при меньших поверхностных давлениях, нарастание тока при подаче парогазовой смеси воздуха с парами этанола происходило медленнее, а восстановление исходных значений I_D при подаче чистого воздуха занимало меньшее время.

Следует отметить, что, подбирая величину поверхностного давления нанесения ПЛБ, можно добиться практически одинаковых времен протекания процессов сорбции и десорбции без термической стимуляции процесса десорбции. Такое примерное равенство времен нарастания I_D и возврата его к исходному значению было достигнуто при давлении $\pi = 10$ мН/м (рис. 3, кривая 2). Установленная особенность имеет практический интерес для создания чувствительных слоев для датчиков не только потенциметрических, но и других систем.

Различия динамики адсорбции и десорбции для монослоев, перенесенных на поверхность никелевой подложки при разном поверхностном давлении, можно связать с состоянием монослоя в момент переноса. В [16] указывалось, что при постепенном увеличении поверхностного давления монослой на поверхности водной субфазы в своем формировании проходит несколько стадий. В начальной стадии конденсации в монослой возника-

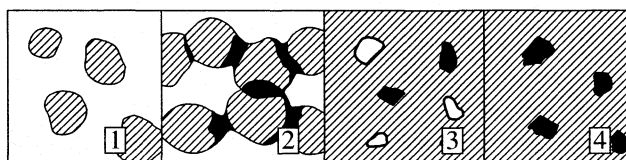


Рис. 5. Модель, поясняющая формирование макроструктуры монослоя, находящегося при различном поверхностном давлении на поверхности водной субфазы [16]: фрагмент 1 – состояние монослоя в начальной стадии до взаимодействия мономолекулярных островков, 2 – состояние монослоя в начальной стадии объединения островков, 3 – состояние монослоя при одновременном наличии в нем многослойных областей (черные участки) и участков поверхности субфазы, не покрытых монослоем (белые участки), 4 – состояние монослоя при сплошном покрытии поверхности субфазы.

ют островки (фрагмент 1 на рис. 5), которые при сжатии объединяются в более крупные образования. Дальнейшее сжатие приводит к появлению бислойных или даже многослойных областей в местах контакта островков (фрагменты 2 и 3). Одновременно с этим на поверхности воды присутствуют не заполненные монослоем участки, которые при сжатии постепенно исчезают. В заключительной фазе сжатия (фрагмент 4) монослой полностью покрывает поверхность воды с включениями бислойных или многослойных областей, которые служат зародышами для роста объемной фазы при развитии коллапса.

Предполагая, что при формировании мономолекулярной ПЛБ степень заполнения площади подложки островками упорядоченного монослоя увеличивается при повышении поверхностного давления нанесения, а также считая, что сорбционные процессы идут при непосредственном участии монослоя, находящегося в упорядоченном состоянии, можно сделать вывод о том, что при большем поверхностном давлении нанесения π все большая и большая часть никелевой подложки становится покрытой участками упорядоченного монослоя, а значит, все большая и большая ее часть участвует в сорбционных процессах. Это, в итоге, приводит к увеличению чувствительности датчика на ПТ.

Таким образом, задавая различное поверхностное давление π при нанесении ПЛБ, можно создавать на поверхности твердых подложек условия для протекания процессов адсорбции и десорбции разного характера. С точки зрения практических применений, такая связь дает возможность, управляя свойствами мономолекулярного слоя ПЛБ при ее формировании на поверхности субфазы и последующем перенесении на твердую подложку, получать физико-химические системы не просто с разной по величине чувствительностью к сорбенту (пару или газу), но и с различными свойствами, например с быстрым нести-

мулированным процессом десорбции или, наоборот, обладающих долгосрочной химической памятью [17–19].

Работа выполнена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ “Развитие научного потенциала высшей школы” № 4029, а также в рамках ФЦНТП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники” на 2002–2006 годы” РИ-19.0/002/227 (Государственный контракт от 26 октября 2005 г. № 02.442.11.7183).

Авторы выражают благодарность С.В. Мокроусову за помощь в подготовке и проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биосенсоры: основы и приложения / Пер. с англ. Под ред. Э. Тёрнера, И. Карубе, Дж. Уилсона. М.: Мир, 1992. 616 с.
2. Sun L., Wen C., Chao X. et al. // *Thin Solid Films*. 1992. V. 210–211. Pt. 2. P. 486.
3. Arisawa S., Yamamoto R. // *Ibid*. 1992. V. 210–211. Pt. 2. P. 443.
4. Репинский С.М. // *Журн. структур. химии*. 1993. Т. 34. № 6. С. 86.
5. Kim D.-K., Choi Y.-S., Chang J.-S., Kwon Y.-S. // *Thin Solid Films*. 1998. V. 327–329. P. 612.
6. Рябцев С.В., Тутов Е.А., Бормонтов Е.Н. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2001. Т. 35. № 7. С. 869.
7. Васильев Р.Б., Гаськов А.М., Румянцева М.Н. и др. // Там же. 2001. Т. 35. № 4. С. 436.
8. Климов Б.Н., Авдеев А.А., Глуховской Е.Г. и др. Датчик дыма // Пат. на полезную модель № 33652 RU, 7G01 N27/12. Приоритет от 24.06.2003. Дата рег. 27.10.2003. Патентообладатель Саратовский гос. университет. Бюлл. № 30.
9. Ross J., Robins I., Webb B.C. // *Sensors Actuators*. 1987. V. 11. P. 73.
10. Spetz A., Armgarth M., Lundstrom I. // *Ibid*. 1987. V. 11. P. 349.
11. Балоба В.И., Грицык В.Ю., Давыдова Т.А. и др. // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Т. 39. № 2. С. 285.
12. Reemts J., Parisi J., Schlettwein D. // *Thin Solid Films*. 2004. V. 466. № 1–2. P. 320.
13. Petty M.C. *Langmuir-Blodgett films. An introduction*. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. 234 p.
14. Адамсон А. *Физическая химия поверхностей*. М.: Мир, 1979. 568 с.
15. Грег С., Синг К. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. М.: Мир, 1970. 400 с.
16. Абрамсон А.А., Голоудина С.И. // *Успехи коллоидной химии*. Л.: Химия, 1991. С. 239.
17. Науменко Г.Ю., Климов Б.Н., Глуховской Е.Г. и др. // Тр. науч.-техн. семинара “Перспективные подходы к решению проблем экологической безопасности Нижнего Поволжья в связи с разработкой и эксплуатацией нефтегазовых месторождений с высоким содержанием сероводорода”. Астрахань: АГТУ, 1997. С. 4.
18. Климов Б.Н., Глуховской Е.Г., Авдеев А.А. и др. // Тез. докл. Рос. конф. “Новые материалы для нано- и микроэлектроники”. М., 2001. С. 23.
19. Глуховской Е.Г. *Формирование ленточных пленок и исследование возможности их применения*: Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. Саратов: Саратовск. гос. ун-т, 2005. 16 с.

УДК 543.544

О РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ РАБОТЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ТРЕХПОТОЧНОГО УСТРОЙСТВА ПРИ РАВНОВЕСНОМ РАЗДЕЛЕНИИ БИНАРНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

© 2008 г. Г. А. Сулаберидзе, В. Д. Борисевич

Московский инженерно-физический институт (государственный университет)

E-mail: sula39@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2007 г.

Обсуждены формулы для расчета разделительной способности и термодинамической работы в трехпоточном разделительном элементе и каскаде при разделении бинарной газовой смеси.

В работах [1–4] были предприняты попытки обоснования понятий работы разделения отдельной ступени и разделительного каскада в целом с точки зрения термодинамики. При этом был допущен ряд неточностей и ошибок и, к сожалению, вне обсуждения оказались фундаментальные работы по указанной проблеме [5–7]. Мы считаем целесообразным высказать свое мнение по этим важным для практики вопросам.

По нашему мнению, вопросы и замечания к указанным работам возникают в первую очередь вследствие того, что в них отсутствует необходимое разграничение между условным понятием “работа разделения” или “разделительная способность” ступени или каскада (не физические величины) и физической (термодинамической) работой, затрачиваемой в процессе разделения. В технологии разделения изотопических смесей понятия “работа разделения”, “разделительная мощность (способность)” имеют большое значение, так как их использование позволяет, не прибегая к сложным расчетам, оценить удельные затраты на производство обогащенного продукта [8–10]. Количественно “работу разделения” или “разделительную способность” (“работу разделения” в единицу времени) трехпоточного (один входной, два выходных потока) разделительного устройства определяют следующим образом:

$$W = q'\Phi(x') + \Phi q''(x'') - q\Phi(x), \quad (1)$$

где q – поток питания разделительного устройства, x – концентрация ценного компонента в потоке питания, q' и q'' – потоки продукта и отвала, x' и x'' – концентрации ценного компонента в этих

потоках соответственно, $\Phi(x)$ – функция, которую называют потенциалом разделения:

$$\Phi(x) = (2x - 1) \ln \frac{x}{1-x}. \quad (2)$$

В случае слабого обогащения ($\alpha = x'(1-x'')/x''(1-x') \sim 1$) соотношение (1) обычно преобразуют к виду [11]

$$W = (1/2)\theta(1-\theta)q(\alpha-1)^2, \quad (3)$$

где $\theta = q'/q$, $1-\theta = q''/q$. Если разделительное устройство работает в “симметричном режиме” ($\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$), где $\beta = x'(1-x)/x(1-x')$, $\gamma = x(1-x'')/x''(1-x)$, причем величина α произвольна, то выражение для разделительной способности (1) принимает вид [11]

$$W = q \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}. \quad (4)$$

Соотношения (1)–(4) были получены Дираком, Пайерлсом и Фуксом в ходе выполнения Манхэттенского проекта более полувека назад [8, 9]. Тем не менее, до сих пор появляются работы, в которых обсуждается физический (термодинамический) смысл работы разделения W и ищется связь величины W с термодинамической работой (мощностью), которую необходимо затратить для заданного разделения [1–4, 11].

Известно, что необходимая минимальная работа, которую необходимо затратить при обратимом изобарно-изотермическом разделении смеси, равна [6, 10, 12, 13]:

$$W_T = -T\Delta S_{\text{разд}} = T\Delta S_{\text{см}}, \quad (5)$$

где $\Delta S_{\text{разд}}$ – обратимое уменьшение энтропии при разделении смеси, $\Delta S_{\text{см}}$ – обратимое увеличение энтропии смешения. Величину $-\Delta S_{\text{разд}} = \Delta S_{\text{см}}$ мож-

но рассчитать следующим образом [14–16]. Возрастание энтропии при образовании 1 моля смеси идеальных газов (идеального раствора) из чистых компонентов равно

$$-R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (6)$$

Тогда для трехпоточного разделительного устройства имеем

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= -\Delta S_{\text{разд}} = \\ &= R[-q\Phi_s(x) + q'\Phi_s(x') + q''\Phi_s(x'')], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\Phi_s(x) = x \ln x + (1-x) \ln(1-x). \quad (8)$$

Функцию Φ_s для определенности назовем “энтропийным потенциалом разделения”. С учетом (8) выражение для необходимой минимальной работы (5) переписывается

$$W_T = RT[q'\Phi_s(x') + q''\Phi_s(x'') - q\Phi_s(x)]. \quad (9)$$

Обратим внимание на принципиальное отличие потенциалов (2) и (8), заключающееся в том, что энтропийный потенциал разделения (8) конечен при любых концентрациях, а просто потенциал разделения (2) неограниченно возрастает при стремлении концентрации к нулю или единице. Последнее означает, что для получения чистых компонентов необходимо затратить бесконечно большую “разделительную мощность”, тогда как термодинамическая работа (в единицу времени), затрачиваемая на полное разделение, будет конечна.

Действительно, для случая полного разделения, когда $x' \approx 1$, $x'' \approx 0$, из (8), (9) получаем

$$W_T = -RTq[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (10)$$

Максимальное значение W_T , равное $RTq \ln 2$, соответствует случаю полного разделения q эквимолярной смеси ($x = 0.5$). Несмотря на формальное различие потенциалов (2) и (8), связь между величинами существует. Впервые для случая слабого обогащения ($\alpha \sim 1$) она была получена Пайерлсом и Фуксом в 1941 г. [6]. В случае слабого обогащения величины $\delta' = x' - x$, $\delta'' = x - x''$ и $\delta = \delta' + \delta'' = x' - x''$ ($\delta/x \ll 1$) могут быть представлены в виде

$$\delta' = (1-\theta)(\alpha-1)x(1-x), \quad (11)$$

$$\delta'' = \theta(\alpha-1)x(1-x), \quad (12)$$

$$\delta = (\alpha-1)x(1-x). \quad (13)$$

С учетом соотношений (11)–(13) выражение (10) представим в виде

$$\begin{aligned} W_T &= RTq \times \\ &\times [\theta\Phi_s(x+\delta') + (1-\theta)\Phi_s(x-\delta'') - \Phi_s(x)]. \end{aligned} \quad (14)$$

Разлагая функции $\Phi_s(x+\delta')$ и $\Phi_s(x-\delta'')$ в ряд Тейлора в окрестности точки x , ограничиваясь члена-

ми второго порядка малости, учитывая балансное уравнение $\theta\delta' = (1-\theta)\delta''$ и подставляя результаты в (14), получаем

$$W_T = RTq \frac{\theta(1-\theta)}{2} \delta^2 \frac{d^2\Phi_s}{dx^2}. \quad (15)$$

Учитывая, что $\delta = (\alpha-1)x(1-x)$ и $d^2\Phi_s/dx^2 = 1/x(1-x)$ из (15), (7) и (3) имеем

$$\begin{aligned} W_T &= RTx(1-x) \frac{\theta(1-\theta)}{2} q(\alpha-1)^2 = \\ &= RTx(1-x)W, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}} &= -\Delta S_{\text{разд}} = Rx(1-x) \frac{\theta(1-\theta)}{2} q(\alpha-1)^2 = \\ &= Rx(1-x)W. \end{aligned} \quad (17)$$

Из (16) и (17) непосредственно следует, что величина “разделительной мощности (способности)” разделительного устройства при слабом обогащении прямо пропорциональна W_T (или уменьшению энтропии). В соответствии с (17), изменение энтропии $-\Delta S_{\text{разд}}$ пропорционально произведению концентраций $x(1-x)$. Согласно современным представлениям, это произведение определяет вероятность нахождения в смеси пары различных молекул. Следовательно, “разделительная мощность (способность)” равна отношению безразмерной термодинамической работы (в единицу времени) W_T/RT (безразмерного изменения энтропии $-\Delta S_{\text{разд}}/R$) к величине этой вероятности.

Таким образом, величина $W_T/W = RTx(1-x)$, имеющая максимум при разделении эквимолярной смеси ($x = 0.5$), представляет собой минимальное количество энергии, приходящееся на единицу работы разделения в предположении слабого разделения и термодинамической обратимости процесса.

В общем случае произвольных значений концентраций и условия $\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$ термодинамическая работа (9) будет иметь следующий вид [5]:

$$\begin{aligned} W_T &= RTq \left[\frac{\alpha^{1/2}}{1+\alpha^{1/2}} \ln \frac{\alpha^{1/2}}{1+(\alpha^{1/2}-1)x} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{1+\alpha^{1/2}} \ln \frac{1}{\alpha^{1/2} - (\alpha^{1/2}-1)x} \right] x + \\ &+ \left[\frac{1}{1+\alpha^{1/2}} \ln \frac{1}{1+(\alpha^{1/2}-1)x} + \right. \\ &+ \left. \frac{\alpha^{1/2}}{1+\alpha^{1/2}} \ln \frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} - (\alpha^{1/2}-1)x} \right] (1-x). \end{aligned} \quad (18)$$

В частном случае разделения эквимольной бинарной смеси ($x = 0.5$) формула (18) упростится:

$$W_T = \frac{RTq}{\alpha^{1/2} + 1} \left[\ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} + \alpha^{1/2} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \right]. \quad (19)$$

В другом частном случае слабого обогащения ($\alpha \sim 1$) общее выражение для термодинамической работы значительно упростится за счет разложения логарифмов в ряд. Полученное выражение при учете только первого члена разложения совпадает с разделительной способностью трехпоточного устройства (3), рассчитанной в предположении о симметричности его работы с точностью до константы RT . Это свидетельствует о том, что для данного частного случая термодинамическая работа может рассматриваться как нулевое приближение разделительной работы (с точностью до константы) [5].

Из сравнения выражений для термодинамической работы (18) и (19) с разделительной способностью (4) следует вывод о том, что в общем случае для разделительного устройства, работающего в симметричном режиме, явной связи между величинами W_T и W не существует.

При дополнительном условии $x \ll 1$ (концентрирование примесей из смеси) соотношение (18) после несложных преобразований с учетом (4) приводится к соотношению:

$$W_T = RTxq \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = RTxW \quad (20)$$

$$\text{или } \frac{W_T}{W} = RTx.$$

Аналогично для случая $x \sim 1$, соответствующего глубокой очистке смеси, соотношение (18) преобразуется к виду:

$$W_T = RT(1-x)q \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = RT(1-x)W$$

или

$$W_T/W = RT(1-x). \quad (21)$$

Подчеркнем еще раз, что формулы (20) и (21) приближенно справедливы только для частных случаев $x \ll 1$ и $x \sim 1$.

Отметим, что все приведенные выше формулы описывают разделительный процесс, как в отдельной ступени, так и в многоступенчатой установке (каскаде). В последнем случае q , q' и q'' следует трактовать как потоки питания, отбора и отвала (Π_0 , Π_p и Π_w) из каскада, а x , x' , x'' – как концентрации целевого компонента в этих потоках (x_0 , x_p , x_w). Соответственно θ определяется отношением пото-

ков $\tilde{\theta} = \Pi_p/\Pi_0$, под α и β понимаются величины $\tilde{\alpha} = x_p(1-x_w)/x_w(1-x_p)$, $\tilde{\beta} = x_p(1-x_0)/x_0(1-x_p)$.

При этом следует иметь в виду, что “разделительная способность каскада”

$$W_K = \Pi_0[\tilde{\theta}\Phi(x_p) + (1-\tilde{\theta})\Phi(x_w) - \Phi(x_0)] \quad (22)$$

и минимальная термодинамическая работа (в единицу времени)

$$W_{T,K} = RT\Pi_0 \times [\tilde{\theta}\Phi_s(x_p) + (1-\tilde{\theta})\Phi_s(x_w) - \Phi_s(x_0)] \quad (23)$$

будут равны суммам соответствующих величин на ступенях каскада, т.е.

$$\sum_{i=1}^N W_i = W_K, \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^N W_{T,i} = W_{T,K}, \quad (25)$$

где N – число ступеней в каскаде, только в случае отсутствия смешивания потоков с разными концентрациями в его “узлах”, что имеет место в так называемом идеальном каскаде. Во всех других случаях, например в каскаде с постоянной величиной θ , на ступенях будут иметь место неравенства

$$\sum_{i=1}^N W_i > W_K, \quad (26)$$

$$\sum_{i=1}^N W_{T,i} > W_{T,K}. \quad (27)$$

Из соотношения (24) непосредственно следует формула для расчета минимального числа разделительных элементов, которые требуются для решения разделительной задачи в случае, когда все элементы работают в одинаковом режиме для малых обогащений ($\alpha \sim 1$)

$$Z_{\min} = \frac{\Pi_0[\tilde{\theta}\Phi(x_p) + (1-\tilde{\theta})\Phi(x_w) - \Phi(x_0)]}{q_0(\alpha - 1)^2/8}, \quad (28)$$

для произвольных α и $\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$

$$Z_{\min} = \frac{\Pi_0[\tilde{\theta}\Phi(x_p) + (1-\tilde{\theta})\Phi(x_w) - \Phi(x_0)]}{q_0[(\alpha^{1/2} - 1)/(\alpha^{1/2} + 1)] \ln \alpha^{1/2}}, \quad (29)$$

где q_0 – производительность отдельного элемента. Кроме того, авторы хотели бы сделать несколько замечаний по ряду утверждений, сделанных в работах [1–4].

1. В [1] приведена следующая формула, которая, по мнению авторов, может быть использована для расчета работы, совершаемой в обрати-

мом элементарном акте разделения при значениях α , заметно отличающихся от единицы

$$W_T = \frac{RT}{4} \left[q'(2x' - 1) \ln \frac{x'}{1-x'} + q''(2x'' - 1) \ln \frac{x''}{1-x''} - q(2x - 1) \ln \frac{x}{1-x} \right]. \quad (30)$$

Другими словами, физическая (термодинамическая) работа (в единицу времени) трехпоточного разделительного устройства может быть получена простым умножением множителя $RT/4$ на величину разделительной способности (мощности) установки. В действительности, как показано выше, соотношением (30) можно пользоваться лишь в частном случае слабого обогащения ($\alpha \sim 1$) и эквимольности разделяемой смеси ($x = 0.5$).

2. В работах [1, 3] утверждается, что основным условием построения идеального каскада является соотношение $\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$. На самом деле, общее условие построения идеального каскада выглядит следующим образом [8, 10]:

$$\beta_i = \gamma_{i+1}, \quad (31)$$

где i – номер ступени ($i = 2, \dots, N - 1$). И только в частном случае, когда все ступени (элементы) каскада работают в одинаковом режиме,

$$(\dots = \alpha_{i-1} = \alpha_i = \alpha_{i+1} = \dots = \text{const},$$

$$\dots = \beta_{i-1} = \beta_i = \beta_{i+1} = \dots = \text{const},$$

$$\dots = \gamma_{i-1} = \gamma_i = \gamma_{i+1} = \dots = \text{const})$$

для любой ступени идеального каскада соблюдается условие $\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$, означающее, что идеальный каскад состоит из симметричных ступеней.

3. В статье [2, стр. 305] на рис. 1 приведена схема “каскада непрерывного действия”, состоящего из симметричных ступеней с постоянной величиной $\theta = 0.5$ на ступенях. При немалых значениях α такой каскад построен быть не может вследствие невозможности одновременного выполнения условий $\theta = \text{const}$ и $\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$. Подобная схема может быть осуществлена только в случае слабого обогащения на ступенях.

При рассмотрении идеального каскада, в котором $\Pi_0 = \Pi_W/2 = \Pi_p/2$, $x_0 = 0.5$, $x_p = 1 - x_w$, $\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$ [3], нет необходимости, как это делают авторы, проводить суммирование величин W_i по ступеням каскада. Поскольку в узлах идеального каскада отсутствуют потери на смешение, в соответствии с (24), (26) можно сразу записать следующее выражение:

$$W_K = \sum_{i=1}^N W_i = \Pi_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}. \quad (32)$$

“Применяя термодинамические методы оценки работы разделения”, авторы находят выражение для совершаемой в обратимом процессе работы разделения [1, стр. 893]

$$W_{T,K} = \frac{RT}{4} \Pi_0 \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = \frac{RT}{4} W_K. \quad (33)$$

Непонятно, какие конкретно оценки работы разделения авторы [1] имеют в виду. В соответствии с (17), соотношение (33) может иметь место только для “короткого” каскада ($\tilde{\alpha} \sim 1$).

4. В работе [2] на стр. 1302 приведена формула для работы L' , необходимой для осуществления полного обратимого изобарно-изотермического разделения бинарного раствора, в виде

$$-L' = T \Delta S_{\text{см}}. \quad (34)$$

Здесь допущены сразу две неточности. Во-первых, перед левой частью формулы (34) должен стоять знак “плюс”. Во-вторых, формула (34) носит общий характер, так что, если речь идет о полном разделении, целесообразно было бы привести конкретный вид $\Delta S_{\text{см}}$ для этого случая, а именно

$$\Delta S_{\text{см}} = -Rq[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (35)$$

5. В работах [1, 3] каскад, в котором величина $\tilde{\theta} = \Pi_p/\Pi_0 = 1/2$, назван симметричным. В классической теории каскадов [1–3] симметричным называют каскад, на входе в каждую ступень которого встречаются и смешиваются два потока: поток “обогащенной” фракции из предыдущей ступени и поток “обедненной” фракции из последующей.

В заключение отметим, что первая известная нам попытка объяснения различий поведения функций $\Phi(x)$ и $\Phi_s(x)$ была предпринята в работе [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
2. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
3. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
4. Чижков В.П., Игнатъев А.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 304.
5. von Bottger O., Pingel H. // Atomkernergie. 1964. В. 9. S. 107.
6. Whitley S. // Rev. Mod. Phys. 1984. V. 56. P. 41.
7. McCandless F.P., Herbst R.S. // Sep. Sci. Technol. 1994. V. 29(9). P. 1095.
8. Cohen K. The Theory of Isotope Separation as Applied to the Large-Scale Production of U-235. N.Y.: Mc Graw-Hill, 1951.
9. Benedict M., Pigford T.H. Nuclear chemical engineering. N.Y.: Mc Graw-Hill, 1951. Ch. 10.

10. Обогащение урана. Ред. С. Виллани. Пер. с англ. под ред. И.К. Кикоина. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 38–41, 111.
11. Сазыкин А.А. // Изотопы. Свойства. Применение. Разделение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 81–87, 97–100, 105–107.
12. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. С. 170.
13. London H. (ed.) Isotope Separation. L.: Newnes, 1961. P. 9, 332.
14. Roberts J.K. Heat and Thermodynamics. L.; Glasgow: Ed. Blackie and Son, 1928.
15. Карпачева С.М., Розен А.М. // Изотопы в катализе. М.: Изд-во АН СССР, 1957. С. 137–142.
16. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Е.Е. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 47, 226, 227.
17. Александров О.Е. // Тр. VII Всерос. (Международной) науч. конф. “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. Звенигород, 30 сентября – 04 октября 2002 г. С. 134.

УДК 543.544

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ РАБОТЕ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ БИНАРНОЙ СМЕСИ

© 2008 г. В. П. Чижков, В. Н. Бойцов

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

Поступила в редакцию 09.10.2007 г.

Обсуждены уравнения для расчета термодинамической работы разделения компонентов бинарного идеального раствора.

В [1] обсуждаются формулы для расчета разделительной способности и термодинамической работы в трехпоточном разделительном элементе и каскаде при разделении компонентов бинарного газового раствора. Сделано несколько интересных замечаний по ряду выполненных ранее работ [2–5]. В связи с этим считаем необходимым высказать свое мнение, сложившееся на данный момент времени, по существу обсуждаемых вопросов.

Характеристики разделительной способности каскада и его ступеней (элементов, ячеек) подробно описаны в [6, 7] и нашли практическое приложение в технологии разделения изотопов [7]. Термодинамический подход к разделению изотопов обсуждается в [2, 7]. Цель наших исследований – наиболее полное термодинамическое обоснование работы разделения ($W_{T,K}$ и $W_{T,K}^*$ в [2, 4, 8]) и интерпретация разности $W_{T,K} - W_{T,K}^* \neq 0$ для случая разделения компонентов бинарного идеального раствора.

1. Уравнение для $W_{T,K}$, справедливое для произвольных значений α , по данным [4], имеет вид:

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0)RT \left[\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} \right] \left[\frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} \right]^{-1} \times \\ \times \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} \right] = RTf(\alpha)W_K,$$

где \tilde{A}_0 и \tilde{B}_0 – количества молей разделяемых компонентов в исходной смеси ($\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0 = q_0$). Для значений α , близких к единице и заметно отлича-

ющихся от единицы (например, $\alpha = 1.5$), можно с известным приближением написать

$$\frac{\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2\alpha^{1/2}}{\alpha^{1/2} + 1} + \frac{1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\alpha^{1/2} + 1} = \\ = 0.25 \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}$$

и (согласно [2, 4])

$$W_{T,K} = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{RT \tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4 \tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = \\ = \frac{RT}{4} [q_p \Phi(x_p) + q_w \Phi(x_w) - q_0 \Phi(x_0)],$$

где $\Phi(x)$ – разделительный потенциал или функция ценности Дирака–Пайерлса [6, 7].

Применяя предельно простую методику суммирования, предложенную в [4] и дополненную в [8], можно убедиться, что уравнения для $W_{T,K}$ справедливы для каскада слабого разделения и для рассматриваемого многоступенчатого каскада ($\tilde{\alpha} \gg 1$) при разделении бинарной смеси произвольного состава. Эти уравнения получены при равенстве концентраций и разном давлении фракций, составляющих питание описанных [2, 4] ступеней в каскаде. Критерий термодинамической эффективности идеального каскада [6, 7], согласно которому энтропия при объединении фракций на каждой ступени не возрастает, для идеализованного случая, рассмотренного в [4], оказывается невыполнимым в связи с различием давлений фракций, составляющих питание ступеней каскада [2, 4]. Такой каскад, по-видимому, нельзя назвать идеальным, а работу $W_{T,K}$ нецелесообразно интерпретировать как суммарную полезную работу, совершаемую в идеальном каскаде. Можно показать (и это будет сделано в наших работах), что секции рассматриваемого каскада более похожи на многоступенчатую пирамиду, чем на Эйфелеву башню. Величина W_K [1, 2] характеризует

в теории ценности бинарной смеси [7] приращение ценности перерабатываемого материала [6]. Называть W_K работой разделения применительно к идеальному каскаду [6, 7], на наш взгляд, нецелесообразно даже условно.

2. Термодинамически идеальный каскад работает в условиях равновесного разделения при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$. Один из предложенных вариантов схемы имитации процесса приведен в [5]. Концентрации фракций, составляющих питание ступеней равновесного разделения [8], равны, и при их объединении не происходит возрастания энтропии, т.е. нет необходимости подводить дополнительную энергию при разделении компонентов смеси. Полезная работа изобарно-изотермического разделения $W_{T,K}^*$, совершаемая в идеальном каскаде, определяется с учетом [2, 3] из уравнений ($\tilde{\beta} = \tilde{\alpha}^{1/2}$)

$$W_{T,K}^* = RT \left\{ \tilde{B}_0 \left[\frac{\tilde{B}_1}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_1/\tilde{B}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{B}_2}{\tilde{B}_0} \ln \frac{\tilde{B}_2/\tilde{B}_0}{1-\tilde{\theta}} \right] + \tilde{A}_0 \left[\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_1/\tilde{A}_0}{\tilde{\theta}} + \frac{\tilde{A}_2}{\tilde{A}_0} \ln \frac{\tilde{A}_2/\tilde{A}_0}{1-\tilde{\theta}} \right] \right\} = T\Delta S_{\text{см}, \tilde{\alpha}} = \Delta \tilde{G}^* = -\Delta \tilde{U}^*,$$

где $\Delta \tilde{U}^*$ – убыль подводимой энергии (внутренней энергии электрического аккумулятора в [3, 9 на с. 31]).

Из приведенных термодинамических соотношений видно, что наименьшая энергия $\Delta \tilde{U}^*$ (потребная работа [10]), которую необходимо подводить при разделении компонентов идеального раствора в равновесном процессе при заданных и постоянных p и T , равна суммарной полезной работе разделения $W_{T,K}^*$ и приращению энергии Гиббса $\Delta \tilde{G}^*$ в результате этого разделения. Отметим, что здесь прослеживается некоторая аналогия с подъемом груза [3, 9]. При подъеме груза совершается положительная работа, и потенциальная энергия груза возрастает.

Оценка суммарной полезной работы $W_{T,K}^*$ при $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0$ приводит к уравнению

$$W_{T,K}^* = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) RT \times \left[\frac{\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2\tilde{\alpha}^{1/2}}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} + \frac{1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \frac{2}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \right].$$

При $\tilde{A}_0 = \tilde{B}_0 = 1$ и $\tilde{\alpha} \rightarrow \infty$ имеем $W_{T,K}^* \rightarrow 2RT \ln 2$. Для слабого разделения (например, $\tilde{\alpha} = 1.5$) можно допустить равенство

$$W_{T,K}^* = (\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0) \frac{RT \tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{4 \tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = W_{T,K}.$$

Для каскада слабого разделения при $\varepsilon = \alpha - 1 \ll 1$ имеем также

$$\frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} = \frac{N + 1}{2} \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\alpha^{1/2} + 1}$$

и

$$W_{T,K}^* = q_0 \frac{RT}{4} \left(\frac{N + 1}{2} \right)^2 \frac{\alpha^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2} = W_{T,K},$$

где N – число ступеней разделения и $[(N + 1)/2]^2 = \varphi$ – число элементов (ячеек) в каскаде слабого разделения. Для такого каскада допустимо принять $\theta = 0.5$. Однако в общем случае многоступенчатого каскада, как это подчеркивается в [4], $\theta \neq 0.5$. Для каскада тонкого разделения ($\beta - 1 \approx 0.5\varepsilon$) по данным [6] $\theta \approx 0.5$.

Подобная связь между $W_{T,K}^*$ и $W_{T,K}$, обоснованная в [8] при $\tilde{A}_0 \gg \tilde{B}_0$ и $\tilde{B}_0 \gg \tilde{A}_0$, имеет вид:

$$W_{T,K}^* = \tilde{B}_0 RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = 4 \frac{\tilde{B}_0}{\tilde{A}_0} W_{T,K}$$

и

$$W_{T,K}^* = \tilde{A}_0 RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2} = 4 \frac{\tilde{A}_0}{\tilde{B}_0} W_{T,K}.$$

В общем виде можно написать приближенно справедливые формулы:

$$W_{T,K}^* = \frac{\tilde{A}_0 \tilde{B}_0}{\tilde{A}_0 + \tilde{B}_0} RT \frac{\tilde{\alpha}^{1/2} - 1}{\tilde{\alpha}^{1/2} + 1} \ln \tilde{\alpha}^{1/2}$$

или [2]

$$W_{T,K} = 0.25 W_{T,K}^* / [x_0(1 - x_0)].$$

Значения $W_{T,K}$ и $W_{T,K}^*$ в общем случае существенно различаются. Соответствующая разность $W_{T,K} - W_{T,K}^* \neq 0$ является следствием роста энтропии в узлах пирамидального каскада. Потери на смешение имеют место при разделении многокомпонентной смеси [11] в связи с различием концентраций фракций, составляющих питание ступеней каскада [7].

3. Уравнение

$$W_T = (A_0 + B_0) \frac{RT \alpha^{1/2} - 1}{4 \alpha^{1/2} + 1} \ln \alpha^{1/2}$$

получено ($\alpha \leq 1.5$ [4]) не простым умножением множителя $RT/4$ на величину разделительной способности ступени, а в результате термодинамического анализа работы (при $A_0 \neq B_0$) впервые предложенной модели ступени равновесного разделения [4], в которой давление (p) исходной смеси и выделенных фракций (p' , p'') различаются ($p' \neq p'' \neq p$) [2, 4].

4. В недавно опубликованной статье [12] с учетом данных [4] обоснована связь

$$W_T = \frac{RT}{4} \Delta S_{\text{см}, \alpha} / [Rx(1-x)] = \\ = 0.25T \Delta S_{\text{см}, \alpha} / [x(1-x)].$$

Полученные термодинамические соотношения отличаются от формулы Пайерлса и Фукса [1] множителем $RT/4$. Термодинамически обоснованное введение этого множителя позволяет при $x = 0.5$ получить равенство $W_T = T \Delta S_{\text{см}, \alpha} = W_T^*$, что согласуется с описанным в [3] принципом равновесного разделения компонентов идеального газового раствора в цилиндре с двумя полупроницаемыми поршнями в условиях постоянства p и T . Введение множителя $RT/4$ согласуется также с уравнением

$$-\Delta G = W_T,$$

полученным (для обратимого процесса) в [13, 14] на примере ступеней жидкостной экстракции. Убыль энергии Гиббса ΔG , а следовательно, и полученные значения W_T , можно приравнять к эксергии, если процесс протекает при $T = T_0$, где T_0 – температура окружающей среды [10, 15]. Понятие эксергии имеет большое практическое значение и находит широкое применение в химической энерготехнологии [15].

5. Термин “симметричное разделение” заимствован нами из теории жидкостной экстракции [16]. Симметричному разделению жидкостной экстракцией, как это показано в [13, 14], отвечает равенство $\beta = \gamma = \alpha^{1/2}$. С учетом упомянутого выше критерия термодинамической эффективности можно согласиться, что это равенство является лишь одним из условий построения идеального каскада [6]. Симметричным мы называем многоступенчатый пирамидальный каскад, состоящий из двух равноценных секций, в котором осуществляется равновесное симметричное разделение [4] и выполняются равенства $q_p = q_w = q_0/2$, $x_p = 1 - x_w$ и $x_0 = 0.5$.

6. Формула для изобарно-изотермического процесса

$$-L' = T \Delta S_{\text{см}}$$

взята из [10], о чем свидетельствует соответствующая ссылка в [3]. Вывод этой формулы и ее термодинамическая интерпретация даны в [10] для случая полного разделения компонентов бинарного раствора. Минимальная потребная работа в гипотетическом обратимом процессе полного разде-

ления одного моля идеального раствора записывается в [10] со знаком минус в виде уравнения

$$-l'_{\text{ид}} = -RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x].$$

С учетом интерпретации варианта ступени неполного равновесного разделения [3, 8] можно утверждать, что формула для L' носит общий характер (при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$).

7. Априори логично предполагать [2], что суммарная полезная работа идеального каскада и работа смешения полученных фракций (с концентрацией x_p и x_w) должны согласовываться друг с другом. Убедительные доказательства этого положения приведены в [8] с привлечением идеи ступени неполного равновесного разделения, в которой фракции выделяются при давлении, равном давлению смеси.

8. В обобщающей статье [2] даны ссылки на работы, которые не обсуждались в [7]. Первая известная нам интересная попытка термодинамической интерпретации потенциала Дирака–Пайерлса и различия между работой разделения, определяемой с помощью разделительного потенциала, и термодинамически оцениваемой работой смешения предпринята в 1967 г. [11, 17]. Интересной представляется также работа [18], где процесс разделения многокомпонентной смеси сравнивается с подъемом груза и обсуждается различие между полезной работой разделения по Больцману–Шеннону [11] и работой, оцениваемой с помощью разделительного потенциала [18].

В заключение выражаем искреннюю благодарность авторам [1] за интерес, проявленный к нашим работам. Приведенные в [1] уравнения будут учитываться в наших дальнейших исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 7. С. 1392.
2. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2006. Т. 80. № 5. С. 891.
3. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2004. Т. 78. № 7. С. 1301.
4. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 10. С. 1874.
5. Чижков В.П., Игнатъев А.А. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 304.
6. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 440 с.
7. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. чл.-корр. РАН В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. 703 с.
8. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1496.
9. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974. С. 81.

10. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. С. 225.
11. Нисельсон Л.А., Вигдорович В.Н. // Матер. Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 48.
12. Чижков В.П., Стерхов Н.В. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 3. С. 536.
13. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2005. Т. 79. № 3. С. 391.
14. Чижков В.П., Бойцов В.Н. // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 523.
15. Лейтес И.П., Сосна М.Х., Семенов В.П. Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
16. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия, 1966. 722 с.
17. Вигдорович В.Н., Вольпян А.Е., Нисельсон Л.А. // Матер. Всесоюз. совещ. по методам получения особо чистых веществ. М.: НИИТЭХИМ, 1967. С. 40.
18. Кузнецов П.Г., Соколов В.А., Седин Н.П. // Разделение и анализ углеводородных газов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 114–121.

Сдано в набор 16.01.2008 г.

Подписано к печати 29.04.2008 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отт. 7.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.7

Бум. л. 12.5

Тираж 296 экз.

Зак. 366

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