

ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 11

Ноябрь 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 11 2008 Ноябрь

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

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

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

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

Международный консультативный совет:

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

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 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 11, 2008

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Температурная зависимость давления насыщенного пара пивалоилтрифторацетонатных комплексов щелочно-земельных элементов
Ю. А. Ефимова, Г. А. Абакумов, Б. И. Петров, Т. С. Почекутова, В. К. Хамылов 2007
- Сложные равновесия в ненасыщенном паре $AlBr_3$
А. Д. Русин, Л. А. Нисельсон 2011
- Поляризация водяного пара
Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев 2018
- Кинетика роста размеров нематической фазы при фазовом переходе изотропного расплава жидкокристаллического азометинового димера
А. Г. Насонов, В. Козан, С. В. Бронников 2025

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Моделирование кинетики совместного восстановления железа и никеля из многокомпонентного оксидного расплава водородом в барботируемом слое
А. С. Вусихис, Д. З. Кудинов, Л. И. Леонтьев 2030
- Моделирование кинетики восстановления никеля из многокомпонентного оксидного расплава газом-восстановителем
А. С. Вусихис, Д. З. Кудинов, Л. И. Леонтьев 2035

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Термодинамика растворения L- α -гистидина и L- α -фенилаланина в воде при 273–373 К
А. В. Кустов, В. П. Королев 2039
- Кинетика радикальных реакций при радиолизе водных растворов органических нитросоединений
И. Е. Макаров, Е. Л. Протасова, Г. И. Хайкин 2044
- Моделирование надмолекулярной организации и диэлектрической проницаемости метанола в широком интервале параметров состояния, включая сверхкритическую область
В. А. Дуров, И. Ю. Шилов 2049
- Термогравиметрическое и спектральное исследование реакции бензотриазолилпроизводных фталодинитрилов с ацетатом меди(II)
Н. А. Павлычева, Н. Ш. Лебедева, А. И. Вьюгин, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников, С. А. Знойко, И. Г. Абрамов, М. Б. Абрамова 2058
- Зависимость параметров молекулярных взаимодействий в системе хлорбензол–*o*-хлортолуол от состава растворов
Л. В. Ланишина, А. И. Абрамович 2062
- Концентрационные зависимости критических температур бинарных смесей с неводными компонентами
А. Г. Назмутдинов, Е. В. Алекина, Т. Н. Нестерова 2068
- Свойства воды в набухших сшитых полистиролсульфоуксислотах
А. Н. Гагарин, М. Г. Токмачев, С. С. Ковалева, Н. Б. Ферантонтов 2074

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Свойства квинтетных динитренов в кристаллах 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина
С. И. Кузина, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, А. И. Михайлов, С. В. Чапышев, С. М. Алдошин 2081

Структура гидратной оболочки ионизированной молекулы HCl в парах воды <i>С. В. Шевкунов</i>	2089
Исследования полимеризации этилена на моноциклопентадиенильных соединениях Ti(III) методом функционала плотности <i>Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, И. Э. Нифантьев</i>	2096
Квантовая модель сольватированного электрона в простых средах <i>А. А. Серёгин, Е. А. Серёгина</i>	2108

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Влияние глубины нанесения нанокристаллитов пироуглерода в поры ультрафильтрационных мембран на их производительность <i>А. П. Солдатов, Д. А. Сырцова, О. П. Паренаго</i>	2115
Термопревращения в наноразмерных слоях MoO ₃ <i>Э. П. Суровой, Н. В. Борисова</i>	2120
О кинетике саморазогрева в реакции нанопорошка алюминия с жидкой водой <i>А. П. Астанкова, А. Ю. Годымчук, А. А. Громов, А. П. Ильин</i>	2126

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Структурный фазовый переход в лангмюровских пленках фталоцианина ванадила <i>Н. Л. Левшин, С. Г. Юдин, Е. А. Крылова, А. Т. Златкин</i>	2135
Формирование поверхности оксида алюминия, активной в реакции разложения метанола, и экзотермия при термоциклических испытаниях <i>И. В. Крылова</i>	2140

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности удерживания некоторых азолов в обращенно-фазовой жидкостной хроматографии <i>С. В. Курбатова, О. В. Харитонова, Е. Е. Финкельштейн</i>	2147
---	------

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Неустойчивость Рэлея–Бенара в плоском слое раствора электролита между двумя горизонтальными ионоселективными мембранами <i>Д. А. Бограчев, А. А. Преображенский, А. Д. Давыдов</i>	2154
---	------

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Люминесцентные свойства полиэтиленовых пленок с добавками люминофоров на основе соединений европия <i>И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Е. Карасев</i>	2160
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Каталитические свойства щелочных фосфатаз в различных условиях <i>Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак</i>	2164
Фуллерен C ₆₀ в основе лиганда стационарной фазы для аффинной хроматографии мембранных порфиринасвязывающих белков <i>Н. Амиришахи, Р. Н. Аляутдин, А. П. Орлов, А. А. Полозников, Д. А. Кузнецов</i>	2170

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Comparison of alkaline and proton exchange membrane electrolyzers <i>D. Lj. Stojić, T. D. Grozdić, B. Umičević, A. D. Maksić</i>	2176
---	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Статистическая термодинамика малоцентрированных расплавов золота в меди
Л. А. Большов, В. И. Богданов, В. А. Горбунов 2179
- Структурные параметры водного раствора NaCl в сверхкритическом состоянии
с высокой плотностью
М. В. Федотова 2181
- Адгезионные и электрические свойства границы раздела
кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ со сплавом In–Ag–Au
Т. Д. Алиева, Г. Дж. Абдинова, Н. М. Ахундова, Д. Ш. Абдинов 2185
- Особенности перестройки дефектной структуры магнетита
в вихревом магнитном поле по данным мессбауэровской спектроскопии
Ф. Х. Чибирова 2187
- Скачкообразное изменение коэффициента сублимации монокристалла $PtVg_3$
в точке полиморфного превращения
*М. Ф. Бутман, В. Б. Моталов, Л. С. Кудин,
А. С. Крючков, А. Е. Гришин, К. В. Кремер* 2190
- Растворимость легких фуллеренов в стироле в интервале температур 20–80°C
К. Н. Семенов, Н. А. Чарыков, О. В. Арапов, М. А. Трофимова 2193
- Расчет энтальпии сгорания и образования 2-гидрокси-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоцикланов
В. В. Овчинников, Н. Р. Музафаров 2197
-

ХРОНИКА

- Памяти Владимира Ивановича Горшкова
(17 ноября 1930 г. – 13 февраля 2008 г.) 2198
-
-

Contents

Vol. 82, No. 11, 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

The Temperature Dependence of Saturated Vapor Pressure
over Alkaline-Earth Metal Pivaloyltrifluoroacetate Complexes

*Yu. A. Efimova, G. A. Abakumov, B. I. Petrov,
T. S. Pochekutova, and V. K. Khamylov*

2007

Complex Equilibria in Unsaturated Vapor over AlBr_3

A. D. Rusin and L. A. Nisel'son

2011

Water Vapor Polarization

N. M. Putintsev and D. N. Putintsev

2018

The Kinetics of Nematic Phase Size Growth during the Phase Transition
from an Isotropic Melt of Liquid Crystalline Azomethine Dimer

A. G. Nasonov, V. Cozan, and S. V. Bronnikov

2025

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

A Kinetic Model of the Joint Reduction of Iron and Nickel
from a Multicomponent Oxide Melt with Hydrogen in a Bubbling Layer

A. S. Vusikhis, D. Z. Kudinov, and L. I. Leont'ev

2030

Modeling of the Kinetics of Nickel Reduction from a Multicomponent Oxide Melt
with a Gaseous Reducing Agent

A. S. Vusikhis, D. Z. Kudinov, and L. I. Leont'ev

2035

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Thermodynamic Characteristics of Solution of L- α -Histidine
and L- α -Phenylalanine in Water at 273–373 K

A. V. Kustov and V. P. Korolev

2039

The Kinetics of Radical Reactions in the Radiolysis of Aqueous Solutions
of Organic Nitro Compounds

I. E. Makarov, E. L. Protasova, and G. I. Khaikin

2044

Simulation of the Supramolecular Organization and Permittivity of Methanol
over a Wide Range of State Parameters, Including the Supercritical Region

V. A. Durov and I. Yu. Shilov

2049

Thermogravimetric and Spectral Studies of the Reaction between Benzotriazolyl Derivatives
of Phthalodinitriles and Copper(II) Acetate

*N. A. Pavlycheva, N. Sh. Lebedeva, A. I. V'yugin, V. E. Maizlish,
G. P. Shaposhnikov, S. A. Znoiko, I. G. Abramov, and M. B. Abramova*

2058

The Dependence of Intermolecular Interaction Parameters
in the Chlorobenzene-*o*-Chlorotoluene System on the Composition of Solutions

L. V. Lanshina and A. I. Abramovich

2062

Concentration Dependences of the Critical Temperatures
of Binary Mixtures of Nonaqueous Components

A. G. Nazmutdinov, E. V. Alekina, and T. N. Nesterova

2068

The Properties of Water in Swollen Cross-Linked Polystyrene Sulfo Acids

A. N. Gagarin, M. G. Tokmachev, S. S. Kovaleva, and N. B. Ferapontov

2074

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

- The Properties of Quintet Dinitrenes in 2,4,6-Triazido-3,5-dichloropyridine Crystals
*S. I. Kuzina, D. V. Korchagin, G. V. Shilov, A. I. Mikhailov,
S. V. Chapyshev, and S. M. Aldoshin* 2081
- The Structure of the Hydration Shell of the Ionized HCl Molecule in Water Vapor
S. V. Shevkunov 2089
- A Study of the Polymerization of Ethylene on Ti(III) Monocyclopentadienyl
Compounds by the Density Functional Theory Method
D. V. Besedin, L. Yu. Ustynyuk, and I. E. Nifant'ev 2096
- A Quantum Model of the Solvated Electron in Simple Media
A. A. Seregin and E. A. Seregina 2108
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

- The Depth of Nanocrystallites of Pyrocarbon Deposition in Pores
of Ultrafiltration Membranes and Its Influence on Their Efficiency
A. P. Soldatov, D. A. Syrsova, and O. P. Parenago 2115
- Thermal Transformations in Nanosized MoO₃ Layers
E. P. Surovoi and N. V. Borisova 2120
- The Kinetics of Self-Heating in the Reaction between Aluminum Nanopowder and Liquid Water
A. P. Astankova, A. Yu. Godymchuk, A. A. Gromov, and A. P. Il'in 2126
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

- Structural Phase Transition in Langmuir Films of Vanadyl Phthalocyanine
N. L. Levshin, S. G. Yudin, E. A. Krylova, and A. T. Zlatkin 2135
- The Formation of Alumina Surface Active in Methanol Decomposition
and Exoemission in Thermocycling Experiments
I. V. Krylova 2140
-

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

- The Retention of Some Azoles in Reversed-Phase Liquid Chromatography
S. V. Kurbatova, O. V. Kharitonova, and E. E. Finkel'shtein 2147
-

COLLOID CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

- Rayleigh–Benard Instability in a Flat Electrolyte Solution Layer
between Two Horizontal Ion-Selective Membranes
D. A. Bograchev, A. A. Preobrazhenskii, and A. D. Davydov 2154
-

PHOTOCHEMISTRY AND MAGNETOCHEMISTRY

- The Luminescent Properties of Polyethylene Films with Admixtures
of Luminophores Based on Europium Compounds
I. V. Kalinovskaya, A. N. Zadorozhnaya, and V. E. Karasev 2160
-

BIOPHYSICAL CHEMISTRY

- The Catalytic Properties of Alkaline Phosphatases under Various Conditions
L. F. Atyaksheva, E. S. Chukhrai, and O. M. Poltorak 2164
- A Fullerene C₆₀-Based Ligand in a Stationary Phase for Affine Chromatography
of Membrane Porphyrin-Binding Proteins
N. Amirshakhi, R. N. Alyautdin, A. P. Orlov, A. A. Poloznikov, and D. A. Kuznetsov 2170
-

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

A Comparison of Alkaline and Proton Exchange Membrane Electrolyzers

D. Lj. Stojić, T. D. Grozdić, B. Umićević, A. D. Maksić 2176

SHORT COMMUNICATIONS

Statistical Thermodynamics of Low-Concentration Gold Melts in Copper

L. A. Bol'shov, V. I. Bogdanov, and V. A. Gorbunov 2179

Structural Parameters of Aqueous NaCl in a High-Density Supercritical State

M. V. Fedotova 2181

Adhesive and Electrical Properties of the Interface
between $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ Crystals and In-Ag-Au Alloy

T. D. Alieva, G. J. Abdinova, N. M. Akhundova, and D. Sh. Abdinov 2185

The Rearrangement of the Defect Structure of Magnetite in a Vortex Magnetic Field
according to the Mössbauer Spectroscopy Data

F. Kh. Chibirova 2187

A Jump Change in the Sublimation Coefficient of the PrBr_3 Single Crystal
at the Polymorphic Transition Point

*M. F. Butman, V. B. Motalov, L. S. Kudin,
A. S. Kryuchkov, A. E. Grishin, and K. W. Krämer* 2190

The Solubility of Light Fullerenes in Styrene over the Temperature Range 20–80°C

K. N. Semenov, N. A. Charykov, O. V. Arapov, and M. A. Trofimova 2193

Calculation of the Enthalpy of Combustion and Formation
of 2-Hydroxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphosphacyclanes

V. V. Ovchinnikov and N. R. Muzafarov 2197

CHRONICLE

To the Memory of Vladimir Ivanovich Gorshkov
(November 17, 1930 – February 13, 2008)

2198

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО
ПАРА ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2008 г. Ю. А. Ефимова*, Г. А. Абакумов**, Б. И. Петров**, Т. С. Почекутова**,
В. К. Хамылов**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

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

E-mail: bip@iomc.ras.ru

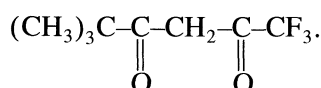
Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Эффузионным методом Кнудсена изучены температурные зависимости давления насыщенного пара $M(\text{ПТА})_2 \cdot 15\text{-краун-5}$ (где $M = \text{Ca, Sr, Ba}$) и определены энтальпии их сублимации. Установлено изменение летучести в зависимости от природы центрального атома металла.

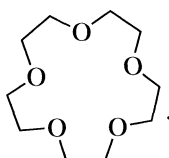
Среди известных хелатных комплексов щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ) общей формулой $M(\text{RCOCHCOR}')_2$ основным фактором, определяющим их летучесть, является тип заместителя в лиганде. Однако большинство комплексов, особенно полученных из водных растворов, являются, как правило, олигомерными, термически нестабильными при сублимации и не летучими [1]. Увеличение летучести таких комплексов достигается введением в состав β -дикетона фторсодержащих заместителей и различных объемных групп. Одновременно с этим дополнительное введение экранирующих лигандов в виде краун эфира повышает термическую устойчивость комплексов.

В литературе практически отсутствуют данные по изучению температурных зависимостей давления пара кристаллических комплексов Ca, Sr, Ba с пространственно затрудненными заместителями.

В данной работе исследованы комплексы ЩЗЭ с асимметричным β -дикетоном – пивалоилтрифторацетоном (1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександион, Н-ПТА), имеющего следующую молекулярную формулу:



Кроме того, с целью предотвращения олигомеризации комплексов в их состав введен циклический эфир – 15-краун-5 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5$)

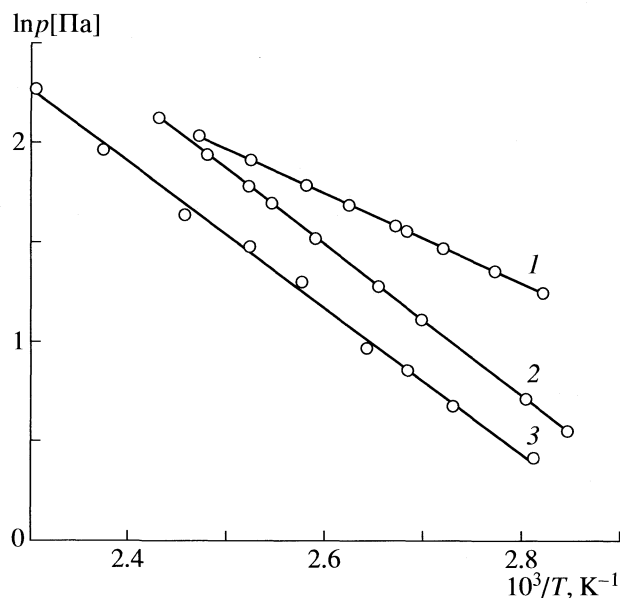


Образцы исследуемых комплексов получены по реакции, описанной в [2], из соответствующих металлов Ca, Sr, Ba, H-ПТА и 15-краун-5 в этаноле. Состав и строение полученных соединений $M[(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CF}_3]_2 \cdot 15\text{-краун-5}$, где $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ^1H ЯМР-спектров.

Значительный интерес к практическому использованию летучих β -дикетонатов ЩЗЭ связан с получением тонких металлических, оксидных, нитридных и других видов пленок металлов различного функционального назначения. В связи с этим получение количественных данных по давлению насыщенного пара этого класса соединений является первостепенным для оценки их летучести. Эти данные необходимы для оптимизации условий проведения химического осаждения из газовой фазы в CVD-процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Летучесть пивалоилтрифторацетонатов ЩЗЭ определяли с помощью эффузионного метода Кнудсена [3]. Для измерения давления пара исследуемое вещество помещали в эффузионную камеру диаметром 9 мм и высотой 11 мм, имеющую в центре верхней части небольшое отверстие, параметры которого должны быть точно определены. Прямым измерением на оптическом микроскопе SONY Exwave HAD с использованием калиброванного репера установлено, что эффузионное отверстие фактически является короткой трубкой длиной 0.0325 мм и имеет форму круга диаметром 0.385 мм. Исходя из того, что $0 < l/r \leq 1.5$, коэффици-



Зависимости $\ln p[\text{Па}] = f(10^3/T)$ для $M(\text{ПТА})_2 \cdot 15$ -краун-5, где $M = \text{Ca}$ (1), Sr (2) и Ba (3).

коэффициента Клаузинга, характеризующий сопротивление отверстия потоку пара, рассчитывали по формуле

$$K = \frac{1}{1 + 0.5l/r}$$

Таким образом произведение коэффициента Клаузинга на площадь эффузионного отверстия составило $KS = 1.07 \times 10^{-3} \text{ см}^2$. Кроме того, для определения параметров отверстия использовали косвенный метод. Калибровка проводилась по ферроцену ("ч.д.а."), для которого имеются надежные литературные данные о давлении пара [4]. В ходе эффузионных измерений для ферроцена в интервале температур от 301 до 333 К устанавливали изменение массы ячейки с веществом. Температурная зависимость давления пара ферроцена для интервала от 280 до 320 К описывается уравнением $\lg p[\text{Па}] = 12.30 - 3830/T$ и $\Delta_s H(300) = 73.6 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$. Зная значение давления пара ферроцена при данной температуре и время эффузии, рассчитали произведение $KS = 1.07 \times 10^{-3} \text{ см}^2$.

Для проверки надежной работы установки нами измерено давление пара и рассчитана энтальпия сублимации гексакарбонил хрома (99.8%), для которого имеются достоверные литературные данные [5, 6]. Температурная зависимость давления пара гексакарбонил хрома для интервала 305–330 К, измеренная нами, описывается уравнением $\ln p[\text{Па}] = 0.2968 - 372.9/T$ ($R^2 = 0.998$), из которого следует $\Delta_s H(333) = 7.14 \pm 0.12 \text{ кДж/моль}$. Литературные данные $\Delta_s H(298.15) = 7.18 \pm 0.16 \text{ кДж/моль}$ хорошо согласуются с нашими результатами.

При нагревании эффузионной камеры в вакууме ($1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ Па}$) исследуемое вещество возгоняется. Количество сублимировавшегося через равные промежутки времени вещества определяется по потере веса эффузионной камеры с помощью весов Мак-Бена. Чувствительность весов составила $1.0355 \pm 0.0002 \text{ г}$ на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8).

Давление пара рассчитывали по формуле:

$$p = 17.14 \frac{\Delta m}{KS t} \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2},$$

где p – давление пара исследуемого вещества, мм Hg; Δm – изменение массы ячейки с веществом, г; S – площадь эффузионного отверстия, см^2 ; K – коэффициент Клаузинга, t – время эффузии, с; T – температура опыта, К; M – молярная масса вещества, г/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

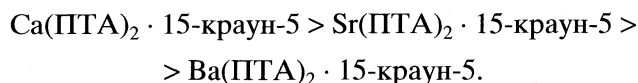
Известно, что значительное влияние на величину давления пара, измеряемого методом Кнудсена, оказывает ассоциация молекул в парах соединений. Исследуемые нами комплексы являются мономерными в конденсированной и паровой фазах, так как введение в молекулу β -дикетонатных комплексов ШЗЭ краун-эфира препятствует образованию полимерных частиц. Об этом свидетельствуют данные масс-спектров для бис(гексафторацетилацетоната) бария с 18-краун-6, полученные в работе [7]. Кроме того, другие авторы [8] доказали это методом химической ионизации с регистрацией как положительных, так и отрицательных ионов. Вместе с тем в [9, 10] показано, что центральный атом металла, в данном случае Ва, настолько экранирован, что его участие в межмолекулярных взаимодействиях нивелируется, и энергия межмолекулярного взаимодействия становится значительно меньше энергии связи лигандов с центральным атомом. Результаты этих работ подтверждают, что β -дикетонатные комплексы ШЗЭ с краун-эфирами сублимируют в мономерной форме. Нами в предыдущей работе по результатам ИК- и ЯМР-спектров и РСА [2] показано также, что такие комплексы после сублимации имеют исходное строение.

На основании приведенных данных расчет термодинамических характеристик парообразования проводили для процессов сублимации в мономерный пар.

Результаты опытов по измерению давления пара кристаллических пивалоилтрифторацетонатов Ca, Sr, Ba приведены в табл. 1 и на рисунке. Температурные зависимости давления пара изученных веществ описывались уравнениями вида $\ln p = A - B/T$ (где p – давление пара, Па) с коэффициентом корреляции не менее 0.995. Коэффици-

енты *A* и *B* найдены методом наименьших квадратов с погрешностью не более 5%. По экспериментальным данным о давлении пара указанных веществ определены энтальпии их сублимации. Значения энтальпий сублимации отнесены к середине температурного интервала. В табл. 2 приведены температурные зависимости давления пара и энтальпии фазовых переходов исследуемых комплексов.

Из полученных данных выявлены следующие закономерности изменения летучести в ряду:



Комплексы пивалоилтрифторацетонатов кальция, стронция и бария с 15-краун-5 являются хорошо летучими и термически стабильными соединениями в отличие от ацетилацетонатных, пивалоильных и ряда других комплексов этих же металлов. Введение донорной добавки – лиганда-комплексобразователя обеспечивает координационную насыщенность атома металла, тем самым делает эти соединения устойчивыми при температурах сублимации.

Комплекс кальция оказался более летучим, чем комплексы бария и стронция, что хорошо видно из данных по давлению пара, приведенных в табл. 1. Тенденция в изменениях летучести β-дикетонатов металлов заложена в самой конфигурации лиганда, т.е. определяющим летучесть фактором является строение комплекса и его упаковка в кристалле. В нашем случае хорошо просматривается тот факт, что введение в β-дикетонатный лиганд трифторметильных групп и разветвленных алкильных групп обеспечивает достаточную летучесть комплексов.

Относительно термической устойчивости комплексов можно сказать следующее. Непосредственное влияние концевых групп R и R' проявляется в виде стерического или индукционного эффекта. Введение CF₃-группы, пространственно затрудненных фрагментов, а также краун-эфиров позволяет уменьшить температуры парообразования, увеличить интервал термической стабильности в газовой фазе и тем самым избежать олигомеризации координационно-ненасыщенных комплексов. В конечном итоге все это позволяет переводить исследуемые комплексы в паровую фазу без разложения, что является основным требованием в CVD-процессах (chemical vapor deposition). С использованием полученных данных по летучести комплексов (ПТА)₂M · 15-краун-5 были разработаны оптимальные условия (температура, давление) для осаждения оксидов металлов, когда паровая фаза используемого соединения находилась в равновесии с его конденсированной фазой.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ, Государственной программы под-

Таблица 1. Результаты опытов по определению давления пара

<i>T</i> , К	Δl	Δm , г	$p \times 10^2$, мм рт. ст.	<i>p</i> , Па
Ca(ПТА) ₂ · 15-краун-5 (<i>t</i> = 600 с)				
354.35	0.0013	0.0013	2.62	3.49
360.55	0.0014	0.0015	2.92	3.89
367.45	0.0016	0.0016	3.29	4.38
372.65	0.0017	0.0018	3.58	4.77
374.35	0.0018	0.0018	3.67	4.89
380.95	0.0019	0.0020	4.07	5.43
387.45	0.0021	0.0022	4.49	5.99
396.25	0.0024	0.0025	5.11	6.81
404.75	0.0026	0.0027	5.75	7.67
Sr(ПТА) ₂ · 15-краун-5 (<i>t</i> = 600 с)				
351.25	0.0028	0.0029	1.31	0.56
356.55	0.0033	0.0034	1.54	0.72
370.5	0.0048	0.0050	2.29	1.12
376.75	0.0057	0.0059	2.72	1.29
386.05	0.0072	0.0074	3.46	1.53
392.95	0.0084	0.0087	4.11	1.70
396.65	0.0092	0.0095	4.49	1.79
403.25	0.0106	0.0110	5.25	1.95
411.45	0.0127	0.0131	6.33	2.13
Ba(ПТА) ₂ · 15-краун-5 (<i>t</i> = 600 с)				
355.45	0.0012	0.0012	2.29	3.05
366.25	0.0015	0.0016	2.96	3.95
372.65	0.0018	0.0019	3.57	4.76
378.35	0.0020	0.0021	4.00	5.33
388.25	0.0028	0.0029	5.58	7.44
396.35	0.0033	0.0034	6.64	8.85
407.15	0.0038	0.0039	7.75	10.33
421.35	0.0052	0.0054	10.79	14.39
433.25	0.0070	0.0073	14.73	19.64

Обозначения: *T* – температура опыта, *t* – время эффузии, Δl – изменение длины пружины весов Мак-Бена (мм шкалы катетометра), Δm – изменение массы ячейки с веществом, *p* – давление пара исследуемого вещества.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения температурной зависимости давления пара ($\ln p[\text{Па}] = A - B/T$) и энтальпия (кДж/моль) сублимации изученных соединений M(ПТА)₂ · 15-краун-5

M	ΔT , К	A	B	R ²	$\Delta_s H(\bar{T})$
Ca	354.35–404.75	7.56	2235.1	0.997	18.56 ± 1.13
Sr	351.25–411.45	11.32	3781.0	0.998	31.40 ± 1.30
Ba	355.45–433.25	10.67	3651.8	0.995	30.33 ± 0.73

Обозначения: R² – величина достоверности аппроксимации.

держки ведущих научных школ проект НШ № 1396.2008.3, Госконтракта № 02.445.11.7365 и программы Президиума РАН № 8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмина Н.П., Елисеева С.В., Чугаров Н.В. и др. // Координац. химия. 2002. Т. 28. № 9. С. 643.
2. Хамылов В.К., Почкутова Т.С., Петров Б.И. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 403. № 2. С. 1.
3. Лебедев Ю.А., Мирошнеченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 214 с.
4. Andrews J.T.S., Westrum E.F. // J. Organometal. Chem. 1969. V. 17. № 2. P. 349.
5. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация. М.: Наука, 2000. 496 с.
6. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 200 с.
7. Мартынова Т.Н., Полянская Т.М., Гатиллов Ю.В. и др. // Журн. орган. химии. 1993. Т. 63. № 8. С. 1692.
8. Timmer K., Meineta H.A. // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 187. P. 99.
9. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Севастьянов Д.В. и др. // Координац. химия. 2004. Т. 30. № 11. С. 803.
10. Чистяков М.А., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г. и др. // Там же. 2006. Т. 32. № 10. С. 723.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.121.536.7

СЛОЖНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В НЕНАСЫЩЕННОМ ПАРЕ AlBr_3

© 2008 г. А. Д. Русин*, Л. А. Нисельсон**

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

**ВГУП (ГИРЕДМЕТ), Москва

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

Поступила в редакцию 28.06.2007 г.

Давление насыщенного пара AlBr_3 измерено в интервале 560–845 К и 54–145 мм рт. ст. статическим методом с помощью кварцевого мембранного манометра повышенной чувствительности (доверительный интервал давления с учетом термического дрейфа нулевой точки манометра равен 0.3 мм рт. ст., а температуры 0.3К). Рассмотрены две модели равновесия: AlBr_3 , Al_2Br_6 и AlBr_3 , Al_2Br_6 , Al_3Br_9 . Молекулярные постоянные всех составных частей пара рассчитаны методом теории функционала плотности ВЗЛУР/6-31G(d,p). Термодинамические функции всех бромидов рассчитаны в приближении жесткий ротатор–гармонический осциллятор. Энтальпии независимых равновесий по каждой из моделей определены минимизацией остаточной суммы квадратов невязок давления. По первой модели найдено: $0.5\text{Al}_2\text{Br}_6 = \text{AlBr}_3$, $\Delta H^\circ(298.15) = 13629.1 \pm 9$ кал/моль. По второй модели найдено: $0.5\text{Al}_2\text{Br}_6 = \text{AlBr}_3$, $\Delta H^\circ(298.15) = 13638.8 \pm 8$ кал/моль. $1.5\text{Al}_2\text{Br}_6 = \text{Al}_3\text{Br}_9$, $\Delta H^\circ(298.15) = -8528 \pm \pm 800$ кал/моль; дисперсия давления по второй модели незначимо отличается от экспериментальной дисперсии давления, и вторая модель предпочтительнее первой.

Давление насыщенного пара AlBr_3 измерено в [1]. В этой, а также в других работах [2–5] установлено, что в парах галогенидов III группы имеет место равновесие $\text{Al}_2\text{Hal}_6 = 2\text{AlHal}_3$. Однако, как показано в [6], погрешности измерения давления в этих работах могут быть значительными. Кроме того, в [1] имелся существенный градиент температуры вдоль реакционного сосуда, который не учитывался должным образом. Во всех предыдущих работах не рассматривалось влияние термического дрейфа нулевой точки мембранного манометра на результаты измерения давления пара. Во всяком случае, в литературе отсутствуют численные данные по термическому дрейфу, за исключением одной из самых ранних работ [7]. Ранее показано [8], что термический дрейф нулевой точки кварцевого мембранного манометра – основной источник погрешности давления пара. В [9, 10] предложена новая методика проведения тензиметрического опыта и анализа его результатов с учетом термического дрейфа нулевой точки манометра. В [10] выполнен модельный эксперимент по измерениям давления инертного газа в интервале 300–1000 К. Представляло интерес провести подобные измерения на реальном объекте. В связи с этим в настоящей работе измерено давление насыщенного пара AlBr_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез AlBr_3 из элементов проводили в реакторе из кварца двойного переплава. Алюминий марки А 9999. Бром марки “ч.” с содержанием ос-

новного вещества не менее 99.9% подвергали дополнительной глубокой очистке ректификацией на высокоэффективной колонне. Синтезированный AlBr_3 дополнительно подвергали глубокой очистке ректификацией на тарельчатой колонке со щелевой перфорацией и переточными трубками. В дальнейшем для работы использовали средние, наиболее чистые фракции AlBr_3 . Масс-спектральный анализ очищенного AlBr_3 после перевода его в Al_2O_3 показал, что содержание в нем наиболее характерных и трудно удаляемых примесей (Fe, Ni, Cr, Cu, Ca, Mg, Ti, Ga, Na, K) и других, так называемых “металлических” примесей находится на уровне, не превышающем 1–0.1 ppm (1 ppm = 10^{-4} мас.%). По приведенным примесям суммарная чистота использованного в работе AlBr_3 составляла не менее 99.9995%. Поскольку AlBr_3 является одним из наиболее гигроскопичных, легко гидролизующихся и легко окисляемых соединений (даже кислородом воздуха при относительно низких температурах), то все работы с ним проводили с принятием специальных мер предосторожности. Вскрытие и заполнение ампул проводили в специальных боксах в атмосфере сухого азота из дьюаров с жидким азотом.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки.

Реакционный сосуд с серповидным кварцевым манометром жестко укреплен на стальной станине. Трехсекционная печь с внутренним диаметром 70 мм установлена на штативе. Ее можно было перемещать по вертикали. Каждая секция печи питалась от отдельного терморегулятора ВРТ-3.

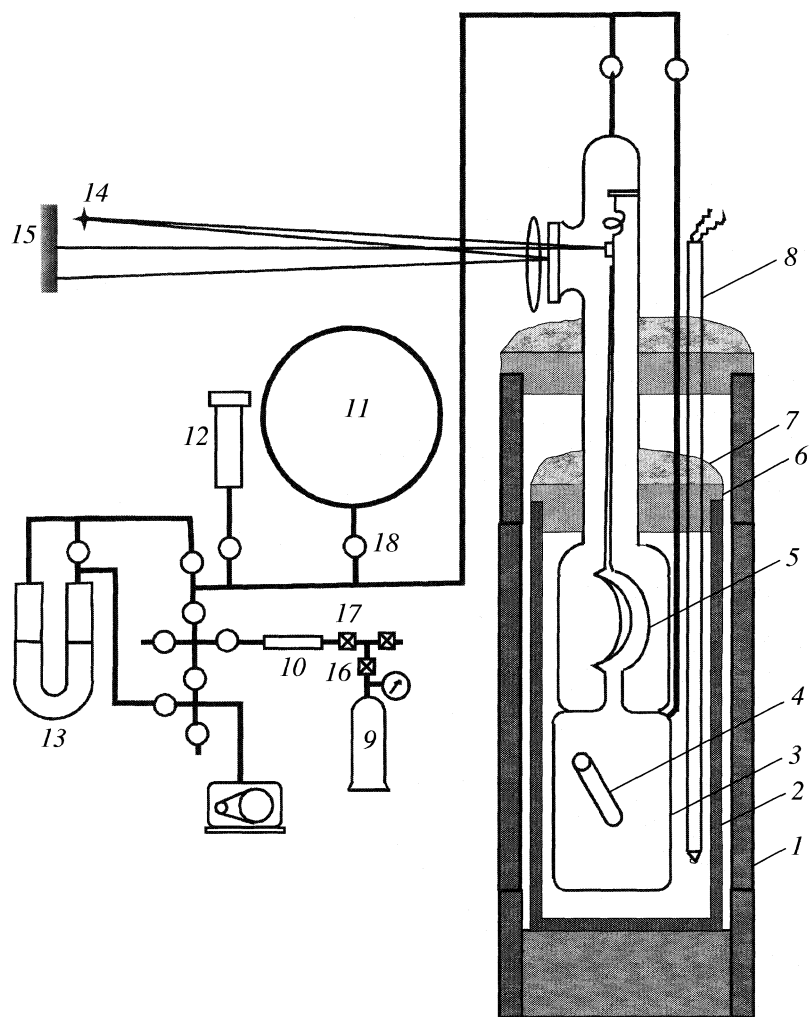


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – печь, 2 – выравнивающий блок, 3 – реакционный сосуд, 4 – ввод для неподвижной термопары, 5 – мембрана, 6 – шамотовая вставка, 7 – асбестовая шапка, 8 – подвижная термопара, 9 – баллон с сухим аргоном, 10 – переходник стекло–металл, 11 – демпфирующая емкость (5 л), 12 – вакуумметр ПМТ-2, 13 – ртутный манометр, 14 – лазер ЛГН-2, 15 – экран, 16 и 17 – вентили тонкой регулировки, 18 – вакуумный кран.

В печь вставлен выравнивающий блок из нержавеющей стали с толщиной стенок 5 мм. Температуру измеряли двумя Pt/Pt–10%Rh – термопарами – подвижной и неподвижной, прокалиброванными по газовому термометру, в качестве которого использовали реакционный сосуд с мембраной чувствительностью 45 мм/мм рт. ст. Погрешность измерения температуры составляла 0.3 К. Положение подвижной термопары по длине сосуда измеряли по миллиметровой шкале. На установке отсутствовали соединения из резиновых или силиконовых шлангов. Давление компенсации измеряли катетометром КМ-10 по ртутному манометру с внутренним диаметром трубок 18 мм. Перемещаемые осветители менисков обеспечивали четкое их изображение в поле зрения КМ-10. Одно колено манометра откачивали на форвакуум.

В качестве компенсирующего газа использовали аргон, предварительно выдержанный в течение

не менее двух недель в баллоне-осушителе, заполненном гранулированным КОН при давлении 10–12 атм. Погрешность измерения давления компенсации составляла 0.03 мм рт. ст. Здесь и ниже все погрешности указаны для доверительной вероятности 0.95. Суммарная дисперсия давления равна $s^2(p) = 0.0222147$ (мм рт. ст.)², доверительный интервал давления равен 0.3 мм рт. ст. Основной вклад в дисперсию давления вносит термический дрейф нулевой точки мембранного манометра (~89%). Установка всегда находилась либо под вакуумом (форвакуум), либо в атмосфере сухого аргона. Положение штока мембраны определяли с помощью оптической системы. Свет от источника (лазер ЛГН-2) проходил через линзу и, отражаясь от зеркала штока, фокусировался на экране из масштабной координатной бумаги. Диаметр светового пятна на экране равен ~1 мм. Кроме того, на экране всегда присутство-

вали еще два световых пятна – результат отражения луча лазера от наружной и внутренней плоскостей оптического окна. Далее координаты зеркала штока и одного из пятен от оптического окна обозначены через y_1 и y_3 соответственно. Координата y_3 характеризует положение реакционного сосуда как целого.

Перед началом опытов измеряли чувствительность и термический дрейф нулевой точки мембраны. При определении чувствительности мембранную камеру заполняли аргоном до давления ~ 60 мм рт. ст. Измеряли положение нулевой точки y_1^0 . Затем последовательно создавали перепад давления $\Delta p (\pm 2$ мм рт. ст.) между реакционным и компенсационным объемами и измеряли y_1 . Результаты 18 измерений y_1^0 , Δp и y_1 обрабатывали методом наименьших квадратов по уравнению

$$\Delta y = \alpha \Delta p,$$

где $\Delta y = y_1^0 - y_1$. Было получено $\alpha = 20.16 \pm 0.3$ мм/мм рт. ст. Термический дрейф нулевой точки измеряли в вакууме. В соответствии с [8], при измерениях давления пара вводили поправку (~ 0.1 мм рт. ст.) на смещение нулевой точки при давлении p относительно вакуума. Измерения термического дрейфа проводили в течение месяца. На рис. 2 представлен график термического дрейфа, где по оси абсцисс отложена ЭДС подвижной термопары E_1 , измеренная в центре мембраны. По оси ординат отложена величина

$$\Delta y^* = (y_1^* - y_3^*) - (y_1^0 - y_3^0),$$

где y_1^* , y_3^* измерены при ЭДС E_1 , а y_1^0 , y_3^0 относятся к комнатной температуре перед началом измерений термического дрейфа. Печь нагревали до заданной температуры, измеряли y_1^* , y_3^* и поле температур по длине реакционного сосуда, где y_1^0 и y_3^0 – координаты нулевой точки и оптического окна. Градиент температуры по длине реакционного сосуда составлял 0.5–3 К. В дальнейшем давление определяли по формуле

$$p_0 = p + [(y_1^* - y_3^*) - (y_1 - y_3)]/\alpha,$$

где p_0 и p – давление в мембранной камере и давление компенсации соответственно; y_1 и y_3 – соответствующие координаты при давлении компенсации. Давление p_0 отличалось от p на 0.1–0.3 мм рт. ст.

По окончании измерений термического дрейфа печь опускали, ампулу с AlBr_3 разбивали, опускали в мембранную камеру, и ее осторожно отпаивали при непрерывной откачке. Печь поднимали, закрывали выравнивающий блок шамотовыми вставками и асбестовой шапкой, как показано на рис. 1.

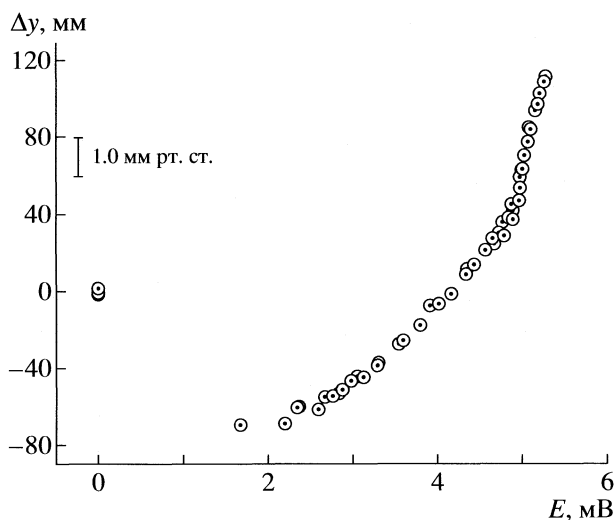


Рис. 2. Термический дрейф нулевой точки мембранного манометра.

Печь нагревали до заданной температуры. Во время нагрева, а также при последующем охлаждении давление компенсации поддерживали с помощью игольчатых вентилях тонкой регулировки 16 и 17 (рис. 1) на таком уровне, чтобы оно отличалось от давления внутри мембранной камеры на десятые доли мм рт. ст. Термическое равновесие в печи устанавливалось за 1–2 ч, затем в течение ~ 30 мин измеряли поле температур в восьми точках по длине сосуда и давление. За время измерений поля температур и давления средняя температура изменялась со скоростью 0.01–0.02 К/мин, о чем судили по ЭДС неподвижной термопары E_2 . В течение дня проводили измерения при нескольких температурах, после чего сосуд охлаждали до комнатной температуры и проверяли возможное наличие остаточного давления. Иногда на ночь печь не выключали, что позволяло судить о достижении термодинамического равновесия в паре, а также о смещении нулевой точки манометра. При нагреве средняя температура в условиях термического равновесия падала, а при охлаждении – повышалась. Это связано с особенностями работы терморегулятора ВРТ-3.

За время измерения поля температур средняя температура мембранной камеры изменялась на 0.02–0.4 К. Вследствие высокой чувствительности мембранного манометра можно было заметить симбатное изменение давления с изменением E_2 . Поэтому для каждого измеренного давления рассчитывали поле температур, как изложено в [10]. При этом полагали, что во всех точках сосуда скорость изменения температуры такая же, как в месте расположения неподвижной термопары. Это допущение оправдано тем, что основной объем сосуда находился в зоне главной секции печи, а

Таблица 1. Молекулярные постоянные Al_2Br_6 и Al_3Br_9 в основном электронном состоянии $\tilde{X}^1A(p_x = 1)$

Молекула	Al_2Br_6	Al_3Br_9
Симметрия	C_{2v}	C_{3v}
Число симметрии σ	2	3
$I_A I_B I_C \times 10^{117}$, $\text{г}^3 \text{см}^6$	0.84648208+08	0.86965731+09
ν , см^{-1}	A_1 : 505, 408.8, 203.3, 134.2, 100.8, 58.3, 21.7; A_2 : 210.5, 111.7, 42.8; B_1 : 339.7, 96.9, 70.1; B_2 : 495, 366.1, 194.5, 87, 68.7	A_1 : 515.3, 394, 183.5, 132.2, 92.7, 71.7, 40; A_2 : 243.5, 119.6, 43.9 E : 497.3, 371.9, 318.6, 200.5, 107.2, 105.1, 69, 58.1, 48.3, 30.5

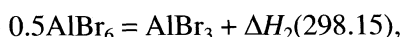
остальной объем (мембрана) составлял ~2%, и градиент температуры был очень мал. В [11] предложен метод учета температурного градиента в сосуде при наличии сложных равновесий в системе. Расчеты настоящих опытов показали, что вследствие малого градиента температур среднюю температуру сосуда можно рассчитывать, полагая плотность пара одинаковой по всему сосуду.

Измерения поля температур и давления выполнены в 19 температурных точках (10 при нагреве и девять при охлаждении) в течение четырех дней. В двух температурных точках сделано по семь измерений давления, в одной – 10, а в остальных – по восемь.

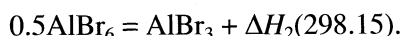
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассматривалось две модели равновесия:

модель 1



модель 2



Определяемыми параметрами являлись ΔH_2 по модели 1 и ΔH_2 , ΔH_3 – по модели 2. Кроме того, еще одной переменной в обеих моделях была величина $\beta = n_{\text{AlBr}_3} R/V$ – плотность пара в мембранной камере в предположении, что навеска вещества существует в паре в виде AlBr_3 . Величину β рассчитывали по навеске вещества (0.04771 г) и объему мембранной камеры (59.6 мл): $\beta = 0.1872$ мм рт. ст./К. Погрешность β определялась точностью измерения объема мембранной камеры, которая оценивалась в 0.1–0.2 мл. Однако реальное значение β оказывается меньше. После вскрытия ампулы с веществом

неконтролируемое количество его удалялось при последующей откачке.

Термодинамические функции димера и мономера приведены в [12]. Функции димера вычислены в [12] для плоской структуры симметрии D_{2h} . Согласно расчету по методу теории функционала плотности B3LP/6-31G(d,p) по программе Gaussian 03 [13] структура симметрии D_{2h} является переходным состоянием, а минимуму потенциальной энергии отвечает неплоская конфигурация симметрии C_{2v} . Этим методом предварительно рассчитаны молекулярные постоянные и термодинамические функции AlBr_3 , которые показали хорошее согласие с функциями, полученными с молекулярными постоянными из [12]. В табл. 1 приведены молекулярные постоянные бромидов алюминия, по которым были рассчитаны термодинамические функции в приближении гармонического осциллятора – жесткий ротатор. Теоретические значения частот колебаний масштабированы с коэффициентом 0.9611 [13].

Для каждой из моделей равновесия оптимальные значения β , ΔH_2 (модель 1) и β , ΔH_2 , ΔH_3 (модель 2) рассчитаны по методу, предложенному в [14], минимизацией остаточной суммы квадратов невязок давления $\sum_{i=1,m} (p_i - p_i^*)^2$, где p_i – экспериментальное, а p_i^* – рассчитанное по модели давление пара; $m = 152$.

Результаты измерения давления пара и расчета опытов по обеим моделям приведены в табл. 2, где указаны средние температуры (К), экспериментальные давления ($p_{\text{эксп}}$) и разности $\delta p = p_{\text{эксп}} - p^*$, где p^* – давление, рассчитанное по модели 2. В начале и в конце опытов выполняли измерения давления пара примерно при одних и тех же температурах. По величинам δp можно судить о воспроизводимости измерений давления пара.

В табл. 3 представлены результаты оптимизации давления пара по различным моделям равновесия. В четвертом столбце табл. 3 даны значения выборочной дисперсии давления пара s^2 , (мм рт. ст.)², а в последнем – оптимальные значения β (мм рт. ст./К).

Из сравнения моделей по критерию Фишера (первая и вторая строки табл. 3) следует, что модель 1 значительно отличается от модели 2, хотя концентрация тримера составляла всего 1.2%. Это связано с достаточно высокой точностью измерения давления пара. Для модели 1 погрешность ΔH_2 указана для доверительной вероятности 0.95. Для модели 2 была построена доверительная область ΔH_2 , ΔH_3 , которая показана на рис. 3. Поверхность отклика в координатах, ΔH_2 , ΔH_3 представляет собой узкую щель с крутыми склонами. В качестве погрешностей энтальпий выбраны границы доверительной области. Если для ΔH_2 эти границы одинаковы и указаны в табл. 3, то в случае ΔH_3 верхняя граница составляет ~1700 кал/моль, а

Таблица 2. Результаты измерения температуры и давления пара (p , мм рт. ст.)

T , К	p	δp	T , К	p	δp	T , К	p	δp
561.87	54.77	0.082	621.06	66.72	-0.049	724.83	102.12	0.086
561.86	54.78	0.089	621.03	66.68	-0.084	724.79	102.09	0.063
561.83	54.75	0.071	620.98	66.69	-0.064	742.75	109.52	0.236
561.79	54.75	0.073	620.91	66.67	-0.063	742.78	109.52	0.216
561.76	54.74	0.068	620.84	66.66	-0.059	742.81	109.53	0.218
561.75	54.74	0.067	620.79	66.64	-0.062	742.86	109.55	0.218
561.75	54.72	0.049	640.61	72.09	0.046	742.90	109.56	0.211
561.75	54.72	0.048	640.65	72.10	0.043	742.93	109.59	0.229
560.66	54.46	-0.033	640.66	72.13	0.064	742.96	109.61	0.241
560.54	54.46	-0.011	640.65	72.11	0.046	742.99	109.63	0.242
560.47	54.41	-0.053	640.64	72.13	0.070	743.12	109.59	0.155
560.35	54.40	-0.046	640.64	72.12	0.065	743.12	109.60	0.165
560.26	54.41	-0.018	640.64	72.11	0.053	743.13	109.63	0.191
560.19	54.42	0.005	640.65	72.09	0.031	743.17	109.64	0.183
560.14	54.40	-0.009	655.64	76.54	-0.043	743.17	109.63	0.177
560.09	54.35	-0.050	655.64	76.51	-0.074	743.13	109.63	0.186
560.04	54.34	-0.049	655.70	76.51	-0.096	743.15	109.64	0.195
560.00	54.37	-0.019	655.72	76.54	-0.071	743.19	109.64	0.169
574.61	56.87	0.001	655.61	76.52	-0.062	758.38	115.32	-0.255
574.60	56.86	-0.003	655.55	76.51	-0.044	758.33	115.25	-0.303
574.61	56.90	0.035	655.38	76.45	-0.057	758.29	115.27	-0.270
574.65	56.91	0.040	675.02	83.13	0.087	758.24	115.24	-0.275
574.70	56.87	-0.011	675.08	83.14	0.074	758.22	115.25	-0.260
574.70	56.89	0.010	675.11	83.14	0.064	758.20	115.25	-0.251
574.70	56.89	0.008	675.14	83.14	0.056	758.19	115.23	-0.271
574.71	56.90	0.014	675.16	83.15	0.054	758.18	115.22	-0.273
574.54	56.85	0.000	675.17	83.15	0.055	779.70	124.09	0.196
574.53	56.82	-0.028	675.16	83.15	0.061	779.76	124.08	0.163
574.52	56.83	-0.024	675.15	83.15	0.061	779.82	124.12	0.178
574.55	56.84	-0.021	690.91	88.76	-0.027	779.85	124.10	0.150
574.57	56.84	-0.018	690.87	88.74	-0.038	779.85	124.09	0.139
574.57	56.83	-0.026	690.85	88.73	-0.038	779.81	124.15	0.211
574.57	56.86	-0.005	690.83	88.73	-0.030	779.70	124.14	0.247
574.55	56.87	0.012	690.80	88.70	-0.048	779.59	124.07	0.220
586.05	58.97	-0.031	690.77	88.66	-0.078	801.75	131.64	-0.346
585.96	59.00	0.015	690.74	88.65	-0.075	801.71	131.60	-0.379
585.92	59.00	0.027	690.71	88.63	-0.080	801.68	131.59	-0.372
585.85	58.98	0.014	724.57	101.81	-0.125	801.65	131.61	-0.348
585.77	59.00	0.060	724.66	101.79	-0.173	801.64	131.59	-0.356
585.70	58.95	0.014	724.69	101.81	-0.174	801.63	131.57	-0.375
585.66	58.96	0.037	724.71	101.84	-0.147	801.61	131.58	-0.356
605.76	63.11	-0.010	724.72	101.87	-0.126	801.60	131.56	-0.374
605.78	63.08	-0.046	724.76	101.86	-0.146	844.66	146.07	0.137
605.82	63.03	-0.104	724.79	101.85	-0.172	844.59	146.06	0.149
605.84	63.11	-0.035	724.82	101.87	-0.163	844.56	146.04	0.140
605.82	63.13	-0.010	725.06	102.20	0.069	844.53	146.07	0.175
605.82	63.07	-0.068	725.03	102.19	0.072	844.49	146.05	0.167
605.82	63.09	-0.050	725.00	102.20	0.090	844.46	146.04	0.169
605.82	63.08	-0.056	724.95	102.15	0.069	844.44	146.02	0.152
621.19	66.72	-0.082	724.91	102.17	0.099	844.42	146.05	0.185
621.11	66.72	-0.067	724.86	102.17				

Таблица 3. Результаты оптимизации давления пара по различным моделям равновесия

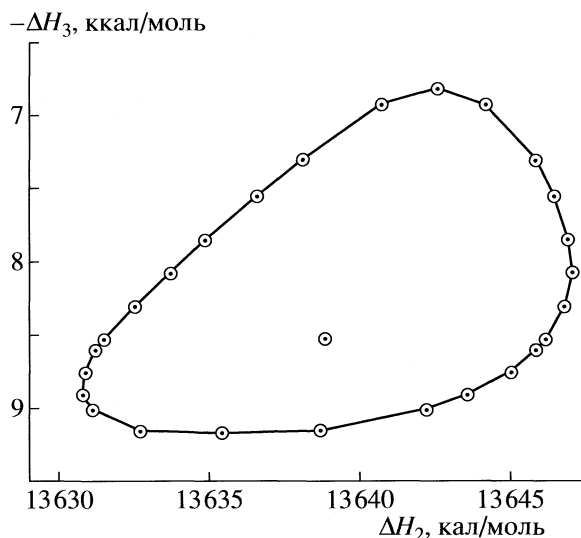
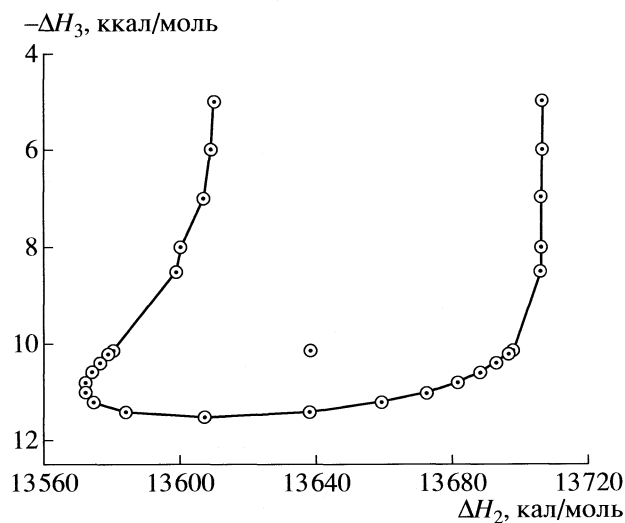
Модель равновесия	$\Delta H_2(298.15)$, кал/моль	$\Delta H_3(298.15)$, кал/моль	s^2 , (мм рт. ст.) ²	β , мм рт. ст./К
1	13629.1 ± 9	–	0.0272382	0.1837
2	13638.8 ± 8	–8528.5	0.0194113	0.18408
1	13740.9 ± 100	–	3.531755	0.1886
1	13658.8 ± 80	–	6.082971	–
2	13638.4	–10143	3.878664	–

нижняя – 640 кал/моль. Значения β , найденные по обоим моделям, в пределах погрешности измерения объема реакционного сосуда и возможной потери массы AlBr_3 перед опытом согласуются с экспериментальным значением β .

Выше упоминалось, что в литературе не уделялось должного внимания термическому дрейфу нулевой точки. Желательно было выяснить, насколько пренебрежение термическим дрейфом влияет на результаты оптимизации давления пара. Поэтому для сравнения были также выполнены расчеты по значениям давления, вычисленного без учета термического дрейфа. Результаты этих расчетов приведены в третьей строке табл. 3 (модель 1). Измерения давления пара без учета термического дрейфа приводят к резко неадекватным результатам. При низких температурах давление занижено на ~ 2.5 мм рт. ст., а при высоких – завышено на ~ 3.5 мм рт. ст. Доверительный интервал ΔH_2 увеличился на порядок, а дисперсия давления – на два порядка. Расчет по модели 2 не удался вследствие расходимости итерационного процесса минимизации остаточной суммы квадратов невязок давления.

Аналогичных результатов следует ожидать и при других измерениях давления пара, отягощенных систематическими ошибками, связанными с термическим дрейфом нулевой точки манометра. В связи с этим были заново рассчитаны результаты опытов по давлению пара AlBr_3 [1] по термодинамическим функциям, использованным в настоящей работе. Результаты этих расчетов приведены в двух последних строках табл. 3. Для модели 2 была построена доверительная область (рис. 4), которая оказалась незамкнутой со стороны больших значений ΔH_3 . Граничное значение дисперсии давления для доверительной вероятности 0.95 равно 12.33 (мм рт. ст.)², а при $\Delta H_3 = -5000$ кал/моль минимальное значение дисперсии давления (дно ложбины) равно 6.67 (мм рт. ст.)². Нижний предел ΔH_3 составляет -11510 кал/моль.

По всем моделям, а также без учета термического дрейфа нулевой точки получены близкие значения энтальпии доминирующего равновесия (1). Отсюда следует, что даже в условиях недостаточно высокой точности измерения давления и температуры можно определить разумное значение энтальпии доминирующего равновесия. Повышение точности измерения давления и температуры

**Рис. 3.** Доверительная область энтальпий равновесий (1) и (2).**Рис. 4.** Доверительная область ΔH_2 , ΔH_3 по расчетам опытов [1].

позволяет выявить равновесия с участием продуктов, находящихся в относительно малых концентрациях, и определить их термодинамические характеристики. Сам по себе статический метод не может дать однозначного ответа о наличии тех или иных продуктов в составе пара, но в совокупности с другими методами, например спектроскопическими, такой ответ может быть получен.

Авторы выражают благодарность О.В. Дорофеевой за проведение расчетов молекулярных постоянных и термодинамических функций бромидов алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer W., Rahlfs O.B., Benze O. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1932. В. 205. S. 1.
2. Fischer W., Jubermann O.Z. // *Ibid.* 1936. В. 227. S. 227.
3. Smits A., Meiering J.L. // *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*. 1938. В. 41. S. 98.
4. Фадеев В.Н., Федоров П.И. // *Журн. неорганической химии*. 1964. Т. 9. № 2. С. 381.
5. Vrieland G.E., Stull D.R. // *J. Chem. and Engn. Data*. 1967. V. 12. P. 532.
6. Русин А.Д. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1998. Т. 39. № 1. С. 25.
7. Bodenstein M., Katayama M.Z. // *Z. Physik. Chem.* 1909. В. 69. S. 26.
8. Русин А.Д. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 2003. Т. 44. № 4. С. 224.
9. Русин А.Д. // *Журн. физ. химии*. 2008. Т. 82. № 6. С. 1190.
10. Русин А.Д. // Там же. 2008. Т. 82. № 8. С. 1595.
11. Русин А.Д. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1976. Т. 17. № 1. С. 32.
12. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1981. Т. 3. Кн. 1, 2. С. 400. С. 472.
13. Frish M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // *Gaussian03. Revision B. 03*. Gaussian. Inc.: Pittsburgh PA. 2003.
14. Русин А.Д., Яковлев О.П. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1973. Т. 14. № 5. С. 541.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 537.74

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ВОДЯНОГО ПАРА

© 2008 г. Н. М. Путинцев, Д. Н. Путинцев

Мурманский государственный технический университет

E-mail: putincevnm@mstu.edu.ru

Поступила в редакцию 17.09.2007 г.

Произведен расчет значений характеристики поляризации водяного пара и установлен ряд соотношений теории поляризации, выполняющихся для различных агрегатных состояний молекулярных систем.

Известно, что элементы теории поляризации молекулярных газов, входящие в учебники химии и физики высшей и средней школы, представлены соотношениями Дебая–Ланжевена, которые получены для системы невзаимодействующих частиц. По этой причине соотношения Дебая–Ланжевена применительно к реальным газам рассматриваются как первое приближение, позволяющее производить оценку величин деформационной поляризуемости и постоянных дипольных моментов молекул.

В настоящей работе показано, что основные соотношения работ [1, 2], полученные для плотных молекулярных систем при условии, что энергия взаимодействия системы с внешним полем $(N_A \mu E \langle \cos \theta \rangle) + (N_A \alpha_{\text{деф}}^{\text{вак}} E^2)/2$ [2, 3]) существенно меньше энергии теплового движения молекул и энергии взаимодействия частиц друг с другом, справедливы и для реального газа. Легко видеть, что при значениях напряженности “лабораторных” электрических полей (E) до 10^7 В/м данное условие выполняется практически для всех состояний реального газа.

Поляризация идеального полярного газа. Выводы выражения для поляризованности идеального полярного газа, являющегося хорошей моделью разреженного полярного газа, приведены в [4–6].

В [4] вывод сделан в гауссовой системе единиц (СГСЭ), поэтому мы приведем его в авторском варианте. Во внешнем электрическом поле E относительное число диполей в единице объема dn/n , оси которых лежат в пределах телесного угла $d\Omega$, представляет собой функцию распределения $f(\mathbf{b}) = dn/(nd\Omega)$, где \mathbf{b} – вектор единичной нормали, показывающий направление оси элементарного телесного угла $d\Omega$ [4]. Функция распределения при $(\mu E \ll kT)$ записывается в виде

$$f(\mathbf{b}) = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{\mu E}{kT} b_z \right).$$

Вклад в поляризованность вещества (P) дают только составляющие вектора μ , параллельные полю, поэтому

$$P = n \int \mu_z f(\mathbf{b}) d\Omega = n \mu \int b_z f(\mathbf{b}) d\Omega = \\ = (n \mu / 4\pi) \int b_z d\Omega + (n \mu^2 E / 4\pi kT) \int b_z^2 d\Omega.$$

Первый интеграл в правой части данного выражения равен нулю, так как проекция единичного вектора одинаково часто принимает положительные и равные им по модулю отрицательные значения. Второй интеграл в силу симметрии равен $(1/3)$ и представляет собой среднее значение $\cos^2 \theta$, где θ – угол между дипольным моментом и напряженностью электрического поля E . Таким образом,

$$P_{\text{ор}} = n \frac{\mu^2 E}{3kT} = n \mu \frac{\mu E}{kT} \frac{1}{3} = n \mu x_E \frac{1}{3}, \quad (1)$$

где $x_E = \mu E / kT$, а $\alpha_{\text{ор}} = \frac{\mu^2}{3kT}$ – ориентационная поляризуемость молекулы.

Перейдем к международной системе единиц (СИ). Подставляя выражение (1) в соотношения

$$P_{\text{ор}} = n \alpha_{\text{ор}} E = \epsilon_0 (\epsilon_{\text{s ор}} - 1) E, \quad (2)$$

получаем формулу Дебая–Ланжевена (в СИ)

$$P_{M \text{ ор}} = (\epsilon_{\text{s ор}} - 1) V_0 = \frac{N_A \mu^2}{\epsilon_0 kT} \frac{1}{3}. \quad (3)$$

В [5, 6] для получения формулы (3) используются соотношения

$$P_{\text{ор}} = n \alpha_{\text{ор}} E = \epsilon_0 (\epsilon_{\text{s ор}} - 1) E = n \mu L(x_E), \quad (4)$$

где $L(x_E)$ – функция Ланжевена

$$L(x_E) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x} = \text{cth } x - \frac{1}{x}. \quad (5)$$

Таблица 1. Экспериментальные данные по ϵ_s водяного пара при $n = N_A/V_0 = \text{const}$ (α_{tot} , Кл м²/В; $\frac{\Delta\alpha_{\text{tot}}}{\Delta(10^3/T)}$, Кл м² К/В, \bar{P}_M – сглаженное значение)

$T, \text{ К}$	$10^3/T, \text{ К}^{-1}$	$\alpha_{\text{tot}} \times 10^{42}$	$\frac{\Delta\alpha_{\text{tot}}}{\Delta(10^3/T)} \times 10^{42}$	$\epsilon_s - 1$	$P_M \times 10^6$	$\bar{P}_M \times 10^6$
362.65	2.75748	2763.03	–	0.00434	–	187.09
393	2.54453	2547.85	–	0.004002	173.29	173.09
423	2.36407	2366.40	1005.5	0.003717	160.95	161.28
453	2.20751	2220.61	931.2	0.003488	151.03	151.07
483	2.07039	2092.64	933.3	0.003287	142.33	142.16

В слабых электрических полях ($\mu E/kT \ll 1$ величина $L(x_F) \approx x_F/3$ [2, 3], поэтому из соотношений (4) снова получают

$$P_{\text{ор}} = n\alpha_{\text{ор}}E = \epsilon_0(\epsilon_{s \text{ ор}} - 1)E = n\mu x_E \frac{1}{3}. \quad (6)$$

Выражения (1)–(4) и (6) в [4–6] описывают процесс ориентационной поляризации вещества, поэтому величины P и ϵ_s обозначены нами как $P_{\text{ор}}$ и $\epsilon_{s \text{ ор}}$.

В работах [1, 2] показано, что для полярных молекулярных систем выполняются соотношения

$$P_{\text{tot}} = n\alpha_{\text{tot}}E = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)E = np x_E \frac{g_k}{3}, \quad (7)$$

$$P_M = (\epsilon_s - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0}\alpha_{\text{tot}}, \quad (8)$$

$$P_M = (\epsilon_s - 1)V_0 = \frac{N_A p^2 g_k}{\epsilon_0 kT 3}, \quad (9)$$

$$N_A \alpha_{\text{def}}^{\text{tot}} F^2 = 2U_{\text{interac}}, \quad (10)$$

$$N_A p F (g_k/3) = N_A p F L(x_F) = 2U_{\text{interac}}, \quad (11)$$

$$P_{M \text{ def}}^{\text{tot}} = (\epsilon_{\infty} - 1)V_0 = \frac{N_A}{\epsilon_0}\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}, \quad (12)$$

$$L(x_F) = \frac{2U_{\text{interac}}}{2U_{\text{interac}} + RT}, \quad (13)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, V_0 – мольный объем, p – дипольный момент молекулы в среде; $\epsilon_0 = 8.85419 \times 10^{-12}$ Ф/м; g_k – фактор Кирквуда, $k = 1.38066 \times 10^{-23}$ Дж/К, $\alpha_{\text{tot}} = (p^2/kT)(g_k/3)$ – общая поляризуемость молекулы; $\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}$ – полная деформационная поляризуемость молекулы; P_{tot} – общая поляризованность вещества, учитывающая ориентационную и деформа-

ционную поляризацию; $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹, P_M – общая молярная поляризация вещества, U_{interac} – внутренняя энергия взаимодействия. Следует отметить, что выражения (11) и (13) получены при условии, что $pF \gg kT$, которое выполняется только в достаточно сильных локальных полях (в конденсированных средах).

Поляризация вещества в сильных электрических полях учитывает не только ориентационную, но и деформационную поляризуемость молекул. Учет деформационной поляризации приводит к замене в выражениях (1)–(4) и (6) μ на p ; $\alpha_{\text{ор}}$ на α_{tot} и появление корреляционного параметра g_k . Сравнение выражений (1) с (7), а (3) с (9) показывает, что соотношения (7) и (9) являются общими для идеального газа и реальных состояний вещества, так как для идеального газа величина фактора Кирквуда равна 1.

Водяной пар при постоянном объеме системы. Для водяного пара имеются экспериментальные значения по ϵ_s [7–12] и таблицы термодинамических данных [13], позволяющие рассчитывать значения внутренней энергии взаимодействия. Данные по диэлектрической проницаемости пара при постоянном объеме приведены в табл.1 [12], а в табл. 2 приведены данные по ϵ_s пара на линии насыщения [7–11].

Значения V_0 при 393, 423, 453 и 483 К (43300×10^{-6} м³/моль) вычислены с помощью второго вириального коэффициента, выражение для которого приведено в [14]; значение V_0 пара на линии насыщения при 362.65 К взято из [13].

Из табл. 1 видно, что при $T \rightarrow \infty$ значения $\Delta\alpha_{\text{tot}}/\Delta(10^3/T)$ уменьшаются до постоянной величины ($\approx 932 \times 10^{-42}$ Кл м² К/В). Умножая это значение на 2.07039 К^{-1} и вычитая результат из $\alpha_{\text{tot}}(T = 483 \text{ К})$, получаем величину α_{tot} молекулы при бесконечно большой температуре (163.0×10^{-42} Кл м²/В), которая практически совпадает с величиной α_{def} мономерной молекулы воды (165.8×10^{-42} Кл м²/В) [15].

Таблица 2. Экспериментальные и справочные значения диэлектрической проницаемости водяного пара

T, К	ϵ_s, exp				ϵ_s [11]	ϵ_s [7–10]
	[7]	[8]	[9]	[10]		
273.16	–	–	–	–	1.0000664	1.000066 [10]
293.15	1.0	–	–	–	1.000221	1.000221 [10]
323.15	1.0	–	–	–	1.000969	1.000969 [10]
373.15	1.0	–	–	–	1.00610	1.00610 [10]
433.15	1.02	–	–	–	–	–
473.15	1.04	–	–	–	1.0657	1.0657 [10]
513.15	1.09	1.133	–	–	–	1.133 [7]
553.15	1.18	1.255	–	1.27	–	1.255 [7]
573.15	1.27	1.355	–	1.37	1.355	1.355 [7]
593.15	1.40	1.504	1.493	1.50	1.5022	1.504 [7]
603.15	1.50	1.609	1.602	1.62	1.6963	1.609 [7]
613.15	1.64	1.751	1.744	1.75	1.7426	1.751 [7]
623.15	1.85	–	1.942	1.92	1.9368	1.942 [8]
633.15	2.19	–	2.246	2.29	2.2473	2.246 [8]
638.15	–	–	2.518	2.50	2.5150	2.518 [8]
643.15	3.00	–	3.009	–	3.0174	3.009 [8]
645.15	–	–	3.418	–	3.3966	3.418 [8]
646.15	–	–	3.795	–	3.7464	3.795 [8]
647.14	–	–	5.38	–	5.3951	5.38 [8]
647.27	–	–	–	–	–	–

Из зависимости

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{\epsilon_0(\epsilon_s - 1)}{n} = \frac{p^2 g_k}{kT^3} = f(T^{-1}),$$

полученной по экспериментальным данным табл. 1,

$$\alpha_{\text{tot}}, \text{ Кл м}^2/\text{В} = [11.179(10^3/T)^2 + 907.62(10^3/T) + 163.09] \times 10^{-42}, \quad (14)$$

следует, что $\alpha_{\text{tot}}(T = \infty) = 163.09 \times 10^{-42}$ Кл м²/В. Это означает, что линейная экстраполяция зависимости $\alpha_{\text{tot}} = f(T^{-1})$ может рассматриваться только как первое приближение, потому что величина $p^2 g_k$ с увеличением температуры газа при постоянной концентрации должна уменьшаться (уменьшаются p и g_k). Значения P_M , найденные из выражений (9) и (14), приведены в табл. 1. Расчетные значения ϵ_s [12], приведенные в табл. 2 для интервала (273.15–513.15 К), описываются выражением

$$P_{M \text{ tot}}, \text{ м}^3/\text{моль} = (\epsilon_s - 1)V_0 = \{508.42 - 1.284T + 0.00117T^2\} \times 10^{-6}.$$

Из этого выражения видно, что при $T = 362.65$ К значения P_M (187.44×10^{-6} м³/моль) и ϵ_s (1.0043) пара на линии насыщения хорошо согласуются со справочными [11] и экспериментальными данными [12].

Водяной пар на линии насыщения. Из формул (9)–(12) следует, что для определения характеристик молярной поляризации водяного пара необходимо иметь данные по значениям p , g_k , $\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}$ и U_{interac} . Значения внутренней энергии взаимодействия находим методом термодинамики межмолекулярного взаимодействия [16].

Механизмы расчета значений дипольного момента молекулы и фактора Кирквуда в паре нам неизвестны. Однако, зная p и g_k в предельных состояниях газа на линии насыщения (T_{melt} и T_{cr}), мы можем найти эмпирические выражения, позволяющие определять значения p и g_k в интервале температур $T_{\text{melt}} - T_{\text{cr}}$.

Известно, что для идеального газа $g_k = 1$, а величина p в отсутствие сильного внешнего поля равна μ (для молекулы воды 6.188×10^{-30} Кл м).

Таблица 3. Значения V_0 и P_M ($\text{м}^3/\text{моль}$), $\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}$ ($\text{Кл м}^2/\text{В}$) и ϵ_∞

T, К	$V_0 \times 10^6$ [13]		$P_{M, \text{vap}} \times 10^6$		ϵ_∞	$\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}} \times 10^{42}$
	$V_{0,1}$	$V_{0, \text{vap}}$	P_M	$P_{M, \text{def}}$		
273.15	18.0190	3717000	230.19	37.24	1.000010	547.53
293.15	18.0460	1041890	215.80	37.25	1.000036	547.70
323.15	18.1559	217050	197.94	37.32	1.000172	548.75
362.65	18.3235	43300	186.28	37.35	1.000863	549.22
373.15	18.5414	30154	175.72	37.36	1.001238	549.35
433.15	19.8566	5528.0	157.34	37.42	1.006769	550.20
473.15	20.8330	2290.5	148.64	37.50	1.016371	551.34
513.15	22.1427	1074.40	141.77	37.57	1.03497	552.36
553.15	24.0037	542.26	139.74	37.66	1.0695	553.78
573.15	25.2954	389.49	140.50	37.74	1.0969	554.86
593.15	27.0141	278.16	142.26	37.83	1.1360	556.28
603.15	28.1292	233.50	143.53	37.88	1.1622	556.90
613.15	29.5272	194.21	145.01	37.95	1.1954	557.99
623.15	31.3594	158.93	147.53	38.03	1.2393	559.14
633.15	34.1032	125.87	157.14	38.24	1.3038	562.18
638.15	36.3010	108.33	164.82	38.33	1.3545	563.58
643.15	40.1924	89.32	174.31	38.41	1.4300	564.68
645.15	43.0928	79.84	185.31	38.57	1.4832	567.17
646.15	45.4889	73.68	193.31	38.61	1.5240	567.72
647.14	50.7456	63.27	226.60	38.64	1.6107	568.13
647.27	56.66	56.66	271.40	38.64	1.6821	568.17

Значения p и g_k при T_{cr} найдем из соотношений (10), (11) и (13), так как для критического состояния вещества справедливы выражения, приведенные в [1, 2].

Для определения значений $\alpha_{\text{def}}^{\text{tot}}$ предположим, что $(P_{M, \text{def}}/P_{M, \text{def cr}})$ является универсальной функцией приведенной температуры ($\tau = T/T_{\text{cr}}$) вещества

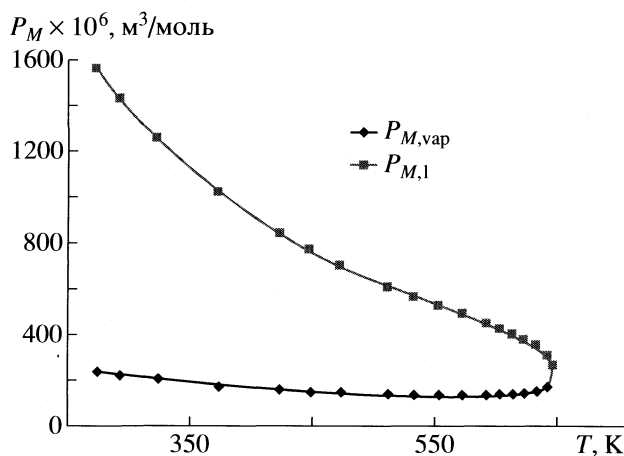


Рис. 1. Зависимость молярной поляризации воды ($P_{M,1}$) и ее пара ($P_{M, \text{vap}}$) на линии насыщения.

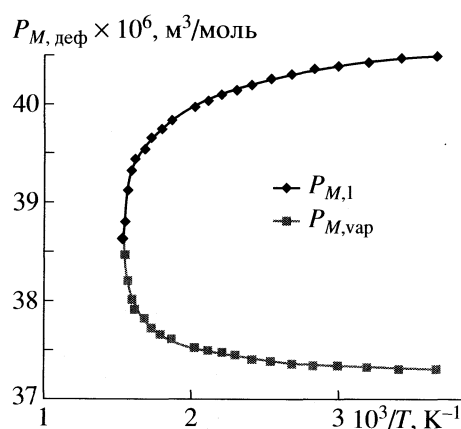


Рис. 2. Деформационная молярная поляризация жидкой воды на линии насыщения.

Таблица 4. Прогнозируемые значения характеристик поляризации водяного пара (p , Кл м; F , В/м; U_{interac} , Дж/моль; P_M , м³/моль)

T , К	$p \times 10^{30}$	U_{interac}	$F \times 10^9$	g_k	$P_M \times 10^6$	ϵ_s
273.15	6.188	–	–	1.0	230.188	1.00006
293.15	6.202	–	–	1.0192	219.592	1.00021
362.65	6.251	116	0.83753	1.0485	185.508	1.00428
373.15	6.258	157	0.97425	1.0530	181.468	1.00602
433.15	6.300	604	1.90942	1.0791	162.363	1.02937
473.15	6.327	1176	2.66157	1.0969	152.387	1.00665
513.15	6.356	2117	3.56775	1.1150	144.139	1.13416
553.15	6.384	3501	4.58218	1.1621	138.272	1.25499
573.15	6.398	4461	5.16736	1.2019	138.267	1.35499
593.15	6.412	5688	5.82744	1.2439	140.188	1.50398
603.15	6.419	6445	6.19968	1.2654	142.203	1.60901
613.15	6.426	7336	6.60786	1.3080	145.851	1.75100
623.15	6.433	8421	7.07075	1.3889	149.712	1.94200
633.15	6.440	9869	7.63561	1.4748	156.833	2.24599
638.15	6.444	10992	8.04832	1.5197	164.441	2.51797
643.15	6.447	12390	8.53646	1.8758	179.444	3.00901
645.15	6.448	13290	8.82169	1.9803	191.346	3.39662
646.15	6.449	13958	9.03628	2.0348	205.938	3.79503
647.14	6.450	15480	9.51250	2.5558	269.794	5.26417
647.27	6.450	16220	9.73725	2.5731	271.565	5.79290

Примечание. Значения g_k при $T = 647.14$ К и T_{cr} получены как $3L(x_F)$ из выражения (13).

$$P_{M, \text{def}}/P_{M, \text{def cr}} = f(\tau). \quad (15)$$

Вид зависимости (15) определим по экспериментальным данным пара-водорода (p -H₂), считая, что значения ϵ и, следовательно, общей поляризуемости молекулы p -H₂ имеют деформационный характер: $P_M(\text{H}_2) = (\epsilon_s - 1)V_0 = (\epsilon_\infty - 1)V_0 = P_{M, \text{def}}$. Значения диэлектрической проницаемости (ϵ_s), молярного объема и молярной поляризации (P_M) жидкого и парообразного p -H₂ на линии насыщения приведены в [2]. Для уменьшения погрешностей прогноза разобьем зависимость $P_{M, \text{def}}/P_{M, \text{def cr}} = f(\tau)$ на три интервала:

$$\text{жидкость: } y(\tau) = 1.0493 + 0.0163\tau - 0.0468\tau^2, \\ \text{интервал } 0.418 - 0.8491;$$

$$y(\tau) = 0.8939 + 0.3900\tau - 0.2718\tau^2, \\ \text{интервал } 0.8491 - 0.9401;$$

$$y(\tau) = -4.2882 + 11.274\tau - 5.9857\tau^2, \\ \text{интервал } 0.9401 - 1.0000;$$

$$\text{пар: } y(\tau) = 0.9695 - 0.0256\tau + 0.0366\tau^2, \\ \text{интервал } 0.418 - 0.8491;$$

$$y(\tau) = 1.0827 - 0.3126\tau + 0.2174\tau^2,$$

интервал 0.8491–0.9401;

$$y(\tau) = 6.5123 - 11.711\tau + 6.1991\tau^2,$$

интервал 0.9401 – 1.0000.

Зависимости P_M и $P_{M, \text{def}}$ для жидкой и газообразной воды на линии насыщения приведены на рис. 1, 2 и в табл. 3, 4.

Зависимость (15) с эмпирическими выражениями для $y(\tau)$ позволяет находить значения деформационных составляющих P_M , ϵ_s , α_{tot} . Величина $P_{M, \text{def}}$ жидкой воды при $T = 393.15$ К (реперная точка) равна 40.261×10^{-6} м³/моль [2]. Подставляя данное значение в (15) для $\tau = 0.6007397$, получаем величину $P_{M, \text{def}}(T_{\text{cr}})$ при T_{cr} (38.642×10^{-6} м³/моль) и рассчитываем значения $P_{M, \text{def}}$ пара H₂O для интервала $T_{\text{melt}} - T_{\text{cr}}$.

Величина дипольного момента молекулы воды при T_{cr} (6.450×10^{-30} Кл м), найденная из соотношений (10), (11) и (13), близка к μ (6.188×10^{-30} Кл м), поэтому для оценки значений дипольного момента молекулы воды в паре на линии насыщения (табл. 4) можно использовать линейную зависимость

$$p \times 10^{-30}, \text{ Кл м} = 6.188 + 7.0031 \times 10^{-4}(T - 273.15 \text{ К}). \quad (16)$$

Небольшая величина Δp позволяет предположить, что погрешности прогнозирования характеристик поляризации водяного пара будут невелики.

Значения g_k (табл. 4), найденные из формулы (9) по справочным данным ϵ_s , V_0 , p (табл. 3, 4), обрабатывались экспоненциальными функциями

$$g_k = 0.9042 \exp[0.2643\tau],$$

интервал по τ (0.4220–0.7928);

$$g_k = 0.4498 \exp[1.11\tau],$$

интервал по τ (0.7928–0.9473);

$$g_k = 0.033 \exp[3.8845\tau],$$

интервал по τ (0.9473–0.9859);

$$g_k = 5 \times 10^{-8} \exp[17.552\tau],$$

интервал по τ (0.9859–0.9983).

Из выражения (13) можно показать, что величина функции Ланжевена у различных полярных веществ в критическом состоянии ≈ 0.86 : $\text{H}_2\text{O} - 0.86$, $\text{NH}_3 - 0.85$, $\text{CH}_4\text{O} - 0.86$, а $g_k \approx 2.6$. Большинство газов при T_{melt} на линии насыщения подчиняется уравнению состояния идеального газа [17]. Это означает, что при данных условиях $g_k \approx 1.00$. Фактически одинаковые значения g_k у разных полярных газов при T_{melt} (1.00) и при T_{cr} (2.6) позволяют предполагать, что эмпирические выражения для g_k , найденные для водяного пара, могут использоваться при нахождении характеристик поляризации различных полярных газов, находящихся на линии насыщения.

Определим область применения условия $L(x_F) = (g_k/3)$ и выражений (11) и (13). Для этого сравним значения $L(x_F)$ и $(g_k/3)$, приведенные в табл. 5. Величину $L(x_F)$ находим из соотношения (6) или из специальных функций [18] по данным $x_F = pF/kT$.

В работе [19] показано, что выражение $\langle U_N \rangle = -(1/2)NpL(x_F)\langle |F| \rangle$, являющееся аналогом выражения (11), выполняется при $x_F \gg 1$, а выражение $L(x_F) \approx 1 - 1/x_F$ (используемое нами для получения соотношения № 13), выполняется при $x_F > 3$. Из табл.5 следует, что при $x_F = 3.2007$ (513.15 К) выражение $L(x_F) \approx 1 - 1/x_F$ выполняется с погрешностью 7.6%, а значения $L(x_F)$, найденные из соотношений (13) и (6), отличаются от величины $g_k/3$ при $T = 513.15\text{К}$ (табл. 5) на 34 (13) и 100% (6). Очевидно, что соотношения (11) и (13) должны выполняться при условии $x_F \geq 7$, т.е. в конденсированных состояниях вещества.

Таким образом, модернизация основных соотношений теории поляризации идеального газа П. Дебая (замена μ на p и введение фактора g_k) показывает, что соотношения (7) – (10) и (12) являются

Таблица 5. Значения функций $L(x_F)$ и $g_k/3$ водяного пара

x_F	$L(x_F)$ (6)	$L(x_F)$ (13)	$g_k/3$	T , К
1.0456	0.3255	0.0714	0.3495	362.65
2.5778	0.6236	0.3740	0.3656	473.15
3.2007	0.7444	0.4980	0.3717	513.15
4.1778	0.7610	0.6520	0.3930	573.15
5.0159	0.8007	0.7421	0.4396	613.15
5.2869	0.8109	0.7648	0.4576	623.15
5.7154	0.8251	0.7895	0.4860	633.15
6.1978	0.8386	0.8225	0.5637	643.15
6.3860	0.8434	0.8321	0.6027	645.15
6.5322	0.8469	0.8386	0.6495	646.15
6.8670	0.8544	0.8519	0.8519	647.14
7.0279	0.85771	0.857715	0.857715	$T_{\text{cr}} = 647.27$

Примечание. Значения g_k при $T = 647.14$ К и T_{cr} получены как $3L(x_F)$ из выражения (13).

общими для трех агрегатных состояний молекулярных систем.

Значения характеристик поляризации разреженного водяного пара при постоянном объеме с ростом температуры уменьшаются, что обусловлено увеличением хаотичности молекулярных ориентаций и, как следствие, уменьшением энергии взаимодействия частиц друг с другом.

Значения характеристик поляризации водяного пара на линии насыщения с ростом температуры увеличиваются, что обусловлено ростом напряженности локального электрического поля и внутренней энергии взаимодействия. Особенно эффективный рост значений характеристик поляризации наблюдается в предкритической области (0.96 τ –1.00 τ), где, по-видимому, происходит интенсивный процесс образования крупных молекулярных ассоциатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 4. С. 667.
2. Путинцев Н.М., Путинцев Д.Н. // Там же. 2007. Т. 81. № 4. С. 660.
3. Татевский В.М. Строение молекул. М.: Химия, 1977. 512 с.
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Электричество. М.: Наука, 1977. Т. 3. 687 с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
6. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. 683 с.
7. Uematsi M., Frank E.U. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. № 4. P. 1291.
8. Мулев Ю.В., Смирнов С.Н., Нигматулин Б.И. и др. // Теплоэнергетика. 1994. № 10. С. 54.

9. Лукашов Ю.М., Щербаков В.Н. // Там же. 1980. № 3. С. 70.
10. Свистунов Е.П., Голубев Б.П., Смирнов С.М. // Там же. 1974. № 6. С. 89.
11. Чистяков А.Д. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 11.
12. Феймановские лекции по физике. Задачи и упражнения. М.: Мир, 1967. 204 с.
13. Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980. 424 с.
14. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 279 с.
15. Справочник химика в 6-и томах. Л.: Химия, 1971. Т. 1. 1070 с.
16. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: НГУ, 1968. 387 с.
17. Путинцев Н.М. // Инж.-физ. журн. 1993. Т. 64. № 4. С. 433.
18. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1977. 342 с.
19. Быков А.Н. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 8. С. 1106.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.783:536.42

КИНЕТИКА РОСТА РАЗМЕРОВ НЕМАТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ
ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ИЗОТРОПНОГО РАСПЛАВА
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЗОМЕТИНОВОГО ДИМЕРА

© 2008 г. А. Г. Насонов*, В. Козан**, С. В. Бронников*

*Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург
**Румынская академия, Институт макромолекулярной химии им. Петру Пони, Яссы, Румыния
E-mail: bronnik@hq.macro.ru

Поступила в редакцию 30.11.2007 г.

С использованием поляризационной микроскопии изучена кинетика образования и роста размеров капель упорядоченной (нематической) фазы в ходе фазового разделения расплава азометинового димера при различных скоростях охлаждения. Статистическое распределение размеров капель нематической фазы в процессе фазового разделения описано моделью, выведенной в рамках термодинамики необратимых процессов. Обнаружены две стадии кинетики фазового разделения, которые количественно описаны универсальной скейлинговой функцией.

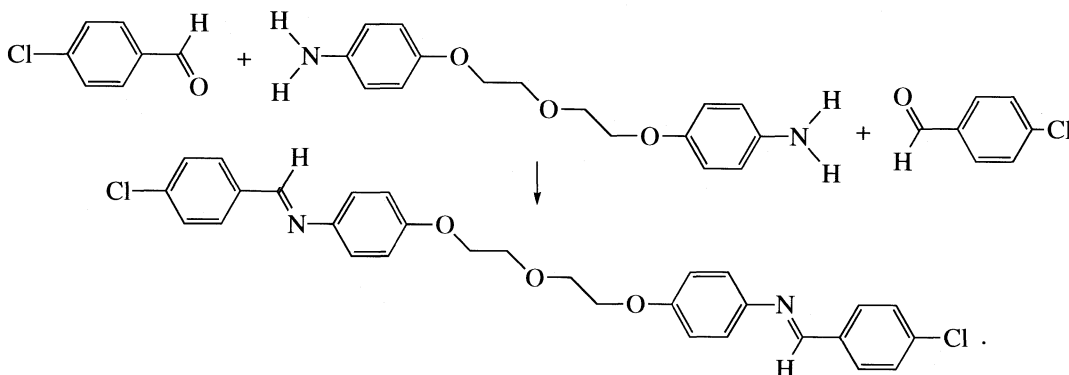
Жидкокристаллические (ЖК) вещества уже широко используются в технике [1, 2]. При этом принцип действия устройств, содержащих ЖК-системы (дисплеи, индикаторы, термометры), основан на их фазовом разделении. С теоретической точки зрения любые изменения в системе в процессе фазового перехода становятся возможными, когда внешний параметр, например температура, достигает критического значения [3]. Фазовые переходы относятся к явлениям, типичным для самоподобных (скейлинговых) систем, описываемых термодинамикой необратимых процессов [4, 5]. Обычно скейлинговый подход описывает эволюцию размеров d кластеров с течением времени t уравнением $d \sim t^n$ (n – фрактальная размерность, определяющая механизм процесса) [6]. Согласно теории [7], рост кластеров в системах с неупорядоченной структурой, включая жидкие кристаллы, характеризуется $n \leq 1$, что соответствует диффузионному механизму роста кластеров. Такие закономерности экспериментально подтверждены для исследованных ранее различных ЖК-систем [8–11], включая азометиновые полимеры.

В данной работе представлены результаты исследования кинетики образования и роста размеров нематических капель при фазовом разделении изотропного расплава ЖК-азометинового димера.

ЖК-димеры представляют собой особый класс ЖК-соединений, в которых два мезогенных фрагмента связаны гибкой полиметиленовой развязкой. Особенностью подобных структур является их промежуточное положение между низко- и высокомолекулярными ЖК-веществами, что делает их популярными модельными объектами в физических исследованиях [12]. В связи с этим представляет интерес сопоставление процессов фазового разделения в ЖК-силоксановом димере и недавно исследованном ЖК-полимере близкого химического строения [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали ЖК-азометиновый димер, полученный по схеме:



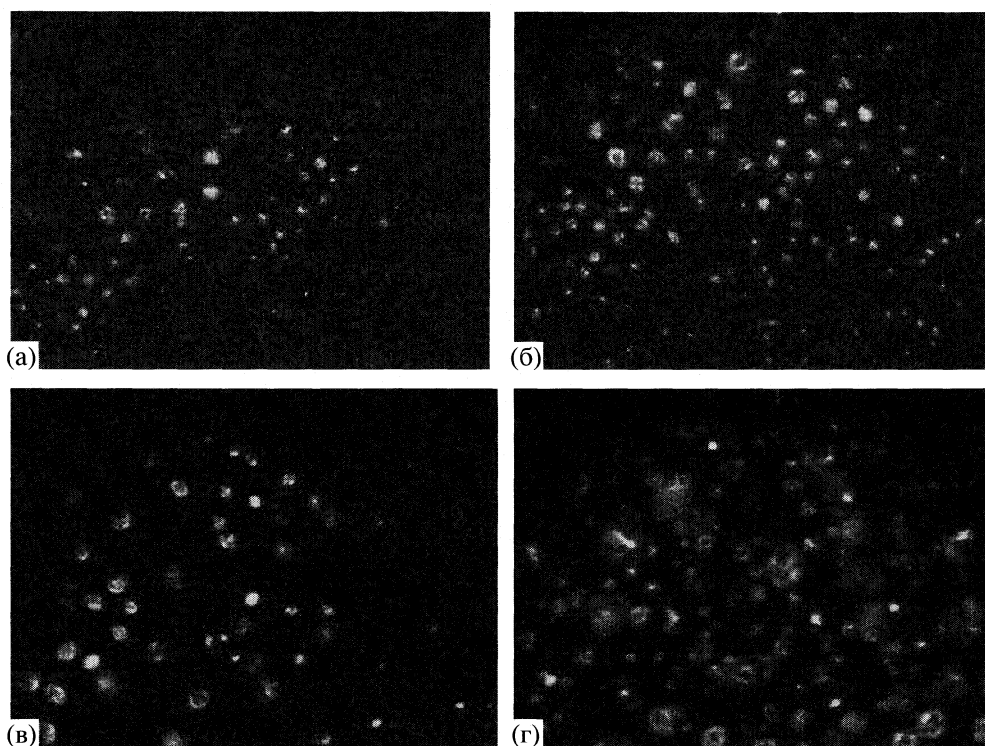


Рис. 1. Фрагменты микрофотографий ЖК-димера в процессе фазового разделения по прошествии 10 (а) и 20 с (б) с момента начала охлаждения со скоростью 3 К/мин; 10 (в) и 20 с (г) с момента начала охлаждения со скоростью 6 К/мин. Размер индивидуальных микрофотографий – 250×190 мкм².

Особенности его химического синтеза представлены в работе [13]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры его фазовых переходов: 223°C – из кристаллической в смектическую фазу, 229°C – из смектической в нематическую фазу и 252°C – из нематической в изотропную.

Образец ЖК-димера помещали в измерительную ячейку с плоскопараллельными гранями, зазор между которыми 10 мкм, устанавливали на нагревательный столик, нагревали со скоростью 20 К/мин до изотропного состояния (252°C), выдерживали 10 мин и затем охлаждали со скоростями 3, 4 или 6 К/мин.

Процесс фазового разделения регистрировали с помощью цифрового фотоаппарата, подсоединенного к окуляру поляризационного микроскопа Olympus ВН-2. Статистический анализ размеров капель, образующихся в процессе фазового разделения, производили с помощью компьютерной программы ImageTool 3.0 (Health Science Center, University of Texas, USA).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены фрагменты микрофотографий ЖК-димера, полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа. Вид-

но, что в процессе фазового разделения упорядоченная ЖК-фаза в виде светлых капель сферической формы сосуществует с изотропной фазой (темные области).

На рис. 2 приведены результаты статистической обработки микрофотографий в виде гистограмм, которые описывали аналитически с помощью модели обратимой агрегации [14, 15]. Построенная в рамках термодинамики необратимых процессов, модель описывает микроструктуру различных систем функцией [14, 15]:

$$h(S) = aS^2 \exp\left(-\frac{S\Delta u_0}{kT}\right), \quad (1)$$

где $h(S)$ – статистическое распределение характеристического размера (площади) S агрегатов, a – нормирующий множитель, Δu_0 – энергия агрегации (Дж/м²), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Среднюю площадь $\langle S \rangle$ капель определяли как нормированное математическое ожидание:

$$\langle S \rangle = \frac{\int_0^\infty Sh(S)dS}{\int_0^\infty h(S)dS} = \frac{3kT}{\Delta u_0}, \quad (2)$$

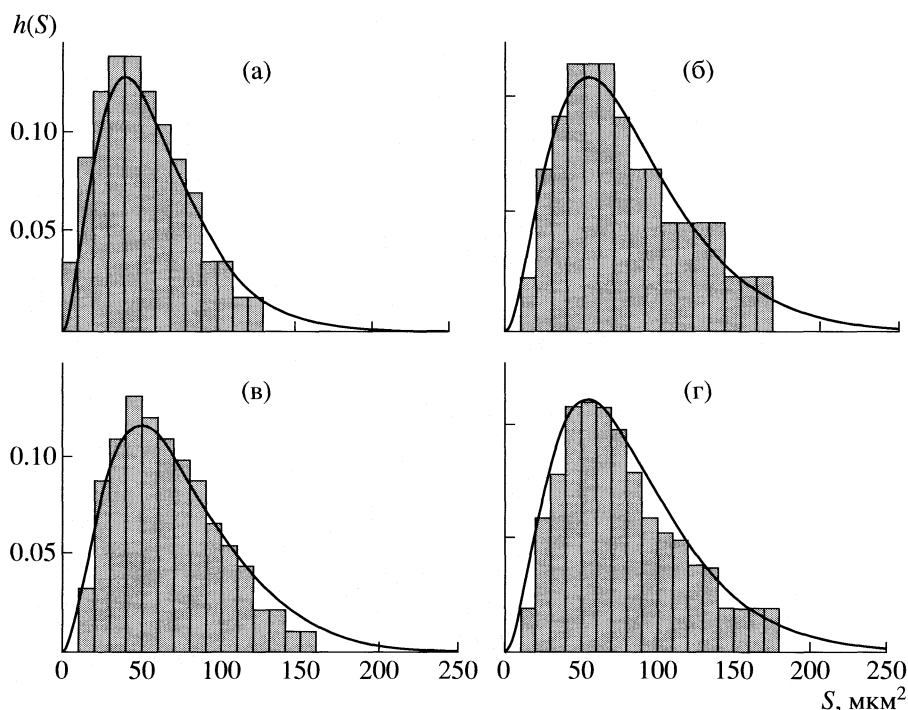


Рис. 2. Статистические распределения площади нематических капель ЖК-димера, полученные при обработке микрофотографий (рис. 1), и их аналитическое описание уравнением (1).

а линейный средний размер (диаметр $\langle D \rangle$) капель – как

$$\langle D \rangle = 2 \left(\frac{\langle S \rangle}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Для описания процесса фазового разделения скейлинговой функцией введем переменную $y = S/S_{\max}$, где S_{\max} – значение S , соответствующее максимуму распределения. При ее подстановке в уравнение (1) получим универсальную (обобщенную) функцию вида [14, 15]:

$$\eta(y) = \frac{h(y)}{h_{\max}} = a_1 y^2 \exp\left(-\frac{y \Delta u_0}{kT}\right), \quad (4)$$

где $a_1 = a/4$, а h_{\max} – максимальное значение $h(y)$.

В качестве примера скейлингового поведения исследованного ЖК-димера на рис. 3 приведены экспериментальные данные для скорости охлаждения 4 К/мин и их описание функцией (4). Рис. 3 демонстрирует самоподобие статистических ансамблей нематических капель в ЖК-димере в процессе фазового разделения.

На рис. 4 приведены зависимости приведенной энергии агрегации $\Delta u_0/kT$ (см. формулу (1)) от времени при скоростях охлаждения 3, 4 и 6 К/мин. В начальный момент фазового разделения энергия агрегации велика, что соответствует малой вероятности образования стабильных ансамблей [14, 15]. С течением времени энергия агрегации

резко уменьшается, что способствует образованию термодинамически устойчивых ансамблей нематических капель.

Однако для практических целей больший интерес представляет зависимость среднего диаметра $\langle D \rangle$ нематических капель ЖК-димера, вычисленного с использованием уравнений (2) и (3), с

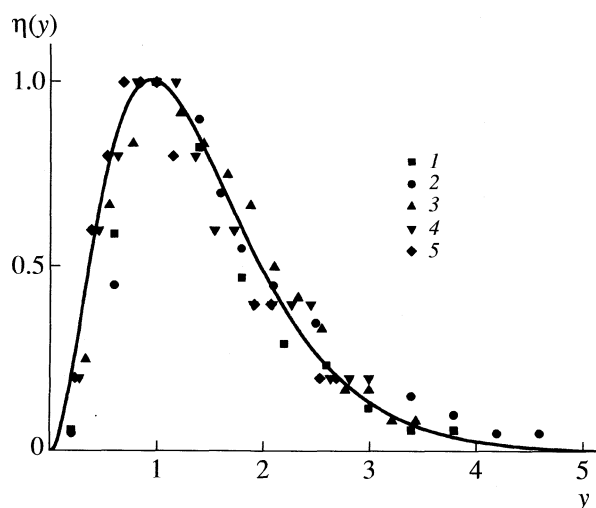


Рис. 3. Обобщенное статистическое распределение приведенной площади нематических капель ЖК-димера по прошествии 5 (1), 7 (2), 14 (3), 19 (4) и 20 с (5) с момента начала охлаждения со скоростью 4 К/мин.

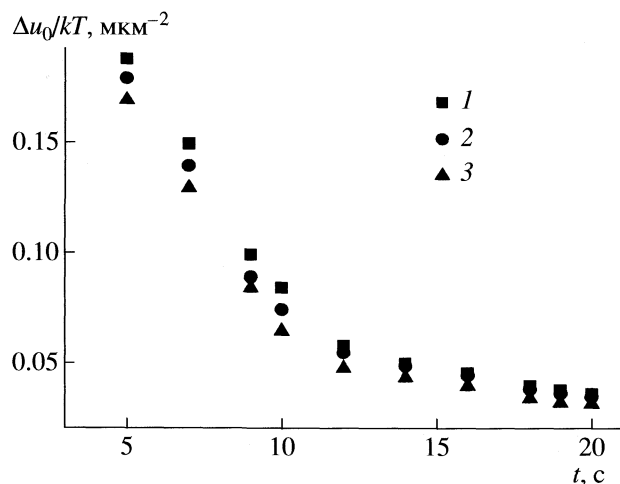


Рис. 4. Зависимости приведенной энергии агрегации от времени при скоростях охлаждения 3 (1), 4 (2) и 6 К/мин (3).

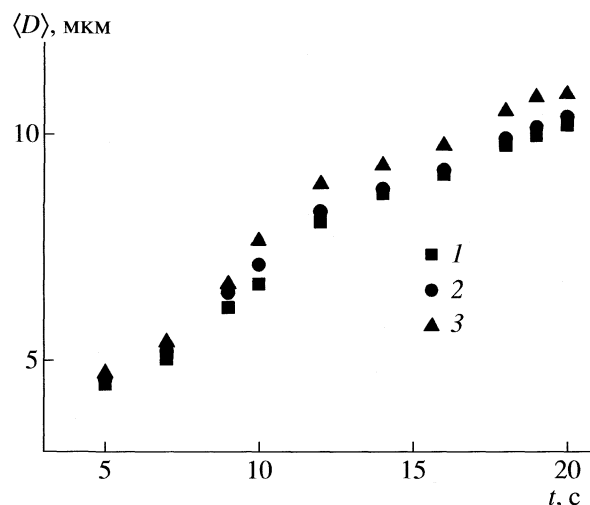


Рис. 5. Зависимости среднего диаметра нематических капель ЖК-димера от времени при скоростях охлаждения 3(1), 4 (2) и 6 К/мин (3).

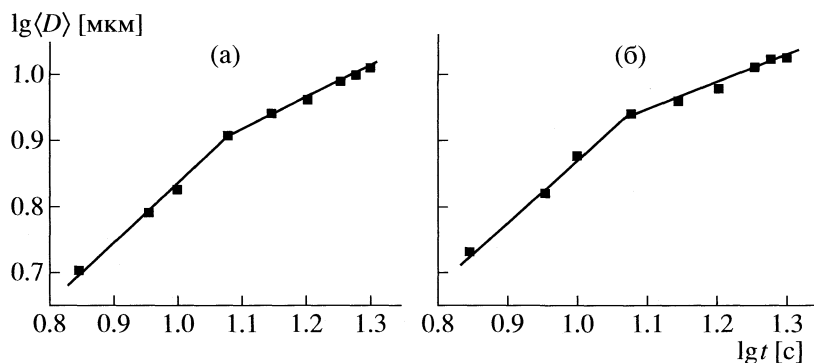


Рис. 6. Зависимости среднего диаметра нематических капель ЖК-димера от времени в логарифмических координатах при скоростях охлаждения 3 (а) и 6 К/мин (б).

течением времени (рис. 5). На зависимостях обнаруживаются две стадии кинетики роста размеров капель. На первой стадии происходит образование и быстрое увеличение размеров капель, на второй – замедление скорости роста вследствие коалесценции капель. При этом положение критического времени t^* , разделяющего обе стадии,

Параметры уравнения (5) для двух этапов кинетики роста упорядоченной фазы в ЖК-димере (v – скорость охлаждения)

v , К/мин	Образование и рост капель		Коалесценция	
	n	$\lg C$	n	$\lg C$
3	0.87 ± 0.04	0.031 ± 0.040	0.47 ± 0.03	0.40 ± 0.03
4	0.86 ± 0.01	0.011 ± 0.007	0.49 ± 0.03	0.38 ± 0.04
6	0.93 ± 0.05	0.057 ± 0.045	0.48 ± 0.04	0.42 ± 0.05

лежит в диапазоне 12–15 с. Следует отметить, что при исследовании кинетики роста размеров нематических капель ЖК-полимера значения t^* были существенно выше: от 53 до 82 с [11]. Это доказывает, что подвижность молекул димера выше по сравнению с подвижностью макромолекул полимера.

С учетом самоподобия статистических ансамблей нематической фазы для количественного описания кинетики роста ее размеров использовали универсальную скейлинговую функцию в виде [6]:

$$\langle D \rangle = C t^n. \quad (5)$$

Для нахождения параметров уравнения (5), соответствующих двум режимам кинетики роста, строили приведенные выше зависимости в логарифмических координатах (рис. 6). Значения $\lg C$ и n , определенные из рис. 6 путем линейной интерполяции, приведены в таблице, из которой следует, что на первой стадии фазового разделе-

ния рост размеров капель упорядоченной фазы является линейной функцией времени ($n \cong 1$), в то время как в процессе коалесценции увеличение размеров капель пропорционально $t^{1/2}$ ($n \cong 0.5$). Найденные значения n хорошо согласуются с литературными данными [8–11, 16] и свидетельствуют о диффузионном механизме процесса фазового разделения [7].

Таким образом, в результате выполненных исследований обнаружены две стадии кинетики роста нематической фазы в изотропном ЖК-димере при охлаждении: 1) образование капель и рост их размеров, 2) коалесценция капель. Доказано самоподобие статистических ансамблей нематических капель ЖК-димера в процессе фазового разделения, что позволило описать процесс скейлинговой функцией и определить ее параметры в зависимости от скорости охлаждения. Сопоставление с аналогичными результатами, полученными ранее для ЖК-азометинового полимера, позволило сделать вывод о большей подвижности молекул димера по сравнению с подвижностью макромолекул подобного по химическому строению полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 06-08-00195 и № 07-03-91681).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980.
2. Сонин А.С. Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983.
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
4. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
5. деЖен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. Bray A.J. // *Physica A*. 1993. V. 193. № 1. P. 41.
7. Madras G., McCoy B.J. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. № 17. P. 8042.
8. Dierking I. // *J. Phys. Chem.* 2000. V. 104. P. 10462.
9. Dierking I. // *Liq. Cryst. Today*. 2003. V. 12. № 1. P. 1.
10. Насонов А.Г., Бронников С.В., Диркин И. // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 3. С. 427.
11. Насонов А., Бронников С.В., Раклеиш К. // Там же. 2008. Т. 82. № 4.
12. Flory P.J. // *Mat. Res. Soc., Symp. Proc.* 1989. V. 134. № 1. P.3.
13. Racles C., Cazacu M., Vasilin M., Cozan V. // *Polymer-Plastics Techn. Eng.* 2005. V. 44. P. 1049.
14. Kilian H.G., Metzler R., Zink B. // *J. Chem Phys.* 1997. V. 107. P. 8697.
15. Kilian H.G., Bronnikov S., Sukhanova T. // *J. Phys. Chem.* 2003. V. 107. № 49. P. 13575.
16. Ratke L., Voorhees P.W. *Growth and Coarsening*. Berlin: Springer, 2002.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОВМЕСТНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДНОГО
РАСПЛАВА ВОДОРОДОМ В БАРБОТИРУЕМОМ СЛОЕ

© 2008 г. А. С. Вусихис, Д. З. Кудинов, Л. И. Леонтьев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: vas58@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2007 г.

С помощью термодинамического моделирования качественно описан процесс совместного восстановления железа и никеля из многокомпонентного оксидного расплава водородом в барботируемом слое. Без проведения экспериментов получено представление о влиянии на его ход температуры, соотношения восстанавливаемых компонентов.

При изучении особенностей селективного восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава газом-восстановителем в барботируемом слое обнаружены следующие закономерности. Если в процессе эксперимента расплав интенсивно перемешивается, а состав отходящих газов, образующихся в результате взаимодействия барботируемого газа с компонентами расплава, близок к равновесному, то, независимо от того, в каком режиме (кинетическом, диффузионном или смешанном) осуществляется данное взаимодействие, ход процесса будут определять термодинамические свойства системы. В этом случае процесс будет протекать в “термодинамическом” режиме. Качественно описать его, не прибегая к экспериментам, можно с помощью модели, разработанной авторами на основании методики, которая позволяет сделать это, используя расчеты термодинамического равновесия. В работе [1] приведено подробное описание данной модели. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов моделирования. Сделан вывод о ее пригодности для применения. Впоследствии модель была использована для описания восстановления железа и никеля из силикатных и боратных систем различными газами-восстановителями [2–5]. В данной работе приведены результаты моделирования процесса совместного восстановления никеля и железа в системе V_2O_5 –CaO–FeO–NiO водородом при различных температурах.

Исходный состав расплава (моль): V_2O_5 – 25.58, CaO – 10.83, FeO – 8.84, NiO – 0.83. При этом концентрации FeO и NiO составляют 20 и 2 мас. % соответственно. Планируется использовать расплав данного состава при изучении кинетических особенностей совместного восстановления железа и никеля экспериментальными методами по методике, представленной в работе [6]. Расчеты про-

водили в интервале температур 1473–1823 К при давлении 0.1 МПа. Единичная порция водорода 0.1 моль. Для упрощения расчетов принято, что оксидная и металлическая фазы являются идеальными растворами. Расчет проводили до тех пор, пока концентрация оксида никеля в расплаве не снижалась до величины ~2% от исходной и не составляла ~0.04 мас. %.

На рис. 1 представлены кривые, описывающие изменение содержания оксидов железа и никеля в расплаве по ходу “продувки” при разных температурах. На рис. 2 показано изменение степени восстановления железа и никеля, определяемое в данном случае как отношение количества восстановленного металла (моль) к его количеству в исходном оксиде (моль); на рис. 3 – изменение количества железа и никеля, восстановленных одной порцией водорода (в данном случае эту величину можно принять за скорость восстановления).

Как видно из графиков, концентрация оксида никеля в расплаве монотонно снижается, а оксида железа вначале растет, а затем снижается. В ходе процесса количество металлического железа и никеля в системе растет, а количество их оксидов в расплаве уменьшается. Однако в начале “продувки” восстанавливается, в основном, никель. Количество его оксида в расплаве уменьшается, а оксида железа почти не меняется, поэтому концентрация FeO в расплаве, определяемая как отношение количества оксида железа к общему количеству оксидов, растет. После того как основное количество никеля восстановится, начинает заметно восстанавливаться железо, что приводит к снижению концентрации его оксида в расплаве.

По графикам, приведенным на рис. 1 и 2, оценить влияние температуры на ход процесса сложно, поэтому значения концентраций оксидов железа и никеля, степеней их восстановления и скоростей

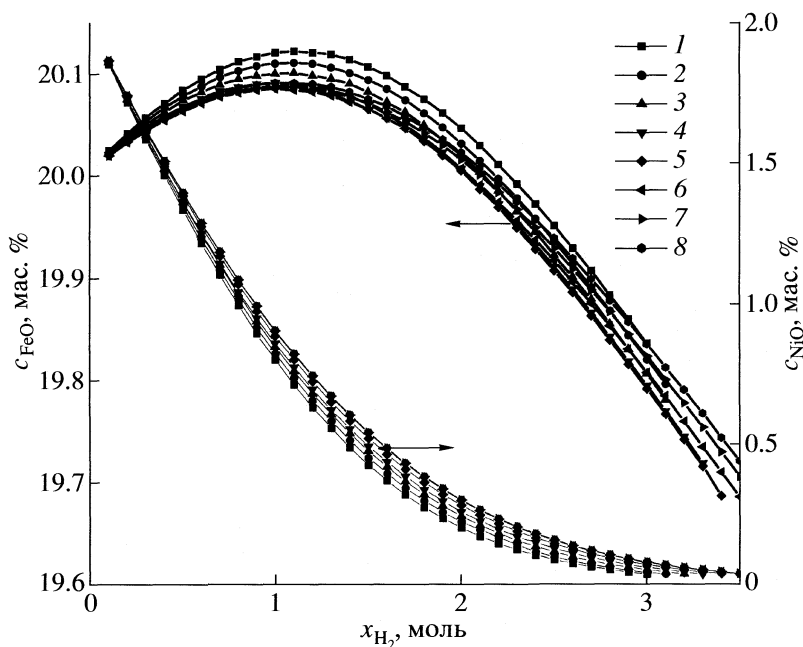


Рис. 1. Зависимости концентрации (c) оксидов никеля и железа в расплаве от расхода (x_{H_2}) газа при разных температурах: 1473 (1), 1523 (2), 1573 (3), 1623 (4), 1673 (5), 1723 (6), 1773 (7), 1823 К (8).

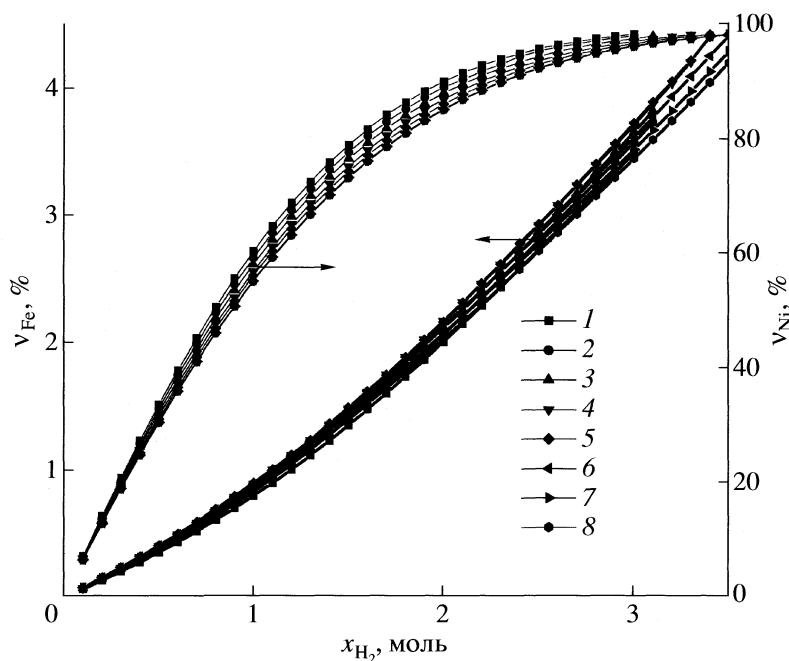


Рис. 2. Зависимости степени восстановления (v) никеля и железа от расхода газа при разных температурах. Обозначения см. на рис. 1.

восстановления в зависимости от температуры и “расхода” водорода приведены в табл. 1. В [5] установлено, что если из расплава восстанавливается один компонент, то такие параметры, как содержание его оксида в расплаве, степень его восстановления, содержание водорода в равновесной фазе и т.п., меняются, в зависимости от темпера-

туры, прямо или обратно пропорционально величине константы равновесия реакции восстановления. Анализ приведенных данных показывает, что их температурная зависимость также определяется температурной зависимостью соответствующих констант равновесия реакций восстановления (рис. 4).

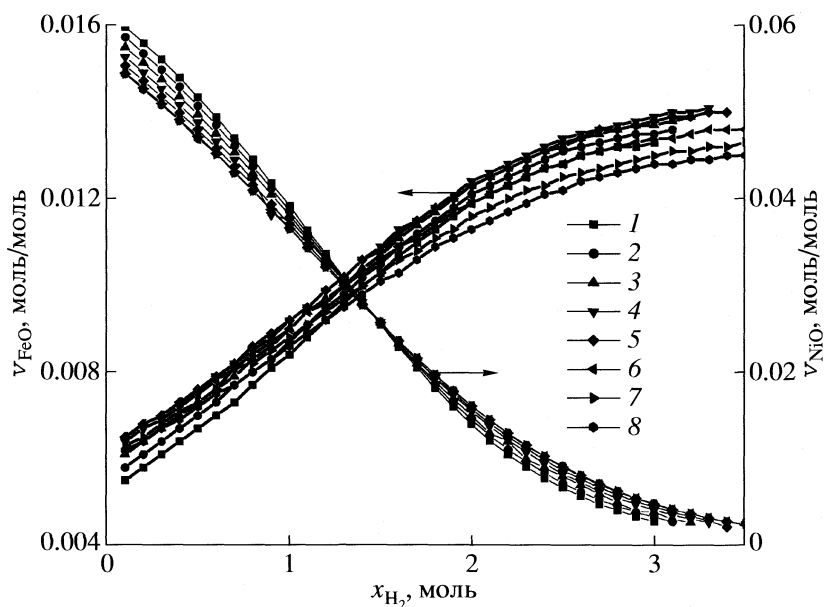


Рис. 3. Зависимости скоростей восстановления (v) никеля и железа от расхода газа при разных температурах. Обозначения см. на рис. 1.

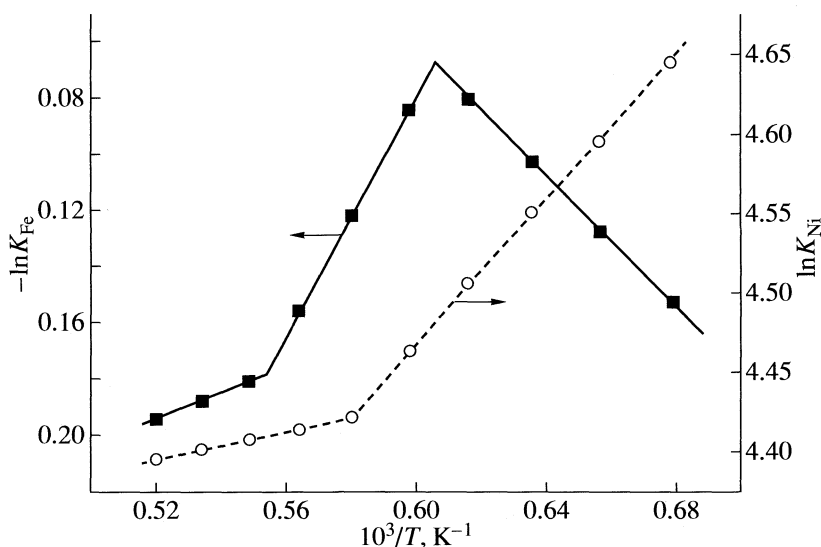


Рис. 4. Зависимости констант равновесия реакций восстановления никеля и железа из оксидов водородом от температуры.

При этом, поскольку в заданном температурном интервале происходят фазовые превращения ($\text{Ni(тв.)} \rightarrow \text{Ni(ж)}$ при $T = 1725 \text{ K}$, $\text{FeO(тв.)} \rightarrow \text{FeO(ж)}$ при $T = 1651 \text{ K}$, $\text{Fe(тв.)} \rightarrow \text{Fe(ж)}$ при $T = 1812 \text{ K}$), константы равновесия в зависимости от температуры меняются не монотонно. Так же меняются и другие параметры. Например, если величина константы равновесия уменьшается, то уменьшается и степень восстановления соответствующего оксида, а его остаточная концентрация в расплаве увеличивается.

Если допустить, что весь восстановленный к заданному моменту металл образует однородный

сплав, то изменение его состава по ходу “продувки” может быть описано кривыми, представленными на рис. 5. Из графиков видно, что во всем температурном интервале концентрация никеля в сплаве с увеличением “расхода” водорода снижается, а железа – растет. Как показано выше (рис. 3), сначала восстанавливается, в основном, никель, так как константа равновесия реакции его восстановления почти на два порядка выше, чем железа, поэтому его содержание в сплаве высокое. По мере уменьшения концентрации оксида никеля в расплаве количество железа, восстанавливаемого единичной порцией водорода, увеличивается, а никеля –

Таблица 1. Значения концентраций (c) оксидов железа и никеля в расплаве, степени (v) и скорости (v) восстановления в зависимости от расхода H_2 (x_{H_2}) и температуры

x_{H_2} , моль	1473 К	1523 К	1573 К	1623 К	1673 К	1723 К	1773 К	1823 К
c_{FeO} , мас. %								
0.5	20.086	20.080	20.076	20.070	20.067	20.065	20.067	20.068
1.0	20.123	20.112	20.102	20.093	20.088	20.087	20.090	20.093
1.5	20.109	20.096	20.084	20.072	20.067	20.067	20.073	20.077
2.0	20.048	20.035	20.021	20.008	20.006	20.008	20.017	20.024
2.5	19.952	19.938	19.923	19.912	19.908	19.918	19.930	19.940
3.0	19.837	19.824	19.807	19.795	19.792	19.808	19.824	19.836
c_{NiO} , мас. %								
0.5	1.337	1.351	1.364	1.367	1.388	1.398	1.399	1.400
1.0	0.803	0.826	0.849	0.863	0.889	0.906	0.908	0.909
1.5	0.427	0.453	0.477	0.495	0.522	0.541	0.544	0.545
2.0	0.202	0.224	0.244	0.260	0.283	0.300	0.302	0.303
2.5	0.089	0.098	0.116	0.129	0.144	0.157	0.158	0.159
3.0	0.037	0.043	0.052	0.061	0.070	0.079	0.080	0.080
v_{Fe} , %								
0.5	0.353	0.370	0.382	0.402	0.407	0.406	0.394	0.386
1.0	0.799	0.833	0.868	0.895	0.903	0.892	0.870	0.851
1.5	1.353	1.400	1.447	1.486	1.493	1.470	1.432	1.400
2.0	2.007	2.060	2.118	2.170	2.164	2.130	2.073	2.029
2.5	2.729	2.801	2.870	2.922	2.928	2.852	2.778	2.718
3.0	3.491	3.565	3.657	3.715	3.727	3.616	3.519	3.446
v_{Ni} , %								
0.5	33.699	33.012	32.349	31.723	31.169	30.675	30.614	30.573
1.0	60.434	59.289	58.169	56.916	56.181	55.349	55.241	55.196
1.5	79.072	77.807	76.614	75.301	74.386	73.434	73.325	73.269
2.0	90.108	89.072	88.072	87.000	86.169	85.337	85.229	85.181
2.5	95.675	95.217	94.337	93.578	92.976	92.361	92.277	92.245
3.0	98.181	97.928	97.458	96.952	96.578	96.169	96.108	96.094
v_{FeO} , моль/моль								
0.5	0.0067	0.0070	0.0068	0.0075	0.0076	0.0075	0.0073	0.0072
1.0	0.0084	0.0087	0.0090	0.0092	0.0092	0.0090	0.0088	0.0086
1.5	0.0103	0.0105	0.0110	0.0109	0.0110	0.0106	0.0103	0.0101
2.0	0.0119	0.0121	0.0120	0.0124	0.0120	0.0119	0.0116	0.0113
2.5	0.0128	0.0131	0.0140	0.0134	0.0130	0.0128	0.0127	0.0122
3.0	0.0133	0.0135	0.0140	0.0139	0.0140	0.0134	0.0130	0.0128
v_{NiO} , моль/моль								
0.5	0.0517	0.0507	0.0497	0.0488	0.0480	0.0472	0.0471	0.0469
1.0	0.0392	0.0386	0.0381	0.0376	0.0371	0.0367	0.0366	0.0366
1.5	0.0255	0.0256	0.0257	0.0258	0.0257	0.0257	0.0257	0.0257
2.0	0.0140	0.0146	0.0150	0.0155	0.0158	0.0161	0.0161	0.0161
2.5	0.0067	0.0072	0.0080	0.0083	0.0087	0.0091	0.0091	0.0092
3.0	0.0028	0.0033	0.0039	0.0041	0.0045	0.0048	0.0048	0.0049

уменьшается, поэтому доля железа в сплаве, определяемая как отношение количества железа, восстановленного к данному моменту к общему количеству восстановленного металла, растет. Соответственно, доля никеля падает.

Анализируя графики (рис. 5), можно заметить, что с ростом температуры содержание никеля в сплаве сначала падает, а затем растет. Состав сплава определяется количеством каждого из входящих в него компонентов, поэтому температур-

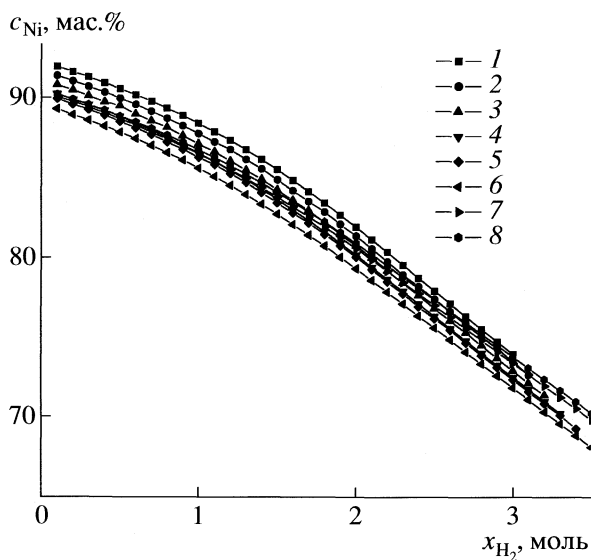


Рис. 5. Зависимости содержания никеля в сплаве (c_{Ni}) от расхода газа при разных температурах. Обозначения см. на рис. 1.

ные зависимости их концентраций отличаются от изменения параметров каждого из восстанавливаемых компонентов в отдельности (табл. 1).

Особый интерес представляет анализ таких параметров, которые определяют технологические особенности процесса. В табл. 2 представлены результаты расчетов, показывающие температурную зависимость таких параметров, как “расход” водорода, коэффициент использования водорода, определяемый как отношение количества газа, пошедшего в реакцию, к общему количеству “израсходованного” газа, и состав сплава при степени восстановления никеля $\sim 98\%$.

На основании анализа приведенных данных можно сделать следующие заключения. С ростом температуры “расход” водорода, а следовательно, длительность процесса увеличивается. Коэффици-

Таблица 2. Степень восстановления Ni (v_{Ni}), расход H_2 (x_{H_2}), коэффициент использования H_2 (k) и содержание Ni в сплаве (c_{Ni})

T, K	$v_{Ni}, \%$	$x_{H_2}, \text{ моль}$	k	$c_{Ni}, \text{ мас. } \%$
1473	98.181	3	0.372	74.003
1523	98.147	3.1	0.367	72.681
1573	98.157	3.2	0.362	71.395
1623	98.084	3.3	0.357	70.258
1673	98.072	3.4	0.351	69.296
1723	98.133	3.5	0.341	69.270
1773	98.084	3.5	0.338	69.863
1823	98.078	3.5	0.336	70.301

ент использования водорода снижается. Зависимость от температуры состава сплава можно разделить на несколько интервалов, в соответствии с точками, в которых происходят полиморфные превращения. При температурах ниже 1651 К с ростом температуры константа равновесия реакции восстановления никеля уменьшается, а железа – растет, поэтому содержание железа в сплаве растет, а никеля – уменьшается. В интервалах 1651–1725 К, 1725–1812 К и выше 1812 К с ростом температуры обе константы уменьшаются. При этом их соотношение таково, что содержание никеля с ростом температуры сначала уменьшается, но менее интенсивно, чем при низких температурах, а затем начинает расти. Таким образом, полученные данные позволят облегчить дальнейшие исследования, лучше спланировать эксперимент.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32174-а) и Совета по грантам Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ № 5468.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вусихис А.С., Дмитриев А.Н. // Тр. третьей междунар. научно-практической конф. Регионального Уральского отделения Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова / Под ред. В.Г. Лисиенко. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. № 15(45). Ч. 1. С. 93.
2. Вусихис А.С., Дмитриев А.Н., Леонтьев Л.И., Кудинов Д.З. // Тр. XI Рос. конф. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. Екатеринбург, 2004. Т. 3. С. 107.
3. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. The Third International Conf. on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT–2004). Ariel. Israel, 2004.
4. Ситников В.В., Вусихис А.С., Дмитриев А.Н. и др. // Тр. первого Рос. научн. форума Демидовские чтения “Москва–Екатеринбург–Томск” “Демидовские чтения на Урале”. Екатеринбург. Март 2–3. 2006. С. 199.
5. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Sitnikov V.A. et al. // Proceedings of Fourth International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies (MMT–2006). – College of Judea and Samaria. Ariel. Israel. September 11–15. 2006. V. 1. P. 3.
6. Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I. // Russian International Conf. on Chemical Thermodynamics. M.: 2005. V. II. P. 218.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ
ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОКСИДНОГО РАСПЛАВА
ГАЗОМ-ВОССТАНОВИТЕЛЕМ

© 2008 г. А. С. Вусихис, Д. З. Кудинов, Л. И. Леонтьев

Российская академия наук, Уральское отделение, Институт металлургии, Екатеринбург

E-mail: vas58@mail.ru

Поступила в редакцию 13.11.2007 г.

Предложена модель, которая позволяет, не прибегая к экспериментам, с помощью расчетов термодинамического равновесия описать кинетику барботажа оксидного расплава различными восстановительными газами, и разработан алгоритм расчета. Модель апробирована на системе NiO–FeO–Al₂O₃–SiO₂–CaO–Mg–CO–CO₂. С помощью сравнительного анализа расчетных и экспериментальных данных показано, что предложенная методика может быть использована при качественном анализе процессов взаимодействия многокомпонентных оксидных расплавов с газами-восстановителями различного состава. Проведены расчеты, описывающие кинетику восстановления оксида никеля водородом в системе NiO–CaO–B₂O₃ в интервале температур 1473–1973 К.

Разработка технологий комплексной переработки минерального сырья является одним из основных направлений работы Института металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН) в рамках решения проблемы рационального освоения природных ресурсов. Институт многие годы ведет работы в данной области, разрабатывая новые методы комплексного использования различного сырья, переработка которого традиционными методами невозможна или экономически нецелесообразна [1]. Решение данной задачи особенно актуально для Уральского региона.

В частности, разрабатывается вариант технологии извлечения никеля и железа из силикатных никелевых руд Серовского месторождения путем их восстановления из расплава восстановительными газами в барботируемом слое с получением богатого ферроникеля. Предварительные опыты по продувке рудного расплава, содержащего оксид никеля (1.8 мас. %) и оксид железа (17.4 мас. %), смесью CO (97 об.%) и CO₂ (3 об. %) подтвердили принципиальную возможность получения ферроникеля, содержащего более 70% никеля, предлагаемым методом [2]. В связи с этим, изучение закономерностей взаимодействия газа-восстановителя различного состава с многокомпонентным оксидным расплавом в процессе барботажа с целью определения возможности селективного извлечения отдельных компонентов представляет как научный, так и практический интерес.

В настоящее время, в рамках выполнения данной работы, изучаются кинетические особенности данных процессов по разработанной в институте методике [3]. В качестве расплава выбрана система на основе V₂O₅–CaO, физико-химические

свойства которой изучены достаточно подробно, в которую добавлено различное количество оксидов никеля и железа; газ-восстановитель – водород.

Известно, что процессы взаимодействия газа с расплавом являются гетерогенными и проходят через ряд последовательных стадий (подвод реагентов к месту взаимодействия, химический акт, отвод продуктов реакции). Каждая из этих стадий может быть лимитирующей и определять ход процесса. В связи с этим реакция может проходить в кинетическом, диффузионном или смешанном режимах. Однако независимо от режима реакции ее скорость определяется химическим составом газа в отдельных пузырьках, всплывающих в расплаве. Взаимодействие газа в отдельном всплывающем пузырьке с восстанавливаемыми оксидами происходит до тех пор, пока в объеме пузырька не будет достигнуто равновесие газа с расплавом при заданных термодинамических условиях. В этом случае для описания процесса можно использовать расчет термодинамического равновесия. Термодинамические расчеты равновесия различных систем, как правило, проводят с целью оценки возможности протекания той или иной реакции. Авторами разработана модель, которая, используя эти расчеты, позволяет качественно описать кинетику взаимодействия оксидного расплава с газами в условиях барботажа.

Модель предусматривает следующие допущения: скорость взаимодействия восстанавливаемых оксидов с газом-восстановителем настолько велика, что в газе всплывающего пузырька достигается равновесие с расплавом; после взаимодействия с

очередной порцией газа концентрация оксидов меняется мгновенно и по всему объему расплава.

Расчет проводится в следующем порядке:

1) задаются исходные количества взаимодействующих компонентов:

$$\sum_{j=1}^{j=n} n_{0,j}^{(s)}, \quad \sum_{i=1}^{i=m} n_i^{\{g\}},$$

где $n_{0,j}^{(s)}$ – количество молей j -го компонента в n -компонентном оксидном расплаве; $n_i^{\{g\}}$ – количество молей i -го компонента газа в m -компонентной газовой смеси;

2) производится расчет равновесия системы:

$$\sum_{j=1}^{j=n} n_{0,j}^{(s)} + \sum_{i=1}^{i=m} n_i^{\{g\}} \longrightarrow \sum_{j=1}^{j=n} n_{1,j}^{(s)} + \sum_{b=1}^{b=c} n_{1,b}^{[s]} + \sum_{i=1}^{i=m} n_{i,1}^{\{g\}},$$

где $n_{1,j}^{(s)}$ – равновесное количество молей b -го компонента в c -компонентном металлическом расплаве; $n_{1,b}^{[s]}$ – равновесное количество молей j -го компонента в n -компонентном оксидном расплаве; $n_{i,1}^{\{g\}}$ – количество молей i -го компонента газа в m -компонентной газовой смеси, равновесной с расплавом;

3) задается новый исходный состав оксидного расплава, количество оксидов в котором равно равновесному содержанию

$$\sum_{j=1}^{j=n} n_{1,j}^{(s)};$$

4) повторяется расчет равновесия системы с новыми исходными данными (состав газа-восстановителя, подаваемого в систему, и его количество не меняются, а компоненты системы, находящиеся в металлическом состоянии, выводятся из системы и при расчете равновесия не учитываются)

$$\sum_{j=1}^{j=n} n_{1,j}^{(s)} + \sum_{i=1}^{i=m} n_i^{\{g\}} \longrightarrow \sum_{j=1}^{j=n} n_{2,j}^{(s)} + \sum_{b=1}^{b=c} n_{2,b}^{[s]} + \sum_{i=1}^{i=m} n_{i,2}^{\{g\}};$$

5) цикл повторяется до тех пор, пока количество восстанавливаемых оксидов в расплаве не уменьшится до заданной величины.

В результате расчетов получается зависимость следующих величин от количества прореагировавшего в процессе восстановления газа: состав оксидного расплава, состав металлической фазы, равновесный состав газа в пузырьке.

Режим, описываемый данной методикой, мы назвали модельным.

Методика апробирована на системе NiO–FeO–Al₂O₃–SiO₂–CaO–MgO–CO–CO₂ [4]. Состав расплава и газа аналогичны составам, использовавшимся ранее в исследованиях по продувке рудного расплава [2].

Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных данных показал, что предложенная модель может быть использована при качественном анализе процессов взаимодействия многокомпонентных оксидных расплавов с газами-восстановителями различного состава. Это позволяет до проведения опытных плавок проанализировать ход процесса, рассмотреть влияние температур на такие характеристики, как изменение концентрации компонентов расплава в ходе процесса, изменение состава конечного газа и т.п., что помогает при планировании экспериментов.

В настоящей работе представлены результаты расчетов, проведенных с использованием данной модели, описывающих кинетику взаимодействия водорода с системой на основе расплава В₂O₃–CaO (75–25 мас. %) с добавлением оксида никеля.

Исходные данные для расчетов следующие: температура изменяется от 1473 до 1923 К с шагом 50 К, давление – 1 атм, порция водорода 0.1 моль, расплав (В₂O₃ – 25.98 моль, CaO – 10.83 моль, NiO – 1 моль).

На рис. 1 приведены результаты моделирования: графики изменения содержания оксида никеля в расплаве (I), количества металла, восстановленного отдельным пузырьком (порцией) газа в ходе продувки (II) (данную величину можно считать “скоростью” процесса восстановления); степени восстановления, определяемой как отношение количества никеля, восстановленного к данному моменту (моль) к исходному количеству оксида никеля (моль) (III) в зависимости от количества (“расхода”) подаваемого водорода при температурах 1473–1923 К.

Как видно из приведенных графиков, процесс, идущий в “модельном” режиме, отличается от процессов, идущих в режимах кинетическом или диффузионном. Последние с повышением температуры идут быстрее, так как при этом их скорости, зависящие от константы скорости реакции или от коэффициента диффузии, увеличиваются. Ход процесса, идущего в модельном режиме, определяется константой равновесия реакции. В нашем случае с ростом температуры она уменьшается (рис. 2), поэтому чем выше температура, тем медленнее идет процесс и тем больше остаточная концентрация оксида никеля в расплаве при одинаковом расходе водорода (рис. 1, I).

К моменту, когда расход водорода составляет 2.6 моля, остаточное содержание оксида никеля в расплаве, находящемся при температуре 1923 К, составляет 0.11 мас. %, что в 2.24 раза больше,

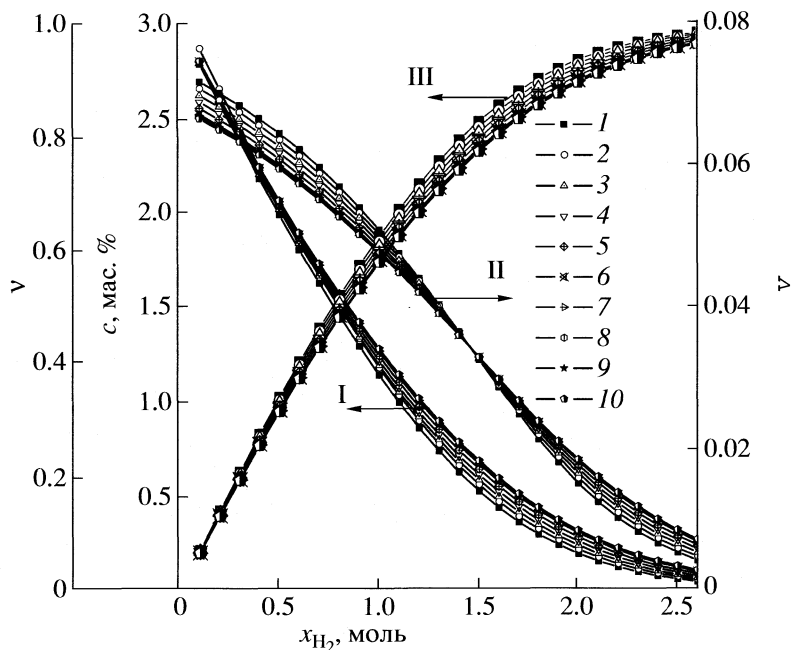


Рис. 1. Зависимости концентрации (*c*) оксида никеля в расплаве (I), скорости (*v*) восстановления (II) и степени (*v*) восстановления никеля (III) от “расхода” газа (*x*) при 1473 (1), 1523 (2), 1573 (3), 1623 (4), 1673 (5), 1723 (6), 1773 (7), 1823 (8), 1873 (9), 1923 К (10).

чем в расплаве, находящемся при температуре 1473 К (0.049 мас. %).

Скорости процессов, протекающих в кинетическом или диффузионном режимах, меняются следующим образом. В начале процесса скорости максимальны. С течением времени они уменьшаются, так как уменьшаются концентрации компонентов, вступающих в реакцию. Чем выше температура, тем больше начальная скорость и тем быстрее она уменьшается по ходу процесса.

Изменение скоростей восстановления никеля из оксида в модельном режиме, зависящих от количества металла, восстановленного отдельным пузырьком (порцией) газа в ходе продувки, происходит несколько иначе (рис. 1, 2). В начале процесса скорости максимальны, причем чем выше температура, тем меньше начальная скорость, так как количество никеля, восстановленного отдельным пузырьком, пропорционально константе равновесия. Однако, данная величина также зависит и от состава расплава. В ходе продувки остаточное содержание оксида никеля уменьшается (рис. 1, I), при этом чем выше температура, тем больше концентрация NiO при том же расходе газа и, соответственно, тем выше скорость. Процесс можно разделить на два этапа. На первом этапе скорость больше зависит от константы равновесия, поэтому чем выше температура, тем меньше скорость. К концу первого этапа скорости выравниваются. На втором этапе скорость больше определяется составом расплава (содержанием

в нем оксида никеля), поэтому с ростом температуры она растет.

Степени восстановления, определяемые как отношение количества никеля, восстановленного к данному моменту (моль), к исходному количеству оксида никеля (моль), в ходе продувки увеличиваются (рис. 1, III), причем чем выше температура, тем меньше степень восстановления. В связи с этим, с ростом температуры уменьшается коэффициент использования водорода (соотношение между водородом, прореагировавшим с оксидом, и его общим количеством, барботированным в

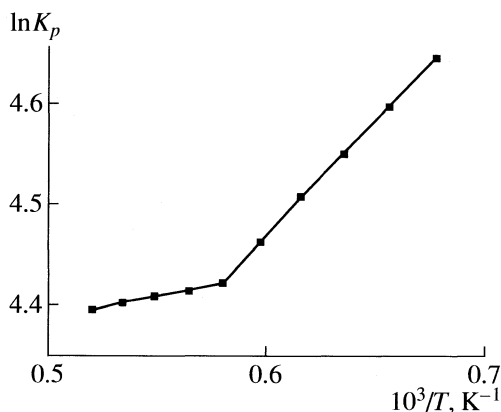


Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакции восстановления никеля из оксида водородом от температуры.

расплав) соответственно с 0.3785 при 1473 К до 0.3281 при 1923 К.

Таким образом, моделирование показало, что процессы восстановления оксидов из расплава газом-восстановителем в барботируемом слое, протекающие в условиях, когда состав отходящих газов близок к равновесному, отличаются от условий, далеких от равновесия. Это необходимо учитывать при сравнительном анализе экспериментальных данных, полученных при различных условиях опыта.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32174) и Совета по грантам Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ № 5468.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С.* Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Металлургия, 1997. 432 С.
2. *Крашенинников М.В., Маршук Л.А., Леонтьев Л.И.* // Расплавы. 1998. № 4.
3. *Vusikhis A.S., Dmitriev A.N., Kudinov D.Z., Leontiev L.I.* // Russian International Conf. on Chemical Thermodynamics. М.: 2005. V. II. P. 218.
4. *Вусихис А.С., Дмитриев А.Н.* // Тр. III Междунар. научно-практической конф. Регионального Уральского отделения Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова / Под ред. В.Г. Лисиенко. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. № 15 (45). Ч. 1. С. 93.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК 544.351:544.332:544.355-128

**ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ L- α -ГИСТИДИНА
И L- α -ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДЕ ПРИ 273–373 К**

© 2008 г. А. В. Кустов, В. П. Королев

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново
Ивановский государственный химико-технологический университет*

E-mail: kustov@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.10.2006 г.

Определены величины растворимости L-фенилаланина и L-гистидина в воде при 298.15 и 318.15 К, а также тепловые эффекты растворения аминокислот при 328.15 К. С использованием полученных в настоящей работе и представленных ранее данных рассчитаны изменения стандартных значений всех термодинамических функций в процессе растворения аминокислот, а также величины растворимости L-фенилаланина и L-гистидина в интервале температур 273–373 К. Показано, что выбор вида зависимости $\Delta_r H^\circ = f(T)$ практически не влияет на величины энергий Гиббса растворения и значения растворимости аминокислот, изменяя в первую очередь энтропийные и теплоемкостные характеристики процесса.

Исследование термодинамических свойств водных растворов аминокислот в широком интервале параметров состояния представляет значительный теоретический и практический интерес для широкого круга специалистов. Однако экспериментальных данных, охватывающих более или менее значительный концентрационный и температурный интервал, к настоящему времени получено очень мало [1–4]. Ранее [1, 2] нами были представлены энтальпии растворения L-фенилаланина и L-гистидина в воде в широком интервале концентраций при 288.15–318.15 К и с использованием литературных данных по растворимости рассчитаны величины изменений всех термодинамических функций при растворении аминокислот в воде. В настоящей работе расширен температурный интервал термодинамических измерений, определена растворимость L-фенилаланина и L-гистидина в воде при 298.15 и 318.15 К и проведен анализ влияния вида зависимости $\Delta_r H^\circ = f(T)$ на расчет термодинамических функций растворения и величины растворимости аминокислот в воде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

L-фенилаланин ($C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$, $M = 165.20$ г/моль, Germany), расфасованный фирмой “ЛАБТЕХ” (ТУ 6-09-4322-78), дополнительной очистке не подвергали, а лишь высушивали в вакууме в течение нескольких дней при 343 К до постоянной массы. L-гистидин ($C_3H_3N_2CH_2CH(NH_2)COOH$, $M = 155.16$ г/моль, производства MP Biomedicals Inc., Germany, содержание основного вещества >99%) использовали без дополнительной очистки и высушивали в те-

чение нескольких дней в вакууме при 333 К до постоянной массы. Воду для исследования дважды перегоняли.

Растворимость аминокислоты в воде измеряли методом изотермического насыщения. В герметичную ячейку объемом 50 мл, термостатируемую с точностью ± 0.02 К, загружали точные навески аминокислоты и воды. Систему перемешивали посредством магнитной мешалки обычно в течение 24 ч, хотя, как показал проведенный нами анализ, и 12 ч вполне достаточно для достижения равновесия. Определение количества аминокислоты в насыщенном растворе осуществляли методом сухого остатка (прямой гравиметрии) [5, 6]. Для этого в термостатированный шприц с помощью иглы из нержавеющей стали, закрепленной в крышке ячейки, быстро отбирали объем пробы, который затем отфильтровывали на стеклянных фильтрах в специальные плотно закрывающиеся капсулы. Температуру фильтров поддерживали в течение времени отбора и фильтрации (2–3 мин) постоянной с точностью ± 0.2 К. Полученный фильтрат взвешивали на аналитических весах “Ohaus” с точностью $\pm 2 \times 10^{-4}$ г. Затем растворитель из раствора выпаривали посредством нагревания в струе горячего воздуха. Далее сухой остаток высушивали при 333–343 К до постоянной массы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение термодинамических функций $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ при протекании в жидкофазной системе какого-либо процесса, например процесса раство-

Таблица 1. Масса фильтрата ($M_{\text{ф-та}}$, г), масса растворенного вещества ($M_{\text{в-ва}}$, г) и растворимость (s , г/100 г воды) L-фенилаланина и L-гистидина в воде при 298.15 и 318.15 К

$M_{\text{ф-та}}$	$M_{\text{в-ва}}$	s
L-фенилаланин, 298.15 К		
1.5647	0.0423	2.78
6.3006	0.1696	2.77
9.0571	0.2472	2.81
9.1131	0.2494	2.81
9.3823	0.2554	2.80
12.1493	0.3293	2.79
12.7220	0.3402	2.75
15.0906	0.4062	2.77
16.0832	0.4415	2.82
$s_{\text{ср}} = 2.79 \pm 0.02^{\text{а}}$ ($X_2 = 0.00303$); 2.81 [5] ^б , 2.79 [5] ^в		
L-фенилаланин, 318.15 К		
4.1155	0.1519	3.83
4.9977	0.1825	3.79
5.2175	0.1906	3.79
5.3122	0.1928	3.77
7.2010	0.2623	3.78
$s_{\text{ср}} = 3.79 \pm 0.02$ ($X_2 = 0.00411$)		
L-гистидин, 298.15 К		
3.2842	0.1369	4.35
3.5828	0.1487	4.33
4.4291	0.1859	4.38
5.0111	0.2094	4.36
5.0883	0.2117	4.34
6.4627	0.2659	4.29
7.0109	0.2890	4.30
8.8295	0.3673	4.34
$s_{\text{ср}} = 4.34 \pm 0.02^{\text{а}}$ ($X_2 = 0.00501$); 4.33 [5]		
L-гистидин, 318.15 К		
2.7170	0.1622	6.35
3.8787	0.2343	6.43
4.0212	0.2426	6.42
4.5803	0.2767	6.43
5.1224	0.3090	6.42
$s_{\text{ср}} = 6.41 \pm 0.03$ ($X_2 = 0.00739$)		

^а Погрешности выражены в виде удвоенного стандартного отклонения среднего результата, ^б – потенциометрическое титрование, ^в – метод сухого остатка.

рения твердого вещества, связаны между собой известным соотношением:

$$\Delta_{\text{р}}G^{\circ} = \Delta_{\text{р}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{р}}S^{\circ}. \quad (1)$$

Для расчета стандартной энтропии растворения по уравнению (1) необходимо иметь величины энтальпий и энергий Гиббса при данной температуре. Если исследования осуществляются в широком температурном интервале, то для подобного расчета необходимо проведение обширных калориметрических исследований для определения энтальпий и эксперимента по определению давления паров или, например, растворимости для малорастворимых веществ с целью расчета энергий Гиббса. Это возможно далеко не всегда. Поэтому зачастую для малорастворимых веществ определяют коэффициент активности или растворимость при нескольких температурах [7, 8], далее рассчитывают $\Delta_{\text{р}}G^{\circ}$ и численным дифференцированием находят все остальные термодинамические функции:

$$\Delta_{\text{р}}G^{\circ} \approx RT\ln(1/X_2), \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{р}}S^{\circ} = -\partial\Delta_{\text{р}}G^{\circ}/\partial T, \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{р}}H^{\circ} = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta_{\text{р}}G^{\circ}}{T}\right)\right), \quad (4)$$

$$\Delta C_{\text{р}}^{\circ} = \partial\Delta_{\text{р}}H^{\circ}/\partial T, \quad (5)$$

где X_2 – мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе. Однако такой путь расчета весьма трудоемок и имеет существенный недостаток, связанный с использованием математически некорректной процедуры дифференцирования [9], вследствие чего даже при очень малой экспериментальной погрешности в растворимости (коэффициенте активности) погрешность в рассчитываемых энтальпиях, энтропиях и особенно теплоемкостях растворения может быть очень значительной.

Можно, однако, пойти другим путем. Температурные изменения величин растворимости для малорастворимых веществ связаны с изменением энтальпии в процессе растворения следующим термодинамическим соотношением:

$$\ln \frac{X_2(T_1)}{X_2(T_2)} \approx -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{р}}H^{\circ}}{T^2} dT. \quad (6)$$

Таким образом, если известна температурная зависимость энтальпий растворения и растворимость хотя бы при одной температуре, то с помощью уравнений (1), (2), (5), (6) можно достаточно надежно оценить изменение всех термодинамических функций в процессе растворения, лишь единожды прибегнув к процедуре дифференцирования при определении теплоемкости. Этот очевидный путь, однако, очень редко применяется на практике [4]. Мы экспериментально определили по описанной

выше методике концентрацию насыщенных водных растворов двух малорастворимых ароматических аминокислот L-фенилаланина и L-гистидина. Как видно из табл. 1, полученные нами величины растворимости при 298.15 К очень хорошо согласуются с данными Тенфорда [5].

Для анализа температурной зависимости стандартных энтальпий растворения L-фенилаланина и L-гистидина в воде в интервале температур 288–328 К использованы выражения, примененные нами ранее [1, 2, 10, 11]. Температурные зависимости энтальпий растворения L-фенилаланина в воде (экспериментальные данные в интервале температур 288–318 К приведены в [2], данные при 328.15 К представлены в табл. 2) в пределах погрешности измерения могут быть переданы следующими соотношениями:

$$\Delta_p H^\circ(T) = 8.20(0.03) + 0.189(0.002)298.15(T/298.15 - 1), \quad (7)$$

$$s_f = 0.06 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_p H^\circ(T) = 8.17(0.02) + 0.183(0.002)(T - 298.15) + 6 \times 10^{-4}(2 \times 10^{-4})[(T - 298.15)^2], \quad (8)$$

$$s_f = 0.04 \text{ кДж/моль}$$

Здесь и далее в скобках приведены стандартные отклонения коэффициентов уравнений от рассчитанных средних значений. Уравнение (8), которое несколько лучше описывает эксперимент, предполагает, что ΔC_p° линейно растет с увеличением температуры, в то время как по уравнению (7) теплоемкость растворения ΔC_p° не зависит от T . В середине температурного интервала оба уравнения будут давать близкие значения энтальпии и теплоемкости, которые, однако, будут различаться на его концах. Действительно, при 273 и 373 К значения теплоемкости растворения L-фенилаланина в воде, рассчитанные по (8), составляют 169(8) и 226(14) Дж/(моль К) соответственно и отличаются от величины 189(2) Дж/(моль К), которое дает для всего температурного интервала уравнение (7).

Для решения вопроса, каким образом выбор вида зависимости $\Delta_p H^\circ = f(T)$ повлияет на результаты расчета других термодинамических функций, рассчитаем по уравнениям (1), (2), (6) величины энергий Гиббса и энтропий растворения, а также значения растворимости L-фенилаланина в воде в интервале температур 273–373 К. На рис. 1 показаны изменения энергии Гиббса, а также энтальпийного ($\Delta_p H^\circ$) и энтропийного ($-\Delta_p S^\circ$) вкладов при растворении L-фенилаланина в воде. Очевидно, что величины свободной энергии растворения, рассчитанные с использованием уравнений (7) и (8), идентичны при 273–373 К. Несколько более существенно особенности расчета сказываются на значениях энтальпийных и энтропийных вкла-

Таблица 2. Экспериментальные ($\Delta_p H^m$) и стандартные ($\Delta_p H^\circ$) энтальпии растворения (кДж/моль) L-фенилаланина и L-гистидина в воде при 328.15 К

m	$\Delta_p H^m$	m	$\Delta_p H^\circ$
L-фенилаланин		L-гистидин	
0.007799	13.95	0.01432	16.60
0.008694	13.99	0.01527	16.64
0.01861	13.93	0.01649	16.48
0.02169	13.90	0.02712	16.61
$\Delta_p H^\circ = 13.94 \pm 0.04$		$\Delta_p H^\circ = 16.59 \pm 0.07$	

Обозначения: m – моляльность раствора аминокислоты; погрешности выражены в виде удвоенного стандартного отклонения.

дов, хотя даже при 373 К различие не превышает 1.5 кДж/моль. В табл. 3 представлены величины растворимости L-фенилаланина в воде, рассчитанные по уравнению (6). Как и ожидалось, рост

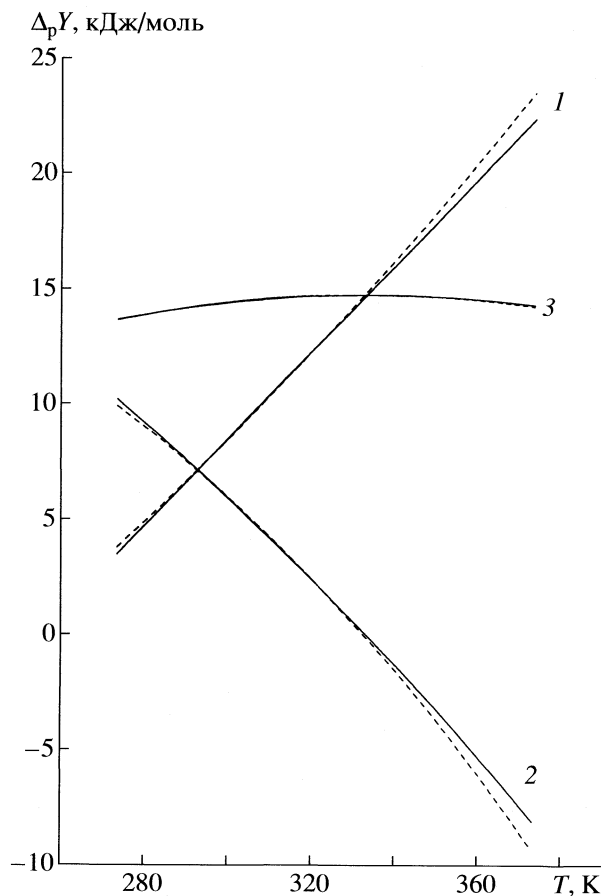


Рис. 1. Изменение энтальпийного $\Delta_p H^\circ$ (1) и энтропийного ($-\Delta_p S^\circ$) (2) вкладов, а также энергии Гиббса $\Delta_p G^\circ$ (3) при растворении L-фенилаланина в воде. Сплошные линии – расчет с использованием уравнения (7), пунктирные линии – расчет по уравнению (8).

Таблица 3. Рассчитанные по уравнению (6) величины растворимости X_2 (мол. доли) L-фенилаланина и L-гистидина в воде при 273–373 К

Θ , К	X_2 (7)	X_2 (8)	X_2 (9)	X_2 (10)
	L-фенилаланин		L-гистидин	
273.15	0.00245	0.00244	0.00303	0.00307
283.15	0.00262	0.00262	0.00372	0.00374
293.15	0.00288	0.00288	0.00454	0.00455
303.15	0.00321	0.00321	0.00551	0.00552
313.15	0.00365	0.00365	0.00665	0.00667
318.15	0.00392	0.00391	0.00731	0.00732
323.15	0.00421	0.00420	0.00802	0.00803
333.15	0.00492	0.00491	0.00965	0.00965
343.15	0.00581	0.00581	0.0116	0.0116
353.15	0.00692	0.00695	0.0140	0.0138
363.15	0.00831	0.00840	0.0169	0.0165
373.15	0.0100	0.0102	0.0205	0.0196

Примечание. Зависимости энтальпий растворения от температуры аппроксимированы уравнениями (7)–(10).

температуры вызывает увеличение X_2 , причем выбор вида зависимости $\Delta_p H^\circ = f(T)$ и в этом случае не влияет на величину растворимости аминокислоты.

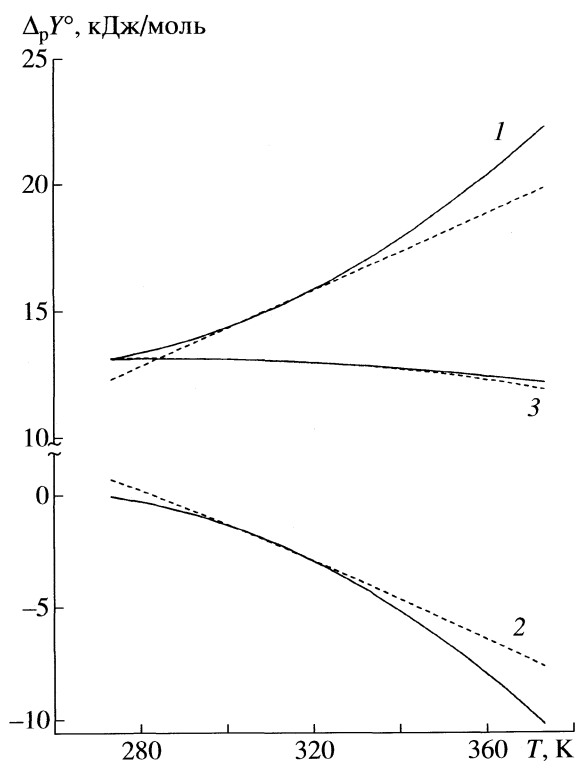


Рис. 2. Изменение энтальпийного $\Delta_p H^\circ$ (1) и энтропийного ($-T\Delta_p S^\circ$) (2) вкладов, а также энергии Гиббса $\Delta_p G^\circ$ (3) при растворении L-гистидина в воде. Сплошные линии — расчет с использованием уравнения (9), пунктирные линии — расчет по уравнению (10).

Зависимость $\Delta_p H^\circ = f(T)$ для L-гистидина в интервале температур 288.15–328.15 К описывается полиномом второй степени:

$$\Delta_p H^\circ(T) = 14.26(0.03) + 0.060(0.003)(T - 298.15) + 1.3 \times 10^{-3}(2 \times 10^{-4})(T - 298.15)^2, \quad (9)$$

$$s_f = 0.05 \text{ кДж/моль},$$

коэффициенты которого несколько отличаются от полученных в более узком температурном интервале [1]. Зависимость энтальпии растворения гистидина от температуры обнаруживает заметное отклонение от линейности, и в этом случае интересно понять, насколько сильно изменятся результаты расчета, если указанную зависимость заменить линейной. В работе [12] нами получены стандартные энтальпии растворения L-гистидина в воде при 298.15 и 313.15 К, составляющие 14.22(0.02) и 15.34(0.04) кДж/моль соответственно. Будем считать, что в этом температурном интервале $\Delta C_p^\circ = \text{const}$, и тогда температурная зависимость энтальпии задается уравнением:

$$\Delta_p H^\circ(T) = 14.22(0.02) + 0.075(0.03)298.15(T/298.15 - 1). \quad (10)$$

Рассчитаем теперь аналогичным образом термодинамические характеристики растворения L-гистидина. Из рис. 2 видно, что даже в этом случае энергии Гиббса растворения нечувствительны к виду зависимости $\Delta_p H^\circ = f(T)$. То же самое относится и к величинам растворимости, приведенным в табл. 3, которые даже при 373 К различаются весьма незначительно. Представляет значительный практический интерес выяснить, с какой точностью уравнение (6) способно предсказать температурную зависимость растворимости аминокислот. С этой целью нами экспериментально определены величины растворимости L-фенилаланина и L-гистидина при 318.15 К (табл. 1). Сопоставление данных табл. 1 и 3 указывает, что для обеих аминокислот экспериментальные и рассчитанные значения при 318.15 К различаются менее чем на 5%.

Таким образом, очевидно, что какой бы вид зависимости энтальпий растворения от температуры не был принят за основу (в рамках экспериментальной погрешности) — в первую очередь это скажется на величинах теплоемкости и в несколько меньшей степени энтальпий и энтропий растворения. Значения растворимости и энергий Гиббса растворения в свою очередь оказываются не чувствительными к виду функции $\Delta_p H^\circ = f(T)$. Следовательно, вполне допустимо, измерив энтальпии растворения в воде при двух температурах, например при 298 и 313 К, и считая теплоемкость постоянной, рассчитывать термодинамические характеристики растворения в более широком температурном интервале. Рис. 1 и 2 ясно показывают,

что при 285–335 К не только энергии Гиббса, но и энтальпии и энтропии могут быть с хорошей точностью рассчитаны даже в том случае, когда теплосмешиваемость раствора заметно зависит от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-96401-рег, № 06-03-96320-рег.) и Фонда содействия отечественной науке (для А.В. Кустова).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kustov A.V., Korolev V.P.* // *Thermochim. Acta.* 2006. Т. 447. № 1–2. Р. 212.
2. *Кустов А.В., Королев В.П.* // *Журн. физ. химии.* 2007. Т. 81. № 2. С. 245.
3. *Куликов О.В., Ланшев П.В.* // Биологически активные вещества в растворах. Структура, термодинамика, реакционная способность. Серия “Проблемы химии растворов” / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2001. С. 184.
4. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 264 с.
5. *Nozaki Y., Tanford C.* // *J. Biol. Chem.* 1963. V. 238. № 12. Р. 4074.
6. *Абакишин В.А., Красноперова А.П.* // Экспериментальные методы химии растворов: денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы. Серия “Проблемы химии растворов” / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1997. С. 256.
7. *Кононенко Т.В., Виноградов В.И., Крестов Г.А.* // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. № 7. С. 1608.
8. *Hovorka S., Dohnal V., Carrillo-Nava E., Costas M.* // *J. Chem. Thermodyn.* 2000. V. 32. Р. 1683.
9. *Тихонов А.Н., Арсенин В.Я.* Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974. 223 с.
10. *Кустов А.В., Королев В.П.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 1. С. 64.
11. *Kustov A.V., Smirnova N.L., Korolev V.P.* // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 427. № 1–2. Р. 43.
12. *Бекенева А.В., Кустов А.В.* // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 11. С. 2094.

УДК 541.127 :541.15

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

© 2008 г. И. Е. Макаров, Е. Л. Протасова, Г. И. Хайкин

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: makarov@ipc.rssi.ru

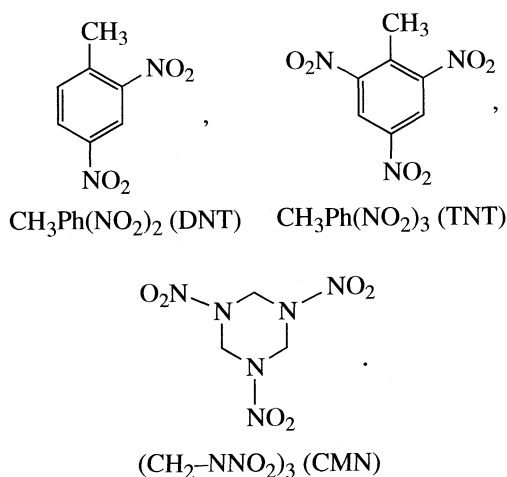
Поступила в редакцию 14.06.2006 г.

Методами импульсного радиолиза и компьютерного моделирования γ -радиолитического разложения органических нитратов в водных растворах получены константы скорости реакций с участием промежуточных продуктов, определяющих механизм процесса. В качестве субстратов изучены 2,4,6-тринитротолуол (TNT) 2,4-динитротолуол (DNT) и циклический нитрамин – циклотриметилен-тринитрамин (CMN). Бимолекулярные константы скорости реакций гидратированных электронов (e_{aq}^-) и гидроксильных радикалов ($\cdot\text{OH}$) с субстратами, а также константы рекомбинации электронных аддуктов и углеродцентрированных радикалов – продуктов отрыва H-атома от молекулы нитросоединения OH-радикалом получены прямыми измерениями с помощью скоростной спектрофотометрии. Компьютерное моделирование реакционной схемы позволило оценить величины констант значимых реакций: мономолекулярных прямой и обратной реакций электронных аддуктов, реакции переноса электрона на молекулярный кислород, а также уточнить величину константы скорости реакции e_{aq}^- с *tert*-бутанолом.

Реакции основных промежуточных продуктов жидкофазного радиолиза воды с алифатическими и ароматическими нитросоединениями изучаются достаточно давно (например, [1]), однако важные стадии этих сложных процессов до сих пор остаются неизвестными. В частности, установлено, например, что гидратированные электроны (e_{aq}^-) и гидроксильные радикалы (OH) в обоих случаях реагируют с диффузионно-контролируемыми скоростями. Однако последующие реакционные пути образовавшихся интермедиатов практически не исследовались. Это относится прежде всего к роли электронных аддуктов в дальнейших превращениях, хотя для ароматических анион-радикалов ранее отмечалось, что электроноакцепторные заместители, такие как нитро- и цианогруппы, существенно стабилизируют их [2]. Увеличение времени жизни органических нитроанион-радикалов приводит к расширению числа и типа реакций с их участием. Процессы диссоциативного присоединения электрона являются одними из наиболее распространенных путей образования радикалов в фото- и радиационной химии. Однако теоретически их механизм более или менее развит только для случая галоидзамещенных алканов [3] в основном по причине отсутствия соответствующих экспериментальных данных.

Цель настоящей работы – изучение быстрых радикальных процессов в водных растворах органических нитратов путем прямого эксперимен-

тального исследования реакций короткоживущих продуктов (методом импульсного радиолиза), а также путем компьютерного моделирования реакционной схемы для разложения субстратов при стационарном γ -радиолизе. В качестве объектов использовали ароматические нитропроизводные толуола – 2,4,6-тринитротолуол (TNT) и 2,4-динитротолуол (DNT), для которых эффективность радикальной атаки кольца мала благодаря наличию в структуре молекулы нитратной и метильной групп, и циклический нитрамин – циклотриметилен-тринитрамин (CMN), соединение, с одной стороны, не ароматической природы, а с другой – имеющее сходство по основным реакционным центрам с нитротолуолами:



В литературе имеются данные по реакциям e_{aq}^- и OH^\bullet с TNT в водном растворе, полученные методом импульсного радиолиза [4] (в цитируемой работе также приведены дозовые зависимости разложения вещества при стационарном γ -радиолизе), однако последующие превращения образовавшихся органических радикалов не изучались. Аналогичные реакции для CMN до сих пор не исследовались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитротолуолы и циклический нитрамин марки “ч.” были дополнительно очищены перекристаллизацией из ацетона “ос.ч.” согласно методике, описанной в [5]. Спирты и неорганические соединения аналитической чистоты получены от Mallinckrodt и использовались без дополнительной очистки. Растворы приготавливались на дважды перегнанной воде. Для насыщения растворов в ряде экспериментов использовались аргон “ос.ч.” и геммоксид азота N_2O .

Установка импульсного радиолиза на базе линейного электронного ускорителя У-12 позволяла проводить скоростные спектрально-кинетические измерения в диапазоне 250–900 нм с временным разрешением не хуже 400 нс. Дозу в импульсе варьировали в интервале 10–50 кГр. Подробнее система импульсного радиолиза описана ранее, например в [6]. Все измерения выполнены при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в нейтральных растворах. Относительные погрешности измерений не превышали 20%.

Компьютерное моделирование проводили путем численного интегрирования системы соответствующих дифференциальных уравнений на персональном компьютере с использованием пакета прикладных программ графической кинетики “PLOTKIN”, созданного в ИФХЭ. Для обсчета применяли жесткий метод, метод Рунге–Кутты и смешанный метод, при этом выбор метода осуществлялся программой автоматически с учетом диапазона скоростей одновременно протекающих реакций, заметно (с заданной точностью) влияющих на результаты последующих шагов интегрирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

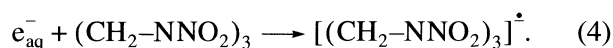
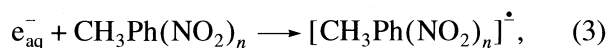
Гидратированные электроны и гидроксильные радикалы, образованные при радиолизе воды согласно общей схеме



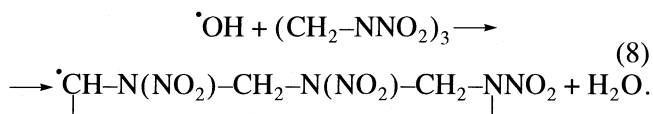
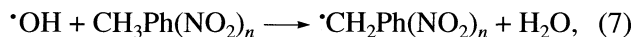
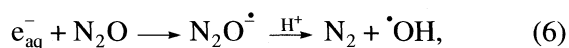
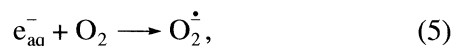
реагируют с нитротолуолами и циклическим нитрамином в нейтральных растворах, образуя анион-радикалы с локализацией заряда и неспаренного электрона на нитро-группе, и углеродцентриро-

ванных нитротолуильных либо циклонитраминных радикалов.

В экспериментальных условиях, создающих однорадикальную ситуацию, можно получить какие-либо из этих интермедиатов в качестве основных и наблюдать их индивидуальные электронные спектры. Так, преимущественное образование анион-радикалов за счет реакции субстрата с e_{aq}^- происходит в присутствии акцепторов радикала OH^\bullet (в данной работе в качестве акцептора использовался *трет*-бутанол, имеющий значение $k_{t\text{-BuOH} + \text{OH}^\bullet} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [7]):



Соответственно, в присутствии акцепторов e_{aq}^- (использовались кислород и геммоксид азота N_2O) имеет место преимущественное образование углерод-центрированных радикалов за счет реакции субстрата с радикалами OH^\bullet :



Полученные спектры оптического поглощения анион-радикалов и углеродцентрированных радикалов в TNT, DNT и CMN показаны на рис. 1. Обращает на себя внимание явный сдвиг в длинноволновую область (на ~ 30 нм) полос поглощения интермедиатов, образованных из ароматических нитратов, что, наряду с наблюдаемым более высоким коэффициентом экстинкции этих радикалов, связано с наличием в ароматических соединениях, в отличие от CMN, системы сопряженных двойных связей. Спектры радикалов в растворах TNT и DNT практически совпали. Наблюдается также хорошее совпадение спектральных данных по растворам TNT с результатами работы [4].

Константы скорости реакций e_{aq}^- с субстратом (3), (4) определены непосредственно из кинетических кривых исчезновения этой частицы, имеющей интенсивную полосу поглощения в районе 700 нм. Константы скорости реакции OH^\bullet (7), (8) измеряли методом тиоцианатной конкурентной кинетики [7], основанным на конкуренции реак-

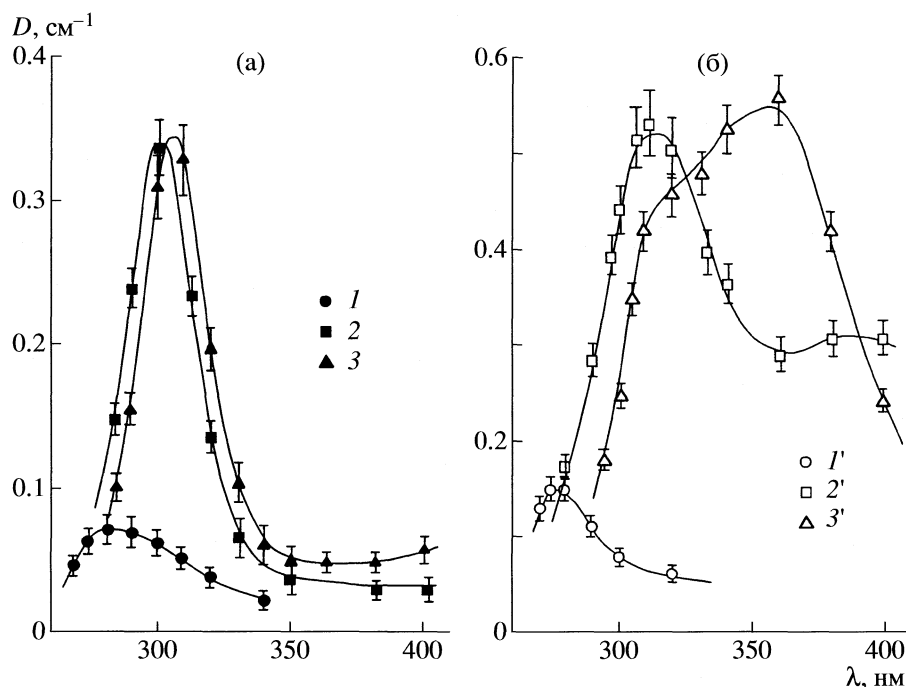
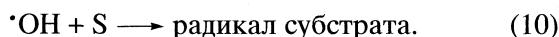
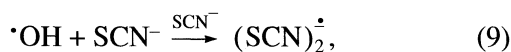


Рис. 1. Спектры оптического поглощения облученных водных растворов: а – содержащих 1 об. % *t*-бутанола и насыщенных аргон, спустя 1 мкс после импульса: 1 – 1.8×10^{-4} М CMN, 2 – 3.0×10^{-4} М TNT, 3 – DNT; б – насыщенных гемииоксидом азота N_2O и не содержащих спирта, спустя 20 мкс после импульса: 1' – CMN, 2' – TNT, 3' – DNT.

Доза в импульсе во всех случаях составляла 5.3 Гр.

ций $\cdot OH$ с анионами тиоционата и с субстратом S (отрыв H-атома метильной группы):



При этом относительные константы определяли по концентрационной зависимости отношения оп-

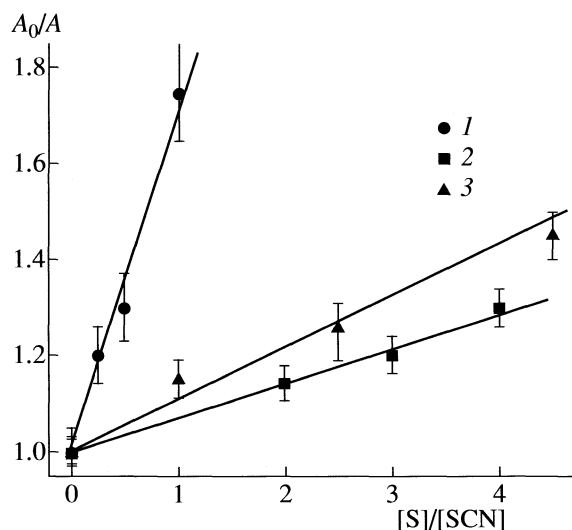


Рис. 2. Определение бимолекулярных констант скорости реакций $\cdot OH$ -радикалов с нитротолуолами: 1 – CMN, 2 – TNT, 3 – DNT.

тического поглощения анион-радикала $(SCN)_2^{\cdot -}$ при 480 нм в отсутствие субстрата (A_0) и в присутствии различных его концентраций (A) из соотношения $A_0/A = 1 + k_{OH+S}[S]/(k_{OH+SCN^-}[SCN^-])$, а для расчета бимолекулярных констант k_{OH+S} использовали литературные значения k_{OH+SCN^-} [8]. Результаты этих измерений представлены на рис. 2. Обращает на себя внимание сравнительно высокое значение константы скорости реакции (8), чему, по всей видимости, способствует наличие в структуре молекулы двух электроноакцепторных нитрогрупп.

В табл. 1 приведены результаты измерения констант скорости реакций e_{aq}^- и $\cdot OH$ с субстратом, а также реакций рекомбинации/диспропорционирования анион-радикалов и углеродцентрированных радикалов, образованных в реакциях (3), (4) и (7), (8):



Расчеты бимолекулярных констант скорости двух последних видов реакций проводились по начальным участкам наблюдаемых кинетических кривых исчезновения радикалов, не осложненных существенным влиянием реакций мономолекулярного распада радикалов.

Таблица 1. Бимолекулярные константы скорости, полученные методом импульсного радиолита

S	$k, M^{-1} c^{-1}$			
	$e_{aq}^- + S$	$\cdot OH + S$	$S^{\cdot-} + S^{\cdot-}$	$S^{\cdot+} + S^{\cdot+}$
CMN	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{10}$	$(7.5 \pm 0.8) \times 10^9$	$(1.3 \pm 0.5) \times 10^9$	$(3 \pm 1) \times 10^8$
2,4,6-TNT [4]	$(3.1 \pm 0.7) \times 10^{10}$	$(7.4 \pm 0.8) \times 10^8$	$(5.0 \pm 1.0) \times 10^8$	$(3.54 \pm 1.5) \times 10^8$
2,4-DNT	$(2.4 \pm 0.6) \times 10^{10}$	$(9.0 \pm 0.8) \times 10^8$	$(7.2 \pm 1.5) \times 10^8$	$(5.3 \pm 2.0) \times 10^8$

Примечание. В работе [4] для реакций $e_{aq}^- + TNT$ и $\cdot OH + TNT$ получены значения 3.5×10^{10} и $4.3 \times 10^8 M^{-1} c^{-1}$ соответственно; S – субстрат.

Среди стабильных продуктов этих реакций, а также продуктов дальнейших радиационно-химических превращений, включая реакции мономолекулярного распада и реакции с участием кислорода (в азрированных системах) – нитрозосоединения, нитробензойные кислоты, амины, нитрит-ионы, пероксид водорода.

Для получения более полных сведений о реакционной способности интермедиатов радиолита водных растворов органических нитратов проводилось сопоставление компьютерного моделирования реакционной схемы с экспериментальными данными по стационарному γ -радиолиту водных растворов TNT, полученными в работе [4]. При этом для численного интегрирования дифференциальных уравнений использовались как собственные экспериментальные данные, собранные в таблице, так и необходимые дополнительные, взятые из [7].

Наиболее информативными оказались дозовые зависимости концентраций TNT, полученные для двух экспериментальных ситуаций. На рис. 3а представлен результат такого сопоставления для

случая, когда основным первичным продуктом радиолита воды, осуществляющим дальнейшие превращения интермедиатов, является e_{aq}^- , т.е. в растворе отсутствует кислород и содержится 1 об. % *t*-бутанола – эффективного (~95%) акцептора $\cdot OH$ -радикалов. На рис. 3б тот же результат продемонстрирован для этого же раствора, но содержащего молекулярный кислород (азрированный раствор).

Общая реакционная схема разложения TNT представлена в табл. 2. Варьируя константы скорости реакций схемы, а также добавляя в нее более реальные предполагаемые, можно попытаться добиться наилучшего совпадения эксперимента с расчетом.

Рис. 3а, б позволяет предположить, как минимум, необходимость учета двух дополнительных, не обнаруживаемых прямым методом импульсного радиолита мономолекулярных реакций электронных аддуктов TNT:

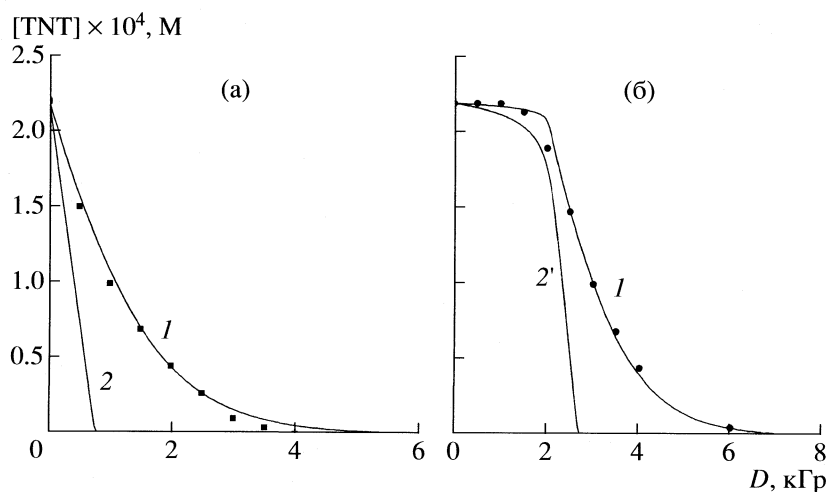
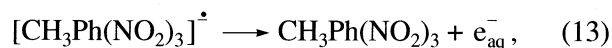


Рис. 3. Разложение TNT в водном растворе при стационарном γ -облучении: а – раствор обезкислорожен и содержит 1 об. % *t*-бутанола: точки – экспериментальные данные, 1 – компьютерная симуляция, 2 – тот же компьютерный расчет без учета реакции 2 схемы (табл. 2); б – азрированный раствор, содержащий 1 об. % *t*-бутанола: 2' – расчетная кривая без учета обратной реакции анион-радикала (табл. 2). Мощность дозы γ -источника – 1 Гр/с.

Таблица 2. Реакционная схема разложения 2,4,6-ТНТ при γ -радиолизе аэрированного водного раствора, содержащего 1 об. % *t*-BuOH

Реакция	k , моль/(л с)
$\text{TNT} + e_{\text{aq}}^- = \text{TNT}^\pm$	3.5×10^{10}
$\text{TNT}^\pm = \text{TNT} + e_{\text{aq}}^-$	1×10^4
$\text{TNT}^\pm = \text{DNT}^\bullet + \text{NO}_2^-$	40
$2\text{TNT}^\pm = \text{TNT} + \text{TNO}$	5×10^8
$\text{TNT}^\pm + \text{O}_2 = \text{TNT} + \text{O}_2^\pm$	5×10^6
$2\text{TNT}^\pm = \text{продукты}$	5×10^8
$2\text{O}_2^\pm = \text{O}_4^{2-}$	1×10^8
$\text{O}_2 + e_{\text{aq}}^- = \text{O}_2^\pm$	2×10^{10}
$\text{O}_2^\pm + e_{\text{aq}}^- = \text{O}_2^{2-}$	1.3×10^{10}
$t\text{-BuOH} + \bullet\text{OH} = t\text{-Bu}\bullet\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	6×10^8
$t\text{-BuOH} + e_{\text{aq}}^- = \text{H} + t\text{-BuO}^-$	3×10^5
$\text{O}_2^\pm + \bullet\text{OH} = \text{O}_2 + \text{OH}^-$	7×10^9
$\text{TNT} + \bullet\text{OH} = \text{TNT}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	7.4×10^8
$2\text{TNT}^\bullet = \text{продукты}$	3.5×10^8

Примечание. Реакции нулевого порядка образования e_{aq}^- и $\bullet\text{OH}$ -радикалов характеризуются величинами выходов 0.3 мкмоль/Дж. Курсивом выделены константы, полученные при наилучшем совпадении экспериментальных данных с расчетными кривыми. Источником литературных данных по реакционной способности служил [7].



Кроме того, согласно анализу реакционной схемы, значимой оказывается и реакция



причем с точностью $\sim 25\%$, для нее значение k составляет $3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Характерно, что без учета реакции (13) никаким варьированием констант нельзя добиться сколько-нибудь похожего на экспериментально наблюдаемую S-образную кривую характера изменения концентрации вещества при облучении кислородсодержащих растворов. Эта реакция, свидетельствующая в данном случае об обратимости реакции (3), служит химическим источником образования гидратированных электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Greenstock C.L.* // The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and Their Derivatives. N.Y.: John Wiley-Interscience, 1982. Part I. Chapter 7. P. 291.
2. *Neta P., Behar D.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 14. P. 4798.
3. *Плотников В.Г., Овчинников А.А.* // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 4. С. 470.
4. *Schmelling D.C., Gray K.A., Kamat P.V.* // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. № 7. P. 971.
5. *Орлова Е.Ю., Орлова Н.А., Жилин В.Ф. и др.* Октоген – термостойкое взрывчатое вещество. М.: Недра, 1975. С. 110.
6. *Протасова Е.Л., Хайкин Г.И.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 4. С. 249.
7. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 513.
8. *Adams G.E., Boag J.W., Michael B.D.* // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1417.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ
И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕТАНОЛА В ШИРОКОМ
ИНТЕРВАЛЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ, ВКЛЮЧАЯ
СВЕРХКРИТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТЬ**

© 2008 г. В. А. Дуров, И. Ю. Шилов

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

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

Поступила в редакцию 15.06.2007 г.

Предложены модели надмолекулярной структуры для описания диэлектрической проницаемости метанола в широком интервале параметров состояния от точки плавления до сверхкритической области на основе квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора. Диэлектрическая проницаемость и дипольный фактор корреляции метанола рассчитаны в температурном интервале 177–593 К при давлениях от 0.1 до 20 МПа для двух моделей надмолекулярной структуры, первая из которых учитывает только цепочечную ассоциацию молекул метанола, а вторая – цепочечную и циклическую агрегацию. Установлено, что обе модели успешно описывают экспериментальные данные для чистого метанола, но учет циклических агрегатов необходим для согласованности с моделями растворов метанола в различных растворителях во всем интервале составов. Рассчитаны термодинамические и структурные параметры надмолекулярных агрегатов. Впервые определены функции распределения агрегатов по размерам и другие интегральные и дифференциальные характеристики ассоциации во всем рассмотренном интервале параметров состояния флюидного метанола.

В последние годы квазихимический подход [1–5] широко использовался в изучении надмолекулярной структуры и физико-химических свойств жидкостей и растворов [6–11]. В настоящее время квазихимические модели наиболее эффективно применяются для изучения жидкостей и растворов с водородными связями, среди которых одноатомные спирты продолжают вызывать большой теоретический и практический интерес.

Структура и свойства жидкого метанола в докритических условиях изучалась дифракционными [12–18], спектральными [19–21] и другими экспериментальными методами. В последнее десятилетие значительное число экспериментальных работ [22–32] было посвящено изучению метанола в сверхкритическом состоянии (критические параметры метанола: $T_c = 512.6$ К, $p_c = 8.10$ МПа, $d_c = 0.272$ г/см³ [33]), что связано как с общенаучным интересом к свойствам веществ в экстремальных условиях, так и с практическим использованием сверхкритического метанола, например, в производстве биодизельного топлива [34], процессах деструкции полимеров [35] и синтезе нанокмпозитов [36]. Поэтому подробная информация о межмолекулярных взаимодействиях, структуре и свойствах метанола в широких интервалах термодинамических параметров состояния весьма актуальна.

Целью работы является разработка моделей надмолекулярной структуры метанола и их приложение к описанию экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости метанола в интервале температур 177–593 К [37–40]. Как известно [1–3], диэлектрическая проницаемость весьма чувствительна к дальним корреляциям молекул в жидкости, поэтому анализ этого свойства в рамках модели надмолекулярной агрегации позволяет получить новую структурную информацию. Универсальная модель цепочечной ассоциации, разработанная в [41] для описания диэлектрических свойств жидкостей, стала основой для построения моделей надмолекулярной организации метанола и других спиртов [42]. Приложения этой модели [43] показали, что основными фрагментами структуры метанола являются цепочечные агрегаты, которые могут содержать десятки и более молекул при “комнатных” ($T \approx 298$ К) условиях [1–5].

Позднее эта модель была дополнена учетом циклических тетрамеров, что необходимо, в частности, для объяснения отрицательных отклонений дипольного фактора корреляции метанола от единицы в разбавленных растворах метанола [7]. Циклические тетрамеры аппроксимировали распределение циклических агрегатов в жидком спирте, детальные характеристики которого в настоящее время неизвестны. Предполагается, что циклические агрегаты (в особенности тетрамеры)

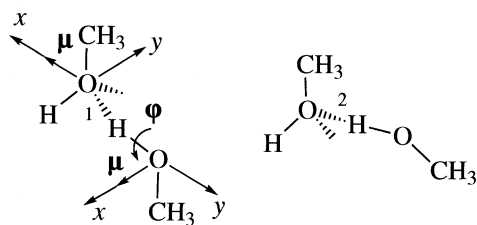


Рис. 1. Структура фрагмента цепочечного агрегата спирта и система координат, связанная с молекулой [42]. Два состояния водородной связи обозначены цифрами 1 и 2. Угол $\angle\text{COH} = 105^\circ$, $\angle\text{H-O}\dots\text{H} = 109^\circ$, угол между направлением дипольного момента μ и связи CO равен 119° . Двугранный угол между плоскостями $\text{C}^1\text{O}^1\text{H}^1$ и $\text{C}^1\text{O}^1\text{H}^2$, где цифры 1 и 2 обозначают первую и вторую молекулы спирта, равен 114° .

образуются в газовой фазе [44, 45]. Хотя чистый кристаллический метанол, как известно [46], состоит из цепей бесконечной длины, в последние годы были обнаружены циклические гексамеры в твердой матрице с комплексами, содержащими большие углеводородные фрагменты [47, 48]. Как показано в работе [7] на основе анализа диэлектрической проницаемости метанола и его растворов, при комнатной температуре циклическая агрегация в чистом метаноле может рассматриваться лишь как весьма малое “возмущение” преимущественно цепочечной структуры агрегатов (при $T = 298$ К массовая доля тетрамеров $w_{\text{cycl}} \approx 2\%$ [7]). Тем не менее, не имеющие должных обоснований утверждения о преимущественно циклической ассоциации в жидком метаноле продолжают встречаться в литературе [49, 50].

В последние годы разработаны новые квазиклассические модели метанола [51–54], в которых учитывается образование разветвленных (гребнеобразных) агрегатов. Эти результаты важны прежде всего с точки зрения развития фундаментальных представлений о надмолекулярной структуре спиртов и, кроме того, могут быть легче сопоставлены с результатами компьютерного моделирования.

Компьютерное моделирование метанола проводилось в нескольких десятках работ (см., например, [55–60]), различными методами и для различных условий, в том числе сверхкритических [58, 59]. Компьютерное моделирование дает весьма детальную картину структуры жидкости в терминах мгновенных структур и атом-атомных радиальных функций распределения, характеризующих упорядоченность в пределах первых одной–трех координационных сфер. Однако вычислительные затраты и связанные с ними ограничения на число частиц, размер ячейки и длину траектории препятствуют получению достоверной информации о надмолекулярной структуре

жидкости за пределами радиуса затухания осциллирующей корреляционных функций [1–5].

В настоящей работе для описания диэлектрической проницаемости метанола в широком температурном интервале – от точки плавления до сверхкритического состояния – используются две модели надмолекулярной структуры, первая из которых учитывает только цепочечную ассоциацию, а вторая – цепочечную ассоциацию и образование циклических тетрамеров.

МОДЕЛЬ АГРЕГАЦИИ

Структура агрегатов

Метанол рассматривается как неидеальный раствор цепочечных агрегатов с произвольным числом молекул и циклических тетрамеров. Схема ассоциации может быть представлена как

$$V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n + \dots + V_{4, \text{cycl}}$$

Как показано в работах [41, 42], возможны два способа образования водородных связей между молекулами спирта, различающиеся взаимной ориентацией молекул (рис. 1), которые были названы состояниями связей. Таким образом, каждый цепочечный агрегат характеризуется набором чисел $\{n, l_1, l_2, \dots, l_{n-1}\}$, где n – число молекул в ассоциате, l_i – состояние i -ой связи. Следовательно, в ассоциатах возможны различные распределения состояний связи вдоль цепи (l_1, l_2, \dots, l_{n-1}), в том числе коррелированные одинаковые связи ($l_1 = l_2 = \dots = l_{n-1} = 1$ или 2), коррелированные чередующиеся связи ($l_1 \neq l_2 \neq \dots \neq l_{n-1}$) и случайно распределенные состояния связей [41, 42].

Адекватность модели с одинаковыми коррелированными связями показана в работах [42, 43] для нормальных алканолов от CH_3OH до $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$, а также ряда других спиртов [5]. В этой модели для цепочечных агрегатов можно использовать более простое обозначение $\{n, l\}$, где индекс $l = 1$ (или 2) обозначает состояния всех связей в агрегате. Модель со случайно чередующимися состояниями связей была использована для описания диэлектрических свойств 1-циклогексилпропанола [61] и 1-фенилэтанола [62].

В работах [41, 42] развиты общие методы описания структур с произвольным распределением связей в агрегатах. Учет нескольких состояний связей между молекулами в агрегатах ведет к новым типам структурного полиморфизма надмолекулярной архитектуры жидкостей, обусловленной нековалентными направленными межмолекулярными взаимодействиями типа водородной связи [1–5].

Взаимная ориентация молекул в цепочечных ассоциатах описывается матрицами перехода между системами координат соседних молекул $\langle T^{(1)} \rangle$, $\langle T^{(2)} \rangle$, где верхний индекс обозначает состояние

связи, а угловые скобки – усреднение по углу вращения ϕ вокруг водородной связи. В работе [42] система координат, связанная с молекулой спирта, была выбрана следующим образом. Ось x совпадает с направлением дипольного момента, ось y находится в плоскости СОН, а направление оси z выбирается так, чтобы система координат xyz была правой (рис. 1). Таким образом, элементы матриц $\langle \mathbf{T}^{(1,2)} \rangle$ задаются геометрическими параметрами молекул и водородной связи (см. рис. 1) и за-

висят от ориентационных параметров $\eta = \langle \cos\phi \rangle$ и $\beta = \langle \sin\phi \rangle$, определяемых потенциалом вращения $U(\phi)$ вокруг водородной связи. При аппроксимации потенциала вращения $U(\phi)$ прямоугольной ямой с бесконечно высокими стенками параметры η и β характеризуют ее ширину и асимметричность соответственно. Для цепочечных ассоциатов спиртов матрицы $\langle \mathbf{T}^{(1,2)} \rangle$ получены в работе [42] и имеют вид:

$$\langle \mathbf{T}^{(1,2)} \rangle = \begin{pmatrix} 0.346 - 0.259\eta_{1,2} \mp 0.551\beta_{1,2} & -0.334 - 0.268\eta_{1,2} \mp 0.571\beta_{1,2} & \pm 0.793\eta_{1,2} - 0.373\beta_{1,2} \\ 0.021 - 0.624\eta_{1,2} \pm 0.306\beta_{1,2} & -0.020 - 0.646\eta_{1,2} \pm 0.316\beta_{1,2} & \mp 0.440\eta_{1,2} - 0.898\beta_{1,2} \\ \pm 0.630 \pm 0.163\eta_{1,2} + 0.292\beta_{1,2} & \mp 0.609 \pm 0.169\eta_{1,2} + 0.302\beta_{1,2} & -0.421\eta_{1,2} \pm 0.235\beta_{1,2} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где $\eta_{1,2}$, $\beta_{1,2}$ – указанные выше ориентационные параметры (например, для метанола $\eta_1 = \eta_2 = 0.27$, $\beta_1 = \beta_2 = 0$), а индексы 1, 2 соответствуют двум состояниям Н-связи. Взаимная ориентация молекул в циклических ассоциатах метанола не рассматривалась, поскольку их дипольный момент принимался равным нулю.

Термодинамика процессов ассоциации

Ассоциация молекул спирта благодаря образованию водородных связей Н–О...Н–О описывается тремя термодинамическими константами равновесия: K^T для цепочечной димеризации, K'^T для последовательного образования цепочечных тримеров и более длинных ассоциатов, $K_{4, cycl}^T$ для образования циклических тетрамеров. Эти константы равновесия выражаются соотношениями

$$K^T = \frac{a_{\{2,l\}}}{a_1^2}, \quad K'^T = \frac{a_{\{n+1,l\}}}{a_{\{n,l\}}a_1}, \quad (2)$$

$$K_{4, cycl}^T = \frac{a_{4, cycl}}{a_1^4}, \quad n \geq 2, \quad l = 1, 2$$

через активности мономеров a_1 , цепочечных агрегатов $a_{\{n,l\}}$ и циклических тетрамеров $a_{4, cycl}$. Соответствующие концентрационные константы равновесия K , K' и $K_{4, cycl}$, используемые в уравнениях баланса, выражаются через мольные концентрации мономеров и агрегатов спирта соотношениями:

$$K = \frac{c_{\{2,l\}}}{c_1^2}, \quad K' = \frac{c_{\{n+1,l\}}}{c_{\{n,l\}}c_1}, \quad K_{4, cycl} = \frac{c_{4, cycl}}{c_1^4}. \quad (3)$$

Квазихимическая модель неидеального ассоциированного раствора QCNAS [1–5] дает основу для установления связи между термодинамическими константами равновесия и их концентрационными аналогами с учетом вкладов отталкива-

тельных, дисперсионных и дипольных взаимодействий в коэффициенты активности мономеров и ассоциатов, определяющих неидеальность смеси агрегатов вследствие универсальных межмолекулярных взаимодействий (см. также [63–65]). Так, для константы равновесия димеризации K^T эта связь выражается уравнением [1–3]:

$$K^T = \frac{a_{\{2,l\}}}{a_1^2} = \frac{\Phi_{\{2,l\}}}{\Phi_1^2} \frac{1}{e^{(\gamma_1^{dip})^2}} \frac{\gamma_{\{2,l\}}^{dip}}{(\gamma_1^{dis})^2} = \frac{c_{\{2,l\}}}{c_1^2} \frac{V_m}{(V_{m,1})^2} \frac{1}{e^{(\gamma_1^{dip})^2}} \frac{\gamma_{\{2,l\}}^{dip}}{(\gamma_1^{dis})^2}, \quad (4)$$

где Φ – объемная доля димера (или мономера), γ^{dip} , γ^{dis} – дипольный и дисперсионный вклады в его коэффициент активности, V_m – его мольный объем, e – основание натуральных логарифмов.

Зависимость константы равновесия K^T от температуры T и давления p записывается уравнением

$$K^T = \exp\left(\frac{\Delta S^\circ(T, p)}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ(T, p)}{RT}\right), \quad (5)$$

где $\Delta S^\circ(T, p)$, $\Delta H^\circ(T, p)$ – стандартные энтропия и энтальпия димеризации, причем в качестве стандартных состояний используются чистые гипотетические вещества, состоящие из димеров или мономеров соответственно.

В связи с тем, что ряд величин, входящих в уравнение (4), а также параметров, определяющих зависимости $\Delta S^\circ(T, p)$ и $\Delta H^\circ(T, p)$ в уравнении (5), трудноопределимы, в данной работе температурная зависимость концентрационной константы K (л/моль) аппроксимировалась соотношением:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (6)$$

где ΔS , ΔH – эффективные энтропия и энтальпия димеризации, принимаемые постоянными во всем

рассматриваемом диапазоне изменения температуры и давления. Аналогичные соотношения принимались и для концентрационных констант равновесия K' и $K_{4, \text{cycl}}$.

Концентрации агрегатов, интегральные и дифференциальные характеристики агрегации

Концентрации цепочечных и циклических агрегатов в соответствии с уравнениями (3) равны:

$$\begin{aligned} c_{\{n, l\}} &= Kc_1^2(K'c_1)^{n-2}, \quad l = 1, 2, \\ c_{4, \text{cycl}} &= K_{4, \text{cycl}}c_1^4. \end{aligned} \quad (7)$$

Определим суммарную концентрацию цепочечных n -меров c_n соотношением:

$$c_n = \sum_{l=1,2} c_{\{n, l\}} = 2c_{\{n, 1\}} = 2c_{\{n, 2\}}, \quad n \geq 2, \quad (8)$$

в котором равенство $c_{\{n, 1\}} = c_{\{n, 2\}}$ определяется зеркальной симметрией цепочечных агрегатов спирта с состояниями связей 1 и 2 (рис. 1).

Суммарная концентрация мономеров и всех ассоциатов c_{sum} , а также полная концентрация молекул жидкости (брутто-концентрация) c° определяются по формулам:

$$\begin{aligned} c_{\text{sum}} &= c_1 + \sum_{n=2}^{\infty} c_n + c_{4, \text{cycl}} = \\ &= c_1 + \frac{2Kc_1^2}{1-K'c_1} + K_{4, \text{cycl}}c_1^4, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} c^\circ &= c_1 + \sum_{n=2}^{\infty} nc_n + 4c_{4, \text{cycl}} = \\ &= c_1 + \frac{2Kc_1^2(2-K'c_1)}{(1-K'c_1)^2} + 4K_{4, \text{cycl}}c_1^4. \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнения (9), (10) позволяют рассчитать среднюю степень ассоциации \bar{n} , которая может рассматриваться как интегральная характеристика ассоциации:

$$\bar{n} = c^\circ/c_{\text{sum}}.$$

Дифференциальные характеристики ассоциации представлены мольными f и массовыми w долями агрегатов:

$$f_{\text{mon}} = c_1/c_{\text{sum}}, \quad f_{\text{lin}} = \sum_{n=2}^{\infty} c_n/c_{\text{sum}},$$

$$f_{\text{cycl}} = c_{4, \text{cycl}}/c_{\text{sum}},$$

$$f_n = c_n/c_{\text{sum}}, \quad n \neq 4, \quad f_4 = (c_4 + c_{4, \text{cycl}})/c_{\text{sum}},$$

$$w_{\text{mon}} = c_1/c^\circ, \quad w_{\text{lin}} = \sum_{n=2}^{\infty} nc_n/c^\circ,$$

$$w_{\text{cycl}} = 4c_{4, \text{cycl}}/c^\circ,$$

$$w_n = nc_n/c^\circ, \quad n \neq 4, \quad w_4 = (4c_4 + 4c_{4, \text{cycl}})/c^\circ.$$

Доля свободных ОН-групп определяется концентрациями мономеров и концевых молекул цепочечных ассоциатов с несвязанными атомами водородной гидроксильной группы и дается уравнением

$$f_{\text{ОН}} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n/c^\circ = \left(c_1 + \frac{2Kc_1^2}{1-K'c_1} \right) / c^\circ.$$

Диэлектрические свойства ассоциированной жидкости

Диэлектрическая проницаемость ϵ_S однокомпонентной жидкости и дипольный фактор корреляции g^{dip} связаны уравнением Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [66]:

$$\frac{9kT(\epsilon_S - \epsilon_\infty)(2\epsilon_S + \epsilon_\infty)V_m}{4\pi N_A \epsilon_S (\epsilon_\infty + 2)^2} = g^{\text{dip}} \mu^2, \quad (11)$$

где k – константа Больцмана, N_A – число Авогадро, ϵ_∞ – деформационная диэлектрическая проницаемость, V_m – мольный объем, μ – дипольный момент молекулы в вакууме. Деформационная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ связана с молярной деформационной поляризацией P_∞ соотношением Клаузиуса–Мосотти:

$$P_\infty = \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} V_m.$$

Уравнение (11) позволяет рассчитать дипольный фактор корреляции из экспериментальных данных по диэлектрической проницаемости и плотности жидкости. С другой стороны, дипольный фактор корреляции может быть рассчитан на основе модели надмолекулярной структуры жидкости [1–5, 41]; в частности, для рассматриваемой модели цепочечной и циклической агрегации справедливо выражение [7, 42]:

$$\begin{aligned} g^{\text{dip}} &= 1 + \frac{4Kc_1^2}{c^\circ \mu^2 (1-K'c_1)^2} \tilde{\mu} \langle \mathbf{T}^{(1)} \rangle \times \\ &\times (\mathbf{E}_3 - K'c_1 \langle \mathbf{T}^{(1)} \rangle)^{-1} \boldsymbol{\mu} - \frac{4K_{4, \text{cycl}}c_1^4}{c^\circ}, \end{aligned}$$

где $\boldsymbol{\mu}$ – вектор-столбец дипольного момента молекулы, знак тильда \sim означает транспонирование матрицы, \mathbf{E}_3 – единичная матрица третьего порядка.

Для краткости, модель цепочечной ассоциации, в которой циклическая ассоциация не учитывается ($K_{4, cycl} = 0$), далее будет называться моделью 1, а модель, учитывающая и цепочечные, и циклические ассоциаты ($K_{4, cycl} \neq 0$) – моделью 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ МОДЕЛЕЙ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
К ОПИСАНИЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ЖИДКОГО
И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО МЕТАНОЛА

Модель 1: цепочечная ассоциация

Для анализа использовались экспериментальные данные по диэлектрической проницаемости из работ [38–40] (рис. 2). Плотности метанола были взяты из публикаций [30, 38–40, 67]. Значение дипольного момента молекулы метанола в вакууме принималось равным $\mu = 1.66$ D [68]. Для молярной деформационной проницаемости P_∞ метанола, необходимой для расчета деформационной диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ , принималось значение $P_\infty = 9.86$ см³/моль [7].

Значения констант равновесия цепочечной ассоциации K, K' при 293 К заимствованы из работы [43]. Значения энтальпий ассоциации $\Delta H = -19 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta H' = -22 \pm 1$ кДж/моль, полученные в работе [43], были взяты в качестве начального приближения. Энтальпии ассоциации $\Delta H, \Delta H'$ далее варьировались с целью минимизации отклонения теоретических значений дипольного фактора корреляции g^{dip} от экспериментальных величин. Оптимальные значения параметров составляют $K(293 \text{ К}) = 8.6$ л/моль, $K'(293 \text{ К}) = 35$ л/моль, $\Delta H = -20$ кДж/моль, $\Delta H' = -25$ кДж/моль. Диэлектрическая проницаемость воспроизводится с средним относительным отклонением $\sigma_\epsilon = 5\%$, а дипольный фактор корреляции – с отклонением $\sigma_g = 7\%$.

Модель 2: цепочечная и циклическая ассоциация

Значения констант равновесия K, K' и $K_{4, cycl}$ при 293 К взяты из работы [7]. Значения энтальпий ассоциации $\Delta H = -19 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta H' = -22 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta H_{4, cycl} = -59 \pm 1$ кДж/моль [7] использованы в качестве начального приближения. Энтальпии ассоциации $\Delta H, \Delta H', \Delta H_{4, cycl}$ далее варьировались с целью минимизации отклонения теоретических значений дипольного фактора корреляции g^{dip} от экспериментальных величин. Зависимость расчетных значений диэлектрической проницаемости ϵ_s и дипольного фактора корреляции g^{dip} от температуры в сравнении с экспериментальными данными приведена на рис. 3. Диэлектрическая проницаемость воспроизводится с средним относительным отклонением $\sigma_\epsilon = 4\%$, а дипольный фактор корреляции – с отклонением $\sigma_g = 5\%$.

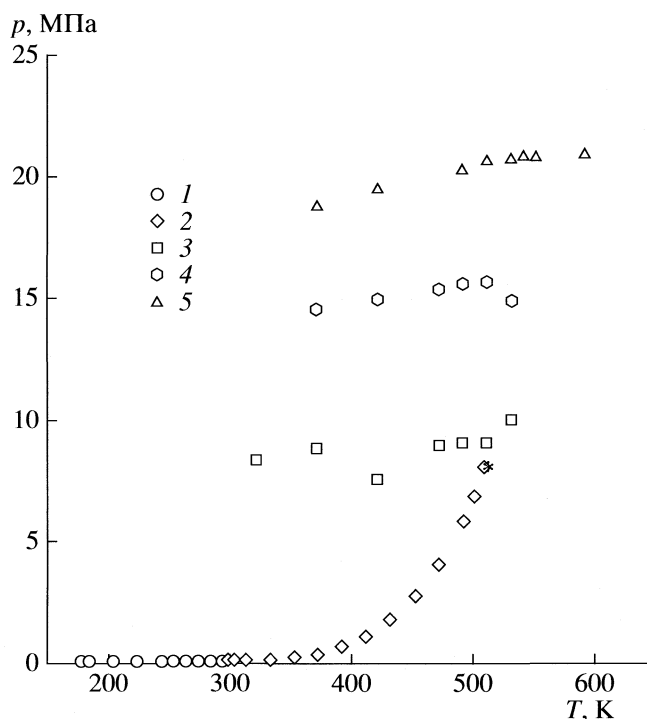


Рис. 2. Расположение на плоскости T - p экспериментальных значений диэлектрической проницаемости метанола, анализируемых в работе: 1 – [38], 2 – [39], 3–5 – [40], звездочка соответствует критической точке $T_c = 512.6$ К, $p_c = 8.10$ МПа [33].

На рис. 4 представлена зависимость от температуры средней степени ассоциации. Вблизи температуры плавления $\bar{n} \approx 2200$, при $T = 298$ К $\bar{n} \approx 65$, а в ближайшей закритической области $\bar{n} \approx 3-5$ (при $T = 533$ К, $p = 10-20$ МПа). Массовые функции распределения ассоциатов по размеру при трех различных температурах, массовые доли мономеров, линейных и циклических агрегатов, а также доля свободных ОН-групп показаны на рис. 5–7.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов показывают, что модели цепочечной и цепочечно-циклической ассоциации, первоначально разработанные [7, 42, 43] для описания диэлектрических и термодинамических свойств спиртов в докритических условиях, дают неплохое описание диэлектрической проницаемости метанола в весьма широком температурном интервале – от точки плавления и до сверхкритической области. Зависимость диэлектрической проницаемости от давления при постоянной температуре также воспроизводится достаточно точно (рис. 8). Модель 2, учитывающая циклическую агрегацию, дает более точное описание экспериментальных данных; кроме того, она значительно более адекватна и предпочтительна для

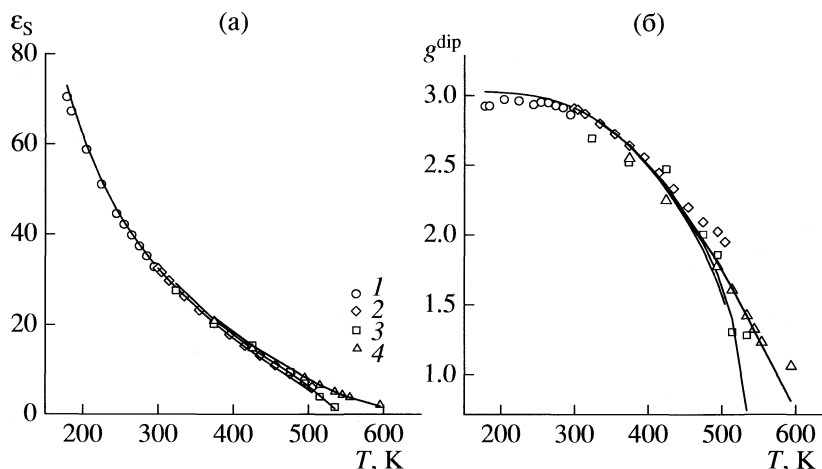


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость ϵ_S (а) и дипольный фактор корреляции g^{dip} (б) жидкого и сверхкритического метанола. Сплошные линии – значения, рассчитанные в рамках модели цепочечной и циклической агрегации с параметрами $K(293 \text{ K}) = 8.6 \text{ л/моль}$, $K'(293 \text{ K}) = 83.2 \text{ л/моль}$, $K_4, \text{cycl}(293 \text{ K}) = 4.6 \times 10^6 \text{ (л/моль)}^3$, $\Delta H = -19 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H' = -21 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H_{4, \text{cycl}} = -66 \text{ кДж/моль}$. Экспериментальные данные: 1 – при $p = 0.1 \text{ МПа}$ [38], 2 – на линии равновесия жидкость–пар [39], 3 – при 9 МПа [40], 4 – при 20 МПа [40].

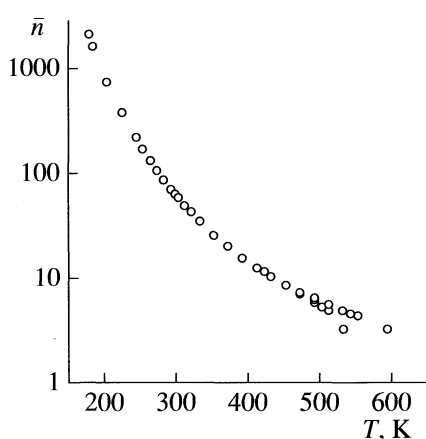


Рис. 4. Средняя степень ассоциации метанола, рассчитанная в рамках модели цепочечной и циклической агрегации.

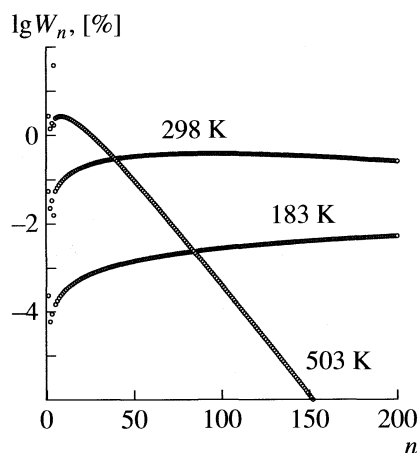


Рис. 5. Массовая функция распределения агрегатов метанола по размеру при различных температурах, рассчитанная в рамках модели цепочечной и циклической агрегации.

растворов метанола в различных растворителях во всем интервале составов [4, 5, 7–9].

Обе модели агрегации предсказывают более низкие значения доли свободных ОН-групп $f_{\text{ОН}}$ по сравнению с оценками, полученными на основе данных ЯМР [30] (рис. 7). Отметим, однако, что экспериментальные данные по $f_{\text{ОН}}$ [30] получены в рамках простейшей модели двух состояний молекул спирта в жидкости и при дополнительном произвольном допущении, что при комнатной температуре свободные гидроксильные группы отсутствуют ($f_{\text{ОН}} = 0$ при $T = 298 \text{ K}$). Рассчитанные значения доли свободных ОН-групп на линии равновесия жидкость–пар лучше согласуются с оценками, полученными методом ИК-спектроскопии

[19], хотя при температурах выше 400 K отклонения и возрастают (рис. 7).

Числовая функция распределения агрегатов метанола по размеру в сверхкритическом состоянии $T = 526 \text{ K}$, $p = 14.3 \text{ МПа}$, рассчитанная в рамках модели цепочечной ассоциации, близка к значениям этой функции, определенной методом EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) на основе экспериментальных данных по дифракции нейтронов [23]. Значительное расхождение, однако, наблюдается для доли мономеров f_1 (рис. 9). Рассчитанная средняя степень ассоциации в этом термодинамическом состоянии составляет $\bar{n} = 2.8$ (модель 1); в работе [23] получена оценка $\bar{n} \cong 1.8 \pm 0.2$. Проводя такое сопоставление, сле-

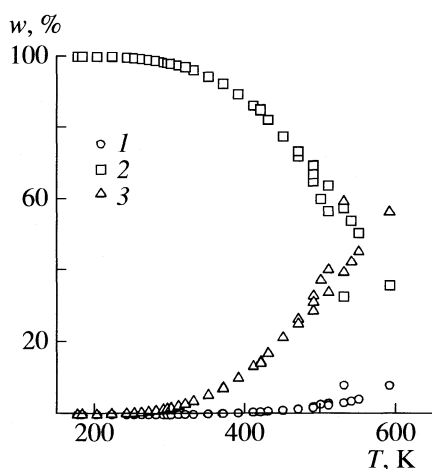


Рис. 6. Массовые доли мономеров (1), линейных (2) и циклических (3) агрегатов метанола, рассчитанные в рамках модели цепочечной и циклической агрегации.

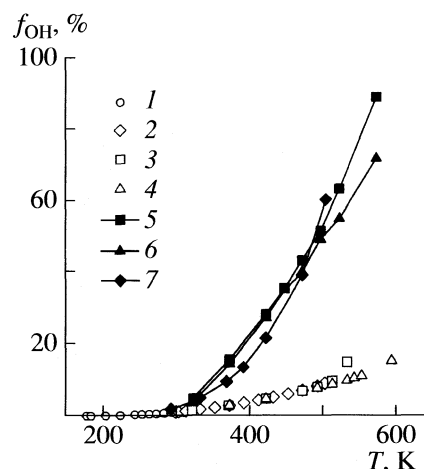


Рис. 7. Доля свободных ОН-групп молекул метанола, рассчитанная в рамках модели цепочечной и циклической агрегации при $p = 0.1$ МПа (1), на линии равновесия жидкость–пар (2), при 9 МПа (3), 20 МПа (4) в сравнении с данными, полученными методом ЯМР при 10 МПа (5) [30], 20 МПа (6) [30] и методом ИК-спектроскопии на линии равновесия жидкость–пар (7) [19].

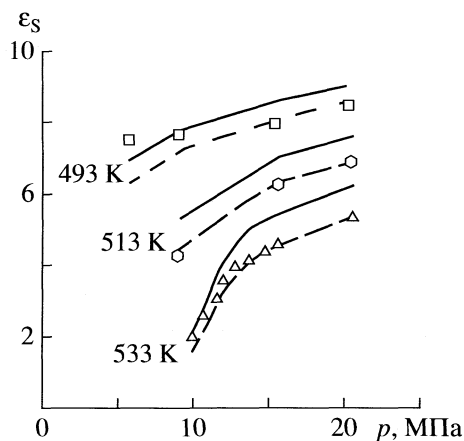


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_s жидкого и сверхкритического метанола от давления p при трех различных температурах. Сплошные линии – расчет по модели цепочечной агрегации, пунктирные линии – расчет по модели цепочечной и циклической агрегации. Отдельные точки – экспериментальные данные [39, 40].

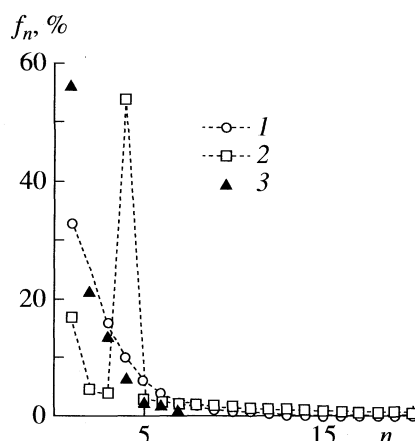


Рис. 9. Числовая функция распределения агрегатов метанола по размеру при $T = 526$ К, $p = 14.3$ МПа, рассчитанная в рамках модели цепочечной (1) и цепочечной и циклической агрегации (2), в сравнении с функцией распределения, полученной на основе дифракции нейтронов (3) [23].

дует учесть, что метод EPSR, использованный в [23] для нахождения распределения агрегатов по размерам, является разновидностью метода Монте-Карло, который имеет тенденцию занижать размер агрегатов, особенно в случае использования малого (в данном случае 254) числа частиц в ячейке. Еще более низкие оценки степени ассоциации метанола получены методом ИК-спектроскопии [25]: авторы исследования [25] утверждают, что при $T = 523$ К в интервале давлений $p = 1.2$ –

16 МПа существует только равновесие мономер–димер, а более длинные ассоциаты образуются лишь при давлении выше 16 МПа.

Таким образом, анализ данных по структуре и свойствам сверхкритического метанола показывает, что существующие экспериментальные методы и способы интерпретации опытных данных не достаточно чувствительны к характеристикам структуры агрегатов, их распределения по размерам и в особенности к дальним корреляциям мо-

лекул, возникающим благодаря образованию водородно-связанных агрегатов (см. также [2–4]). В связи с этим, приложения квазихимической модели к анализу диэлектрических и других свойств метанола могут быть весьма эффективными в получении новых данных о его надмолекулярной структуре во всей области существования флюидной фазы. Отметим, что мы не проводили анализ диэлектрической проницаемости метанола в непосредственной близости к критической точке ($\Delta T \approx 1$ К), где имеет место значительное возрастание флуктуаций плотности [69, 70]. Это связано с тем, что для метанола данных для этой области, по видимому, не имеется. Измерения диэлектрической проницаемости этанола в критической области [71] не выявили каких-либо аномалий в ее поведении. Таким образом, исследованные в данной работе дальние корреляции молекул, обусловленные водородными связями, не имеют отношения к традиционно рассматриваемому в теории критических явлений возрастанию радиуса корреляции флуктуаций плотности при приближении к критической точке.

Конкретные численные величины, характеризующие надмолекулярную структуру метанола (функции распределения ассоциатов по размерам, распределения молекул по числам образуемых ими водородных связей, доля свободных ОН-групп и т.п.), могут уточняться при дальнейшем развитии теории, эксперимента и методов его интерпретации. Предложенная модель надмолекулярной структуры метанола может быть использована для описания других его свойств в широком интервале параметров состояния и допускает дальнейшее развитие, в частности, в направлении учета циклических агрегатов другого размера и разветвленных ассоциатов.

Таким образом, предложены модели надмолекулярной структуры для описания диэлектрических свойств метанола в интервале температур от точки плавления до сверхкритического состояния на основе квазихимической модели неидеального ассоциированного раствора. Диэлектрическая проницаемость и дипольный фактор корреляции метанола рассчитаны в температурном интервале 177–593 К при давлениях от 0.1 до 20 МПа для двух моделей надмолекулярной структуры, первая из которых учитывает только цепочечную ассоциацию молекул метанола, а вторая – цепочечную и циклическую агрегацию. Обе модели успешно описывают экспериментальные данные для чистого метанола, но учет циклических агрегатов необходим для согласованности с моделями растворов метанола в различных растворителях во всем интервале составов. Рассчитаны термодинамические и структурные параметры надмолекулярных агрегатов. Впервые определены функции распределения агрегатов по размерам и другие интегральные и дифференциальные характери-

стики ассоциации во всем интервале параметров состояния флюидного метанола.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-01105).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Durov V.A. // *J. Mol. Liq.* 2003. V. 103–104. P. 41.
2. Durov V.A. // *Pure Appl. Chem.* 2004. V. 76. № 1. P. 1.
3. Durov V.A. *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories, and Simulations* / Ed by J. Samios, V.A. Durov; NATO Science Series. II. Mathematics, Physics, and Chemistry. Kluwer: Dordrecht, 2004. V. 133. P. 17.
4. Дуров В.А. Концентрированные и насыщенные растворы / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 2002. 170. с.
5. Durov V.A. // *J. Mol. Liq.* 2005. V. 118. № 1–3. P. 101.
6. Durov V.A., Shilov I.Yu. // *J. Chem. Soc. Far. Trans.* 1996. V. 92. № 19. P. 3559.
7. Durov V.A., Shilov I.Yu. // *J. Mol. Liq.* 2001. V. 92. № 3. P. 165.
8. Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu. // *Ibid.* 2004. V. 110. № 1–3. P. 69.
9. Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu. // *Ibid.* 2005. V. 121. № 2–3. P. 127.
10. Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu. // *Fluid Phase Equilib.* 2006. V. 239. № 1. P. 35.
11. Durov V.A., Tereshin O.G. // *J. Phys. Chem. B* 2006. V. 110. № 16. P. 8441.
12. Magini M., Paschina G., Piccaluga G. // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. № 4. P. 2051.
13. Narten A.H., Habenschuss A. // *Ibid.* 1984. V. 80. № 7. P. 3387.
14. Weitkamp T., Neufeind J., Fischer H.E., Zeidler M.D. // *Mol. Phys.* 2000. V. 98. № 3. P. 125.
15. Montague D.G., Dore J.C. // *Ibid.* 1986. V. 57. № 5. P. 1035.
16. Tanaka Y., Ohtomo N., Arakawa K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1985. V. 58. № 1. P. 270.
17. Yamaguchi T., Hidaka K., Soper A.K. // *Mol. Phys.* 1999. V. 97. № 4. P. 603.
18. Adya A.K., Bianchi L., Wormald C.J. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 9. P. 4231.
19. Luck W.A.P., Ditter W. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1968. B. 72. H. 3. S. 365.
20. Mammone J.F., Sharma S.K., Nicol M. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 23. P. 3130.
21. Schulman E.M., Dwyer D.W., Doetschman D.C. // *Ibid.* 1990. V. 94. № 18. P. 7308.
22. Yamaguchi T. // *J. Mol. Liq.* 1998. V. 78. № 1–2. P. 43.
23. Yamaguchi T., Benmore C.J., Soper A.K. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 20. P. 8976.
24. Barlow S.J., Bondarenko G.V., Gorbaty Y.E. et al. // *J. Phys. Chem. A* 2002. V. 106. № 43. P. 10452.
25. Bulgarevich D.S., Otake K., Sako T. et al. // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. № 5. P. 1995.

26. *Besnard M., Tassaing T., Danten Y. et al.* // J. Mol. Liq. 2006. V. 125. № 2–3. P. 88.
27. *Ebukuro T., Takami A., Oshima Y. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 1999. V. 15. № 1. P. 73–78.
28. *Saitow K., Sasaki J.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 104502.
29. *Bulgarevich D.S., Sako T., Sugeta T. et al.* // Ibid. 1999. V. 111. № 9. P. 4239.
30. *Hoffmann M.M., Conradi M.S.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 1. P. 263.
31. *Bai S., Yonker C.R.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 45. P. 8641.
32. *Asahi N., Nakamura Y.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 22. P. 9879.
33. *Руд Р., Праузниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
34. *Minami E., Saka S.* // Fuel. 2006. V. 85. № 17–18. P. 2479.
35. *Jie H., Ke H., Wenjie Q., Zibin Z.* // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 10. P. 2527.
36. *Sun Z., Fu L., Liu Z. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. № 3. P. 691.
37. *Denney D.J., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1767.
38. *Nicolas M., Malineau M., Reich R.* // Phys. Chem. Liq. 1980. V. 10. № 1. P. 11.
39. *Dannhauser W., Bahe L.W.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
40. *Hiejima Y., Kajihara Y., Kohno H. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. № 46. P. 10307.
41. *Дуров В.А.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 11. С. 2833.
42. *Дуров В.А.* // Там же. 1982. Т. 56. № 2. С. 384.
43. *Дуров В.А., Усачева Т.М.* // Там же. 1982. Т. 56. № 3. С. 648.
44. *Curtiss L.A., Blander M.* // Chem. Rev. 1988. V. 88. № 6. P. 827.
45. *Buck U., Huisken F.* // Ibid. 2000. V. 100. № 11. P. 3863.
46. *Tauer K.J., Lipscomb W.N.* // Acta Cryst. 1952. V. 5. Pt. 5. P. 606.
47. *Penkert F.N., Weyhermuller T., Wiegardt K.* // Chem. Commun. 1998. P. 557.
48. *Benisvy L., Mutikainen I., Quesada M. et al.* // Ibid. 2006. P. 3723.
49. *Sarkar S., Joarder R.N.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 3. P. 2032.
50. *Benson S.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1996. V. 118. № 43. P. 10645.
51. *Дуров В.А., Артемов М.Н.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 270.
52. *Дуров В.А., Артемов М.Н., Шилов И.Ю.* // Там же. 2005. Т. 79. № 12. С. 2193.
53. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. 2007. Т. 81. № 2. С. 249.
54. *Дуров В.А., Шилов И.Ю.* // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 93.
55. *Jorgensen W.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 2. P. 543.
56. *Palinkas G., Hawlicka E., Heinzinger K.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 16. P. 4334.
57. *Shilov I.Yu., Rode B.M., Durov V.A.* // Chem. Phys. 1999. V. 241. № 1. P. 75.
58. *Chalaris M., Samios J.* // J. Phys. Chem. B 1999. V. 103. № 7. P. 1161.
59. *Кришталъ С.П., Киселев М.Г.* // Журн. физ. химии 2003. Т. 77. № 11. С. 2019.
60. *Handgraaf J.-W., Meijer E.J., Gaigeot M.-P.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. № 20. P. 10111.
61. *Дуров В.А., Бурсулая Б.Д., Артыков А., Иванова Н.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3192.
62. *Дуров В.А., Бурсулая Б.Д., Иванова Н.А.* // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 620.
63. *Дуров В.А.* // Там же. 1989. Т. 63. № 8. С. 2033.
64. *Дуров В.А., Бурсулая Б.Д.* // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 3130.
65. *Дуров В.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 7. С. 1766.
66. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
67. *Ефремов Ю.В.* // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 6. С. 1240.
68. *Atano T.* // J. Mol. Spectr. 1981. V. 88. № 1. P. 194.
69. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
70. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
71. *Newton P., Copeland C.S., Benson S.W.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 2. P. 339.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.344.016.2:543.573

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
РЕАКЦИИ БЕНЗОТРИАЗОЛИЛПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОДИНИТРИЛОВ
С АЦЕТАТОМ МЕДИ(II)

© 2008 г. Н. А. Павлычева*, Н. Ш. Лебедева*, А. И. Вьюгин*, В. Е. Майзлиш**,
Г. П. Шапошников**, С. А. Знойко**, И. Г. Абрамов***, М. Б. Абрамова***

*Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

**Ивановский государственный химико-технологический университет

***Ярославский государственный технологический университет

E-mail: nap@isc-ras.ru

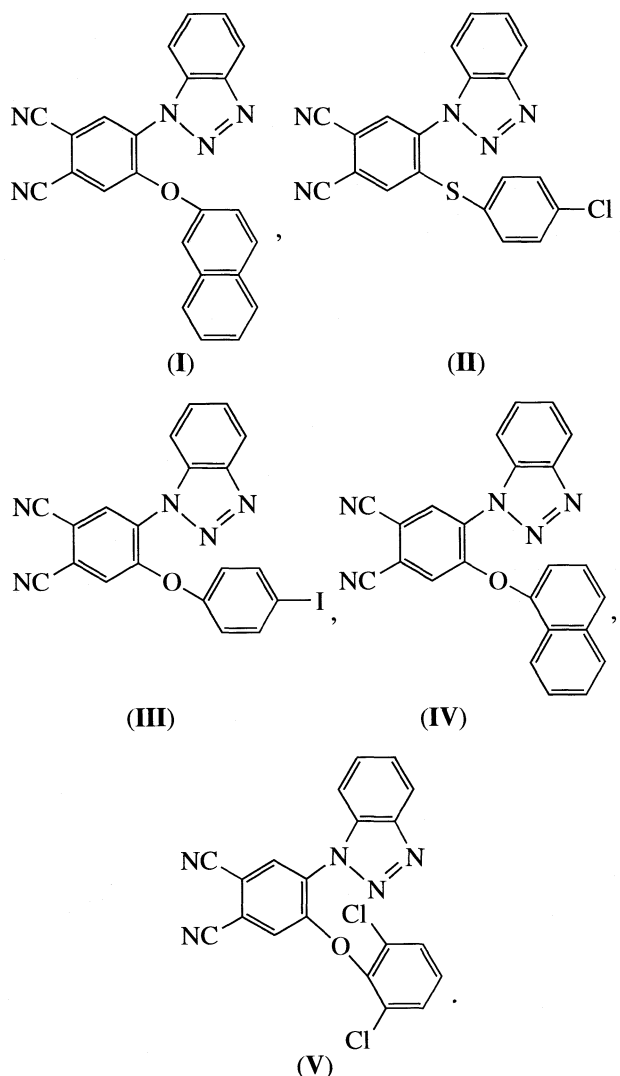
Поступила в редакцию 18.06.2007 г.

Методами термогравиметрического и спектрального анализа проведено исследование взаимодействия бензотриазолилпроизводных фталодинитрилов с ацетатом меди(II). Показано, что основное влияние на энтальпийный параметр реакции образования медь(II)фталоцианинов оказывают электроакцепторные свойства периферийных заместителей.

Металлокомплексы фталоцианинов являются перспективными веществами в плане практического применения. Их высокая термическая прочность, кинетическая стабильность и хромофорные свойства обусловлены наличием многоконтурной сопряженной ароматической системы. Введение новых заместителей, с одной стороны, способствует появлению новых свойств металлофталоцианинов, расширению области их практического применения, с другой стороны, может снижать их термическую устойчивость. При конструировании макроциклических соединений из лигандов в традиционных условиях (в растворе или твердой фазе) скорость синтеза весьма мала. Поэтому, чтобы получить целевой продукт в заметном количестве, приходится повышать температуру. Однако направленный синтез металлофталоцианинов с комплексом заданных свойств с целью их практического использования подразумевает введение различных по природе периферийных заместителей, термическое воздействие на которые может привести к нежелательным последствиям [1–3]. В связи с этим необходима информация о влиянии температуры проведения темплатного синтеза металлофталоцианинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фталодинитрилы (PhDN): 4-(1-бензотриазолил)-5-(2-нафтокси)фталодинитрил (I), 4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-хлортиафенил)фталодинитрил (II), 4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-иодфенокси)фталодинитрил (III), 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталодинитрил (IV), 4-(1-бензотриазолил)-5-(2,6-дихлорфенокси)фталодинитрил (V) синтезировали и очищали по методикам [4]



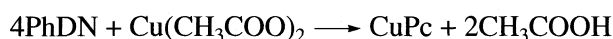
Кристаллогидрат ацетата меди(II) марки “х.ч.” перекристаллизовывали в соответствии с [5].

В связи с тем, что обезводить и сохранить ацетат меди(II) проблематично, а также определенные трудности могут возникнуть при десольватации фталодинитрилов, исследования процессов взаимодействия бензотриазолилзамещенных фталодинитрилов с ацетатом меди(II) проводили без дополнительной осушки исходных реагентов. Было выбрано исходное мольное соотношение реагентов 1:5 фталодинитрила и ацетата меди(II) соответственно.

Термогравиметрические исследования проводились на термоаналитической установке, состоящей из дериватографа 1000D, программно-аппаратного комплекса и ПК. Схема и принцип работы термоаналитической установки, методика проведения эксперимента, обработки данных термогравиметрического исследования, расчета погрешностей подробно изложены в [6]. Электронные спектры поглощения продуктов реакции регистрировали с помощью спектрофотометра Specord M40.

Методика расчета теплового эффекта реакции образования медь(II)фталоцианинов (CuPc). Так как реакции образования медь(II)фталоцианинов и плавления фталодинитрилов протекают при близких температурах, регистрируемый тепловой эффект, полученный при термоаналитическом исследовании смеси фталодинитрила и ацетата меди(II), состоит из теплового экзотермического эффекта реакции образования медь(II)фталоцианина и теплового эндотермического эффекта плавления фталодинитрила, не вступившего в реакцию. Для уточнения вклада указанных выше процессов в общий измеряемый тепловой эффект продукты реакции растворялись в хлороформе и с помощью ЭСП определялся выход медь(II)фталоцианина.

По уравнению



рассчитывали количество фталодинитрила, вступившего в реакцию. Далее из навески фталодинитрила, помещенной в термоаналитическую установку, вычитали количество фталодинитрила, вступившего в реакцию. По предварительно полученному калибровочному графику $Q_{\text{пл}} = f(m_{\text{PhDN}})$ определяли вклад в измеряемый тепловой эффект от плавления фталодинитрила, не вступившего в реакцию.

Оптимизацию геометрии структуры образовавшихся в результате эксперимента медь(II)фталоцианинов проводили в соответствии с рекомендациями [7–10]. Геометрические параметры структуры рассчитывали как относительные величины, исходя из строения молекул. Структуру молекул оптимизировали методом молекулярной механики (ММ) по программе HYPER CHEMISTRY, версия

5.02, силовое поле ММ+. Оптимизацию геометрии заканчивали при градиенте (отклонении общей энергии структуры в ходе одного шага расчета), равном 0.01 ккал/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для корректного отнесения регистрируемых тепловых эффектов на кривых ТГ, ДТГ, ДТА смесей бензотриазолилзамещенных фталодинитрилов с ацетатом меди(II) необходима информация о термохимическом поведении исходных реагентов реакции – соответствующих фталодинитрилов и ацетата меди(II). Пиролиз ацетата меди проходил в воздушной атмосфере, нагрев производился со скоростью 5 К/мин. При нагревании исследуемых образцов до температуры ~40°C заметных изменений не происходило. Первый этап деструкции (40–154°C) сопровождался убылью массы образца около 17 % от массы исходной навески, эндотермическими на кривых ДТГ и ДТА. Если предположить, что на данном этапе удаляются молекулы воды, то указанное выше процентное соотношение позволят утверждать, что исходным был кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Интересно отметить, что удаление двух молекул воды из дигидрата ацетата цинка(II) при аналогичных условиях протекает в гораздо более узком температурном интервале (53–92°C).

Процесс термоокисления $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается со стадии дегидратации, которая заканчивается при 154°C. Дальнейший пиролиз ацетата меди(II) протекает в два этапа и заканчивается при 400°C образованием оксида меди(II), при этом явления сублимации продуктов пиролиза, содержащих ион металла, обнаружено не было. В табл. 1 приведены обобщенные результаты исследования термического воздействия в атмосфере воздуха на бензотриазолилзамещенные фталодинитрилы. Проведенное исследование показало, что изучаемые фталодинитрилы являются достаточно устойчивыми веществами, температура деструкции которых превышает 264°C.

В табл. 2 приведены тепловые эффекты процесса образования бензотриазолилзамещенных медь(II)фталоцианинов: медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(2-нафтокси)фталоцианин (I'), медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-хлортиафенил)фталоцианин (II'), медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-иод-феноксифталоцианин (III'), медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)-фталоцианин (IV'), медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(2,6-дихлорфеноксифталоцианин (V').

Рассмотрим процесс взаимодействия 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталодинитрила с ацетатом меди(II). На рисунке приведена кривая дифференциального термического анализа 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталодинитрила с ацетатом меди(II), ацетата меди кристаллогидрата, 4-(1-бензо-

Таблица 1. Термоокислительная деструкция бензотриазолилзамещенных фталодинитрилов

№	<i>c</i> , мас. %	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>t''</i>
I	68.32	20–122 122–196	215	296
II	84.60	22–182	178	264
III	80.00	20–193	250	285
IV	85.00	20–194	213	283
V	95.00	20–145	227	274

Обозначения: *c* – содержание PhDN в сольвате, *t*, *t'* и *t''* – температура (°C) десольватации, плавления и деструкции соответственно.

Таблица 2. Термохимические параметры, характеризующие процесс образования бензотриазолилзамещенных медь(II)фталоцианинов в условиях термогравиметрического эксперимента

№	Δt , °C	$-Q$, кДж/моль	φ , %
I'	208–237	1.92×10^4	4.27
II'	173–200	1.84×10^3	9.20
III'	227–240	1.46×10^4	3.85
IV'	208–234	1.85×10^4	9.16
V'	210–228	2.07×10^3	21.35

Обозначения: Δt – температурный интервал образования CuPc, Q – тепловой эффект, φ – выход.

триазолил)-5-(1-нафтокси)фталодинитрила. Вид кривых сложен, на первом этапе (до температуры $\approx 200^\circ\text{C}$) происходит десольватация/дегидратация исходных реагентов. Далее появляется новый пик (208–234°C), отсутствующий на кривых исходных реагентов. Следует отметить, что по температуре данный пик совпадает с процессом плавления соответствующего нитрила, но противоположен по знаку. Полученные данные позволяют предположить, что именно этот пик и соответствует процессу образования медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталоцианина. Для уточнения данного предположения тщательно растертую смесь фталодинитрила с ацетатом меди(II) (мольное соотношение 1:5) поместили в термоаналитическую установку и нагрели до температуры 234°C. Полученный образец был растворен в CHCl_3 . Максимумы поглощения в пределах погрешности совпадают с экспериментальными данными для медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталоцианина (345 нм (0.969); 619 нм (0.389); 690 нм (1.604)). Теоретический выход целевого продукта, рассчитанный по уравнению реакции образования CuPc, при данных условиях проведения реакции составил 9.39 мг или 9.16%.

Аналогичные термохимические и спектральные исследования были выполнены для смесей ацетата меди(II) со всеми бензотриазолилзамещенными фталодинитрилами. Следует отметить, что при нагревании смеси 4-(1-бензотриазолил)-

5-(*n*-йодфенокси)фталодинитрила с ацетатом меди(II) до температуры 250°C был получен порошкообразный продукт, не растворимый в CHCl_3 , ДМФА. Вероятно, при 250°C начинается термоокислительная деструкция полученного в результате реакции темплатного синтеза медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-йодфенокси)фталоцианина. Поэтому при дальнейшем исследовании смеси нагревали до температуры 240°C, что соответствовало монотонному изменению хода кривой ДТА.

Опытным путем было установлено, что выход целевого продукта (φ) существенно зависит от температуры проведения реакции темплатного синтеза. В процессе проведения термохимического исследования образования медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-хлортиафенил)фталоцианина было установлено, что максимальный выход 9.2% достигается при нагревании смеси до 200°C, при нагревании до 167°C выход CuPc снижается до 0.9%, а при нагревании до температуры 250°C конечный продукт не обнаружен, что, вероятно, обусловлено термоокислительной деструкцией медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-хлортиафенил)фталоцианина.

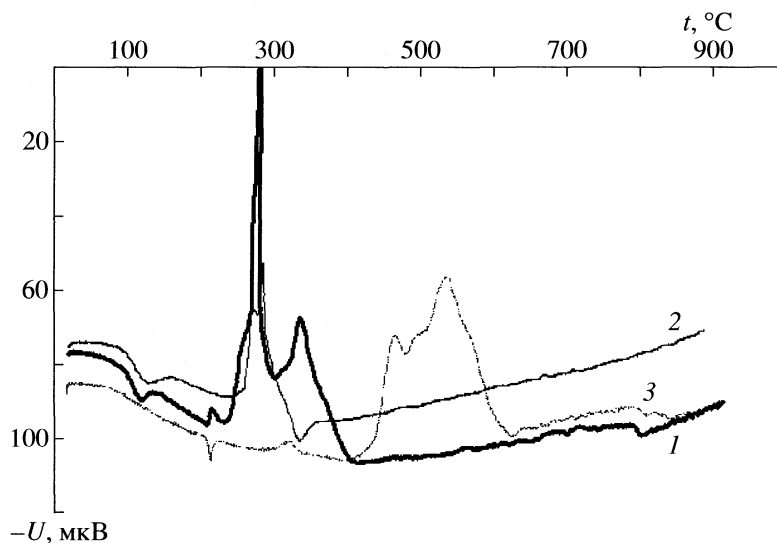
Теоретический анализ позволяет предположить, что тепловой эффект реакции образования CuPc будет зависеть от электронодонорной способности соответствующих фталодинитрилов. Кроме того, вероятно, важное значение будет иметь и геометрические параметры образующегося металлофталоцианина, так как плоскостное строение молекулы обеспечивает эффективное π -дативное взаимодействие центрального иона меди(II) с ароматической сопряженной системой фталоцианинового макрокольца. Введение сложных периферийных заместителей (бензотриазолил, нафтокси, дихлорфенокси и др. групп) в макроциклическое кольцо приводит к искажению макрокольца. Поэтому для качественной оценки степени искаженности образующихся медь(II)фталоцианинов была проведена минимизация их геометрической структуры. Степень искажения оценивалась суммой среднеквадратичных отклонений атомов молекулы от плоскости. Планарность молекул увеличивается в ряду CuPc:

$$\text{I}' < \text{V}' < \text{III}' < \text{IV}' < \text{I}' \quad (1)$$

Следовательно, в данном ряду будет увеличиваться π -дативная составляющая взаимодействия Cu^{2+} -фталоцианин. Ряд, построенный на основании величин теплового эффекта образования CuPc, выглядит следующим образом:

$$\text{I}' > \text{IV}' > \text{III}' > \text{V}' > \text{II}' \quad (2)$$

Ряды (1) и (2) не совпадают, это говорит о том, что геометрические требования не являются доминирующими. Следовательно, основное влияние на энтальпийный параметр реакции образования CuPc оказывают электроноакцепторные свойства периферийных заместителей. Электроноакцепторные заместители уменьшают σ -элек-



Кривая дифференциального термического анализа: 1 – 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталодинитрила с ацетатом меди(II), 2 – кристаллогидрата ацетата меди, 3 – 4-(1-бензотриазолил)-5-(1-нафтокси)фталодинитрила.

тронную плотность атомов азота нитрильной группы, тем самым уменьшая ее способность взаимодействовать с ионом Cu^{2+} ; электронодонорные заместители оказывают противоположное действие, так как увеличивают электронную плотность на атомах азота CN-групп. Изученные фталодинитрилы отличаются только природой заместителя в пятом положении.

Так, в случае I и II электронный эффект 1-нафтокси- и 2-нафтоксизаместителей различаются не столь существенно, что проявляется в сравнительно близких значениях ΔH процесса. Тем не менее следует отметить, что положительный индуктивный эффект углеводородного заместителя (C_{10}H_8) понижает электроноакцепторные свойства мостикового атома кислорода, который значительно в меньшей степени смещает электронную плотность от атома азота нитрильной группы.

При анализе электронных эффектов заместителей следует иметь в виду, что металлофталоцианин является многоконтурной сопряженной системой, в которой бензольные кольца практически изолированы от центрального макрокольца, поэтому заместители в бензольных фрагментах могут только индуктивно влиять на реакционный центр металлофталоцианина. Следовательно, целесообразно анализировать именно индуктивные константы заместителей. Выигрыш в энтальпийной составляющей при образовании медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-йодфеноксифталоцианина в 8 раз превышает аналогичный параметр для медь(II)-4-(1-бензотриазолил)-5-(*n*-хлортиафенил)фталоцианина, что обусловлено более низкими электроноакцепторными свойствами атома серы PhDN III по сравнению с атомом кислорода PhDN II, а также

para-заместителей Cl ($\sigma = 0.17$ [11]–0.23 [12]) и I ($\sigma = 0.26$ [11]–0.28 [12]) для PhDN III и II соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Программа фундаментальных исследований Президиума РАН “Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе” № 8П) и Фонда содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез/Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 333 с.
2. Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., Kulinich V.P. // J. Thermal Anal. Calorim. 2005. V. 81. P. 451.
3. Лебедева Н.Ш., Трофимова Е.В., Павлычева Н.А., Вьюгин А.И. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. Вып. 8. С. 1246.
4. Abramov I.G., Smirnov A.V., Plakhtinskii V.V., Krasovskaya G.G. // Mendeleev Commun. 2002. № 2. P.72.
5. Weissberger A., Proskauer E.E., Riddick J.A., Toops E.E. Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification Techniques in Modern Chemistry. N.Y.: Interscience, 1955. V. 7.
6. Лебедева Н.Ш., Якубов С.П., Кинчин А.Н., Вьюгин А.И. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 5. С. 955.
7. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
8. Stewart J.J.P. // Ibid. 1989. V. 10. P. 221.
9. Stewart J.J.P. // J. Comput. Aided Mol. Des. 1990. V. 4. P. 1.
10. Fletcher R. Methods of Optimization. N.Y.: John Wiley&Sons, 1980. P. 45.
11. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
12. Джонсон К. Уравнение Гаммета. М.: Мир, 1977. 240 с.

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ ХЛОРБЕНЗОЛ–*o*-ХЛОРТОЛУОЛ
ОТ СОСТАВА РАСТВОРОВ

© 2008 г. Л. В. Ланшина, А. И. Абрамович

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

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

Поступила в редакцию 20.06.2007 г.

Для растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол измерены плотность, скорость ультразвука, степень депolarизации и интенсивность молекулярного рассеяния света. Рассчитаны избыточные молярный объем и адиабатическая сжимаемость; изотропная и анизотропная части интенсивности молекулярного светорассеяния. В результате анализа концентрационных зависимостей перечисленных параметров установлено, что в растворах в области концентраций хлорбензола $0.1 < x < 0.9$ существуют близкие по размеру гомо- и гетеромолекулярные агломераты, а энергия молекулярного взаимодействия одинаковых молекул несколько выше, чем различных. Обнаружено, что при малых добавках хлорбензола в *o*-хлортолуол ($x < 0.1$) термодинамические параметры и параметры молекулярного рассеяния света резко изменяются, указывая на значительные изменения локальной структуры *o*-хлортолуола при добавлении хлорбензола.

Особенности термодинамических свойств растворов ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол и т. п.) с хлорбензолом, *o*-хлортолуолом, *o*-дихлорбензолом связываются со слабыми аттрактивными взаимодействиями (типа 1–2) молекул компонентов раствора с участием π -электронов одного компонента и свободной $3d$ -орбиталью атома хлора молекул второго компонента [1–6]. Это предположение сделано на основе анализа концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций, таких как молярный объем (V^E) и энтальпия (H^E) смешения раствора. Если высказанное предположение корректно, то вызывает удивление тот факт, что в бензольных растворах величины V^E и H^E имеют положительный знак, в то время как для растворов алкилзамещенных бензола они отрицательны. В случае участия π -электронов ароматического кольца в молекулярных взаимодействиях зависимости $V^E(x)$ и $H^E(x)$ должны быть подобны как для растворов алкилзамещенных бензола, так и для растворов самого бензола.

Авторы [3, 5] эту особенность для растворов хлорбензол–бензол объясняют различием в размерах молекул. Однако отношение их молярных объемов мало отличается от единицы ($V_{ХБ}/V_B = 1.14$), поэтому такое объяснение не может быть убедительным. Кроме того, авторы [1–6] не уделили внимания тому факту, что абсолютная величина V^E меньше для растворов толуола, чем этилбензола, а в растворах ряда изомеров ксилола она наименьшая для растворов *o*-ксилола. Перечисленные особенности говорят о том, что в гетеро-

молекулярных взаимодействиях указанных систем важную роль играют алкильный радикал и положение метильной группы в бензольном кольце. Так, для эквимольных растворов *o*-хлортолуола с диметилзамещенными бензола установлена следующая закономерность: $V^E = -0.055$ (для растворов с толуолом), -0.044 (с *o*-ксилолом), -0.051 (с *m*-ксилолом), -0.082 см³/моль (с *p*-ксилолом) [3]. Этот результат показывает, что в рассматриваемых системах взаимодействие типа 1–2, вероятно, может осуществляться между протоном метильной группы молекул растворенного вещества и атомом хлора молекулы растворителя (это либо хлорбензол, либо *o*-хлортолуол, либо дихлорбензол).

Чтобы более детально проанализировать механизм гетеромолекулярных взаимодействий, мы изучили систему растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол, в которой ароматические молекулы обо-

Таблица 1. Основные характеристики молекул хлорбензола и *o*-хлортолуола

Молекула	M	V при 25°C [7]	$\mu \times 10^{-30}$ [8]	$\alpha \times 10^{-24}$ [9]
Хлорбензол	112.56	102.23	5.2	12.34
<i>o</i> -Хлортолуол	126.59	117.46	7.67	14.40

Обозначения: M – молярная масса (г/моль), V – молярный объем (см³/моль), μ – дипольный момент (Кл м), α – средняя поляризуемость (см⁻³).

Таблица 2. Плотность (ρ), адиабатическая сжимаемость (β_S) при 25°C и скорость ультразвука (v) при 25, 30 и 35°C растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол; x – мольная доля хлорбензола

x	ρ , г/см ³	$\beta_S \times 10^{11}$ атм ⁻¹	v , м/с		
			25°C	30°C	35°C
0	1.0777	54.98	1299.06	1279.33	1261.82
0.03	1.0782	55.11	1297.31	1278.49	1260.47
0.05	1.0785	55.18	1296.3	1278.43	1259.81
0.1	1.0796	55.19	1295.52	1276.43	1258.32
0.2	1.0816	55.38	1292.13	1273.14	1254.65
0.35	1.0848	55.60	1287.62	1268.79	1250.12
0.5	1.0882	55.74	1284	1264.17	1245.81
0.75	1.0944	56.19	1275.17	1256.34	1237.67
0.9	1.0984	56.40	1270.56	1251.73	1233.06
0.95	1.0998	56.46	1269.01	1250.18	1231.51
1	1.1013	56.49	1267.82	1248.79	1230.12

их компонентов имеют атомы хлора, а молекулы растворителя (*o*-хлортолуол), кроме того, имеют метильную группу. В табл. 1 приведены основные характеристики молекул хлорбензола и *o*-хлортолуола. Видно, что основные параметры обеих молекул (молярная масса, молярный объем, средняя поляризуемость и дипольный момент) близки между собой. Как и в более ранних работах [10, 11], в данной работе изучались молярный объем, адиабатическая сжимаемость и молекулярное рассеяние света.

Молярный объем и адиабатическая сжимаемость растворов

Для определения молярного объема растворов их плотность ρ измерялась при 25°C пикнометрическим методом с точностью $\pm 4 \times 10^{-4}$ г/см³, полученные значения приведены в табл. 2. Молярный объем V и его избыточная часть V^E рассчитывались по формулам:

$$V = (x_1 M_1 + x_2 M_2) / \rho, \quad (1)$$

$$V^E = V - (x_1 V_1 + x_2 V_2), \quad (2)$$

где M_1 , M_2 и V_1 , V_2 – молярные массы и молярные объемы чистых компонентов, x_1 и x_2 – их молярные доли. Результаты расчетов представлены на рис. 1, из которого видно, что во всей области концентраций растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол V^E имеет положительное значение и проходит через максимум при концентрации $x \approx 0.49$ мол. доли хлорбензола.

Представляет интерес сравнить полученные величины V^E и некоторые другие характеристики

(V_1/V_2 ; x , соответствующее V_{\max}^E ; $\mu_1 - \mu_2$) для ряда бинарных растворов с хлорсодержащими компонентами. В табл. 3 приведены несколько таких систем растворов, в которых либо атомы хлора, либо метильные группы находятся в разных молекулах компонентов. Из табл. 3 видно, что $V^E > 0$ только для первых двух систем (хлорбензол–бензол и хлорбензол–*o*-хлортолуол). Во всех других системах $V^E < 0$ и растет по абсолютной величине

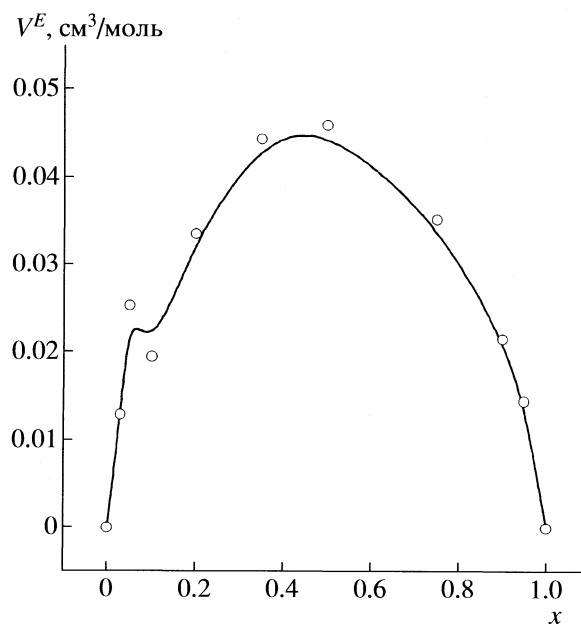


Рис. 1. Концентрационная зависимость избыточной части молярного объема в растворах хлорбензол–*o*-хлортолуол при 25°C.

Таблица 3. Некоторые характеристики для бинарных растворов с хлорсодержащими компонентами

Растворы	V^E (при $x \approx 0.5$), см ³ /моль	V_1/V_2 при 25°C	x	$(\mu_1 - \mu_2) \times 10^{-30}$, Кл м [8]
Хлорбензол–бензол	+5.2 [1]	1.14	0.49	5.2
Хлорбензол– <i>o</i> -хлортолуол	+0.05	1.15	0.49	2.47
Хлорбензол– <i>o</i> -ксилол	–0.027 [1]	0.84	0.42	4.67
Толуол– <i>o</i> -хлортолуол	–0.055 [3]	0.91	0.44	7.32
Хлорбензол–толуол	–0.089 [1]	1.04	0.48	4.85
толуол– <i>o</i> -дихлорбензол	–0.105 [5]	1.06	0.42	7.15

Примечание. Приведены значения x , соответствующие V_{\max}^E .

при переходе от системы хлорбензол–*o*-ксилол к системе толуол–*o*-хлортолуол и далее к системам хлорбензол–толуол и толуол–*o*-дихлорбензол.

На основании общепринятого мнения [12, 13] отрицательное значение V^E свидетельствует о том, что в растворе взаимодействие между молекулами разного сорта больше, чем взаимодействие между молекулами одного сорта. По-видимому, первое усиливается в отсутствие стерических препятствий между CH_3 -группой и хлором бензольного кольца. Проведенное нами сравнение (табл. 3) показывает, что гетеромолекулярное взаимодействие наибольшее в растворах толуол–*o*-дихлорбензол. Вероятно, здесь два атома хлора, находящиеся в одной молекуле, образуют специфический контакт с метильной группой толуола. Можно предположить, что в данном случае вклад в молекулярные взаимодействия дают и дипольные взаимодействия, поскольку разница между дипольными моментами толуола и *o*-дихлорбензола значительная ($\mu_1 - \mu_2 = 7.15 \times 10^{-30}$ Кл м).

Предлагаемая интерпретация подтверждается тем, что соотношения молярных объемов первого и второго компонентов во всех системах близко к 1, а абсолютное значение V^E имеет максимальную величину приблизительно в одной области концентраций 0.4–0.49 молярных долей, т.е. природа молекулярных взаимодействий одинакова в системах с компонентами, содержащими атом хлора и метильную группу. Тот факт, что для растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол V^E имеет весьма небольшие, но положительные значения ($V_{\max}^E = +0.05$ см³/моль), свидетельствует о том, что в данном случае по энергиям аттрактивные гомомолекулярные взаимодействия (типа 1–1, 2–2) несколько выше гетеромолекулярных. Возможно, это объясняется тем, что атом хлора, находящийся в *орто*-положении с метильной группой в молекуле *o*-хлортолуола, препятствует взаимодействию 1–2.

Дополнительную информацию о характере молекулярных взаимодействий в системе хлорбензол–*o*-хлортолуол и об изменениях структуры раствора с увеличением концентрации хлорбензола можно получить, анализируя избыточную часть адиабатической сжимаемости β_S^E :

$$\beta_S^E = \beta_S - (\phi_1 \beta_{S_1} + \phi_2 \beta_{S_2}), \quad (3)$$

где β_S – адиабатическая сжимаемость раствора, β_{S_1} и β_{S_2} – адиабатические сжимаемости чистых компонентов, ϕ_1 и ϕ_2 – их концентрации, выраженные в объемных долях. Значение β_S определялось по формуле Лапласа:

$$\beta_S = 1/\rho v^2, \quad (4)$$

где v – скорость ультразвука. Скорость ультразвука измерялась импульсным методом на частоте 5.5 МГц с точностью ± 0.1 м/с при трех температурах 25, 30 и 35°C. Значения v и β_S при 25°C приведены в табл. 2.

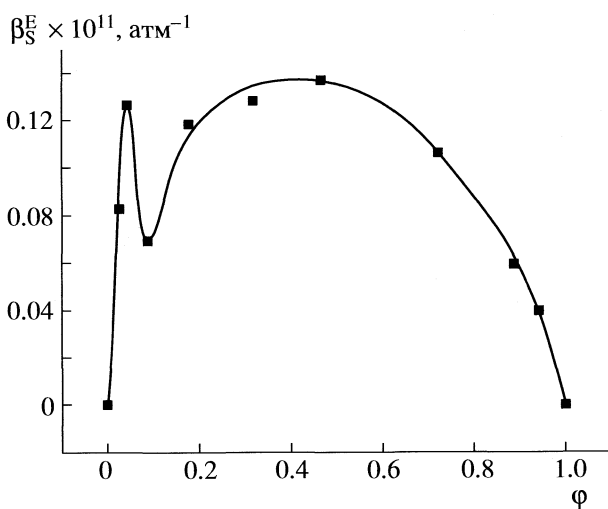


Рис. 2. Концентрационная зависимость избыточной части адиабатической сжимаемости в растворах хлорбензол–*o*-хлортолуол при 25°C.

Как и следовало ожидать, в изученных растворах избыточная часть адиабатической сжимаемости β_S , так же как и V^E , имеет положительное значение во всей области концентраций (рис. 2). Из сравнения функций $V^E(x)$ (рис. 1) и $\beta_S^E(\varphi)$ (рис. 2) видно, что при больших концентрациях хлорбензола, когда $x > 0.4$ (или $\varphi > 0.4$), эти зависимости симбатны, но при малых концентрациях, а именно в узкой области (до 0.1 мол. доли хлорбензола) на зависимости $\beta_S^E(\varphi)$ наблюдаются острый максимум и острый минимум, в то время как на зависимости $V^E(x)$ – только небольшая “ступенька”. Отметим, что на концентрационной зависимости скорости ультразвука, измеренной при 25°C, в интервале 0–0.1 мол. доли хлорбензола также наблюдается отклонение от линейной функции, которое сглаживается с увеличением температуры. Описанные аномалии на зависимостях $V^E(x)$, $\beta_S^E(\varphi)$ и $v(x)$ ранее в литературе не обсуждались, поскольку обычно растворы изучались начиная с концентрации 0.1 мол. доли.

Как известно [12, 13], концентрационные зависимости избыточных функций $V^E(x)$ и $\beta_S^E(\varphi)$ определяются несколькими факторами, основными из которых являются: 1) различия в энергиях молекулярного взаимодействия между молекулами одного и разных сортов; 2) изменения ориентационных корреляций молекул в растворах; 3) образования различных по форме и размерам агрегатов. Положительные значения V^E и β_S^E говорят о том, что в системе хлорбензол–*o*-хлортолуол молекулярные взаимодействия между одинаковыми молекулами больше по величине, чем взаимодействия между различными молекулами. Степень влияния двух других факторов на $V^E(x)$ и $\beta_S^E(\varphi)$ помогает выяснить молекулярное рассеяние света, так как этот метод дает возможность получить информацию о том, как характер молекулярных взаимодействий влияет и на ориентационные корреляции молекул, и на образование локальных структур в растворе.

Молекулярное рассеяние света

Для растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол параметры молекулярного рассеяния света, степень депolarизации (Δ_U) и общий коэффициент светорассеяния (R_0) измерялись также при 25°C, на двух длинах волн падающего излучения $\lambda = 546$ нм (источник ртутная лампа ДРШ-250) и $\lambda = 632.8$ нм (гелий-неоновый лазер) (см. табл. 4). Методика измерений описана в [14]. В качестве эталонной жидкости выбран бензол, для которого при 25°C и $\lambda = 546$ нм величина $R = 16 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [15], при $\lambda = 632.8$ нм значение $R = 11.84 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [16]. По-

Таблица 4. Показатель преломления (n_λ), степень депolarизации (Δ_U) и коэффициент молекулярного рассеяния света R_0 для растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол при 25°C; x – мольная доля хлорбензола

x	n_λ	Δ_U	$R_0 \times 10^6 \text{ см}^{-1}$	
			$\lambda = 546 \text{ нм}$	$\lambda = 632.8 \text{ нм}$
0	1.5280	0.60	29.0	18.2
0.03	1.5280	0.58	20.5	11.0
0.05	1.5279	0.60	22.3	13.0
0.10	1.5279	0.60	23.6	14.0
0.20	1.5278	0.59	21.0	12.0
0.35	1.5276	0.59	21.0	10.0
0.50	1.5273	0.59	21.0	10.0
0.75	1.5270	0.59	20.0	10.0
0.90	1.5268	0.58	20.5	11.0
0.95	1.5268	0.58	23.0	12.0
1.0	1.5268	0.57	26.3	17.5

грешность измерений R варьировалась от 2.5 до 5%, в зависимости от длины волны падающего излучения, погрешность Δ_U – 3% для обеих длин волн, поскольку этот параметр слабо зависит от λ . Для учета поправки на показатель преломле-

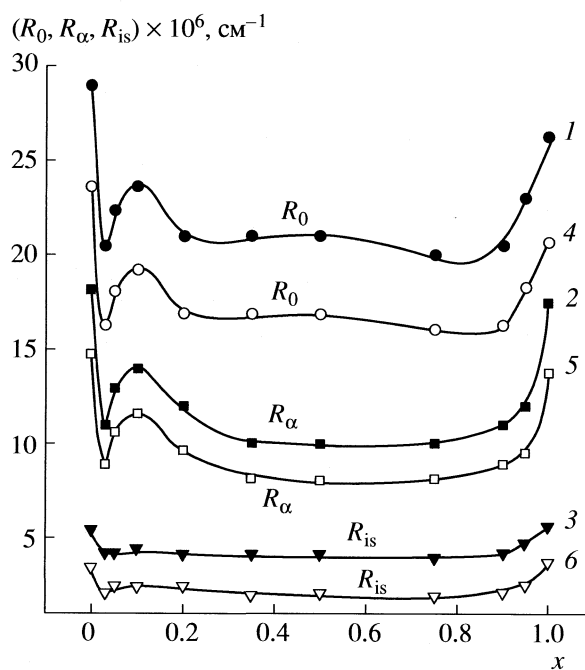


Рис. 3. Концентрационные зависимости общего коэффициента рассеяния света (R_0), его депolarизованного (R_α) и изотропного (R_{is}) вкладов; кривые 1, 2, 3 относятся к длине волны падающего света 546, а 4, 5, 6 – к 632.8 нм.

ния n_λ он измерялся на рефрактометре ИРФ-23 на длине волны 546 нм при 25°C (табл. 4).

Приведенная на рис. 3 зависимость $R_0(x)$ показывает, что для системы хлорбензол–*o*-хлортолуол имеются переходные нетривиальные области как со стороны первого, так и со стороны второго компонентов. Так, при добавлении хлорбензола в *o*-хлортолуол интенсивность молекулярного светорассеяния падает (в интервале $x \approx 0-0.03$ мол. доли), затем имеет максимум (при $x \approx 0.1$ мол. доли) и далее не изменяется в пределах ошибок эксперимента. Со стороны хлорбензола R_0 монотонно понижается до концентрации *o*-хлортолуола 0.1 мол. доли. Эти закономерности обнаруживаются на обеих длинах волн падающего излучения.

Чтобы выяснить, какой тип флуктуаций, возникающих в растворе, определяет такой характер зависимости $R_0(x)$, были рассчитаны вклады в R_0 деполаризованного рассеяния света на флуктуациях анизотропии поляризуемости молекул (R_α) и изотропной части светорассеяния на агломератах и конгломератах (R_{is}) (в термодинамической теории светорассеяния – это рассеяние на флуктуациях плотности и концентрации) по формулам:

$$R_\alpha = 13R_0\Delta_U/(1 + \Delta_U), \quad (5)$$

$$R_{is} = R_0 - R_\alpha. \quad (6)$$

Концентрационные зависимости R_α и R_{is} представлены также на рис. 3. Видно, что для растворов хлорбензол–*o*-хлортолуол наибольший вклад в общий коэффициент рассеяния дают флуктуации анизотропии поляризуемости молекул, обусловленные их взаимной ориентацией.

Вид зависимостей $R_\alpha(x)$ и $R_{is}(x)$ такой же, как и $R_0(x)$. Все параметры светорассеяния (R_0 , R_α , R_{is}) для растворов меньше, чем для чистых компонентов, они почти не изменяются по величине в интервале концентраций от ≈ 0.2 до 0.9 мол. доли по хлорбензолу. Это свидетельствует о том, что в растворах ближний ориентационный порядок сохраняется; и сопутствующие ему агломераты и конгломераты имеют меньшие размеры по сравнению с чистыми компонентами, но они более стабильны в данном концентрационном диапазоне. Такая ситуация возможна, если молекулы того или другого компонента легко встраиваются в локальные структуры, создаваемые в растворе за счет теплового движения, т.е. когда энергии гомомолекулярных и гетеромолекулярных взаимодействий являются величинами одного порядка. Таким образом, выводы об особенностях молекулярных взаимодействий в системе хлорбензол–*o*-хлортолуол, сделанные на основе изучения объемных свойств (молярного объема и адиабатической сжимаемости) подтверждаются результатами исследования молекулярного светорассеяния.

Отметим, что сначала для бензола [17], затем для хлорбензола и *o*-хлортолуола [18] на зависи-

мости $R_0(T)$ в области 40–50°C был обнаружен минимум, который связывался с изменением локальной структуры жидкостей в указанном температурном интервале. Сравнивая эти результаты с тем, что мы получили для зависимостей $R_0(x)$, $R_\alpha(x)$, $R_{is}(x)$ системы хлорбензол–*o*-хлортолуол, можно сказать, что небольшие добавки либо хлорбензола в *o*-хлортолуол, либо наоборот, изменяют их локальную структуру, так же как и повышение температуры, что проявляется на зависимости интенсивности светорассеяния в очень разбавленной области. К сожалению, этот эффект исследователи не видели, поскольку, как правило, измерения R_0 начинали с концентрации 0.1 мол. доли растворенного вещества [9, 19] (исключение составляют системы вода–неэлектролит).

Нетривиальный характер зависимостей изученных нами свойств $R_0(x)$, $V^E(x)$, $\beta_S^E(x)$, $\nu(x)$ в области малых концентраций хлорбензола говорит о существенной перестройке локальной структуры растворителя при определенном соотношении молекул растворитель/растворенное вещество. Минимум на зависимости $R_0(x)$ наблюдается при концентрации 0.03 мол. доли, когда одной молекуле хлорбензола соответствует примерно 32 молекулы *o*-хлортолуола. Этот случай можно объяснить тем, что процесс сольватации хлорбензола требует значительного изменения структуры агломератов *o*-хлортолуола. Число появившихся сольватных ячеек сначала растет до некоторой концентрации хлорбензола. В нашем случае до 0.1 мол. доли, когда одной молекуле хлорбензола соответствует девять молекул *o*-хлортолуола, и уже при дальнейшем увеличении концентрации хлорбензола основными элементами структуры раствора становятся агломераты и конгломераты *o*-хлортолуола и хлорбензола.

Подобие зависимостей $R_\alpha(x)$ и $R_{is}(x)$ показывает насколько быстрые неравновесные процессы, обусловленные взаимными ориентационными корреляциями молекул (пикосекундный диапазон), определяют равновесные свойства молекул.

Таким образом, на основании изученной концентрационной зависимости избыточных термодинамических параметров (V^E и β_S^E) и характеристик молекулярного светорассеяния (изотропный и анизотропный вклады) системы хлорбензол–*o*-хлортолуол можно сделать вывод, что в этих растворах взаимодействие между молекулами хлорбензол–хлорбензол и *o*-хлортолуол–*o*-хлортолуол несколько больше, чем взаимодействие типа хлорбензол–*o*-хлортолуол. Однако, как это видно из зависимости $R_{is}(x)$ и $R_\alpha(x)$ в области концентраций хлорбензола $0.1 < x < 0.9$, размеры агломератов и конгломератов в данной системе являются величинами одного порядка. Аномалии на

зависимостях $V^E(x)$, $\beta_S^E(\varphi)$, $R_0(x)$, $R_{is}(x)$, $R_\alpha(x)$ при малых добавках хлорбензола свидетельствуют о сильном влиянии этих молекул на локальную структуру *o*-хлортолуола. Сопоставление полученных нами выводов с результатами работ [1–6] свидетельствует о том, что в гетерополярном взаимодействии в растворах ароматических углеводородов (бензол, толуол, изомеры ксилола) с хлорбензолом, *o*-хлортолуолом, *o*-дихлорбензолом существенную роль играют хлор и алкильный радикал. В случае системы хлорбензол–*o*-хлортолуол такому взаимодействию мешает атом хлора, который находится в молекуле *o*-хлортолуола в *орто*-положении по отношению к метильной группе.

Авторы благодарят А.Н. Захарова за полезные дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32946).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka R., Benson G.C. // J. Chem. and Eng. Data. 1976. V. 21. P. 320.
2. Nigam R.K., Singh K.C., Maini N.N. // J. Chem. Thermodynamics. 1976. V. 8. P. 159.
3. Mahl B.S., Bhardwaj S.S., Dhanda S., Kaur Sohinder // Thermochim. Acta. 1983. V. 68. P. 9.
4. Dahiya H.P., Singh P.P., Dagar S. // Fluid Phase Equilibria. 1987. V. 33. P. 191.
5. Tanaka R., Benson G.C. // J. Chem. and Eng. Data. 1977. V. 22. P. 291.
6. Mahl B.S., Khurma J.R., Dhillon M.S., Kooner Z.S. // Phys. Chemie. 1979. V. 260. S. 309.
7. Timmermans J. / Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier Publishing Company, 1950. I NS. P. 675.
8. Химическая энциклопедия. М.: Изд-во БРЭ, 1998. Т. 5. С. 562.
9. Wohid H. // Molecular Liquids. 1993. V. 55. P. 43.
10. Ланишина Л.В., Абрамович А.И. // Журн. физ. хим. 2005. Т. 79. С. 700.
11. Ланишина Л.В., Абрамович А.И. // Там же. 2007. Т. 81. С. 1.
12. Панов М.Ю., Морачевский А.Г. Химия и термодинамика растворов. Л.: Химия, 1977. с. 213.
13. Пригожин И., Конденуди Д. Современная термодинамика. М.: Мир, 2002. С. 462.
14. Ланишина Л.В., Сивакова С.И. // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1219.
15. Шахпаронов М.И. Современные проблемы физической химии. 1970. Т. 5. С. 3.
16. Pike P., Vaughan J. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3191.
17. Rozhdestvenskaya N.B., Smirnova L.V. // Ibid. 1991. V. 95. P. 1223.
18. Ланишина Л.В. // Журн. структурн. химии. 2002. Т.43. С. 1084.
19. Вукс М.Ф. // Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977. С. 319.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.1+536.44+547.47

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КРИТИЧЕСКИХ
ТЕМПЕРАТУР БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ С НЕВОДНЫМИ
КОМПОНЕНТАМИ

© 2008 г. А. Г. Назмутдинов, Е. В. Алекина, Т. Н. Нестерова

Самарский государственный технический университет

E-mail: kinterm@samgtu.ru

Поступила в редакцию 28.06.2007 г.

Ампульным методом в полном диапазоне составов определены критические (жидкость–пар) температуры 10 бинарных смесей, представленных алифатическими спиртами, *n*-октаном, *n*-деканом, метилэтилкетон, бензолом и толуолом при различных их сочетаниях. Рассмотрены прогностические возможности ряда расчетных методов. Установлено, что методы, использующие параметры бинарных взаимодействий как функцию соотношения критических объемов соединений, корректно описывают экспериментальный материал.

Для современного этапа физико-химических исследований растворов характерен значительный интерес к области критического состояния, что обусловлено как теоретической, так и практической значимостью этих знаний. Совершенствование действующих химических технологий и разработка сверхкритических технологий требуют надежной количественной информации о фазовом равновесии жидкость–пар во всем диапазоне сосуществования фаз, в том числе и в критической точке.

Алифатические спирты – технически важные продукты органического синтеза, а поскольку они являются полярными веществами, склонными к ассоциации, представляют особый научный интерес. Методы расчета критических свойств, разработанные преимущественно для нормальных жидкостей, не способны обеспечить надежный прогноз поведения смесей с участием спиртов [1, 2], тем более если они основаны на свойствах чистых компонентов [3]. Анализ накопленных к настоящему времени сведений по смесям спиртов [3–15] с соединениями разных классов показал их явную недостаточность (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Критические (жидкость–пар) температуры определены для 10 смесей (табл. 2) в полном диапазоне варьирования составов. Использован ампульный метод по исчезновению мениска – при нагревании и появлению мениска – при охлаждении. Методика эксперимента в целом нами описана ранее [16]. Модернизация коснулась узла измерения температуры – термопреобразователь и вторичный прибор заменены с целью улучшения воспроизводимости экспериментальных данных,

повышения их точности и удобства измерений. В настоящей модификации использована платина–платинородиевая термопара и прецизионный цифровой милливольтметр В2-99. Погрешность измерения температуры не превышает 0.5 К.

Все индивидуальные соединения, за исключением этанола, представляют собой продукцию фирмы “Реахим” квалификации “х.ч.” для хроматографии. В отношении этанола следует отметить, что мы отдали предпочтение синтетическому этанолу высокой степени очистки, полученному методом прямой гидратации этилена на ЗАО “Нефтехимия” и очищенному на том же предприятии. Дополнительная очистка нами не производилась.

Качество препаратов контролировали до и после эксперимента газохроматографическим методом. Все препараты, за исключением бутанола-1, по окончании эксперимента имели чистоту не менее 99.9 мас. %. Содержание основного компонента в бутаноле-1 – не менее 99.5 мас. %. Результаты анализа свидетельствуют о высокой термической стабильности веществ. Это подтверждается также достаточно высокой воспроизводимостью результатов измерения в течение длительного пребывания (до 3 ч) образцов в зоне окологкритических температур.

Состав смеси определяли гравиметрически. Масса загружаемых в ампулу компонентов определялась на электронных лабораторных весах фирмы “SHIMADZU DEUTSCHLAND GmbH” модель AUW120D с пределом допустимой погрешности в измеряемом интервале ± 0.1 мг.

Анализ проводили на программно-аппаратном комплексе “Кристалл-2000М” с программным обеспечением “Хроматэк-Аналитик” версия 2.2, осна-

Таблица 1. Источники экспериментальных данных

Соединение	Метанол	Этанол	Пропанол-1	Пропанол-2	Бутанол-1	Бутанол-2	2М-пропанол-1	3М-бутанол-1	Пентанол-1	Пентанол-2	2М-пропанол-2
Пентан		6	10		11	11	10			12	
Циклогексан			12					12	12	12	
2,2-ДиМБ		12		12						12	12
Гексан	4, 5	7	13	3, 8, 13		12		12	12	12	12
Гептан	5	12, 15	5	9							
Октан	5	12		12, W		12		12	12	12	12
2,2,4-ТриМП		12	12								
Нонан	5										12
Декан	5	W		W						12	
Додекан	5									12	
Тетрадекан	5										
Бензол		14, W		13			13				
Толуол				W	W						
МЭК		W		W							
Метанол					W						
Этанол				W							

Обозначения: 2,2-диМБ – 2,2-диметилбутан, 2,2,4-триМП – 2,2,4-триметилпентан, МЭК – метилэтилкетон, 2М-пропанол-1 – 2-метилпропанол-1; W – системы, изученные в данной работе.

щепном пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой (50 × 0.00025 м) с привитой неподвижной фазой OV-101. Для анализа спиртов использовали капиллярную колонку DB-FFAP (50 × 0.00032 м).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования приведены в табл. 2. Индекс “1” относится к компоненту, имеющему меньший критический объем. Значения критических температур являются средними значениями из трех-пяти определений, отклонения единичных измерений каждого состава от среднего значения не превышают 0.5 К.

Концентрационная зависимость полученных критических температур аппроксимирована эмпирическим уравнением Редлиха–Кистера [13], которое позволяет компактно хранить информацию о системах и сравнивать ее между собой:

$$T_{cm} = x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2} + x_1 x_2 \times (A_1 + A_2(x_1 - x_2) + A_3(x_1 - x_2)^2), \quad (1)$$

где T_{c1} , T_{c2} и T_{cm} – критические температуры чистых компонентов и бинарной смеси соответственно.

В табл. 2 приведены коэффициенты (A_1 – A_3) уравнения Редлиха–Кистера. Уравнение (1) хорошо описывает эксперимент. Средние по модулю абсолютные отклонения, как правило, находятся

в пределах погрешности измерения. Исключения вызваны большим, чем точность измерения температуры, разбросом экспериментальных точек относительно модельной зависимости.

В табл. 2 приведены расчеты тремя избранными нами правилами смешения – линейной формой правила Кэя [1], правилами Ли–Кеслера [1] и Хиггаса [17, 18].

Правило Кэя полезно не столько для расчета псевдокритических температур, сколько для оценки избыточных критических температур ΔT_{cm} . Анализ полученных ΔT_{cm} (табл. 2) и литературных данных [3–15] показывает, что величина ΔT_{cm} меняется в широких пределах: от небольших значений для ближайших гомологов до значительных как положительных, так и отрицательных величин при увеличении различий свойств индивидуальных компонентов смеси.

В этих изменениях проявляются определенные закономерности в уровне значений ΔT_{cm} . Так, в системах спирт + алканы по мере увеличения размера молекулы алкана избыточная температура изменяется от значительных отрицательных значений до положительных величин. В пограничной области кривая концентрационной зависимости ΔT_{cm} может пересекать ось абсцисс, т.е. избыточность критической температуры может быть нулевой. В системах спирты + алкан с увеличением молярной массы спирта значение ΔT_{cm} уменьшается, что связано с уменьшением доли

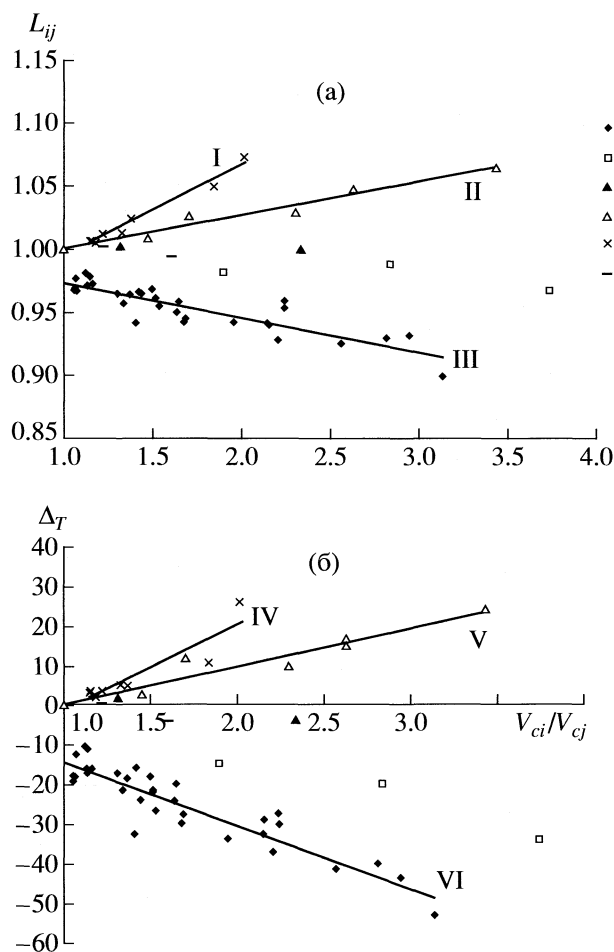
Таблица 2. Результаты исследования критических температур бинарных смесей спиртов

m_1/m_2 , г	x_1 , мол. доля	$T_{\text{см эксп}}$, К	$T_{\text{см эксп}} - T_{\text{см расч}}$, К		
			I	II	III
Метанол – бутанол-1 ($A_1 = 15.961, A_2 = 2.7814, A_3 = 23.329, \Delta T_{\text{см, ср}} = 0.1$ К), $V_{c2}/V_{c1} = 2.33$					
Параметры бинарных взаимодействий					
–	0.0000	563.0	–	1.001	–3.712
0.0232/0.2072	0.2058	556.3	0.0	0.0	0.0
0.0358/0.1836	0.3106	551.9	3.4	0.6	0.5
0.1044/0.1411	0.6313	536.0	4.2	0.3	0.1
0.1731/0.0433	0.9025	521.6	4.1	–0.9	–0.8
–	1.0000	513.7	3.0	0.8	1.0
–	–	–	0.0	0.0	0.0
–	–	–	–	(0.4)	(0.4)
Бутанол-1 – толуол ($A_1 = -27.949, A_2 = 0.68870, A_3 = -14.137, \Delta T_{\text{см, ср}} = 0.6$ К), $V_{c2}/V_{c1} = 1.15$					
Параметры бинарных взаимодействий					
–	0.0000	592.0	–	0.9723	–16.43
0.0526/0.3365	0.1628	583.0	0.0	0.0	0.0
0.1565/0.2735	0.4157	572.3	–4.3	–0.3	–0.4
0.1919/0.1503	0.6134	567.5	–7.6	–0.3	–0.4
0.2189/0.1017	0.7280	565.1	–6.7	0.6	0.6
0.2496/0.0680	0.8202	564.4	–5.8	0.4	0.4
0.2737/0.0672	0.8351	563.6	–3.8	0.9	0.9
0.3171/0.0388	0.9103	561.1	–4.2	0.2	0.2
0.2953/0.0306	0.9231	561.5	–4.5	–1.9	–1.8
–	1.0000	563.0	–3.7	–1.4	–1.3
–	–	–	0.0	0.0	0.0
–	–	–	–	(0.6)	(0.6)
Этанол – МЭК ($A_1 = -1.7134, A_2 = -3.3801, A_3 = 4.7710, \Delta T_{\text{см, ср}} = 0.0$ К), $V_{c2}/V_{c1} = 1.60$					
Параметры бинарных взаимодействий					
–	0.0000	536.8	–	0.9941	–4.155
0.0194/0.1537	0.1648	533.5	0.0	0.0	0.0
0.0574/0.1170	0.4343	526.7	0.4	0.5	0.4
0.0926/0.0655	0.6888	520.8	–0.3	0.0	–0.1
–	1.0000	514.2	–0.5	–0.2	–0.1
–	–	–	0.0	0.0	0.0
–	–	–	–	(0.1)	(0.1)
Этанол – бензол ($A_1 = -36.355, A_2 = -14.929, A_3 = -14.605, \Delta T_{\text{см, ср}} = 0.3$ К), $V_{c2}/V_{c1} = 1.53$					
Параметры бинарных взаимодействий					
–	0.0000	562.4	–	0.9552	–26.59
0.0153/0.1637	0.1365	551.5	0.0	0.0	0.0
0.0413/0.1250	0.3590	537.9	–4.3	–0.4	–0.7
0.0919/0.0769	0.6697	520.1	–7.2	1.2	0.9
0.1333/0.0217	0.9123	514.2	–10.0	–0.7	–0.5
–	1.0000	514.2	–4.2	–0.4	–0.1
–	–	–	0.0	0.0	0.0
–	–	–	–	(0.5)	(0.4)
Этанол – декан ($A_1 = 42.809, A_2 = -44.787, A_3 = -54.374, \Delta T_{\text{см, ср}} = 0.7$ К), $V_{c2}/V_{c1} = 3.74$					
Параметры бинарных взаимодействий					
–	0.0000	617.7	–	0.9679	–33.60
0.0175/0.1226	0.3057	597.2	0.0	0.0	0.0
0.0481/0.1000	0.5978	563.1	11.1	5.9	4.3
0.0845/0.0465	0.8488	529.3	7.3	1.1	0.8
0.1289/0.0186	0.9554	514.7	–0.6	–4.0	–1.9
–	1.0000	514.2	–4.1	–5.3	–3.9
–	–	–	0.0	0.0	0.0
–	–	–	–	(2.7)	(1.8)
Этанол – пропанол-2 ($A_1 = 1.8087, A_2 = 4.7013, A_3 = 8.7202, \Delta T_{\text{см, ср}} = 0.1$ К), $V_{c2}/V_{c1} = 1.32$					
Параметры бинарных взаимодействий					
–	0.0000	508.5	–	1.0045	2.410
0.0100/0.1502	0.0796	509.8	0.0	0.0	0.0
0.0168/0.1270	0.1473	510.4	0.4	0.0	0.0
0.0235/0.1293	0.1915	510.9	0.2	–0.5	–0.5
–	–	–	0.5	–0.5	–0.5

Таблица 2. Окончание

m_1/m_2 , г	x_1 , мол. доля	$T_{см\ эксп}$, К	$T_{см\ эксп} - T_{см\ расч}$, К		
			I	II	III
0.0450/0.1227	0.3238	511.0	0.7	-0.2	0.2
0.0466/0.1219	0.3327	510.5	0.8	0.0	0.0
0.0629/0.0877	0.4834	512.1	0.8	0.0	0.0
0.0909/0.0921	0.5630	511.8	1.2	0.6	0.7
0.1134/0.0382	0.7950	513.2	1.3	0.6	0.9
0.1340/0.0199	0.8977	514.0	1.1	0.9	0.9
-	1.0000	514.2	0.0	0.0	0.0
Пропанол-2 – октан ($A_1 = -16.381, A_2 = -28.453, A_3 = -14.515, \Delta T_{см, cp} = 0.2$ К) $V_{c2}/V_{c1} = 2.24$					
Параметры бинарных взаимодействий			-	0.9593	-27.48
-	0.0000	570.5	0.0	0.0	0.0
0.0147/0.1334	0.1728	559.3	-0.4	1.6	0.9
0.0665/0.1523	0.4535	538.5	-3.7	1.0	0.4
0.0901/0.854	0.6673	523.2	-5.7	-0.3	0.0
0.1581/0.0490	0.8598	511.3	-5.6	-2.0	-1.1
-	1.0000	508.2	0.0	0.0	0.0
Пропанол-2 – декан ($A_1 = 44.039, A_2 = -45.279, A_3 = 8.7799, \Delta T_{см, cp} = 0.3$ К) $V_{c2}/V_{c1} = 2.84$					
Параметры бинарных взаимодействий			-	0.9876	-19.72
-	0.0000	617.7	0.0	0.0	0.0
0.0368/0.2003	0.3035	597.4	13.1	6.1	5.3
0.0704/0.1783	0.4832	576.5	12.0	3.0	2.5
0.1446/0.1542	0.6895	547.5	5.4	-3.1	-2.6
0.2255/0.0906	0.8549	526.1	2.0	-3.5	-2.4
0.1559/0.0414	0.8991	520.9	1.7	-2.4	-1.4
-	1.0000	508.2	0.0	0.0	0.0
Пропанол-2 – толуол ($A_1 = -30.558, A_2 = -19.036, A_3 = 27.791, \Delta T_{см, cp} = 0.5$ К) $V_{c2}/V_{c1} = 1.44$					
Параметры бинарных взаимодействий			-	0.9644	-23.79
-	0.0000	592.0	0.0	0.0	0.0
0.0397/0.2999	0.1689	577.6	-0.2	3.1	2.8
0.0476/0.2669	0.2146	572.8	-1.6	2.4	2.1
0.1108/0.3335	0.3374	558.2	-5.6	0.0	-0.2
0.1563/0.2207	0.5205	540.3	-8.1	-1.3	-1.3
0.1557/0.1781	0.5727	535.7	-8.3	-1.5	-1.4
0.2655/0.1866	0.6857	528.9	-5.7	0.6	0.8
0.1947/0.0789	0.7910	519.9	-5.9	-0.8	-0.5
0.2557/0.0241	0.9420	510.7	-2.4	-0.6	-0.4
-	1.0000	508.2	0.0	0.0	0.0
Пропанол-2 – МЭК ($A_1 = 4.4353, A_2 = 1.5355, A_3 = 0.4409, \Delta T_{см, cp} = 0.2$ К) $V_{c2}/V_{c1} = 1.20$					
Параметры бинарных взаимодействий			-	1.0019	0.3639
-	0.0000	536.8	0.0	0.0	0.0
0.0160/0.1729	0.1002	533.9	-0.1	-0.5	-0.5
0.0196/0.1537	0.1328	533.2	0.1	-0.3	-0.3
0.0238/0.1368	0.1728	532.6	0.7	0.1	0.1
0.0302/0.1255	0.2240	531.5	1.1	0.3	0.3
0.0698/0.0891	0.4843	524.0	1.0	-0.1	-0.1
0.1097/0.058	0.6986	517.8	1.0	0.0	0.0
0.1674/0.0240	0.8931	512.0	0.7	0.3	0.3
-	1.0000	508.2	0.0	0.0	0.0
			-	(0.2)	(0.2)

Обозначения: m_1/m_2 – содержание пробы; $T_{см\ эксп} - T_{см\ расч}$ – результаты прогнозирования критических температур смесей с использованием: I – правила Кэя $\Delta T_{см} = T_{см\ эксп} - (x_1 T_{c1} + x_2 T_{c2})$, II – правила смешения Ли–Кеслера (уравнение (2)), III – правила смешения Хигаси (уравнение (3)) значения в скобках – среднее абсолютное отклонение ($|\Delta T_{см, cp}|$, К).



Диаграммы зависимостей параметров взаимодействия от относительных критических объемов: а – Ли–Кеслера, б – Хигаси; 1 – спирт + углеводород (кроме декана), 2 – декан + спирт, 3 – спирты, 4 – алкилбензолы, 5 – алканы, 6 – спирт + кетон; I – $y = 0.0736x + 0.921$, II – $y = 0.0271x + 0.9735$, III – $y = -15.929x + 1.6478$, IV – $y = 22.48x - 24.184$, V – $y = 9.6358x - 9.2477$, VI – $y = -15.929x + 1.6478$.

специфических взаимодействий в суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия.

Методы прогнозирования критических температур смесей Ли–Кеслера и Хигаси опираются на критические объемы (V_c) индивидуальных веществ, значения которых заимствованы из [2].

Правило Ли–Кеслера, используемое нами (см. ниже), отличается от оригинального [1] коэффициентом бинарного взаимодействия, целесообразность введения которого указана ранее [19]:

$$T_{cm} = \frac{1}{8V_{cm}} \sum_i \sum_j L_{ij} y_i y_j (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 (T_{ci} T_{cj})^{1/2}, \quad (2)$$

где $L_{ii} = L_{jj} = 1$, а значения L_{ij} определяются обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов (МНК).

Правило Хигаси, показавшее свою эффективность для полярных соединений [17], использовано нами без изменений:

$$T_{cm} = \theta_1 T_{c1} + \theta_2 T_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \Delta_T, \quad (3)$$

$$\theta_i = x_i V_{ci}^{2/3} / \sum_{j=1}^2 x_j V_{cj}^{2/3},$$

где $i = 1, 2$.

Параметры бинарных взаимодействий Δ_T также вычислены МНК по экспериментальным данным и приведены в табл. 2.

Результаты расчета показывают, что оба метода примерно одинаково оценивают критические температуры смесей. Средние отклонения расчетных критических температур от эксперимента соизмеримы с аналогичными отклонениями для уравнения Редлиха–Квестера. Исключением являются смеси декана со спиртами – средние отклонения достигают 2.6 К по Ли–Кеслеру и 2.0 К по Хигаси. Возможно, это связано с тем, что вид зависимости для смесей с участием n -декана нельзя описать квадратичной функцией. Следует заметить, что смесь пентана с деканом также выпадает из ряда углеводородов при описании их уравнением, предложенным Хигаси [19].

На рисунке представлен наш экспериментальный материал и литературные данные в виде зависимости параметров бинарного взаимодействия Ли–Кеслера и Хигаси от отношения критических объемов компонентов смеси. Приведенные сведения аппроксимированы линейными уравнениями. Следует отметить, что зависимости для смесей, образованных алифатическими спиртами с углеводородами (алканы и бензолы), и для смесей нормальных жидкостей [19] разнонаправлены.

Данные для смесей спиртов с деканом систематически удалены от зависимостей в рассматриваемой группе спирт + углеводород (рисунок), а значит, необходимо пополнение базы данных другими смесями спиртов с высшими алканами. Не исключено, что системы, образованные только спиртами и в сочетании их с кетонами, могут дать самостоятельные ряды. Однако объем информации не позволяет делать более определенные выводы.

На наш взгляд важно то, что использованные методы прогноза позволяют также тестировать экспериментальный материал. Например, из общей зависимости выпадает система 2-метилпропанол-2 + октан. При рассмотрении первичного материала [12] видно, что эксперимент требует уточнения, так как при небольшом количестве экспериментальных точек не исследована область низких концентраций спирта. Сведения для системы этанол–бензол [14] не согласуются с результатами родственных ей систем, что, как нам представляется, связано

Таблица 3. Результаты обработки литературных данных бинарных смесей

Смесь	V_{ci}/V_{cj}	L_{ij}	ΔT	Смесь	V_{ci}/V_{cj}	L_{ij}	ΔT
Метанол–гексан [8]	3.14	0.8989	-52.87	Пентанол-2–2,2-диметилбутан [12]	1.09	0.9973	-2.11
Этанол–2,2-диметилбутан [12]	2.15	0.9396	-28.57	Пентан–пентанол-2 [12]	1.06	1.0156	5.61
Этанол–2,2,4,триметилпентан [12]	2.81	0.9299	-39.94	Пентанол-2–гексан [12]	1.12	0.9807	-10.43
Этанол–гексан [12]	2.20	0.9272	-37.04	Пентанол-2–октан [12]	1.50	0.9685	-17.96
Этанол–гептан [12]	2.56	0.9258	-41.24	Пентанол-2–декан [12]	1.90	0.9814	-14.63
Этанол–октан [12]	2.95	0.9313	-43.59	Пентанол-2–додекан [12]	2.29	1.0024	-7.29
Пропанол-1–2,2-диметилбутан [12]	1.64	0.9582	-19.79	2М-Пропанол-2–2,2-диметилбутан [12]	1.31	0.9653	-16.87
Пропанол-1–2,2,4-триметилпентан [12]	2.14	0.9417	-32.23	2М-Пропанол-2–гексан [12]	1.34	0.9579	-21.47
Пропанол-1–циклогексан [12]	1.41	0.9415	-32.28	2М-Пропанол-2–октан [12]	1.79	0.9850	-12.11
3-Метилбутанол-1–гексан [12]	1.13	0.9716	-15.83	2М-Пропанол-2–нонан [12]	2.02	0.9832	-16.27
Циклогексан–3М-бутанол-1 [12]	1.06	0.9695	-17.55	Пропанол-2–бензол [13]	1.16	0.9730	-15.81
3-Метилбутанол-1–октан [12]	1.51	0.9620	-21.74	Бензол-2М–пропанол-1 [13]	1.07	0.9775	-12.44
Циклогексан–пентанол-1 [12]	1.06	0.9676	-18.92	Пропанол-1–гексан [13]	1.68	0.9451	-27.78
Пентанол-1–гексан [12]	1.13	0.9701	-17.00	Пропанол-2–гексан [13]	1.67	0.9421	-29.62
Циклогексан–пентанол-2 [12]	1.07	0.9675	-18.18	Пропанол-1– <i>n</i> -пентан [13]	1.42	0.9670	-15.69
Пентанол-1–октан [12]	1.51	0.9622	-21.26	2М-Пропанол-1– <i>n</i> -пентан [13]	1.14	0.9795	-11.05
Пропанол-2–2,2-диметилбутан [12]	1.63	0.9502	-24.00	Пропанол-2–гексан [13]	1.67	0.9414	-30.03
Пропанол-2–октан [12]	2.24	0.9542	-29.97	Этанол–бензол [14]	1.53	0.9306	-39.49
Бутанол-2–гексан [12]	1.37	0.9637	-18.26	Пропанол-2– <i>n</i> -гептан [19]	1.95	0.9414	-33.77
Бутанол-2–октан [12]	1.83	0.9619	-22.84				

с невысокой чистотой этанола, критическая температура которого (516.5 К) существенно отличается от рекомендованного [20] значения (514 ± 0.2 К). Проведенным нами экспериментом показано, что смесь этанол + бензол не выпадает из общего ряда (табл. 2, рисунок).

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (2006–2008 годы), РНП.2.1.1.1198.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
2. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids, 5th ed., N.Y., Chicago, S. Francisco, Lisbon, L., Madrid, Mexico City, Milan, N. Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto: McGraw-Hill, 2001. 768 p.
3. Seo J., Lee J., Kim H. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 856.
4. Liu J., Oin Z., Wang G. et al. // Ibid. 2003. V. 48. P. 1610.
5. T.W. de Loos, W. Poot, A.J. de Swaan // Fluid Phase Equilib. 1988. V. 42. P. 209.
6. Seo J., Lee J., Kim H. // Ibid. 2000. V. 172. P. 211.
7. Seo J., Lee J., Kim H. // Ibid. 2001. V. 182. P. 199.
8. Seo J., Lee J., Kim H. // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48. P. 856.
9. Byung Chul Oh, J. Lee, Jungha Seo H. Kim // Ibid. 2004. V. 49. P. 221.
10. Jung S., Shin M., Kim H. // Ibid. 2006. V. 51. P. 656.
11. Jung S., Shin M., Kim H. et al. // Ibid. 2005. V. 50. P. 1520.
12. D.W. Morton, M.W. Lui, C.L. Young // J. Chem. Thermodynamics. 2003. V. 35. P. 1737.
13. Lide D.R., Kehiaian H.V. CRC Handbook of Thermo-Physical and Thermochemical Data. CRC Press, Boca Raton, L., N.Y., Washington: CRC Press, 2000. 517 p.
14. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966.
15. Seo J., Lee J., Kim H. // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. P. 974.
16. Назмутдинов А.Г., Саркисова В.С., Воденкова Н.Н. и др. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 458.
17. Yukihiro Higashi // J. Chem. Eng. Data. 1997. V. 42. P. 1269.
18. Yuko Uchida, Masahiko Yasumoto, Yasufu Yamada et al. // Ibid. 2004. V. 49. V. 1615.
19. Нестеров И.А., Назмутдинов А.Г., Саркисова В.С. и др. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 6. С. 466.
20. Gude M., Teja A.S. // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 1025.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.123.8,541.183.12.2,542.06

СВОЙСТВА ВОДЫ В НАБУХШИХ СШИТЫХ
ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОКИСЛОТАХ

© 2008 г. А. Н. Гагарин, М. Г. Токмачев, С. С. Ковалева, Н. Б. Ферантонтов

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

E-mail: a.gagarin@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 25.10.2007 г.

Методами оптической волюметрии (ОВМ) и динамической десорбционной порометрии (ДДП) изучены свойства воды в гелях полистиролсульфокислоты с различными степенями сшивки. Установлено, что изотермы десорбции воды, полученные методом ДДП, совпадают с изопиестическими изотермами, что позволяет рекомендовать этот метод для исследования количества воды в гелях полимеров. Совокупностью методов ДДП и ОВМ показано, что граница раздела фаз в системе “сшитый гидрофильный полимер – вода” не совпадает с видимой границей геля, т.е. гели – двухфазны, и в них присутствует вода двух типов – “свободная” и “связанная”. Выявлено влияние степени сшивки полимера на количество и свойства обоих типов воды. Показана возможность рассчитывать константы распределения воды в полимере на основании данных метода ДДП.

В последнее время гели гидрофильных полимеров все чаще используются не как субъекты химических реакций, а как среда с особыми свойствами для разделения веществ или получения, например, наночастиц металлов. В таких случаях на протекание реакции влияет и строение полимера, и его полярные группы, и активность воды в геле. Поэтому свойства воды, полимера и строение самой системы до настоящего времени являются объектами детального исследования.

Свойства набухших полимеров нельзя отождествлять со свойствами сухих полимеров хотя бы потому, что набухший полимер – это не одно вещество, а раствор. Уже при контакте с водяным паром гидрофильный полимер образует раствор, о чем свидетельствует, например, повышение температуры, наблюдаемое при сорбции воды. Кроме того, по данным [1], набухший в паре полиэлектролит проводит электрический ток, тогда как ни сухой полимер, ни чистая вода проводниками тока не являются.

Анализ ИК-спектров влажных пленок полиэлектролитов выявил, что спектр поглощения воды меняется в зависимости от её количества в полимере [2]. При относительно низкой влажности в спектре наблюдаются частоты, характерные для так называемой “связанной” воды, а при увеличении количества воды в полимере появляются колебания, соответствующие деформационным колебаниям “свободной” воды.

Методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [3] и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [4] показано, что одна часть воды специфически взаимодействует с полимером, а другая – имеет свойства, близкие к свой-

ствам обычной воды. Этими же методами установлено, что количество “связанной” воды определяется, в основном, природой противоионов и фиксированных групп, а количество “свободной” воды – природой сшивки и ее количеством в матрице [3].

В методе эталонной порометрии [5] набухший в воде образец сушат вместе с пористым эталоном, в котором известны количество и распределение пор по радиусам. Сравнивая изотермы десорбции эталона и образца, судят о распределении пор в последнем. В работе [6] этим методом исследованы свойства ионообменных мембран МК-40 и МК-41 и некоторых ионитов. В набухших полимерах обнаружены два типа пор: малые, с радиусами 1–10 нм, и большие, с радиусами $\sim 10^2$ – 10^3 нм.

Эти примеры говорят о том, что в набухших полимерах вода присутствует в двух формах: “связанной” и “свободной” воды. Однако критерии для разграничения форм воды в упомянутых выше методах различны, а соответственно, различны и полученные оценки количеств “связанной” и “свободной” воды [7].

В настоящей работе изучение свойств воды проведено двумя методами: оптической волюметрией (ОВМ) [8, 9], позволяющей измерять размеры набухшего полимера непосредственно в растворителе, и методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [10], адаптированным для исследования свойств набухших полимеров. Цель работы состояла в экспериментальном определении количеств и свойств воды в набухших полимерах и связи этих величин со свойствами полимеров и внешними условиями. В качестве объектов исследования выбраны полиэлектролиты на

основе сульфополистирола в H^+ -форме, сшитого различным количеством дивинилбензола (ДВБ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное исследование свойств воды в полимерах выполнено на полистирольных сульфокатионитах КУ-2 \times 4, КУ-2 \times 8, РРС-100, КУ-2 \times 12 и КРС-20п в водородной форме со степенями сшивки 4, 8, 8, 12 и 20% соответственно. Выбор этих полимеров в качестве объектов исследования обусловлен тем, что их свойства хорошо изучены, что позволило сравнивать получаемые результаты с литературными данными.

Перед проведением экспериментов образцы ионитов кондиционировали, переводили в водородную форму и промывали водой. Кроме того, определяли удельную обменную емкость каждого ионита (г-экв/г сухого полимера).

Общее количество воды в набухшем полимере определяли с помощью метода ОВМ [8, 9]. Для этого отбирали сухие сферические гранулы диаметром 0.3–0.5 мм, определяли их диаметр под микроскопом и вычисляли объем сухого полимера (V_d). Затем заливали гранулы водой и после установления равновесия определяли тем же способом объем полимера, максимально набухшего в воде (V_s). Во избежание случайных ошибок степень набухания определяли для 5–7 гранул. По разности этих объемов находили объем воды в набухшем полимере (V_w):

$$V_w = V_s - V_d. \quad (1)$$

Количество воды в грануле n_w^Σ (моль/г-экв) рассчитывали по уравнению:

$$n_w^\Sigma = V_w / (V_m V_d e), \quad (2)$$

где V_m – парциальный мольный объем воды ($\text{см}^3/\text{моль}$), учитывающий неаддитивность смешения воды и полимера, e – удельная емкость сухого полимера (г-экв/ см^3).

С позиций гетерофазной модели [11] n_w^Σ состоит из двух слагаемых:

$$n_w^\Sigma = n_w^i + n_w^s, \quad (3)$$

где n_w^i – количество воды, сорбированной из пара (моль/г-экв), а n_w^s – дополнительное количество воды, проникшей в полимер при его помещении в воду (моль/г-экв). Если данные по сорбции воды из пара известны (например, из изопиестических экспериментов), то методом ОВМ легко определить количества “свободной” и “связанной” воды в геле.

Изотермы десорбции воды из полимеров получали методом ДДП. В его основу положен анализ процесса сушки образца полимера, пропитанного

водой. Для проведения эксперимента 0.5–0.7 мл водной суспензии исследуемого полимера помещали в стеклянную или тефлоновую ячейку массой 5–10 г и объемом 1–1.25 мл. В верхней части ячейки имеется небольшое отверстие. Геометрия ячейки и размер отверстия подобраны таким образом, что скорость диффузии водяного пара через отверстие меньше скорости испарения воды из образца. В результате давление пара в ячейке близко к равновесному, а скорость сушки образца равна скорости диффузии пара из ячейки и зависит только от равновесного давления водяного пара над образцом. Стационарность режима сушки (отвод водяного пара с поверхности ячейки) обеспечивается постоянным потоком сухого азота.

Изменение массы ячейки в процессе эксперимента контролировали с помощью весов. Для поддержания температуры 298 ± 0.03 К весы с ячейкой помещали в термостат. По окончании опыта ячейку с образцом выдерживали в эксикаторе над P_2O_5 при температуре 363 К до постоянной массы. При этом масса образца обычно уменьшалась на 1–2 моль H_2O /г-экв. Впоследствии это учитывали при построении изотерм десорбции. В результате эксперимента получали зависимость изменения массы воды в ячейке от времени.

Относительное давление пара над образцом с незначительной погрешностью можно определить из уравнения [10]:

$$p/p_0 = w/w_0, \quad (4)$$

где p/p_0 – относительное давление водяного пара, p_0 – парциальное давление насыщенного пара над чистой водой, w_0 – скорость испарения воды из ячейки с чистой водой, w – скорость испарения воды из ячейки в данный момент времени. На графике зависимостей скорости сушки образца от времени (рис. 1) в каждом эксперименте можно выделить три этапа сушки.

I. Начальный участок – восстановление температурного равновесия в термостате, нарушенного при постановке эксперимента. Скорость сушки на нем может как уменьшаться, так и увеличиваться.

II. Средний участок – испарение свободной воды. Так как в ячейку загружается заведомо больше воды, чем способен поглотить образец, то пока свободная вода не испарится, скорость сушки остается постоянной и максимальной. Это позволяет определить w_0 в данном эксперименте.

III. Конечный участок – это участок испарения воды из исследуемого образца, на котором скорость сушки монотонно убывает во времени. Точка на границе участков II и III является точкой начала падения скорости (ТНПС), а соответствующая ей по времени точка на кривой “масса от времени” $m(t)$ определяет общее количество воды в образце.

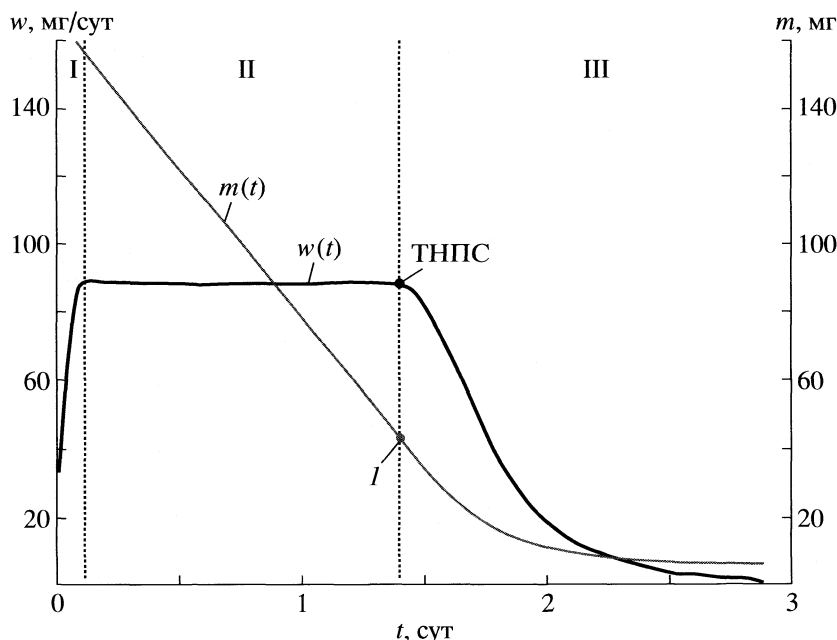


Рис. 1. Зависимости массы воды в ячейке ($m(t)$) и скорости сушки ($w(t)$) от времени эксперимента ДДП. Пунктиром обозначены границы этапов сушки; I – масса “связанной” воды. Обозначения – в тексте.

Существенную проблему при обработке результатов эксперимента составляют шумы, приводящие к $\sim 20\%$ разбросу значений скорости сушки. Основным источником шумов являются аналитические весы, точнее, некорректная обработка ими плавного изменения массы на чашке, приводящая к неравномерному (по времени) изменению сигнала весов при равномерном изменении массы на чашке. Это дает $\sim 20\%$ разброс значений при определении скорости сушки.

Для компенсации этих шумов массив экспериментальных данных массы от времени сначала регуляризовывали по времени методом сплайн-интерполяции, а затем сглаживали, определяя взвешенные средние значения в каждой точке (m'_i), используя ядро Гаусса:

$$m'_i = \frac{\sum_{j=1}^n K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right) m_j}{\sum_{j=1}^n K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right)}, \quad (5)$$

$$K\left(\frac{t_i - t_j}{b}\right) = \exp\left(-\frac{(t_i - t_j)^2}{2b^2 \cdot 0.37^2}\right) / (2\pi)^{1/2} \cdot 0.37,$$

где n – число точек в массиве данных, t и m – массивы абсцисс (“время”) и ординат (“масса”) точек, b – “ширина окна” сглаживания по t .

Значение ширины окна b выбирали равным двум-трем часам (~ 70 – 100 точек), что позволяло значительно (на порядок и более) уменьшить амплитуду шумов по скорости при отклонении исходных данных от сглаженной кривой менее 10^{-4} г. Производную функции массы от времени при

этом рассчитывали численно, вводя разностную аппроксимацию стандартным образом.

На графике зависимости скорости сушки от времени выделяли отрезок, на котором скорость постоянна, и считали, что этот отрезок соответствует периоду испарения чистой воды из ячейки. На выделенном отрезке экспериментальные данные $m(t)$ аппроксимировали линейной зависимостью и определяли среднюю скорость сушки w_0 . При этом погрешность w_0 обычно не превышала 0.5% .

ТНПС в эксперименте определяли как момент времени, после которого мгновенные значения скорости сушки меньше w_0 . Значение w_0 выбирали тремя способами: как среднее значение скорости сушки на участке II и как это же значение, увеличенное и уменьшенное на погрешность его определения. Таким образом, в каждом эксперименте получали три ТНПС и три пары зависимостей $m(t)$ и $w(t)$ в образце. Для всех трех пар определяли относительное давление водяного пара и строили изотермы десорбции воды. Такой подход позволяет оценивать влияние погрешности по скорости на положение ТНПС и форму изотерм десорбции.

Изотермы десорбции воды в координатах $n_w = f(p/p_0)$ строили, сопоставляя относительное давление пара с текущей массой образца. Среднюю изотерму десорбции определяли как среднее арифметическое из трех изотерм.

Затем с помощью уравнения Кельвина определяли распределение пор по радиусам в исследуемом образце:

$$r = -2\sigma V_m / (RT \ln(p/p_0)), \quad (6)$$

Таблица 1. Количества воды в сульфокатионитах в H^+ -форме, определенные ОВМ, ДДП и изопиестическим методами

Ионит	V_s/V_{dry}	n_w^Σ , моль/г-экв	n_w^i , моль/г-экв	n_w^s , моль/г-экв	Δ , %
КУ-2×4	4.65	32.4 ± 2	37.5 ± 3 (I) 28.0 ± 2 (II)	4.4 ± 4	0
КУ-2×8	2.21	15.5 ± 1 (16.1 ± 1)	12.0 ± 1	4.1 ± 2	25
РРС-100	2.23	17.0 ± 1 (17.5 ± 1)	13.0 ± 1	5.5 ± 2	31
КУ-2×12	1.70	12.3 ± 1	10.7 ± 1	$\geq 3.1 \pm 2$	≥ 22
КРС-20п	–	–	7.2 ± 1	$\geq 1.3 \pm 1.5$	≥ 15

Примечание. Величины в скобках рассчитаны по результатам [12]; Δ – доля n_w^s ; I – ДДП, II – изопиестический метод.

где r – радиус пор, σ – поверхностное натяжение на границе вода–воздух.

Необходимо отметить, что термин “радиус пор” перешел в данную работу из работ по порометрии. В случае изучения свойств воды в набухших полимерах этот термин характеризует влияние расстояния между полимерными цепями на активность воды, находящейся в межцепном объеме.

Для того чтобы сравнивать полученные результаты с данными работ по эталонной порометрии [6] и облегчить расчет констант распределения воды, изотермы десорбции представлены в терминах распределения воды по радиусам пор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Максимальные количества воды в полимерах определены методом ОВМ. В таблице 1 приведены данные об относительных объемах гранул, набухших в воде, и данные о количествах воды, сорбируемой этими ионитами из насыщенного пара – n_w^i . Рассчитанные на основании полученных величин значения n_w^Σ представлены там же. Сравнение

величин n_w^Σ и n_w^i показывает, что степень набухания сшитого сульфированного полистирола в воде всегда больше, чем в паре.

Удельные количества “свободной” воды в геле n_w^s , рассчитанные из уравнения (3), также представлены в табл. 1. Анализ полученных результатов говорит о том, что содержание “свободной” воды в исследованных ионитах уменьшается с увеличением количества сшивающего агента, но в гелях ионита с 4% сшивки n_w^s на грани ошибок эксперимента.

На рис. 2 в графическом виде представлены результаты, полученные при изучении сорбции воды сульфокатионитом КУ-2 × 8. Хорошо видно, что существует разрыв между изотермой сорбции воды из пара [13] и точкой, характеризующей количество воды в полимере, помещенном в воду.

Чтобы ответить на вопрос, как изменяются свойства воды в полимере при переходе геля от равновесия с водой к равновесию с паром, в работе применен метод ДДП. Полученная этим методом изотерма десорбции воды для ионита КУ-2 × 8 так-

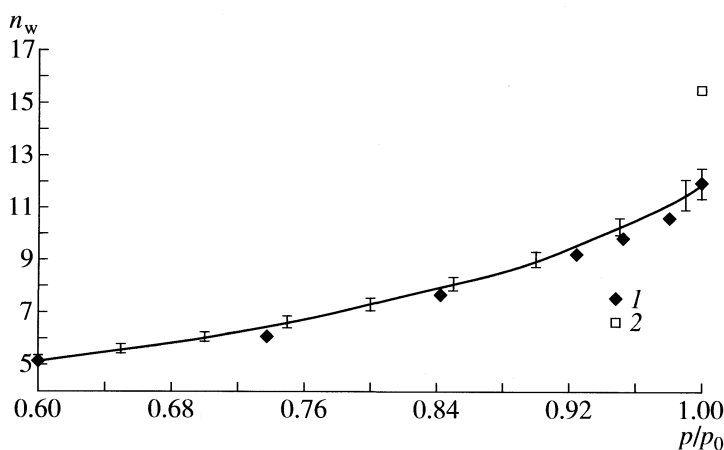


Рис. 2. Изотерма сорбции воды для полистиролсульфокислоты с 8% сшивки [12] (1), изотерма десорбции воды (линия) и n_w^Σ (2) для ионита КУ-2 × 8 в H^+ -форме.

же приведена на рис. 2. Изотермы сорбции и десорбции воды, полученные изопиестическим методом и методом ДДП, совпадают в пределах погрешностей. Единственным исключением является изотерма десорбции для КУ-2 × 4, лежащая заметно выше изотермы сорбции. При этом максимальное количество воды на изотерме десорбции превышает n_w^Σ , определенное методом ОВМ для того же образца. Однако в пределах ошибок измерений n_w^i по методу ДДП и n_w^Σ совпадают (34.5 и 34.4 соответственно), заниженные же значения изотермы сорбции воды объясняются неидентичностью образцов исследовавшихся в изопиестических экспериментах и в методе ДДП. Для остальных полимеров значения начальной точки изотермы десорбции (при $p/p_0 = 1$), полученной методом ДДП, и n_w^i практически совпадают и меньше, чем n_w^Σ .

Вероятно, это связано с тем, что взаимодействие с полимером воды, проникшей в него при погружении его в воду, настолько незначительно, что чувствительность метода ДДП не позволяет его определять. При проведении эксперимента ДДП в первую очередь испаряется внешняя вода, находящаяся вне гранул. После того как вся внешняя вода испарится, полимер приходит в состояние равновесия с паром, и начинает испаряться вода из пор. Если радиус больших пор в набухшем полимере достаточно велик, то вода из них начинает испаряться при $p/p_0 \approx 1$. Поры в полимере эластичны, поэтому уменьшение количества воды приводит к уменьшению их размеров. В какой-то момент радиус пор уменьшается настолько, что начинает влиять на активность воды в них. Это приводит к падению давления пара над образцом. С учетом погрешности определения p/p_0 над образцом 0.5%, можно утверждать, что активность воды в порах ≤ 0.995 . То есть размер этих пор, рассчитанный по уравнению (5), ≤ 100 нм.

Из полученных результатов следует, что: во-первых, изотермы сорбции и десорбции воды совпадают, т.е. “связанная” вода – это вода, которая сорбируется полимером из пара; во-вторых, резкий скачок на изотерме сорбции при $p/p_0 = 1$ свидетельствует о том, что при помещении полимера в жидкую воду механизм взаимодействия дополнительно сорбируемой воды с полимером меняется; и, в-третьих, эта вода по свойствам практически не отличается от воды вне геля, и ее можно считать “свободной” водой. Как видно из рис. 3, аналогичная картина наблюдается и для сульфокатионитов с другими сшивками.

Объяснить полученный результат можно, если проанализировать строение полимерной матрицы. Известно [16], что благодаря разной реакционной способности стирола и дивинилбензола

сшивка в таких ионитах распределена неравномерно. В результате гранула полимера гелевого типа фактически состоит из микрогранул сильносшитого полимера, связанных между собой проходящими полимерными цепями с малым количеством поперечных связей. В сухом полимере неравномерность сшивки незаметна.

При набухании в паре частота сшивок определяет размер индуцированных водой пор, т.е. среднестатистическое расстояние между полимерными цепями, которое образуется в результате сорбции и последующей конденсации воды. Кроме поперечных связей, силой, препятствующей набуханию полимера, является поверхностное натяжение, возникающее на границе раздела фаз. Набухание полимера в паре прекращается, когда расклинивающее действие воды и поверхностное натяжение уравниваются друг друга. Чем больше радиус индуцированных пор, тем слабее расклинивающее действие воды, поэтому большие поры, которые могут индуцироваться в областях с малой сшивкой, в этой ситуации не образуются. Поверхностное натяжение на границе “набухший полимер – жидкая вода” пренебрежимо мало. Это приводит к тому, что в воде полимер продолжает набухать. Причем набухание идет в тех местах, где поперечных сшивок мало. В результате цепи полимера расходятся на большее расстояние, обусловленное уже только упругими свойствами полимерного каркаса. Если расстояния между цепями окажутся достаточно большими, то влияние полярных групп на активность воды, находящейся между цепями, будет незначительным.

Данные, полученные методом ДДП, не позволяют определять размеры больших пор в геле полимера, но позволяют определять размер малых, индуцированных пор. На рис. 4 изотермы десорбции воды представлены в координатах $dn_w/dlgr$ от r . На нем видно, что количество ДВБ в ионите влияет и на количество воды (площадь пика), и на ее взаимодействие с полимером (положение пика). Как показано в работе [17], определив положение пика, можно рассчитать константу распределения воды K_w между гелем и внешней жидкой фазой. Соответствующие значения приведены в табл. 2.

С помощью метода ДДП можно находить константы распределения воды для полимеров разной природы. На рис. 4 тонкими линиями показаны пики, рассчитанные из теоретических изотерм сорбции воды, полученных из зависимости активности воды в растворах бензолсульфокислоты [11]. Анализ результатов, приведенных на графиках и в табл. 2, свидетельствуют об удовлетворительном согласии экспериментальных результатов с кривыми, полученными на основании литературных данных.

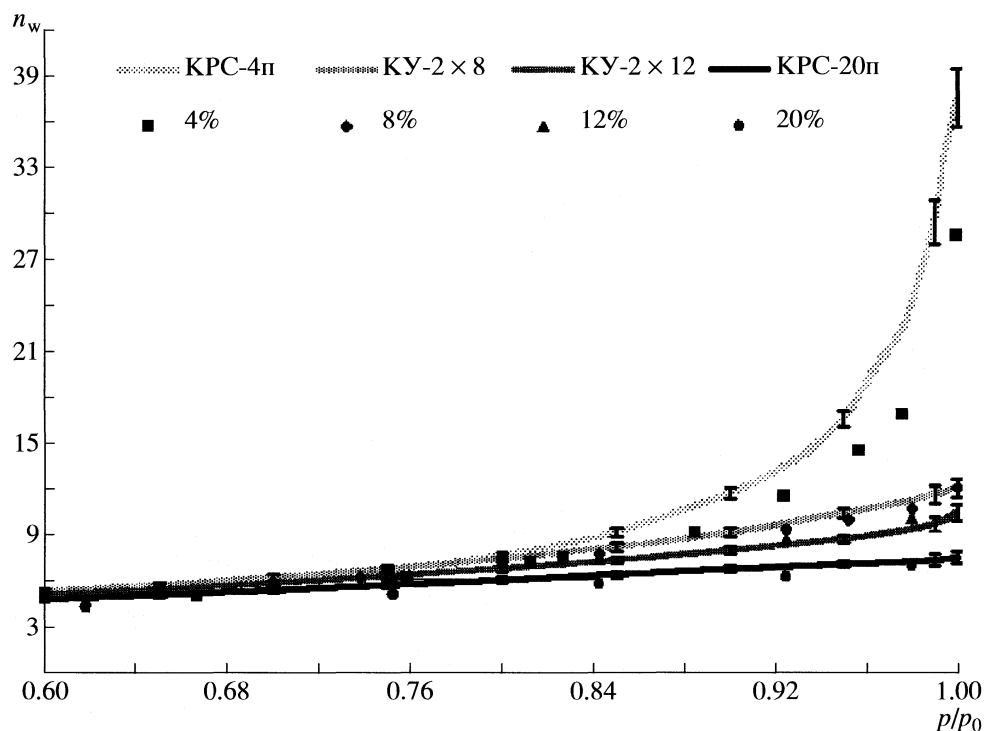


Рис. 3. Изотермы сорбции (точки) и десорбции воды (линии) для сульфокатионитов в H^+ -форме с 4 [14], 8 [13], 12 и 20% ДВБ [15].

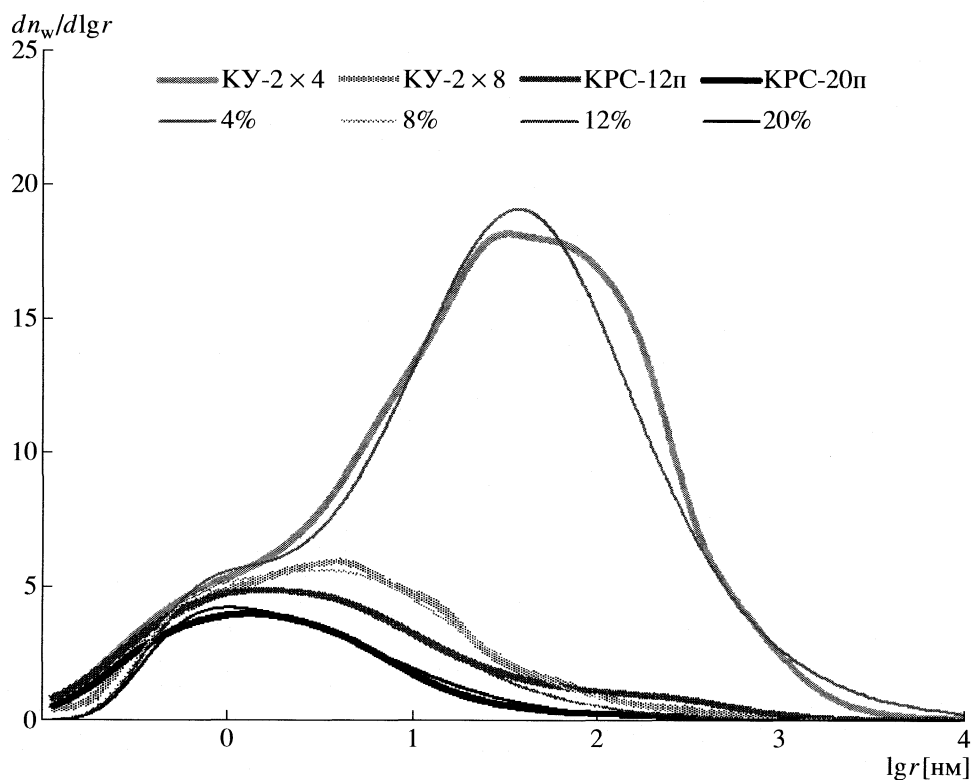


Рис. 4. Изотермы десорбции воды из сульфокатионитов в H^+ -форме в координатах распределения пор по радиусам. Толстые линии – распределения, полученные в экспериментах, тонкие – модельные распределения, рассчитанные из зависимости активности воды от концентрации в растворах мономера.

Таблица 2. Константы распределения воды в полистирольных сульфокатионитах

Ионит	K_w [17]	K_w (ДДП)
КУ-2×4 Н ⁺	0.95	0.95
КУ-2×8 Н ⁺	0.91	0.90
РРС-100 Н ⁺	0.91	0.91
КУ-2×12 Н ⁺	0.87	0.91
КРС-20 Н ⁺	0.78	0.86

Таким образом, в настоящей работе установлено, что метод ДДП может быть использован для изучения свойств гелей полимеров. С его помощью можно получать информацию не только о свойствах компонентов изучаемой системы, но и ее строении. Показано, что при равновесии с паром изотермы десорбции воды из набухших ионитов, полученные методом ДДП, совпадают с изотермами сорбции воды для тех же ионитов, полученными классическим изопиестическим методом.

Методами ОВМ и ДДП определены количества и изучены свойства воды в сульфокатионите с различной сшивкой (4–20% ДВБ). Показано, что граница раздела фаз в системе “вода – набухший ионит” не совпадает с видимой границей гранулы. В набухших полимерах данного типа одновременно присутствуют два типа воды, различающихся активностью, при этом один из них имеет такую же активность, как и вода снаружи.

Положение границы раздела между “связанной” и “свободной” водой, определенное в настоящей работе, хорошо согласуется с положением аналогичной границы, определенным с помощью метода эталонной порометрии [5, 6]. Тогда как по данным ЯМР и ДСК количество “связанной” воды в гелях меньше n_w^i . Однако исследования свойств воды в гелях этими методами подразумевают существенное охлаждение образцов, что может приводить к изменению состава фаз, поэтому вряд ли данные ЯМР и ДСК отражают ситуацию в гелях при нормальной температуре.

Показано, что количества “связанной” и “свободной” воды в ионитах сильно зависят от степени сшивки. Эта зависимость не монотонна: в ионите КУ-2×4 “свободная” вода практически не определяется, в ионитах с 8–12% сшивки ее доля составляет 20–30% от общего количества и уменьшается до 10–15% для КРС-20п. Это можно объяснить тем, что в слабосшитых полимерах сшивка распределена по объему равномернее, чем в среднесшитых, а сильносшитые полимеры из-за жесткого каркаса вообще набухают слабо, и при попадании из пара в воду в частности.

Все полученные результаты хорошо описываются гетерофазной моделью и являются ее экспериментальным подтверждением.

Предложено использовать данные метода ДДП для определения констант распределения воды по методике, изложенной в [17]. Определенные в данной работе значения констант распределения согласуются с величинами, полученными ранее.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой научно-технической программы (код проекта 2006-РИ–112.0/001/0052) и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32297).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березина Н.П., Кононенко И.А., Демина О.А. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 8. С. 955.
2. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 404 с.
3. Николаев Н.И., Григорьева Г.Л., Волков В.И. и др. Ионный обмен/Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 91.
4. Тверской В.А., Шевлякова И.В., Федотов Ю.А., Кравченко В.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1995. Т. 37. С. 549.
5. Вольфович Ю.М., Лужин В.К., Ванюлин А.Н., Школьников Е.И. // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 5. С. 656.
6. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Вольфович Ю.М. // Там же. 1994. Т. 30. № 3. С. 366.
7. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
8. Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. // Патент РФ № 2282850 от 29 апреля 2005 г. БИ № 24 от 27 августа 2006 г.
9. Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. Вып. 2. С. 198.
10. Школьников Е.И., Волков В.В. // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 4. С. 507.
11. Ферапонтов Н.Б. Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, ее экспериментальная проверка и примечание: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2001. 235 с.
12. Шелковникова Л.А., Сарвин В.А., Ферапонтов Н.Б. // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2004. Т. 4. Вып. 5. С. 660.
13. Lapanje S., Dolar D. // Z. Phys. Chem. N.F. 1958. В. 18. Н. 1/2. С. 11.
14. Sundlheim B.R., Waxman M.H., Gregor H.P. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 9. P. 974.
15. Трбов Х.Т. Равновесие между моноионными формами ионитов и растворами простых электролитов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1994.
16. Даванков В.А., Цурюпа М.П. // Итоги науки и техники. 1984. Т. 5. С. 32.
17. Ферапонтов Н.Б., Коробов М.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15. 547.458:541.141:547.821.2:548.737

СВОЙСТВА КВИНТЕТНЫХ ДИНИТРЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ 2,4,6-ТРИАЗИДО-3,5-ДИХЛОРПИРИДИНА

© 2008 г. С. И. Кузина, Д. В. Корчагин, Г. В. Шилов, А. И. Михайлов,
С. В. Чапышев, С. М. Алдошин

Российская академия наук, Институт проблем химической физики, Московская область, г. Черноголовка

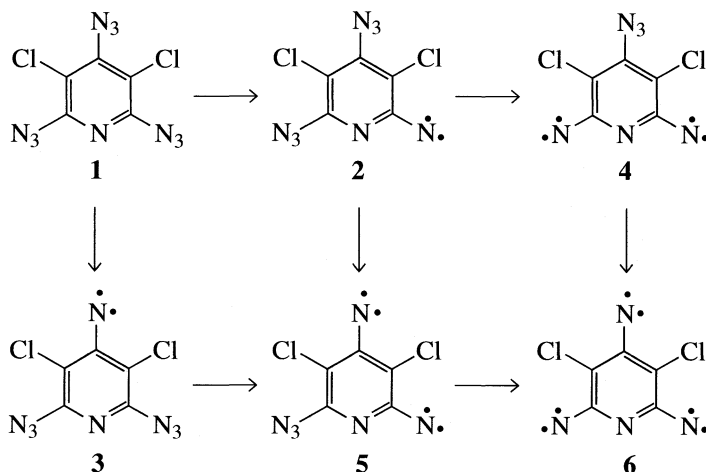
E-mail: alfaim@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.04.2007 г.

Методом ЭПР изучен γ -радиолиз кристаллического 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина (ТАХП). Молекулярная и кристаллическая структура ТАХП исследована методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что продолжительный радиолиз ТАХП при 77 К вызывает появление в спектрах ЭПР характеристических сигналов квинтетных 2,6-динитрено-4-азидо-3,5-дихлорпиридина (2,6-ДН) и 2,4-динитрено-6-азидо-3,5-дихлорпиридина (2,4-ДН). Преимущественное разложение α -азидных групп ТАХП объяснено особенностями его молекулярного и кристаллического строения. Исследованы процессы насыщения сигналов ЭПР квинтетных 2,6-ДН и 2,4-ДН и одноэлектронных радикалов с $S = 1/2$ при увеличении мощности СВЧ-поля. Установлено, что квинтетные динитрены термически неустойчивы и сохраняются в кристаллах ТАХП до 245–250 К.

Методами ЭПР [1] и ИК [2]-спектроскопии установлено, что фотолиз триазида **1** (ТАХП) в твердом аргоне при 7 К и в замороженных при 4–77 К растворах 2-метилтетрагидрофурана включает последовательное образование триплетных

(двухэлектронных, $S = 1$) нитренов **2** и **3**, квинтетных (четырёхэлектронных, $S = 2$) динитренов **4** и **5** и шестизэлектронного септетного тринитрена **6** ($S = 3$), имеющих, соответственно, 2, 4 и 6 свободных валентностей



Если фотолиз проводить светом с длиной волны $\lambda = 335$ нм, то реакция протекает селективно, давая в качестве конечных продуктов квинтетные динитрены **4** и **5** в соотношении 4/1 [3]. Квантово-химические расчеты показали [1], что динитрены **4** и **5** имеют основные квинтетные спиновые состояния, лежащие на 12–14 ккал/моль ниже их возбужденных триплетных спиновых состояний. Действительно, интенсивность сигналов ЭПР динитренов **4** и **5** в диапазоне температур от 4 до 70 К подчинялась закону Кюри [1], подтвер-

ждая тем самым правильность квантово-химических расчетов. Квинтетные динитрены с *мета*-ориентацией нитреновых центров в ароматическом ядре обычно дают 12 сигналов в спектрах ЭПР X-диапазона в области от 0 до 1000 мТ [4], однако в спектрах ЭПР квинтетных динитренов **4** и **5** наблюдаются только сигналы их Y_2 -переходов между подуровнями W_{-1} и W_0 соответственно при 334.5 и 301 мТ [1, 3]. Такие спектры ЭПР типичны для многих квинтетных динитренопиридинов [5].

Для получения органических магнитных материалов на основе квинтетных динитренов **4** и **5** большой интерес представляет выяснение их термической стабильности в твердой фазе, в частности в кристаллах исходного ТАХП. Недавние магнитные измерения с помощью СКВИД-магнетометра показали [6], что кристаллы ТАХП под действием света с $\lambda > 310$ нм в течение 30 мин при $T = 2-4$ К эффективно превращаются из диамагнетика в парамагнетик со средним спином $S = 1.8$, что свидетельствует об образовании квинтетных динитренов **4** и **5**.

Серьезный недостаток фотохимического метода генерирования нитренов в кристаллах азидов заключается в том, что фотохимические реакции протекают только в поверхностных слоях кристаллов. Возможным решением данной проблемы могло быть использование γ -радиолиза в качестве альтернативного метода генерирования нитренов в кристаллах азидов. С целью получения высокоспиновых нитренов радиолизом в настоящей работе методом ЭПР исследован низкотемпературный радиолиз кристаллического ТАХП и поведение парамагнитных продуктов радиолиза в зависимости от температуры. Молекулярное и кристаллическое строение ТАХП исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,4,6-Триазидо-3,5-дихлорпиридин синтезировали по известной методике [7]. Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре КМ-4 (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, температура 293 К, $\omega/2\theta$ -сканирование). Использовали кристалл размером $0.2 \times 0.2 \times 0.7$ мм. Образец при непрерывном действии рентгеновского излучения разрушался примерно через 8 ч, поэтому эксперимент проводили на двух образцах. Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 отражениям, найденным в диапазоне углов θ от 5 до 10°. Структура расшифровывалась прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнялись в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL [8]. Триазид **1** кристаллизуется в триклинной сингонии, параметры элементарной ячейки $a = 3.774(1)$ Å, $b = 12.111(2)$ Å, $c = 13.446(3)$ Å, $\alpha = 83.30(3)^\circ$, $\beta = 87.50(3)^\circ$, $\gamma = 86.73(3)^\circ$, $V = 609.0(2)$ Å³, $z = 2$, пространственная группа $P(-1)$, $R_1 = 0.0841$ для 1087 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$.

Для γ -облучения навески кристаллов триазида (~50 мг) помещали в ампулы из бессигнального стекла СК-46 и после вакуумирования ампулы запаивали. Радиолиз проводили при 77 и 300 К на

установке “Гамма-ток 100” (мощность γ -излучения изотопа $^{60}\text{Co} - 1.5$ Гр/ч). Разогрев облученных (при 77 К) образцов триазида проводили в термостате, охлаждаемом парами жидкого азота. После термостатирования в течение 10–12 мин при заданной температуре образцы погружали в жидкий азот для регистрации спектров ЭПР. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К и мощности СВЧ-поля $\sim 10^{-3}$ мВт на радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-21 ($\nu = 9.600$ ГГц, рабочая область магнитного поля от 0 до 400 мТ). Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) определяли по спектрам ЭПР, используя в качестве центрального эталона образец стабильного радикала с известным числом спинов (боковым эталоном служил сигнал Cr^{3+} в кристалле рубина). Абсолютная ошибка измерений, включая регистрацию и двойное интегрирование спектров, составляла $\pm 15\%$, что обычно для метода ЭПР.

Эффекты насыщения сигналов ЭПР изучались в диапазоне мощности СВЧ поля от 10^{-3} до 10 мВт на входе в резонатор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеноструктурные исследования. При непрерывном действии рентгеновского излучения кристаллы ТАХП постепенно темнели и примерно через 8 ч разрушались. Такая высокая чувствительность азидов к действию рентгеновского излучения объясняется постепенным накоплением в кристаллах образующегося при разложении азидных групп молекулярного азота, который при достижении критического объема инициирует быстрое механическое разрушение кристаллов [9]. Особенно быстро под действием рентгеновского излучения разрушаются кристаллы ароматических азидов, в молекулах которых азидные группы сильно сопряжены с ароматическим ядром [10]. Это объясняется тем, что после возбуждения ароматического ядра энергия возбуждения передается по химическим связям на азидные группы, инициируя диссоциацию связей $\text{N}-\text{N}_2$ [11]. Поэтому число изученных методом рентгеноструктурного анализа ароматических азидов очень мало и, как правило, относится к азидам, имеющим слабо сопряженные азидные группы с ароматическим ядром [10, 12, 13].

Молекулярная структура ТАХП приведена на рис. 1. Все три азидные группы имеют примерно одинаковые длины связей $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{N}_2$ и $\text{N}=\text{N}$ (таблица), которые в пределах ошибок совпадают с таковыми в молекулах других ранее изученных ароматических азидов [12, 13]. Вместе с тем, валентные углы $\text{C}-\text{N}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{N}-\text{N}$ в α - и γ -азидных группах ТАХП существенно различаются (таблица). Это связано с разной степенью сопряжения α - и γ -азидных групп с пиридиновым кольцом. Расположенная в γ -положении азидная группа испы-

тывает стерические взаимодействия с соседними атомами хлора и выталкивается из плоскости пиридинового кольца, частично утрачивая с ним свое сопряжение. Торсионный угол C4–C3–N2–N3 для этой азидной группы составляет 20.1°. Напротив, не испытывающие стерических препятствий со стороны соседних атомов α -азидные группы ТАХП в значительно меньшей степени выступают из плоскости пиридинового кольца (торсионные углы N1–C1–N5–N6 и N1–C5–N8–N9 соответственно равны –5.9 и 5.0°). Выявленные различия в строении α - и γ -азидных групп ТАХП позволяют предположить, что более чувствительными к действию ионизирующего излучения должны быть α -азидогруппы, разложение которых приведет к образованию квинтетного динитрена 4.

Кристаллическая структура образована молекулами ТАХП и разупорядоченными молекулами метанола, который использовался в качестве растворителя при кристаллизации. На рис. 2 представлены проекции фрагментов кристаллической структуры на плоскости (*ac*) и (*bc*). Молекулы ТАХП, размножаясь трансляциями, образуют стопки вдоль оси *a*. Межплоскостное расстояние в стопках равно 3.35 Å. Молекулы соседних стопок связаны между собой центром инверсии. Энергия кристаллической решетки, рассчитанная с использованием “6-*exr*”-потенциала [14], составляет –16.18 ккал/моль, причем наибольший вклад в нее вносит энергия межмолекулярных взаимодействий ($E_{\text{ММВ}}$) в трансляционных стопках (–9.22 ккал/моль). Каждая молекула ТАХП имеет межмолекулярные контакты с тремя молекулами из соседних стопок (N4...C12' 3.21 Å, N7...C11' 3.32 Å, N10...C12' 3.34 Å, рис. 2b), величины $E_{\text{ММВ}}$ между ними равны соответственно –2.31, –1.54, –1.53 ккал/моль. Разупорядоченные молекулы метанола размещаются в каналах между стопками молекул ТАХП.

Располагаясь в плоскости антипараллельно друг к другу, молекулы ТАХП выстраиваются в цепочку вдоль оси *c* (рис. 2б). Такой тип упаковки молекул ТАХП реализуется благодаря электростатическим взаимодействиям атомов азота азидных групп [12]. Межмолекулярные контакты N5...N5' и N8...N8' (3.29 Å) свидетельствуют о наличии слабых взаимодействий между этими атомами. Таким образом, в кристаллической структуре имеются все предпосылки к тому, что гене-

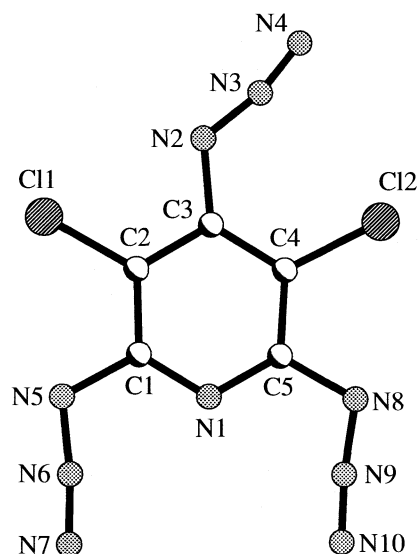


Рис. 1. Молекулярная структура 2,4,6-триазидо-3,5-дихлорпиридина.

рируемые на атомах N5 и N8 при разложении ТАХП нитреновые центры имеют возможность вступать в реакцию рекомбинации с образованием азосоединений [12]. Вероятность таких реакций особенно высока для квинтетных динитренов 4, нитреновые центры которых наиболее сближены (рис. 2б).

Радиолиз ТАХП. На начальных стадиях радиолиза ТАХП (дозы < 20 кГр, 77 К) в спектрах ЭПР регистрируются два перекрывающихся сигнала, суперпозиция которых представлена на рис. 3, спектр 1. Интенсивный анизотропный триплет одноэлектронного радикала R_1^{\bullet} ($S = 1/2$) налагается на синглет квинтетного динитрена 4 при 334.5 мТ и $g = 2.001$ (в спектре 1 отмечен звездочкой). По форме линии и своим параметрам (величине среднего g -фактора $g = 2.004$ и тензора сверхтонкого взаимодействия $A_{zz} = 3.4$ мТ) анизотропный триплет близок к спектру нитроксильных радикалов в твердых растворах (спектр отмечен пунктиром) [15]. Радикалы с $S = 1/2$ всегда наблюдаются при облучении кристаллических азидов [12, 16], и их появление обусловлено другими (кроме разрушения азидных групп) процессами деструкции триазидов. Появление при радиолизе ТАХП радикала R_1^{\bullet} с частичной локализацией свободной ва-

Геометрические параметры азидных групп триазида 1

Группа	$R_{\text{C-N}}$, Å	$r_{\text{N-N}_2}$, Å	$r_{\text{N-N}}$, Å	$\angle\text{CNN}$, град	$\angle\text{NNN}$, град	(N=C)CNN, град
2-N ₃	1.403(8)	1.247(8)	1.098(8)	112.6(5)	173.0(7)	–5.9
4-N ₃	1.384(8)	1.249(9)	1.111(9)	121.9(6)	166.8(8)	20.1
6-N ₃	1.421(8)	1.237(9)	1.114(9)	111.9(5)	173.7(7)	5.0

Примечание. Азидогруппа N5–N6–N7 условно обозначена как группа 2-N₃.

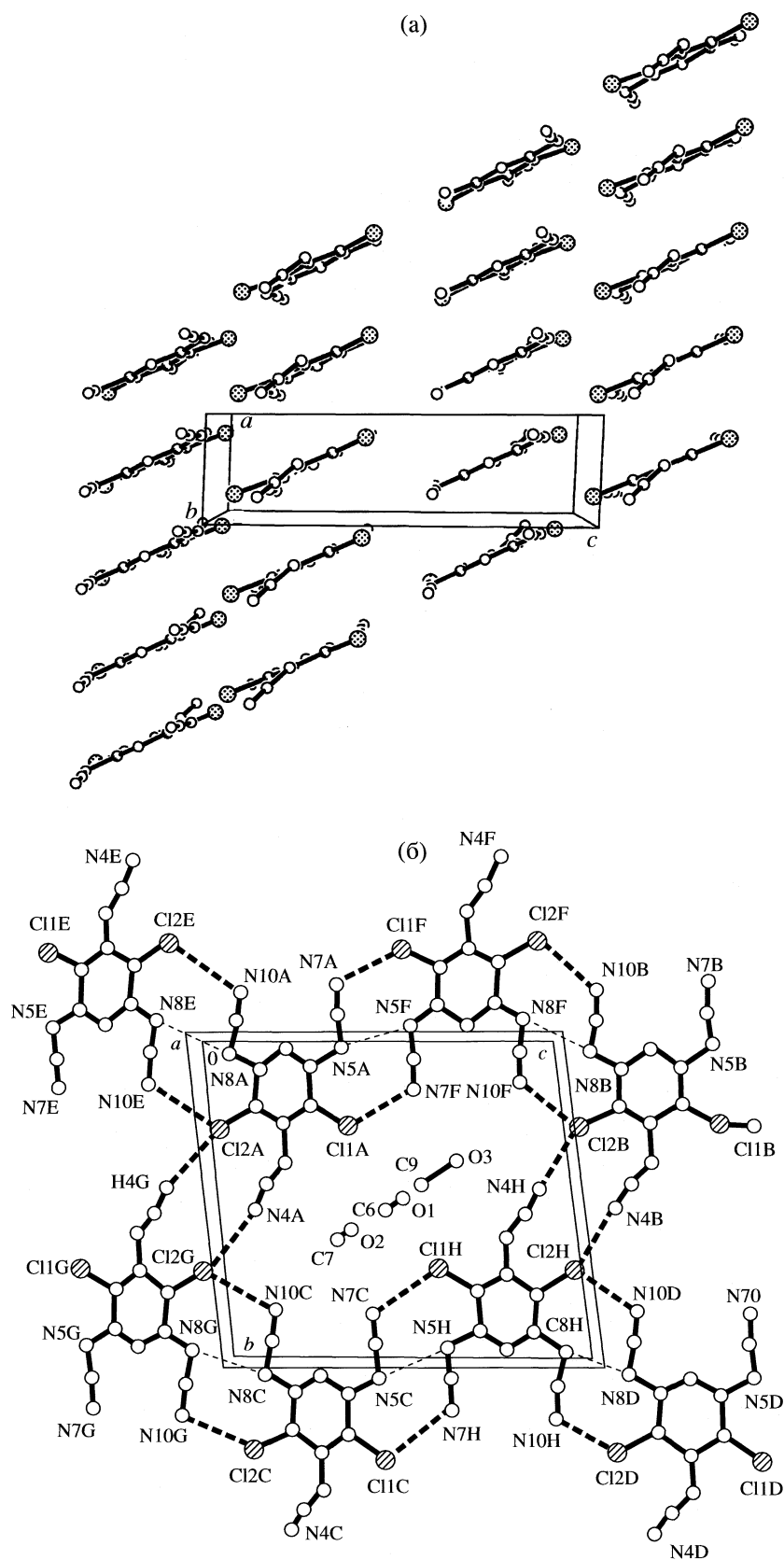


Рис. 2. Проекция фрагмента кристаллической структуры ТАХП на плоскость ac (а) и кристаллической структуры ТАХП на плоскость bc (пунктиром показаны межмолекулярные контакты между стопками молекул) (б).

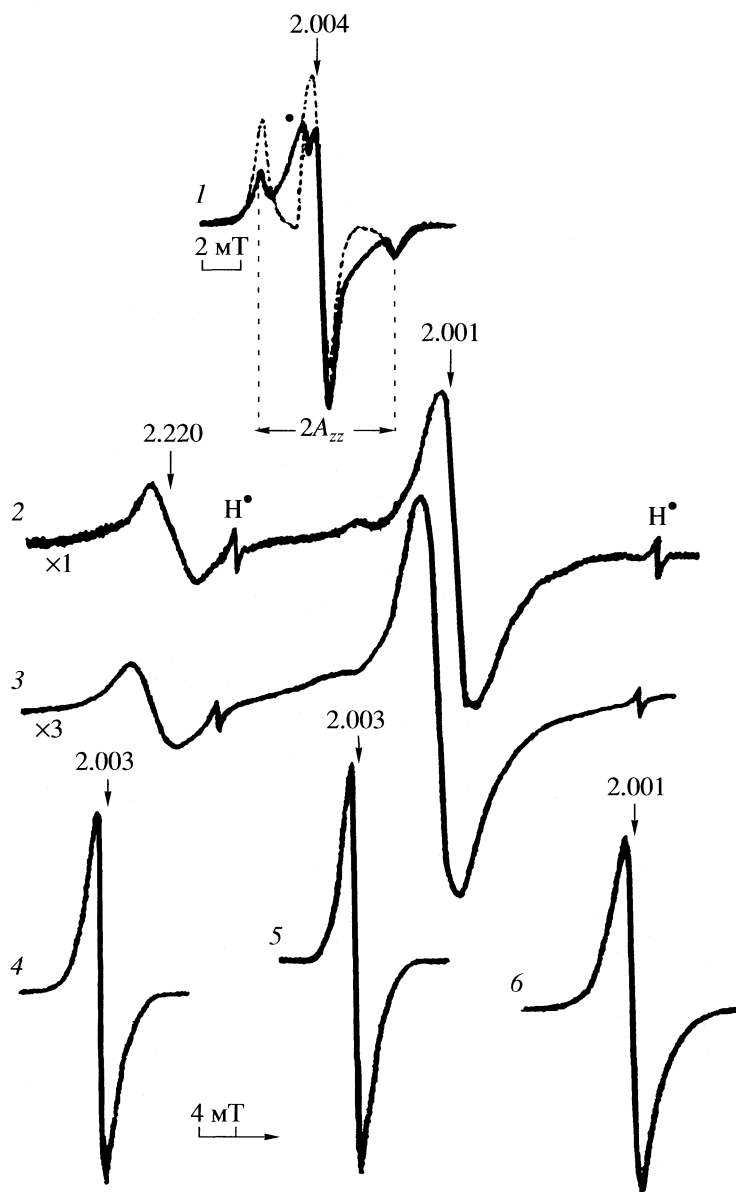


Рис. 3. Спектры ЭПР γ - (1–5) и УФ-облученного (6) ТАХП: доза 2 (1) и 1000 кГр при 77 (2,3) и 300 К (4); 5 – после разогрева образца 2 до комнатной температуры; 6 – сигнал УФ-облученного ($\lambda \geq 236$ нм) при 77 К ТАХП; 3 – спектр 2, зарегистрированный при СВЧ-мощности ~ 100 мВт. (Знаком H^\bullet в спектре 2 отмечены линии сигнала атомарного водорода в стеклянной ампуле, содержащей образец.) Регистрация спектров при 77 К.

лентности на пиридиновом атоме азота может быть результатом реакции диссоциативного захвата электрона атомом хлора с образованием радикала R_1^\bullet и аниона хлора. Такие реакции обусловлены ионными и электрон-транспортными процессами радиолиза и характерны для хлорсодержащих органических соединений.

Сигнал квинтетного динитрена 4 относится к линии его Y_2 -перехода и является самым интенсивным в спектрах ЭПР 2,6-динитренопиридинов [1, 5]. Остальные 11 сигналов динитрена 4 имеют очень низкую интенсивность и обычно неразличимы в спектрах ЭПР [3].

С повышением дозы до 40 кГр в спектрах ЭПР появлялся новый сигнал при 300.9 мТ, относящийся к линии Y_2 -перехода квинтетного динитрена 5 [1]. При дозах выше 500 кГр процесс разрушения азидных групп и накопления динитренов становится преобладающим, и синглет динитрена 4 перекрывает сигнал радикала R_1^\bullet . После длительного радиолиза (при дозе 1000 кГр) спектр ЭПР ТАХП включает две синглетных линии – сигнал квинтетного динитрена 4 при 334.5 мТ ($\Delta H \cong 4.5$ мТ, $g = 2.001$) и квинтетного динитрена 5 при 300.9 мТ ($\Delta H \cong 5.0$ мТ, $g = 2.220$), отношение площадей которых примерно равно 4:1 (рис. 3,

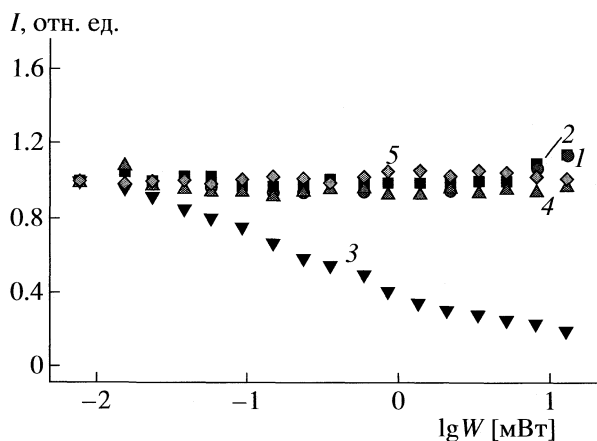


Рис. 4. Кривые насыщения по СВЧ-мощности (W) сигналов ЭПР квинтетных динитренов **4** (1), **5** (2) и свободнорадикального центра R_2^{\cdot} (3) в γ -облученном ТАХП; **4** – динитрена **4** в УФ-облученном триазида; **5** – контрольная кривая насыщения внутреннего стандарта Cu^{2+} . Регистрация спектров проводилась относительно интенсивности ненасыщаемого сигнала бокового стандарта (ионы Cr^{3+} в кристалле рубина).

спектр 2). Данный спектр практически идентичен спектру ЭПР продуктов фотолиза ТАХП в замороженных при 77 К растворах 2-метилтетрагидрофурана [3]. Синглетная форма спектров без признаков СТС свидетельствует о сильном обменном взаимодействии между четырьмя электронами квинтетных центров, а существенное различие в резонансном значении магнитного поля позволяет надежно регистрировать и идентифицировать динитрены методом ЭПР. При этом следует отметить, что сигнал динитрена **4** остается суперпозицией квинтетного и свободнорадикального ($S = 1/2$) резонанса, причем после 1000 кГр вклад радикала R_1^{\cdot} не превышал 25%.

В области 200–210 мТ не обнаружено сигналов септетного ($S = 3$) тринитрена **6** [1]. Это может быть связано с недостаточно высокой стабильностью тринитрена **6** к действию ионизирующего излучения. Так, например, ранее было установлено, что фотолиз кристаллического 2,4,6-триазида-1,3,5-триазина при 4 К тоже дает только триплетный 2-нитрено-4,6-диазида-1,3,5-триазин и квинтетный 2,4-динитрено-6-азида-1,3,5-триазин без каких-либо следов образования септетного 2,4,6-тринитрено-1,3,5-триазина [16]. Из-за ограничения рабочего поля нашего ЭПР-спектрометра (400 мТ) зарегистрировать сигналы триплетных ($S = 1$) нитренов **2** и **3** при 705 мТ [1, 3] в ходе радиолиза ТАХП не представлялось возможным. Другие, по-видимому, молекулярные процессы, сопровождающие радиолиз (особенно с выделением молекулярного азота), приводят к глубокому разрушению кристаллов триазида, в том числе и при X -облучении при 300 К.

Радиолиз ТАХП при 300 К сопровождался накоплением (с радиационным выходом $G_{R2} \approx 0.15$) ПМЦ с синглетным спектром ЭПР. Параметры синглета (ширина $\Delta H = 1.4$ мТ, g -фактор 2.003, характерный для полисопряженных радикалов) не изменялись в зависимости от температуры регистрации (77–300 К) и присутствия кислорода. Высокая термическая стабильность и химическая инертность ПМЦ, придающих образцам желтую окраску, дают основание отнести синглет к одноэлектронным радикалам R_2^{\cdot} с системой сопряженных связей (рис. 3, спектр 4). Радикальное состояние R_2^{\cdot} со спином $S = 1/2$ подтверждается также эффектом быстрого насыщения сигнала ЭПР (рис. 4, кривая 3).

Исходя из пространственной сближенности α -азидных групп в соседних стопках кристаллического ТАХП, можно предположить, что основными молекулярными продуктами радиолиза при 300 К являются азо- и полиазосоединения пиридинового типа, образование которых наблюдается при УФ-облучении азидов в твердой фазе [5, 12]. Отсутствие квинтетных **4** и **5** динитренов среди продуктов радиолиза кристаллического ТАХП при 300 К представляется вполне закономерным. При этой температуре первично образующиеся из триазида нитрены вступают во вторичные реакции, превращаясь в устойчивые радикалы с сопряженными связями. При разогреве радиолизоблаженных (при 77 К) образцов ТАХП до комнатной температуры в спектрах ЭПР так же, как и при радиолизе ТАХП при 300 К, регистрируется синглет радикалов R_2^{\cdot} с такими же радиоспектроскопическими и релаксационными характеристиками (рис. 3, спектр 5).

Полученные результаты показывают, что низкотемпературный радиолиз и фотолиз замороженных растворов ТАХП приводят к образованию одних и тех же высокоспиновых парамагнитных продуктов – квинтетных динитренов **4** и **5**. Как и в случае фотолиза, радиолиз кристаллического ТАХП протекает селективно, преимущественно разлагая лежащие в плоскости пиридинового кольца α -азидные группы, обладающие (согласно рентгеноструктурным данным) повышенной лабильностью. Фотолиз кристаллического ТАХП протекает еще более селективно: УФ-облучение при 77 К сопровождается накоплением единственного высокоспинового 2,6-динитрена (рис. 3, спектр 6) в суперпозиции с синглетом радикала R_2^{\cdot} ($S = 1/2$). При этом спектр 6 по ширине ($\Delta H = 1.4$ мТ) заметно отличается от аналогичного спектра динитрена **4**, полученного при радиолизе (в спектре 2 величина $\Delta H = 4$ мТ).

Насыщение сигналов ЭПР квинтетных динитренов. Исследование влияния мощности СВЧ-поля на интенсивность сигналов ЭПР пара-

магнитных продуктов радиолиза ТАХП выявило принципиальное различие в эффектах насыщения сигналов дублетных радикалов R_2^{\cdot} с $S = 1/2$ и квинтетных радикалов с $S = 2$. На рис. 4 приведены кривые изменения интенсивности сигналов квинтетных динитренов 4 (кривая 1) и 5 (кривая 2), дублетного радикала R_2^{\cdot} (кривая 3) и не насыщающегося внутреннего стандарта $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (кривая 5) с ростом мощности СВЧ-поля до 10 мВт. Кривые сняты в относительных единицах, т.е. текущие значения интенсивности (I) сигнала относили к начальному значению (I_0), зарегистрированному при минимальном значении мощности. Регистрацию всех сигналов проводили относительно интенсивности сигнала бокового стандарта (Cr^{3+}). Как известно, медь относится к сравнительно тяжелым элементам и ион Cu^{2+} в кристалле $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ не насыщается в милливатном диапазоне СВЧ при 77 К из-за значительных спин-орбитальных и обменных взаимодействий. При этом практически горизонтальная контрольная кривая 5 свидетельствует о ненасыщаемости и бокового стандарта Cr^{3+} . В отличие от квинтетов, сигнал одноэлектронного радикала R_2^{\cdot} с ростом мощности СВЧ-поля быстро насыщается и его интенсивность стремится к нулю. Интенсивность сигналов квинтетных динитренов 4 и 5 в диапазоне мощности от 10^{-2} до 10 мВт растет пропорционально интенсивности бокового стандарта (при неизменной ширине спектральных линий), что указывает на ненасыщаемость сигналов квинтетных состояний (рис. 3, спектр 2).

Обнаруженный эффект можно использовать для идентификации квинтетных молекул, получаемых в смеси с другими парамагнитными продуктами низкой мультиплетности. Так, в процессе низкотемпературного (77 К) фотолиза поликристаллического ТАХП сигнал единственного высокоспинового 2,6-динитрена (рис. 3, спектр 6) появлялся в суперпозиции с сигналом радикала R_2^{\cdot} , и только с помощью теста по насыщению (рис. 4, кривая 4) было установлено наличие динитрена в продуктах фотолиза триазида. Кроме того, стандартная кривая 3 насыщения сигнала ЭПР, радиолизованного при 300 К, ТАХП подтверждает (в дополнение к спектральным данным), что при высокой температуре в триазида образуются не высокоспиновые, а обычные радикальные состояния R_2^{\cdot} с $S = 1/2$. С помощью теста по насыщению мы проследили также процесс термопревращения динитренов при разогреве радиолизованного ТАХП от 77 до 300 К и выше.

Термическая стабильность квинтетных динитренов в кристаллах ТАХП. Для определения термической устойчивости квинтетных динитренов были сняты кривые разогрева облученных образ-

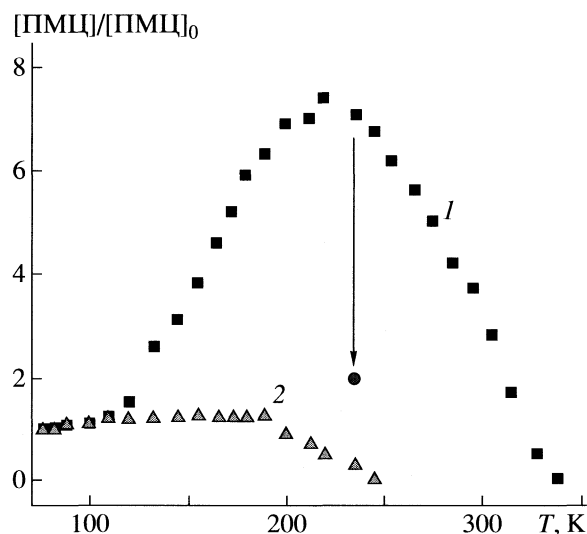


Рис. 5. Изменение концентрации динитренов 4 (1) и 5 (2) в процессе разогрева радиолизованных (при 77 К) образцов ТАХП. Начальная концентрация динитренов $[ПМЦ]_{0(4)} \cong 9.1 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$, $[ПМЦ]_{0(5)} \cong 2.9 \times 10^{17} \text{ г}^{-1}$. Стрелкой на кривой 1 указана температура (235 К), при которой спектры регистрировали при СВЧ-мощности 10–100 мВт.

цов ТАХП (рис. 5). При этом образцы, облученные при 77 К, выдерживали в течение 10–12 мин при заданной температуре, а регистрацию спектров проводили при 77 К. На начальном участке кривых разогрева концентрацию ПМЦ определяли по площади сигналов Y_2 -переходов, соответствующих спектрам динитренов 4 и 5.

Концентрация ПМЦ, соответствующая динитренам 4, с ростом температуры не убывает, а начинает увеличиваться после 100 К (кривая 1). Кривая 2 характеризует концентрацию динитренов 5, которая в диапазоне температур 77–190 К практически не изменяется. По-видимому, повышенная стабильность этого динитрена обусловлена устойчивостью γ -азидогруппы. В ходе разогрева при 235 К спектры (после стандартной записи при 10^{-3} мВт) регистрировали при СВЧ-мощности ≥ 10 мВт. При этом резкое уменьшение интенсивности сигнала в режиме насыщения указывало на низкое содержание квинтетных динитренов (вертикальная стрелка при 235 К на кривой 1) и на то, что появляющиеся при разогреве новые ПМЦ насыщаются так же, как и сопряженные радикалы R_2^{\cdot} ($S = 1/2$), стабилизирующиеся при 300 К. Общая концентрация ПМЦ в области 200–230 К увеличивалась в ~ 7.4 раза. После гибели квинтетного динитрена 5 (при 245 К) ширина синглета в спектрах ЭПР уменьшалась до $\Delta H = 1.4$ мТ, а g -фактор изменялся от 2.001 до $g = 2.003$ (рис. 3, спектр 5), что согласуется с параметрами сигнала радикалов R_2^{\cdot} , выделенных в процессе радиолиза ТАХП при 300 К (спектр 4). Полная гибель этих

ПМЦ завершалась в области 333 К (температура плавления ТАХП). Следовательно, при разогреве облученного (при 77 К) ТАХП сигналы динитренов **4** и **5** (а возможно, и триплеты монокитренов **3**) трансформируются в синглет одноэлектронных радикалов R_2^{\cdot} ($S = 1/2$), которые являются продуктом термопревращения многоспиновых нитренов.

Из данных по разогреву радиолитованных образцов можно заключить, что высокоспиновые динитрены сохраняются в собственной кристаллической матрице ТАХП до 245–250 К, что согласуется с результатами [16] о гибели других квинтетных динитренов.

Примеры резкого роста концентрации ПМЦ при разогреве или оптическом отбеливании радиолитованных систем в радиационной химии известны, их связывали с переходом ионных диамагнитных структур в парамагнитные радикальные состояния [17, 18]. Эффект увеличения концентрации парамагнитных центров при нагреве облученных образцов триазида в действительности имеет много причин. Он может быть связан с увеличением вероятности радиоспектроскопических переходов при превращении системы с $S = 2$ в систему с $S = 1/2$ и с тем, что при этом из каждого “квинтета” может образоваться четыре радикала с $S = 1/2$; с превращением квинтетных центров с сильно анизотропными переходами и, соответственно, сильно “растянутыми” спектрами в полиспраженные радикалы с более узкими изотропными спектрами; с реакцией превращения триплетных состояний с $S = 1$ в R_2^{\cdot} с $S = 1/2$; с дополнительной генерацией динитрена **4** за счет термического “отбеливания” диамагнитных структур и др. Для установления механизма термических превращений динитренов **4** и **5** необходимы дальнейшие исследования. Тем не менее, очевидно, что по величине максимальной концентрации образовавшихся ПМЦ (при 200–240 К) можно по порядку величины оценить общее количество накопленных динитренов как $1.2 \times 10^{18} \text{ г}^{-1}$ и их радиационные выходы: $G_4 \approx 0.035$ и $G_5 \approx 0.012$ на 100 эВ. Поскольку увеличение концентрации ПМЦ близко к суммарному числу реагирующих неспаренных электронов, то, по-видимому, и вероятности переходов Y_2 в нитреновых многоспиновых системах близки к вероятности перехода в “моноспиновой” системе радикала R_2^{\cdot} .

Таким образом, низкотемпературный γ -радиолит кристаллических триазидов может с успехом использоваться для генерирования высокоспиновых нитренов и получения магнитноактивных органических материалов. Радиолит кристаллического ТАХП при 77 К протекает селективно, преимущественно разлагаются лежащие в плоскости пиридинового кольца α -азидные группы. Изолированные в кристаллах азидов квинтетные динит-

рены полностью погибают при разогреве до 245–250 К. Показано, что сигналы квинтетных динитренов не насыщаются с повышением мощности СВЧ-поля и этот эффект можно использовать для спектральной идентификации высокоспиновых молекул, получаемых в смеси с другими радикальными продуктами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32410; 06-03-32898).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chapyshev S.V., Walton R., Sanborn J.A., Lahti P.M. // J. Amer. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 8. P. 1580.
2. Chapyshev S.V., Kuhn A., Wong M., Wentrup C. // Ibid. 2000. V. 122. № 8. P. 1572.
3. Chapyshev S.V., Walton R., Lahti P.M. // Mendeleev Commun. 2000. № 5. P. 187.
4. Чанышев С.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. Т. 55. № 7. С. 1085.
5. Chapyshev S.V., Walton R., Serwinski P.R., Lahti P.M. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. № 32. P. 6643.
6. Моргунов Р.Б., Бердинский В.Л., Курман М.В. и др. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 1. С. 37.
7. Chapyshev S.V. // Mendeleev Commun. 1999. № 4. P. 164.
8. Sheldrick G.M. // (08/06/2000). SHELXTL. V. 6.14, Structure Determination Software Suite, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, USA.
9. Боуден Ф., Иоффе А. // Быстрые реакции в твердых веществах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 31.
10. Parkanyi L., Besenyi G. // J. Mol. Struct. 2004. V. 691. P. 97.
11. Backes J. // Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1992. Bd. E16C. S. 67.
12. Sasaki A., Mahe L., Izuoka A., Sugawara T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. № 6. P. 1259.
13. Kessenich E., Klapotke T.M., Knizek J. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 1998. № 4. P. 2013.
14. Тимофеева Г.В., Черникова Н.И., Зорький П.М. // Успехи химии. 1980. Т. 69. С. 966.
15. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. М.: Химия, 1973. 408 с.
16. Nakai T., Sato K., Shiomi D. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. V. 334. P. 157.
17. Кузина С.И., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А. и др. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 1. С. 12.
18. Кузина С.И., Пивоваров А.П., Кирюхин Д.П. и др. // Там же. 2002. V. 36. № 1. P. 19.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 541.1.536.77

**СТРУКТУРА ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ ИОНИЗИРОВАННОЙ
МОЛЕКУЛЫ HCl В ПАРАХ ВОДЫ**

© 2008 г. С. В. Шевкунов

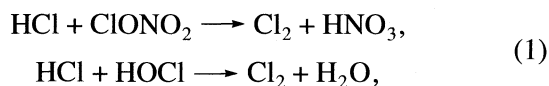
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

E-mail: root@svsh.tu.neva.ru

Поступила в редакцию 13.06.2007 г.

Методом Монте-Карло в большом каноническом статистическом ансамбле моделируются кластеры $H_3O^+(H_2O)_nCl^-$ в термическом и материальном контакте с парами воды в условиях, близких к естественным условиям в стратосфере. Применена детальная модель, учитывающая непарные поляризационные и ковалентные взаимодействия. Рассчитаны корреляционные функции, распределения плотности, энергия Гиббса и энтропия как функции межмолекулярного расстояния. Механизм стабилизации ионизированного состояния HCl обусловлен формированием специфической структуры гидратной составляющей кластера, обладающей низкой энергией Гиббса и энтропией.

Интерес к гидратации ионов хлора в парах воды обусловлен проблемой неустойчивости озонового слоя в верхних слоях атмосферы. Озон O_3 разрушается, главным образом, в реакции окисления с хлором, который, согласно современным данным, активно накапливается в микрокристаллах льда, входящих в состав стратосферных облаков на высотах до ста километров над поверхностью Земли [1–3]. Накопление хлора происходит в форме нейтральных по отношению к озону соединений HCl и ClONO₂. В периоды сезонных потеплений хлор высвобождается в молекулярной форме в реакциях



протекающих на поверхности льда, а затем под действием ультрафиолета переходит в активную атомарную форму и окисляется в реакции с озоном. Образовавшаяся окись хлора и свободный хлор взаимодействуют с атмосферными газами NO₂ и CH₄, формируя химически инертные по отношению к озону комплексы ClONO₂, HCl и HOCl, которые повторно адсорбируются поверхностью микрочастиц льда. Таким образом, присутствующий в атмосфере хлор оказывается вовлеченным в многократно повторяющиеся циклы разрушения озонового защитного слоя. В основе механизма накопления хлора в атмосфере лежит аномально высокая адсорбционная способность поверхности льда по отношению к хлористому водороду, которая подтверждается и в лабораторных экспериментах [4–11]. Попытки объяснить высокую адсорбционную способность льда в рамках простой физической сорбции молекул HCl потерпели неудачу. Компьютерное моделирование показало [12], что скорость адсорбции молекул HCl на по-

верхности льда на порядки отличается от наблюдаемой в реальном эксперименте. Наиболее вероятным следует считать механизм, в котором адсорбция HCl предшествует распаду молекулы на ионы.

Согласно кластерной гипотезе ионизации, диссоциация молекул HCl на ионы происходит в кластерах молекул воды, причем гидратная оболочка молекулы формируется в прилегающем к поверхности льда микроскопическом слое, насыщенном испаряющейся с поверхности льда влагой. В этой зоне давление паров близко к насыщающему и повышается в периоды сезонных потеплений в стратосфере, чем, вероятно, объясняется сезонная цикличность образования “озоновых дыр” [1–3].

До последнего времени значительные усилия предприняты в исследовании возможности ионизации молекулы HCl в кластерах молекул воды в отсутствие термических флуктуаций и материального контакта с паром [13–15]. Методами квантовой химии рассчитаны положения молекул в устойчивых конфигурациях кластеров HCl(H₂O)_n для относительно небольших n. Условия расчетов соответствовали нулевой температуре. Сделано заключение, что распад HCl на ионы возможен в кластерах с n ≥ 4. Превышение внутримолекулярного расстояния в HCl над расстоянием до ближайшей молекулы воды в кластере рассматривалось как признак диссоциации. Нельзя безусловно согласиться с таким критерием, поскольку распад молекулы на ионы предполагает, кроме разрыва короткодействующих связей ковалентного типа, еще и преодоление дальнедействующих кулоновских сил.

В [16–19] методом Монте-Карло изучены термодинамические характеристики комплекса H₃O⁺(H₂O)_nCl⁻, рассчитана зависимость потенциала

средней силы от межмолекулярного расстояния. Согласно полученным данным, кластер $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ представляет собой сильно поляризованное устойчивое образование с высоким значением дипольного момента и собственным сильным электрическим полем. Разделение зарядов в кластере обеспечивает сильное электростатическое взаимодействие с поверхностью льда, а гидратная составляющая комплекса способствует встраиванию ионов в поверхностные слои. Структура гидратированных ионных пар определяет их устойчивость и механизм прилипания к адсорбирующей поверхности. До последнего времени структура гидратных оболочек ионных пар остается малоизученной. Представленная работа призвана восполнить этот пробел.

ПРОБЛЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ ИОНИЗИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В КЛАСТЕРАХ

Механизм диссоциации в молекулярных кластерах качественно отличается от такового в макроскопической жидкой фазе. В макроскопическом растворителе распад на ионы при ненулевых температурах всегда энтропийно выгоден уже из-за величины фазового объема, отвечающего такой реакции. Энтропийная выгода накладывает здесь ограничение только на максимальную концентрацию раствора. В кластерах этот фазовый объем ограничен микроскопическими размерами кластера. Поэтому распад молекул в кластерах зависит, в основном, от энергетической выгоды разрыва связей внутри молекулы и установления связей образовавшихся ионов с молекулами воды. Картина усложняется тем, что размер кластера не является постоянным и после флуктуационного распада молекулы может увеличиваться за счет присоединения молекул пара. В свою очередь, рост размера кластера влияет на энергетическую выгоду разрыва внутримолекулярных связей, и процесс может развиваться лавинообразно.

В макроскопическом растворителе следует считать диссоциацию, безусловно, состоявшейся, если за счет тепловых флуктуаций ионы оказались вовлеченными в диффузионное движение. В кластерах условия движения ионов сильно неоднородны: на зависимости потенциала средней силы формируются глубокие минимумы и максимумы, которые могут блокировать относительное движение ионов и увеличивать характерные времена релаксации до макроскопических масштабов [20–25]. Устойчивое положение ионов в кластере обычно отвечает межмолекулярному расстоянию, сравнимому с размером самого кластера [18, 19], – образуется ионная пара с молекулами воды, втянутыми в межмолекулярный промежуток. Устойчивость такого комплекса обеспечивается за счет низкой энергии молекул воды в электрическом поле ме-

жмолекулярного промежутка. Сближение ионов оказывается энергетически невыгодным, так как должно сопровождаться уменьшением объема межмолекулярного пространства и вытеснением из него части втянутых молекул. Наоборот, увеличение межмолекулярного промежутка больше оптимального сопровождается ослаблением поля в его центре и потерей части втянутых молекул. Равновесное межмолекулярное расстояние зависит от температуры и плотности паров воды, в которых находится система.

Критерием возможности распада на ионы в кластере следует считать наличие на зависимости потенциала средней силы от межмолекулярного расстояния локального минимума, отвечающего разрыву внутримолекулярных связей. Этот минимум может быть отделен от состояния нераспавшейся молекулы барьером энергии Гиббса. Высота и ширина барьера определяют скорость реакций диссоциации и рекомбинации, а соотношение между минимумами – вероятность диссоциации в равновесном состоянии.

Распад на ионы в молекулярном кластере не предполагает, как в макроскопическом растворе, относительную диффузию противоположных ионов на макроскопические расстояния. Фактически образуются ионные пары с относительно большим межмолекулярным промежутком, определяемым размерами кластера. Невозможность встречного дрейфового движения противоположных ионов на макроскопические расстояния не позволяет обнаружить ионизацию в кластерах измерением электропроводности, однако образующиеся в кластерах ионы кардинально влияют на нуклеацию и электрооптические свойства паров воды [26–28]. В частности, по данным измерений ИК-спектров поглощения в естественной атмосфере [29–33], объем популяции кластеров молекул воды, стабилизированных в поле ионных пар, превышает популяцию гидратированных ионов примерно на семь порядков.

УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Численное моделирование кластеров $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ выполнено методом Монте-Карло. Использована модель межмолекулярных взаимодействий, представленная в [34]. Явно учитывались кулоновские, обменные и дисперсионные взаимодействия с ионами, сильные непарные взаимодействия ковалентного типа включая эффект насыщения, энергия поляризации молекул в поле ионов, эффект переноса избыточного заряда с иона на молекулы, кулоновское, обменное и дисперсионное взаимодействие ионов, энергия поляризации ионов в поле молекул, эффект переноса протона между ионами и эффект частичной коллективизации внешних электронных оболочек ионов. Численные значения параметров взаимодействий восстановлены из экспериментальных

данных по энергии Гиббса и энтальпии реакций присоединения молекул к ионам в парах воды [34]. Энергия Гиббса системы рассчитывалась методом биканонического статистического ансамбля [35–40]. Значения параметров прямых взаимодействий ионов восстановлены из данных для энергии и геометрических характеристик, полученных в квантово-химических расчетах устойчивых конфигураций кластеров $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$ [13].

Размер кластера n не фиксировался, а флуктуировал в соответствии с равновесной функцией распределения Гиббса. Тепловой и материальный контакт кластера с паром заданного давления p и температуры T обеспечивался методом большого канонического (μVT) статистического ансамбля [41]. Система помещалась в сферическую полость радиуса 50 Å, ион Cl^- фиксировался в центре полости. Ион гидрония H_3O^+ в расчетах потенциала средней силы свободно перемещался внутри полости, а в расчетах структурных характеристик центр атома кислорода иона помещался на фиксированном расстоянии от иона хлора. Совершались шаги Монте-Карло по сдвигу с одновременным поворотом одной случайным образом выбранной молекулы [37], а также сдвиг с поворотом иона гидрония, который сопровождался параллельным сдвигом всех молекул. Молекулы, ближайшие к линии смещения иона, сдвигались на тот же вектор, что и ион, а удаленные – на величину, обратно пропорциональную расстоянию до этой линии [17]. В таком алгоритме ион сдвигается вместе со своим ближайшим гидратным слоем, что позволяет значительно увеличить величину сдвига. Алгоритм не нарушает принцип детального равновесия и обеспечивает распределение Гиббса. Максимальные смещения и повороты молекул при температуре 200 К составляли 0.2 Å и 14°. Соответствующее максимальное смещение для иона гидрония составляло 0.6 Å, а максимальный угол поворота – 8° с частотой принятия новых конфигураций в 45–47%.

Кроме шагов сдвигового типа, совершались шаги по вбрасыванию в систему или удалению одной молекулы. Детально алгоритм описан в [37–40]. Для наглядного представления результатов величина химического потенциала молекул μ пересчитывалась в давление пара p по формулам идеального газа

$$p = \frac{8\pi^2 k_B T}{\sigma v_{\text{ref}}} \exp(\mu^{\text{conf}}/k_B T), \quad (1)$$

где конфигурационная часть химического потенциала, которая является входным параметром расчетов [37],

$$\mu^{\text{conf}}(p, T) = \mu(p, T) - (-k_B T \ln(Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} v_{\text{ref}})), \quad (2)$$

$Z_{\text{tr}}^{\text{kin}} = (h/(2\pi m k_B T)^{1/2})^{-3}$ – результат интегрирования по импульсам поступательного движения в статистической сумме, а $Z_{\text{rot}}^{\text{kin}} = (2k_B T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} \pi^{3/2} / h^3$ – результат интегрирования по вращательным импульсам молекул, h – постоянная Планка, v_{ref} – произвольная константа, имеющая размерность объема и задающая уровень отсчета конфигурационной части химического потенциала, σ – параметр вращательной симметрии молекулы (равный 2 для воды), m – масса молекулы, I_1, I_2, I_3 – ее главные моменты инерции.

Для расчета потенциала средней силы в системе с высоким ($\sim 100 k_B T$) энергетическим барьером применялся специальный метод, разработанный в [42]. Идея метода состоит во введении дополнительного компенсирующего потенциала таким образом, что барьер в потенциале средней силы в модифицированной системе понижается до величины порядка $k_B T$. Потенциал средней силы рассчитывается из корреляционной функции, полученной в модифицированной системе, а затем пересчитывается в потенциал средней силы в исходной системе. Расчет компенсирующего потенциала осуществляется методом итераций.

При расчетах структурных характеристик кластера термализация системы занимала 10 миллионов шагов по сдвигу с поворотом и 50 миллионов попыток вбрасывания или удаления молекул, а усреднение производилось по 30 миллионам шагов первого и 150 миллионам шагов второго типа. В расчетах потенциала средней силы усреднение производилось по 200 миллионам шагов сдвигового типа и 1 миллиарду попыток вбрасывания или удаления молекул. Частота принятия новой конфигурации в попытках изменения числа молекул в системе варьировалась в пределах 0.01–0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Выполнено более пятидесяти компьютерных экспериментов при температуре 200 К и давлении пара в диапазоне от 10^{-3} Па, далекого от насыщения, до 0.3 Па, отвечающего слабому пересыщению. В первой серии расчетов получены зависимости потенциала средней силы от расстояния между ионами хлора и гидрония, во второй – исследованы структурные характеристики в зависимости от относительного положения ионов в кластере. Расчеты в большом каноническом ансамбле показали, что гидратная оболочка ионной пары термодинамически устойчива как к испарению, так и к неограниченному росту, причем с увеличением давления пара равновесное число молекул в оболочке монотонно растет.

Втянутые в электрическое поле межионного промежутка молекулы воды формируют сеть водородных связей, тяготеющую к тому или иному

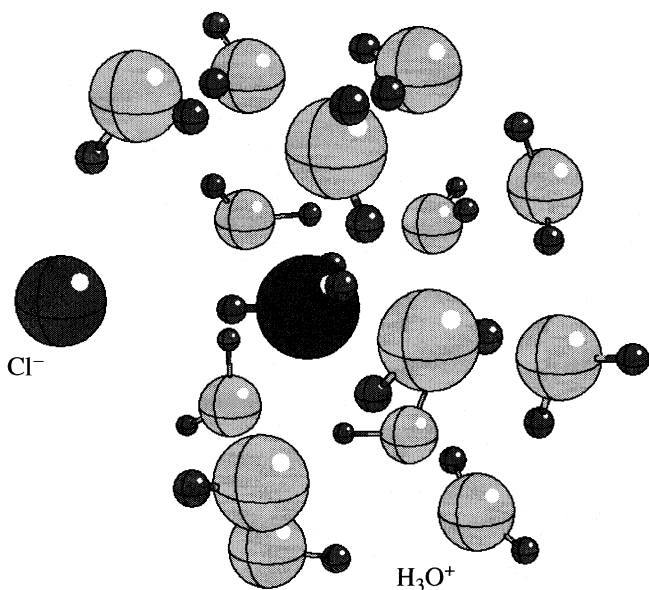


Рис. 1. Кластер $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{14}\text{Cl}^-$ при температуре 200 К и межиионном расстоянии 3.4 Å. Ионы H_3O^+ и Cl^- отмечены темным цветом.

типу симметрии в зависимости от расстояния между ионами. Тепловые флуктуации межиионного расстояния R коррелируют с флуктуациями размера гидратной оболочки. Зависимость равновесного количества удерживаемых в кластере молекул воды от расстояния между ионами немо- нотонная и имеет минимум на расстоянии $R \approx 6$ Å, положение которого практически не зависит от давления пара, и максимум в области $R > 15$ Å, расстояние до которого тем больше, чем больше давление пара и, как следствие, размер кластера (рис. 2 в [19]).

Критическое расстояние 6 Å позволяет образовать между ионами минимальную связку из одной молекулы воды. Минимум числа молекул на этом расстоянии образуется в результате качественных перестроений в конфигурации гидратной составляющей кластера – от обволакивающей ионную пару оболочки при малых межиионных расстояниях к конфигурации в форме перемишки между ионами для достаточно больших межиионных промежутков.

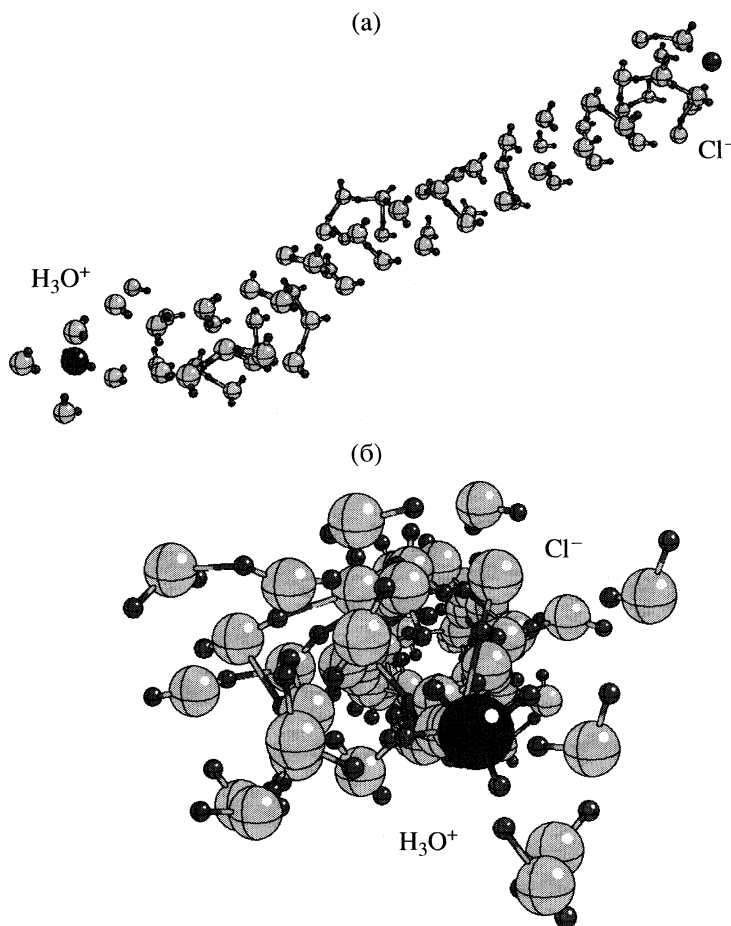


Рис. 2. Кластер $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{68}\text{Cl}^-$ при температуре 200 К и межиионном расстоянии 44.1 Å: а – вид в направлении поперек оси, соединяющей ионы, б – вид вдоль оси.

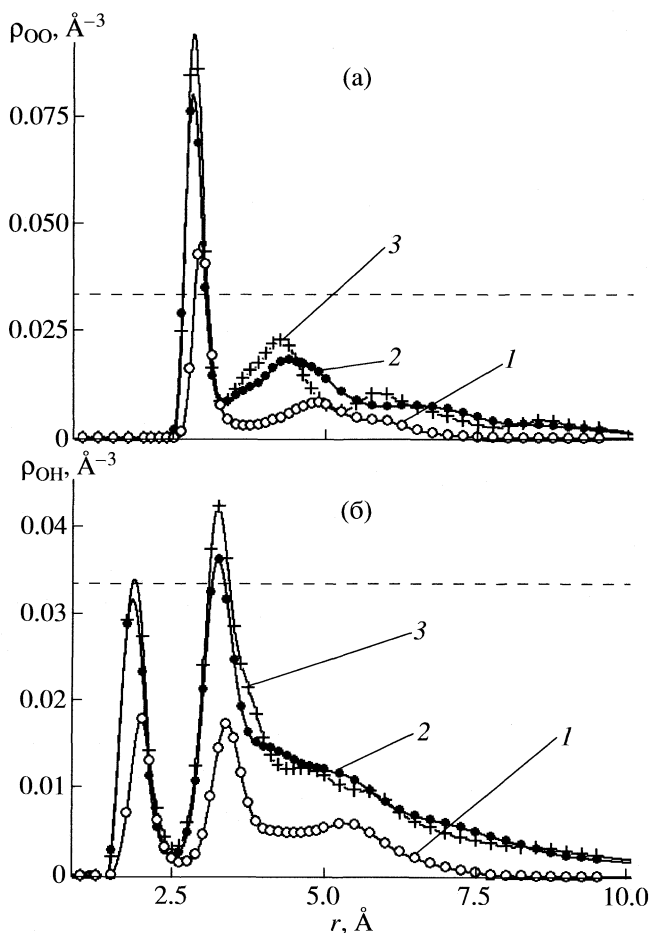


Рис. 3. Корреляционные функции кислород–кислород (а) и кислород–водород (б) молекул воды в кластере $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ для разных межионных расстояний R и средних размеров гидратной компоненты $\langle n \rangle$: $1 - R = 5.5 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 8.1$, $2 - R = 18.8 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 34.2$, $3 - R = 44.1 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 68.1$. Функции нормированы на $\langle n \rangle - 1$. Пунктир – плотность воды при нормальных условиях.

В первом случае (рис. 1) молекулы воды образуют сеть водородных связей в форме “клетки”, внутри которой находится ион гидрония. Клетка построена из смежных пятизвенных циклов с разрывом, на месте которого расположен ион хлора. Во втором случае (рис. 2) молекулы воды формируют между ионами сильно поляризованную перемычку, которая в насыщенных парах сохраняет свою связность вплоть до межионных расстояний в 50 \AA и более. Минимальным конструктивным элементом в сечении перемычки является четырехзвенный цикл, а ее молекулярная структура тяготеет к кубической симметрии.

Таким образом, пространственное разделение зарядов в кластере сопровождается трансформацией пространственной структуры его гидратной компоненты от преимущественно пятизвенных циклов к преимущественно четырехзвенным. Эта тенденция прослеживается и на бинарных корреляционных функциях вода–вода: смещение первого максимума функции кислород–кислород $\rho_{\text{OO}}(r)$, располагающегося в районе $r = 2.5 \text{ \AA}$, при переходе между двумя типами структуры не превышает 0.1 \AA (рис. 3а), в то время как второй максимум смещается с $r = 5 \text{ \AA}$ к $r = 4 \text{ \AA}$, что соответствует уменьшению угла $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ при переходе от пятизвенных к четырехзвенным циклам. Как видно из смещения первого максимума функции кислород–водород $\rho_{\text{OH}}(r)$ (рис. 3б), незначительный сдвиг первого максимума $\rho_{\text{OO}}(r)$ обусловлен уменьшением длины водородной связи в пятизвенных циклах по сравнению с более “напряженными” четырехзвенными.

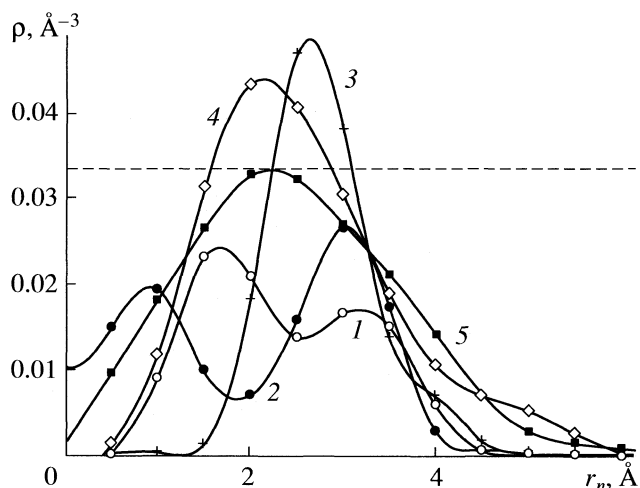


Рис. 4. Радиальные распределения плотности молекул воды в сечениях, перпендикулярных оси, соединяющей ионы в кластерах $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$, в центре межионного промежутка: $1 - R = 5.5 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 8.1$, $2 - R = 6.2 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 6.7$, $3 - R = 7.1 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 8.2$, $4 - R = 13.0 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 21.7$, $5 - R = 24.0 \text{ \AA}$, $\langle n \rangle = 41.8$.

Усредненное распределение плотности молекул воды в межионном промежутке имеет форму, близкую к эллипсоиду с минимальными значениями на оси, соединяющей центры ионов, и максимальными на расстоянии до 2.5 \AA от оси. На рис. 4 представлены радиальные распределения плотности в плоскостях сечения, расположенных примерно посередине между ионами. Первые две кривые получены для межионного расстояния, отвечающего переходному режиму от обволакивающей ионы гидратной оболочки к ее встраиванию в межионный промежуток. Ближайший к оси максимум формируется, когда в межионный промежуток помещается только одна молекула воды. После втягивания в межионное пространство более одной молекулы они расталкиваются, поскольку их дипольные моменты оказываются ориентированными полем ионов параллельно (\rightleftarrows). Силы расталкивания формирующихся параллельных молекулярных цепочек ($\rightarrow\rightarrow\rightarrow$) делают расположение молекул вблизи оси кла-

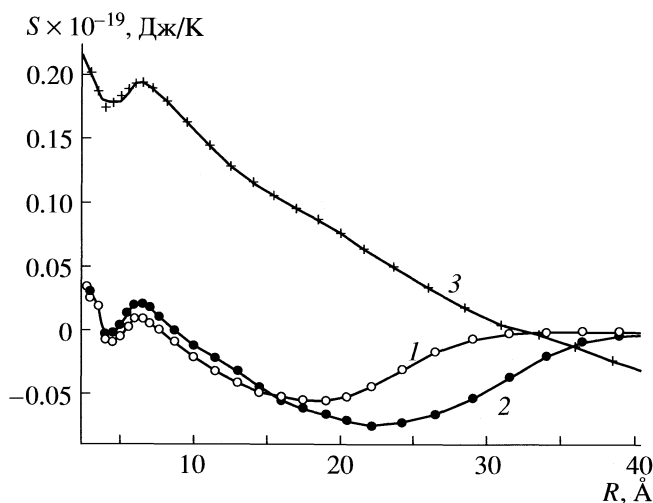


Рис. 5. Энтропия, с точностью до постоянного слагаемого, объединенной системы – кластера $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ и находящегося в равновесии с ним пара, при температуре 200 К как функция межионного расстояния при различных давлениях пара: 1 – 0.003, 2 – 0.03, 3 – 0.3 Па.

стера энергетически невыгодным, и максимумы плотности в сечениях на рис. 4 оказываются на расстояниях 2–3 Å от оси. Отсутствие молекул на оси видно уже на мгновенных молекулярных конфигурациях: при взгляде на кластер вдоль прямой, соединяющей ионы, отчетливо виден обедненный молекулами сквозной канал (рис. 26).

Потенциал средней силы для пары ионов

$$W(R, T) \equiv -k_B T \ln g(R) + \text{const}, \quad (3)$$

где $g(R)$ – зависящая от температуры их радиальная функция распределения, а R – расстояние между ионами, имеет смысл эффективного взаимодействия между двумя ионами, которое в отсутствие среды привело бы к такому же относительному движению их центров, что и в среде с исходным взаимодействием. Величина $W(R, T)$ является результатом усреднения по относительным ориентациям и включает как прямое взаимодействие внутри пары ионов, так и взаимодействие, опосредованные частицами среды. Расчет потенциала средней силы для ионов Cl^- и H_3O^+ в кластерах молекул воды выявил наличие на зависимости $W(R, T)$ высокого барьера, разграничивающего состояния с разделенными $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ и рекомбинировавшими $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}$ зарядами, причем каждому из этих состояний соответствует на $W(R, T)$ свой локальный минимум. Высота барьера, в зависимости от температуры и размера кластера, меняется в пределах от нескольких десятков до ста $k_B T$, причем при понижении температуры барьер существенно увеличивается. В [19] приведены графики $W(R, T)$ и оценена скорость

рекомбинации ионов в типичных для стратосферы условиях.

Поскольку потенциал средней силы, с точностью до константы, является энергией Гиббса объединенной системы, состоящей из кластера и пара, в равновесии с которым он находится, положения экстремумов $W(R, T)$ не совпадают с экстремумами внутренней энергии. Несовпадение обусловлено наличием в $W(R, T)$ энтропийного слагаемого $-TS(R, T)$, величина которого определяется упорядоченностью в структуре молекулярной системы. Энтропия объединенной системы – гидратной оболочки и пара, с точностью до константы, рассчитывалась через разность между внутренней энергией и $W(R, T)$. Общая методика расчета подробно представлена в [18]. Примеры результатов для 200 К приведены на рис. 5.

На первых двух кривых $S(R, T)$, отвечающих сильно ненасыщенному пару (рис. 5), имеются два минимума: один на межионном расстоянии ~ 5 Å, а второй – на расстояниях, соответственно, 17 и 22 Å. Сравнение с кривыми $W(R, T)$ (рис. 1 в [19]) показывает, что минимумы $S(R, T)$, свидетельствующие о наибольшей степени упорядоченности в системе, отвечают межионным расстояниям r на 5–7 Å большим, чем минимумы $W(R, T)$, соответствующие локально устойчивым состояниям кластера – состояния наибольшей упорядоченности не совпадают с состояниями наибольшей устойчивости.

С увеличением давления пара равновесный размер кластера растет, а второй минимум на зависимости $S(R, T)$ смещается к большим межионным расстояниям (сравните кривые 1 и 2 на рис. 5). На кривой 3, отвечающей слабо пересыщенному пару, этот минимум сместился вправо, за пределы рис. 5, хотя на кривой $W(R, T)$ [19] соответствующий минимум сдвинулся только до значения в 15 Å – различие между наиболее упорядоченным и локально устойчивым состоянием с разделенной ионной парой в кластере $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}^-$ с ростом его размера увеличивается. Это не относится к первому минимуму, на расстоянии 5 Å, положение которого от давления пара практически не зависит. Однако и этот минимум находится на расстоянии в полтора раза больше, чем ближайшее к нему состояние локальной устойчивости ≈ 3 Å (рис. 1 в [19]), соответствующее рекомбинировавшей ионной паре.

Таким образом, состояние гидратной оболочки ионной пары $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ радикально зависит от межионного расстояния и в процессе его термических флуктуаций трансформируется, принимая обволакивающую форму для малых расстояний, или оказывается втянутой в межионный промежуток при увеличении расстояния больше критической величины. Оба состояния локально устойчивы и разделены высоким барьером энергии

Гиббса. Материальный контакт с паром играет решающую роль в трансформациях гидратной составляющей кластера. Устойчивое расстояние между зарядами в системе определяется давлением пара и при его увеличении растет. При стратосферных температурах, в состоянии обволакивающего типа молекулы воды формируют компактную ячейку, внутри которой находится ион гидрония, а ион хлора – на периферии. Минимальным структурным элементом ячейки является пятизвенный цикл. В состоянии мостикового типа, формирующегося после втягивания молекул в межионный промежуток, структура гидратной компоненты тяготеет к кубической симметрии с минимальным структурным элементом в виде четырехзвенного цикла, а усредненное по флуктуациям распределение плотности имеет форму, близкую к эллипсоиду вращения, с минимумом на оси, соединяющей ионы. Структура гидратной оболочки ионной пары способствует стабилизации ионизированных состояний HCl.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00103-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Farman J.C., Gardiner B.G., Shanklin J.D.* // Nature. 1985. V. 315. P. 207.
2. *Molina M.J., Tso T.L., Molina L.T., Wang F.C.Y.* // Science. 1987. V. 238. P. 1253.
3. *Lelieveld J., Crutzen P.J.* // Nature. 1990. V. 343. P. 227.
4. *Chu L.T., Leu M.-T., Keyser L.F.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7779.
5. *Chu L.T., Leu M.-T., Keyser L.F.* // Ibid. 1993. V. 97. P. 12798.
6. *Delzeit L., Powell K., Uras N., Delvin J.P.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101 P. 2327.
7. *Foster K.L., Tolbert M.A., George S.M.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 4979.
8. *Brown A.R., Doren D.J.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 6308.
9. *Donsing A., Vickerman J.C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. V. 93. P. 2755.
10. *Doepenschmidt A., Kappl M., Butt H.J.* // J. Phys. Chem. B 1998. V. 102. P. 7813.
11. *Bluhm H., Salmeron M.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. P. 6947.
12. *Kroes G.-J., Clary D.C.* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7079.
13. *Re S., Osamura Yo., Suzuki Y.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 973.
14. *Lee Ch., Sosa C., Planas M., Novoa J.J.* // Ibid. 1996. V. 104. P. 7081.
15. *Milet A., Moszynski R., Moszynski C.S., Wormer P.E.S.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 349.
16. *Шевкунов С.В.* // Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. С. 248.
17. *Шевкунов С.В.* // Там же. 2004. Т. 66. С. 263.
18. *Шевкунов С.В.* // Там же. 2004. Т. 66. С. 554.
19. *Шевкунов С.В.* // Там же. 2004. Т. 66. С. 566.
20. *Шевкунов С.В.* // Докл. АН. 2001. Т. 379. С. 181.
21. *Шевкунов С.В.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2001. Т. 119. С. 485.
22. *Шевкунов С.В.* // Письма в Журн. эксперим. и теорет. физики. 2002. Т. 76. С. 828.
23. *Шевкунов С.В.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 340.
24. *Шевкунов С.В.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. С. 405.
25. *Стаханов И.П.* О физической природе шаровой молнии. М.: Энергоатомиздат, 1985. 208 с.
26. *Боярчук К.А., Кононов Е.Н., Ляхов Г.А.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. С. 67.
27. *Елохин А.П., Кононов Е.Н.* // Атомная энергия. 1996. Т. 80. С. 129.
28. *Диденко А.Н., Усов Ю.П., Юшков Ю.Г. и др.* // Атомная энергия. 1996. Т. 80. С. 47.
29. *Carlton H.R.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P.3111.
30. *Carlton H.R.* // Appl. Opt. 1981. V. 20. P. 1316.
31. *Carlton H.R.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 54. P. 2638.
32. *Carlton H.R.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 5523.
33. *Carlton H.R.* // Ibid. 1983. V. 78. P. 1622.
34. *Шевкунов С.В.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 467.
35. *Шевкунов С.В., Марциновский А.А., Воронцов-Вельяминов П.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26. С. 246.
36. *Shevkunov S.V., Martsinovski A.A., Vorontsov-Velyaminov P.N.* // Molecular Simulation. 1990. V. 5. P. 119.
37. *Шевкунов С.В.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 4. С. 583.
38. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2005. V. 725. P. 191.
39. *Lukyanov S.I., Zidi Z.S., Shevkunov S.V.* // Fluid Phase Equilibria. 2005. V. 233. P. 34.
40. *Шевкунов С.В.* // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. С. 561.
41. *Куттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977.
42. *Шевкунов С.В.* // Журн. вычислит. математики и мат. физики. 2005. Т. 45. С. 2283.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124;541.128.12

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА МОНОЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Тi(III)
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2008 г. Д. В. Беседин, Л. Ю. Устынюк, И. Э. Нифантьев

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

E-mail: Leila_Ust@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2007 г.

Методом функционала плотности (DFT) исследованы модельные реакции этилена с соединениями состава $\text{CrTi}^{\text{III}}\text{Et}^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ или отсутствует). Показано, что протекание полимеризации этилена в случае изолированного катиона CrTiEt^+ затруднено по причине существования равновесия между первичным комплексом $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+$ и первичным продуктом внедрения CrTiBu^+ . В то же время протекание процесса полимеризации этилена на ионных парах $\text{CrTiEt}^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$) разрешено с точки зрения термодинамики ($\Delta E = -26.2 \dots -25.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -10.9 \dots -10.4$ ккал/моль) и не связано с преодолением значительных энергетических барьеров ($\Delta E^\ddagger = 8.2-12.3$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 7.8-13.3$ ккал/моль). Установлено, что степень полимеризации может быть невелика вследствие эффективного протекания реакции обрыва полимерной цепи путем переноса водорода с полимерной цепи на мономер.

Моноциклопентадиенильные соединения титана состава Cr^*TiX_3 (Cr^* – замещенный или незамещенный циклопентадиенильный лиганд $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{OR}$), активированные полиметилалюмоксаном (MAO) или фторированными арилборанами, известны как эффективные катализаторы полимеризации стирола и сопряженных диенов [1–8]. Системы подобного типа также способны катализировать полимеризацию этилена с образованием линейного полимера, имеющего высокую молекулярную массу, а также сополимеризацию стирола с этиленом [9], однако имеющиеся в литературе данные относительно сополимеризации этилена и стирола в этих системах весьма противоречивы. Несмотря на результаты ранней работы [9], в которой сообщается об успешной сополимеризации этилена и стирола, в [10], где изучалась сополимеризация указанных мономеров в системе $\text{CrTiCl}_3/\text{MAO}$, сделан вывод о том, что продуктом сополимеризации является смесь трех различных полимерных фракций: синдиотактического полистирола, линейного высокомолекулярного полиэтилена и низкомолекулярного полиэтилена с ненасыщенной терминальной группой. Состав продукта полимеризации в этой системе, согласно данным [11], зависит от температуры проведения реакции и мольного соотношения Ti/Al . Аналогичные выводы сделаны в работах, в которых изучалась сополимеризация тех же олефинов в системах трихлор(2,6-ди-*трет*-бутилфенокси)титан/MAO [12], $\text{Cr}^*\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{Cr}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) [13], $\text{CrTi}(\text{OPh})_3/\text{MAO}$ [14] и $\text{CrTi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3/\text{MAO}$ [15].

Предполагается, что образование нескольких продуктов полимеризации указывает на наличие в системе нескольких каталитически активных частиц, либо на протекание процессов полимеризации этилена и стирола по различным механизмам [11]. В работе [15], в которой изучалась сополимеризация этилена и стирола в системе $\text{CrTi}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$, отмечается, что в системах $\text{CrTiX}_3/\text{MAO}$ могут присутствовать по крайней мере три вида соединений Ti, способных катализировать полимеризацию олефинов. Соединения титана, образующиеся в результате реакции $\text{CrTi}(\text{OBz})_3$ с MAO, содержащим малое количество остаточного AlMe_3 , представляют собой в основном соединения Ti(IV) и являются активными как в реакции полимеризации этилена (в отсутствие стирола), так и в сополимеризации этилена и стирола, но неактивными по отношению к полимеризации стирола. В то же время, взаимодействие моноциклопентадиенильных производных титана с MAO, содержащим большее количество AlMe_3 , или проводимое в присутствии внешнего агента AlR_3 приводит к образованию двух типов соединений Ti(III) неустановленного состава. Первый из них, согласно [15], способен катализировать только полимеризацию этилена (даже в присутствии стирола), а второй тип соединений Ti(III) активен только по отношению к полимеризации стирола. В связи с этим в реальной каталитической системе $\text{CrTi}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ при наличии в реакционной среде обоих мономеров всегда образуется смесь как индивидуальных полимеров, так и их сополимера.

Ранее [16] нами были исследованы реакции полимеризации стирола на моноциклопентадиенильных соединениях Ti(III) на примере модельных каталитических частиц $\text{CrTi}^{\text{III}}\text{CH}_2\text{Ph}^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ или отсутствует). В продолжение этих исследований, в настоящей работе мы рассмотрели взаимодействие аналогичных модельных частиц $\text{CrTi}^{\text{III}}\text{Et}^+\text{A}^-$ (с тем же набором противоионов A^-) с этиленом.

МЕТОД РАСЧЕТА

Все расчеты выполнены методом функционала плотности в рамках того же подхода, что и в [16]. Использована оригинальная программа PRIRODA [17], функционал PBE [18], включающий градиент электронной плотности и расширенные базисные наборы функций гауссова типа. Используемые в настоящей работе орбитальные базисы имеют следующие образцы сжатия: $(5s1p)/[3s1p]$ для H, $(11s6p2d)/[6s3p2d]$ для B, C и F, $(15s11p2d)/[10s6p2d]$ для Si, $(17s13p8d)/[12s9p4d]$ для Ti. Вспомогательные базисы представляют собой несжатые наборы гауссовых функций размера $(5s2p)$ для H, $(10s3p3d1f)$ для B, C и F, $(14s3p3d1f1g)$ для Si, $(18s6p6d5f5g)$ для Ti.

Полная оптимизация геометрии всех описанных в работе структур (как комплексов, так и переходных состояний) выполнена без ограничений на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам. Представленные в работе термодинамические характеристики, а также частоты колебаний рассчитаны в приближении гармонического осциллятора, жесткого ротатора и идеального газа. В колебательном спектре всех рассчитанных реагентов, интермедиатов и продуктов исследованных реакций отсутствуют мнимые частоты, в колебательном спектре всех оптимизированных переходных состояний имеется одна мнимая мода, соответствующая координате реакции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

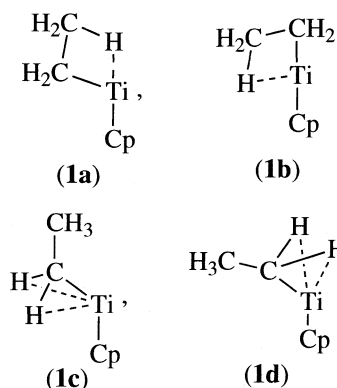
Изолированный катион CrTiEt^+

Изомеры CrTiEt^+

Изолированный катион CrTiEt^+ , как простейшая модель каталитического центра в реакции полимеризации этилена, может существовать в виде четырех различных изомеров (**1a–1d**). В качестве основного состояния катализатора можно рассматривать интермедиат **1a**, характеризующийся наличием прочной агостической связи с одним из β -водородных атомов алкильного фрагмента ввиду сильной координационной ненасы-

щенности атома Ti (расстояние Ti–H β 1.98 Å). При этом возможно существование и другого β -агостического изомера **1b**, отличающегося от **1a** взаимным расположением α -углеродного атома этильного фрагмента и координированного β -водородного атома. Тем не менее, изомер **1b** характеризуется более высокой энергией, нежели **1a** ($E = 3.2$ ккал/моль, $G_{298} = 3.4$ ккал/моль относительно **1a**), поэтому его существование в равновесной смеси изомеров CrTiEt^+ является маловероятным.

Мы также оценили возможность образования α -агостических изомеров CrTiEt^+ **1c** и **1d**, стабилизирующихся за счет образования двух агостических связей с атомами H при α -углеродном атоме этильного фрагмента (оба расстояния Ti–H α составляют 2.11 Å). Образование изомеров **1c** и **1d** из **1a** сопровождается значительным повышением энергии системы ($\Delta E = 7.7$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 7.1$ ккал/моль для превращения **1a** \rightarrow **1c**; $\Delta E = 7.1$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 6.5$ ккал/моль для превращения **1a** \rightarrow **1d**). Таким образом, участие этих изомеров (**1c** и **1d**) в дальнейших процессах представляется еще менее вероятным, чем изомера **1b**

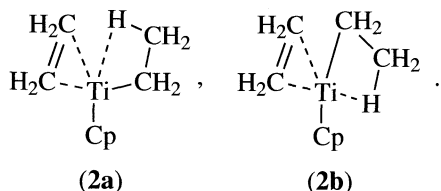


Взаимодействие CrTiEt^+ с этиленом. Первичные комплексы $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+$

Взаимодействие катиона CrTiEt^+ **1a** с молекулой этилена начинается с образования комплекса **2a**. Оно протекает безбарьерно и сопровождается значительным понижением энергии системы ($\Delta E = -26.9$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -14.8$ ккал/моль относительно невзаимодействующих реагентов). При образовании этого комплекса агостическая связь с β -углеродным атомом алкильной цепи сохраняется (расстояние Ti–H β 2.02 Å), а координационная вакансия металла заполняется за счет взаимодействия с молекулой этилена (расстояния Ti–C – 2.35 и 2.38 Å).

На поверхности потенциальной энергии системы ($\text{CrTiEt}^+ + \text{C}_2\text{H}_4$) также локализован комплекс **2b** с меньшей прочностью связывания молекулы этилена (расстояния Ti–C – 2.40 и 2.48 Å). Образование комплекса **2b** из свободных реагентов характеризуется менее выраженным уменьшением энергии ($\Delta E = -22.5$ ккал/моль, $\Delta G_{298} =$

= -9.6 ккал/моль относительно невзаимодействующих реагентов). Кроме того, изучение взаимодействия другого возможного β -агостического изомера $\text{CrTiEt}^+ \mathbf{1b}$ с этиленом показало, что оно во всех случаях приводит к образованию более устойчивого комплекса $\mathbf{2a}$. Таким образом, как первичный продукт взаимодействия CrTiEt^+ с этиленом можно рассматривать комплекс $\mathbf{2a}$



Внедрение этилена по связи Ti-C.

Предреакционные комплексы, переходные состояния внедрения

Дальнейшие превращения комплекса $\mathbf{2a}$ связаны с внедрением координированной молекулы этилена по связи Ti-C с образованием *n*-бутильного производного (рост полимерной цепи). Такое превращение (схема 1, рис. 1) может протекать по двум различным каналам, обозначенным в дальнейшем каналами **A** и **B**. Оба направления реакции сопровождаются изомеризацией комплекса $\mathbf{2a}$ с образованием предреакционных комплексов и последующим внедрением. Каналы **A** и **B** отличаются способом координирования этильного фрагмента в предреакционных комплексах $\mathbf{3a-b}$ и переходных состояниях внедрения TS4a-b , а также

конфигурацией результирующего *n*-бутильного производного $\mathbf{5a-b}$.

В первом случае (канал **A**) β -агостическая конфигурация этильного фрагмента в предреакционном комплексе $\mathbf{3a}$ сохраняется, но несколько отличается от таковой в первоначальном комплексе $\mathbf{2a}$ (расстояния Ti-H β в $\mathbf{3a}$ составляют 2.29 и 2.35 Å). Расстояния Ti-C до атомов углерода координированной молекулы этилена в комплексе $\mathbf{3a}$ увеличиваются до значений 2.34 и 2.57 Å. Изомеризация $\mathbf{2a}$ в $\mathbf{3a}$ сопровождается повышением энергии системы ($\Delta E = 9.7$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 9.6$ ккал/моль). Переходное состояние TS4a является типичным переходным состоянием образования алифатической связи C-C (соответствующая мнимая мода в колебательном спектре i 170 cm^{-1}). Барьер внедрения TS4a оказывается очень незначительным и составляет всего $\Delta E^\ddagger = 0.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 2.8$ ккал/моль (относительно $\mathbf{3a}$). Превращение комплекса $\mathbf{3a}$ в первичный β , δ -диагостический продукт внедрения $\mathbf{5a}$ сопровождается выигрышем в энергии ($\Delta E = -13.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -10.2$ ккал/моль относительно $\mathbf{3a}$). В то же время образование продукта внедрения $\mathbf{5a}$ из исходного интермедиата $\mathbf{2a}$ в целом сопровождается лишь незначительным понижением энергии системы ($\Delta E = -4.0$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -0.6$ ккал/моль) и сопряжено с преодолением суммарного энергетического барьера $\Delta E^\ddagger = 10.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 12.4$ ккал/моль (относительно $\mathbf{2a}$).

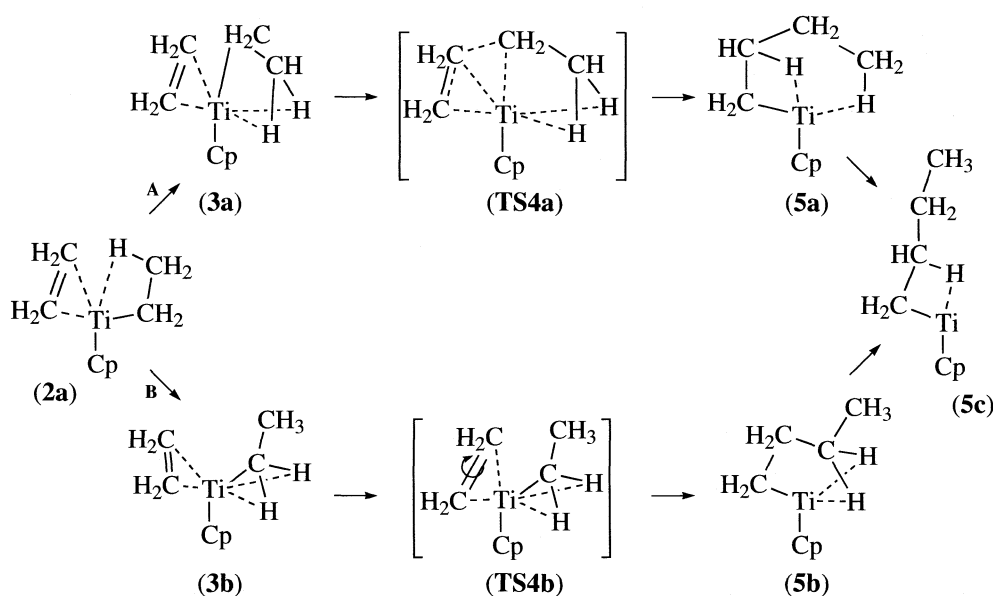


Схема 1. Превращения интермедиатов $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+$.

Второй из возможных путей превращения $\mathbf{2a}$ (канал **B**) связан с разрывом β -агостической связи

и одновременным образованием α -агостической связи с этильным фрагментом (расстояния Ti-H α

в комплексе **3b** составляют 2.11 и 2.16 Å, расстояния до координированной молекулы этилена увеличиваются до 2.40 и 2.46 Å). Изомеризация **2a** в **3b** сопровождается повышением энергии системы ($\Delta E = 7.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 7.5$ ккал/моль). Переходное состояние внедрения **TS4b** лежит вблизи комплекса **3b** и соответствует скорее не образованию связи С–С, а вращению координированной молекулы этилена (изменению торсионного угла $C_{\alpha}-Ti-C_{e1}-C_{e2}$) для приобретения молекулой этилена ориентации, параллельной связи $Ti-C_{\alpha}$ (соответствующая мнимая мода в колебательном спектре $i 99$ cm^{-1} , величина которой характерна для внутреннего вращения). В то же время, сканирование поверхности потенциальной энергии системы показало, что образование С–С связи протекает безбарьерно. Барьер вращения **TS4b** является довольно невысоким ($\Delta E^{\ddagger} = 1.9$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 2.7$ ккал/моль, относительно **3b**). Превращение предреакционного комплекса **3b** в первичный, γ,γ -диагностический продукт внедрения **5b** сопровождается выигрышем в энергии ($\Delta E = -11.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -8.5$ ккал/моль, относительно **3b**), несколько меньшим по сравнению с превращением **3a** \rightarrow **5a**. Превращение **2a** \rightarrow **5a** по каналу **B** в целом сопровождается преодолением суммарного энергетического барьера $\Delta E^{\ddagger} = 9.5$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 10.2$ ккал/моль (несколько меньшего по сравнению с каналом **A**), но также является лишь незначительно выгодным с точки зрения термодинамики ($\Delta E = -3.8$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -0.9$ ккал/моль).

Превращения первичных продуктов внедрения $SrTiEt^{+}$

Первичными продуктами внедрения этилена по связи $Ti-C$ являются β,δ -диагностическое производное **5a** при протекании реакции по каналу **A** и γ,γ -диагностическое производное **5b** при протекании реакции по каналу **B**. Интермедиат **5a** имеет два прочных внутримолекулярных контакта $Ti-H$ (2.22 и 2.13 Å) и один слабый (2.38 Å), в то время как в интермедиате **5b** присутствуют лишь два прочных γ -агостических контакта (расстояния $Ti-H_{\gamma}$ 2.10 и 2.12 Å). Различия в энергиях интермедиатов **5a** и **5b** очень незначительны (в пределах 0.5 ккал/моль).

Для осуществления последующего внедрения этилена по связи $Ti-C$ необходима изомеризация первичных продуктов внедрения **5a–b** в β -агостическое производное **5c**, которое можно рассматривать как аналог исходного состояния катализатора (**1a**) с более длинной полимерной цепью. Такое превращение связано с некоторым увеличением степени координационной ненасыщенности металла, что приводит к незначительному увеличению энергии системы ($\Delta E = 3.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 1.2$ ккал/моль, относительно **5a**). В связи с этим

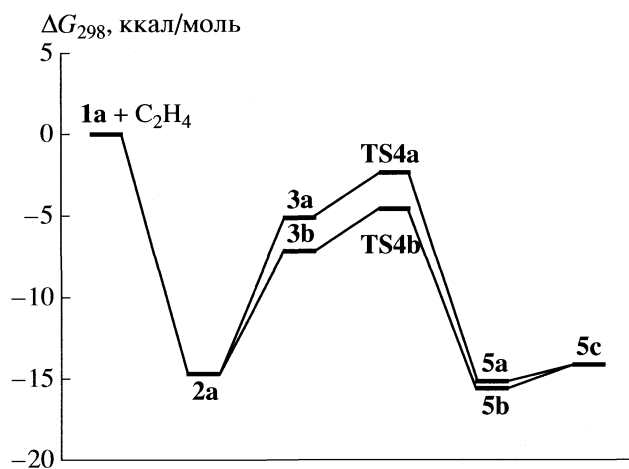


Рис. 1. Энергетическая диаграмма взаимодействия $SrTiEt^{+}$ с этиленом.

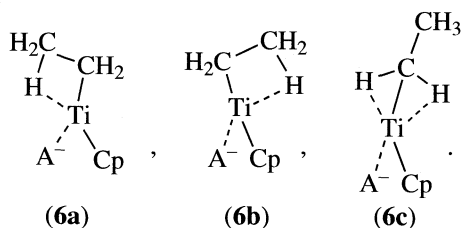
превращение первичного комплекса **2a** в конечный продукт внедрения **5c** по обоим каналам **A** и **B** является практически термонеutralным процессом ($\Delta E = -0.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 0.7$ ккал/моль). На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что полимеризация этилена на изолированном катионе $SrTiEt^{+}$ (т.е. в отсутствие противоиона) маловероятна ввиду существования равновесия между исходным комплексом **2a** и конечным продуктом внедрения **5c**.

Ионная пара $SrTiEt^{+}CH_3V(C_6F_5)_3^{-}$

Изомеры $SrTiEt^{+}CH_3V(C_6F_5)_3^{-}$

Изучение взаимодействия изомеров $SrTiEt^{+}$ **1a–d** с противоионом $CH_3V(C_6F_5)_3^{-}$ показало, что изомеры **1a**, **1b** и **1d** способны образовывать устойчивые ионные пары **6a**, **6b** и **6c** соответственно, в то время как оптимизация геометрии комплекса **1c** с $CH_3V(C_6F_5)_3^{-}$ приводит к образованию β -агостического производного **6a**. Структуры **6a** и **6b** характеризуются наличием одной β -агостической связи (расстояние $Ti-H_{\beta}$ 2.03 Å). Расстояния $Ti-CH_3$ между компонентами ионной пары в этих соединениях составляют 2.23 и 2.24 Å соответственно. Различия в энергиях этих изомеров невелики ($\Delta E = 0.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 0.6$ ккал/моль для превращения **6a** \rightarrow **6b**), что предполагает возможность их взаимопревращения. В то же время изомер **6c** имеет два внутримолекулярных α -агостических контакта (расстояния $Ti-H_{\alpha}$ 2.24 и 2.34 Å) и характеризуется несколько большим расстоянием между компонентами ионной пары (2.27 Å). Образование изомера **6c** несколько менее выгодно с энергетической точки зрения ($E = 2.4$ ккал/моль, $G_{298} = 0.9$ ккал/моль относительно **6a**). Тем не менее, различия в энергиях изомеров **6a–c** являются заметно менее выраженными, чем в случае изо-

лированного катиона, в связи с чем можно предположить, что в качестве исходной формы катализатора может выступать любой из рассмотренных изомеров $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ **6a–c**

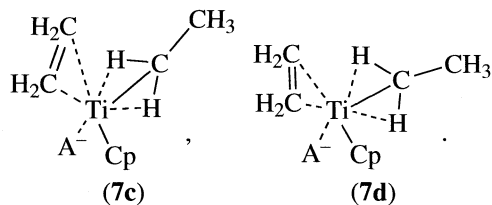
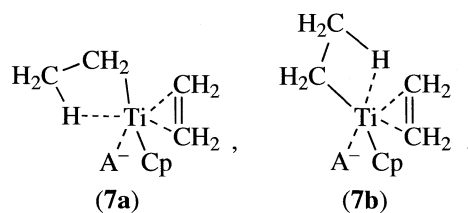


Взаимодействие $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ с этиленом. Первичные комплексы $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$

Взаимодействие интермедиатов **6a–b** с этиленом приводит к образованию комплексов **7a–b** с сохранением β -агостической конфигурации этильного фрагмента. Координирование молекулы этилена приводит к некоторому ослаблению β -агостического взаимодействия (расстояния Ti–H_β в **7a** и **7b** возрастают до 2.17 и 2.31 Å соответственно) и взаимодействия между компонентами ионной пары (расстояния Ti–CH_3 увеличиваются до 2.43 Å). Образование **7a–b** из **6a–b** + C_2H_4 связано с понижением энергии системы ($\Delta E = -11.4$ и -13.1 ккал/моль соответственно), но в то же время сопровождается значительными потерями энтропии ($\Delta G_{298} = 3.0$ и 1.8 ккал/моль, соответственно, относительно **6a–b** + C_2H_4).

Взаимодействие α -агостического интермедиата **6c** с этиленом приводит к образованию комплексов **7c** и **7d**, отличающихся различным углом поворота координированной молекулы этилена относительно главного остова $\text{C}_\alpha\text{–Ti–A}^-$ каталитической частицы. По энергетическим характе-

ристикам ($\Delta E = -13.9$ и -12.6 ккал/моль, $\Delta G_{298} = 0.2$ и 1.1 ккал/моль для **7c** и **7d**, соответственно, относительно **6c** + C_2H_4), образование α -агостических комплексов **7c–d** практически не отличается от образования β -агостических комплексов **7a–b**



Внедрение этилена по связи Ti–C. Предреакционные комплексы, переходные состояния внедрения. Превращения первичных продуктов внедрения

Сканирование поверхности потенциальной энергии системы показало, что β -агостические комплексы **7a** и **7b** способны претерпевать дальнейшее превращение, связанное с внедрением координированной молекулы этилена по связи Ti–C и приводящее к удлинению полимерной цепи, которое может протекать по двум различным каналам (**A'** и **B'**, схема 2, рис. 2). В то же время прямое превращение α -агостических комплексов **7c** и **7d** в продукт внедрения невозможно ввиду наличия стерических препятствий для внедрения молекулы этилена, создаваемых α -агостическими атомами водорода.

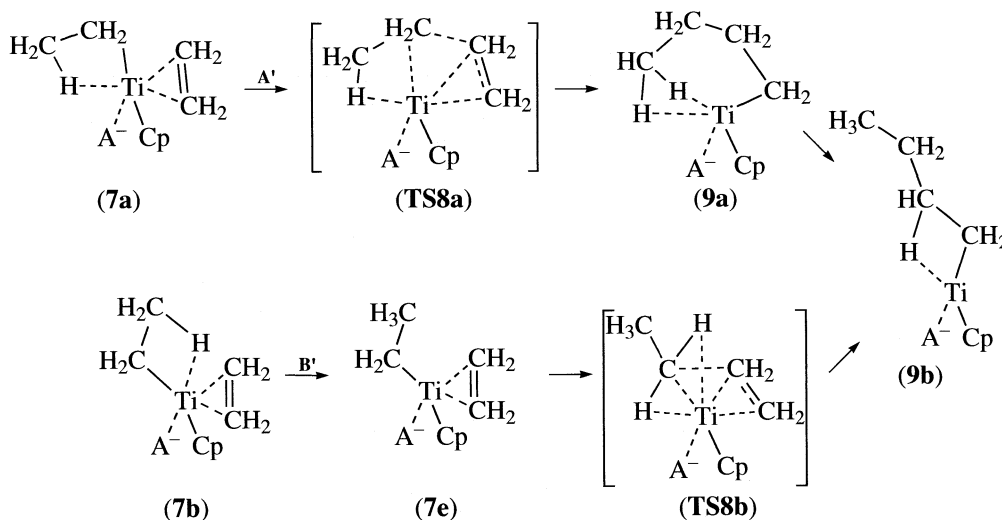


Схема 2. Превращения интермедиатов $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.

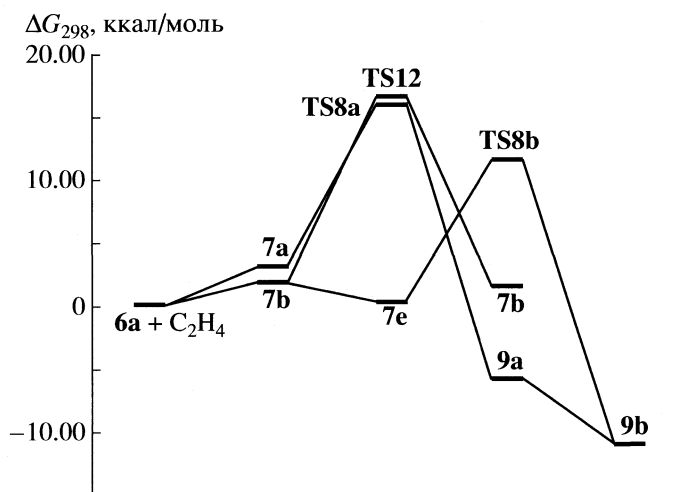


Рис. 2. Энергетическая диаграмма взаимодействия $\text{CpTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ с этиленом.

При протекании реакции по каналу **A'** первичный продукт внедрения **9a** образуется непосредственно из исходного комплекса **7a**. В этом случае β -агостическая конфигурация этильного фрагмента сохраняется в **9a** в виде слабых δ -агостических связей с двумя водородными атомами (расстояния $\text{Ti}-\text{H}_\delta$ 2.31 и 2.43 Å). Расстояние между компонентами ионной пары значительно сокращается при переходе от первичного комплекса **7a** (2.43 Å) к первичному продукту внедрения **9a** (2.28 Å). В связи с этим, такое превращение приводит к значительному выигрышу в энергии ($\Delta E = -10.0$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -8.9$ ккал/моль относительно **7a**). Оно сопровождается преодолением энергетического барьера **TS8a** ($\Delta E^\ddagger = 12.3$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 13.3$ ккал/моль). Для осуществления внедрения следующей молекулы этилена необходима изомеризация первичного продукта **9a** в β -агостическое производное **9b**, которая приводит к дополнительному понижению энергии ($\Delta E = -4.8$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -5.1$ ккал/моль, относительно **9a**). Таким образом, превращение исходного комплекса **7a** в конечный продукт внедрения **9b** в целом характеризуется выигрышем в энергии ($\Delta E = -14.8$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -13.9$ ккал/моль).

При протекании внедрения по каналу **B'** исходным состоянием катализатора выступает комплекс **7b**. Превращение сопровождается разрывом β -агостической связи и образованием неагостического предреакционного комплекса **7e**. Разрыв β -агостической связи компенсируется некоторым увеличением взаимодействия между компонентами ионной пары (расстояние $\text{Ti}-\text{CH}_3$ сокращается до 2.36 Å), что делает превращение **7b** \rightarrow **7e** практически нейтральным с энергетической точки зрения ($\Delta E = 0.3$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -1.5$ ккал/моль). Превращение **7e** в продукт

внедрения связано с преодолением энергетического барьера **TS8b** ($\Delta E^\ddagger = 9.7$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 11.2$ ккал/моль относительно **7e**), несколько меньшего по сравнению с каналом **A'**. При этом релаксация **TS8b** приводит непосредственно к образованию β -агостического продукта внедрения **9b**, являющегося аналогом исходного состояния катализатора **6a-b** с дополнительным звеном полимерной цепи. Расстояние $\text{Ti}-\text{H}_\beta$ в этом интермедиате составляет 2.01 Å, в то время как расстояние между компонентами ионной пары сокращается до 2.24 Å. Превращение исходного комплекса **7b** в продукт внедрения **9b** сопровождается выигрышем в энергии ($\Delta E = -13.5$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -12.0$ ккал/моль), несколько меньшим по сравнению с каналом **A'**.

Реакции обрыва цепи

Полученные нами энергетические характеристики превращений $6a + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 9b$ ($\Delta E = -26.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -10.9$ ккал/моль) свидетельствуют о том, что протекание процесса полимеризации этилена на ионной паре $\text{CpTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ разрешено с термодинамической точки зрения. Умеренные величины энергетических барьеров ($\Delta E^\ddagger = 12.3$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 13.3$ ккал/моль, канал **A'**; $\Delta E^\ddagger = 9.7$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 11.2$ ккал/моль, канал **B'**) указывают на благоприятность протекания такого превращения и с кинетической точки зрения. Тем не менее, из литературных данных [10–15] известно, что моноциклопентаденильные производные $\text{Ti}(\text{III})$ не являются эффективными катализаторами полимеризации этилена. Мы предположили, что объяснением этого факта может служить то об-

стоятельство, что реакции обрыва цепи в рассматриваемой системе ($\text{CrTiEt}^+\text{A}^- + \text{C}_2\text{H}_4$) протекают более эффективно, нежели реакция роста полимерной цепи. Известно [19, 20], что реакции обрыва цепи в отсутствие внешнего агента (например, водорода) могут включать в себя спонтанный перенос цепи (β -гидридный сдвиг на металл) и перенос атома водорода на мономер.

При протекании реакции обрыва цепи по механизму β -гидридного сдвига (схема 3) первичным интермедиатом может выступать основное состояние катализатора **6a**. Превращение сопровождается

преодолением энергетического барьера **TS10** ($\Delta E^\ddagger = 13.5$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 11.4$ ккал/моль), сопоставимого по величине с барьерами внедрения этилена по связи Ti–C. Оно приводит к образованию гидрид-олефинового комплекса **11**, что является крайне эндотермическим процессом ($\Delta E = 13.4$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 11.5$ ккал/моль). В связи с этим мы считаем, что протекание реакции обрыва цепи по механизму спонтанного переноса не может конкурировать с реакцией роста цепи, которая, как было показано выше, сопровождается значительным понижением энергии системы

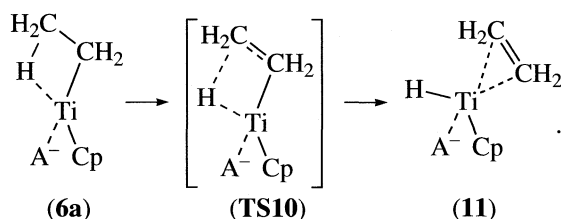


Схема 3. Спонтанный перенос цепи в системе $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.

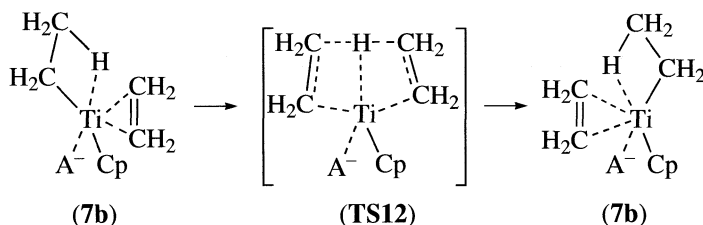


Схема 4. Перенос цепи на мономер в системе $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.

При протекании реакций обрыва цепи по второму типу (схема 4) исходным соединением может являться β -агостический этиленовый комплекс **7b**. Поскольку такое превращение представляет собой перенос гидридной частицы с этильного фрагмента на координированную молекулу этилена, продуктом миграции цепи в рассматриваемом простейшем случае является то же самое производное, симметричное по своей структуре комплексу **7b**. В связи с этим, такое превращение можно считать равновесным. Оно сопровождается преодолением энергетического барьера **TS12** ($\Delta E^\ddagger = 16.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 15.1$ ккал/моль), величина которого оказывается ненамного больше, чем рассмотренных выше барьеров внедрения координированной молекулы этилена по связи Ti–C. В связи с этим можно предположить, что реакция переноса цепи с мономером в рассматриваемой системе может успешно конкурировать с реакцией роста полимер-

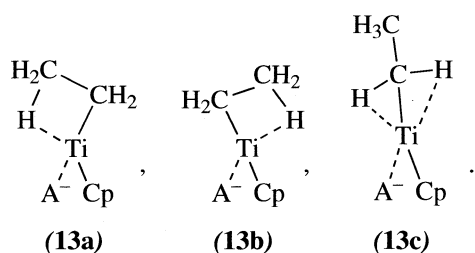
ной цепи. Молекулярная масса полимера, вычисленная на основании отношения суммы констант скорости реакций роста цепи (по каналам **A'** и **B'**) к константе скорости реакции переноса цепи на мономер при температуре 298 К, может составлять не более 1.9×10^5 г/моль (степень полимеризации порядка 690).

Ионная пара $\text{CrTiEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

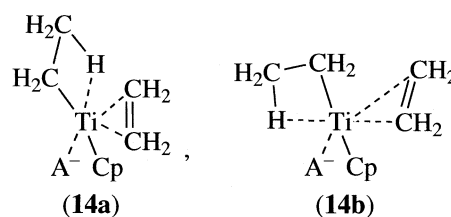
Изомеры $\text{CrTiEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

При изучении взаимодействия изомеров CrTiEt^+ **1a–d** с противоионом $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ были локализованы три изомера **13a–c**, соответствующие изомерам ионной пары $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^-$ **6a–c**. Структуры **13a** и **13b** стабилизированы одной β -агостической связью (расстояния Ti–H β 2.05 и 2.08 Å соответственно). Расстояния между компонентами

ионной пары в этих интермедиатах (два межмолекулярных контакта Ti–F) составляют 2.18/2.27 и 2.16/2.30 Å соответственно. Изомер **13c** стабилизирован за счет образования двух внутримолекулярных α -агостических контактов (расстояния Ti–H $_{\alpha}$ 2.20 и 2.25 Å) и характеризуется практически таким же расстоянием между компонентами ионной пары (контакты Ti–F составляют 2.16 и 2.29 Å). Различия в энергиях этих трех изомеров оказываются еще меньшими, чем в случае ионной пары $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ и, тем более, изолированного катиона CrTiEt^+ . Образование соединений **13b** и **13c** из **13a** связано с минимальными изменениями энергии системы ($\Delta E = 0.4$ и 0.7 ккал/моль, $\Delta G_{298} = 0.6$ и -0.5 ккал/моль соответственно), что означает возможность свободного превращения интермедиатов **13a–c** друг в друга. Таким образом, в качестве исходной формы катализатора в принципе может выступать любой из рассмотренных изомеров $\text{CrTiEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ **13a–c**



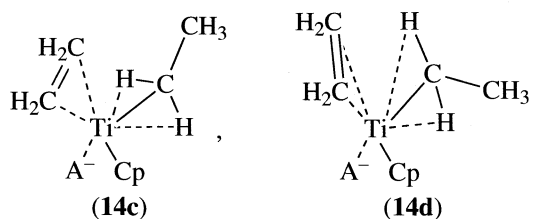
Взаимодействие α -агостического интермедиата **13c** с этиленом может приводить к образованию комплексов **14c** и **14d** с α -агостической координацией этильного фрагмента. Оно сопровождается уменьшением степени α -агостического взаимодействия (расстояния Ti–H $_{\alpha}$ увеличиваются до 2.36/2.53 и 2.49/2.52 Å соответственно) и некоторым изменением взаимодействия между компонентами ионной пары (расстояния Ti–F в комплексах **14c** и **14d** составляют 2.24/3.22 и 2.34/2.52 Å соответственно). Образование **14c** и **14d** из (**13c** + C_2H_4) характеризуется очень близкими величинами изменения энергии системы ($\Delta E = -11.3$ и -11.7 ккал/моль для **14c** и **14d** соответственно), сопоставимыми с энергетическим эффектом образования комплекса **14a**. Как и в случае рассмотренных выше β -агостических комплексов **14a–b**, образование **14c–d** связано с заметными потерями энтропии ($\Delta G_{298} = 1.5$ и 1.8 ккал/моль для **14c** и **14d** соответственно)



Взаимодействие $\text{CrTiEt}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ с этиленом.

Первичные комплексы $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

Взаимодействие β -агостических изомеров **13a–b** с этиленом приводит к образованию комплексов **14a–b** с сохранением конфигурации этильного фрагмента. Образование комплекса **14a** сопровождается некоторым ослаблением β -агостического взаимодействия (расстояние Ti–H $_{\beta}$ 2.15 Å), а также взаимодействия между компонентами ионной пары (расстояния Ti–F 2.37/2.44 Å). Образование комплекса **14b** практически не сопровождается ослаблением β -агостического взаимодействия, но приводит к качественному изменению взаимодействия между компонентами ионной пары (сохраняется лишь один контакт Ti–F 2.28 Å). Образование комплекса **14a** оказывается более энергетически выгодным по сравнению с образованием комплекса **14b** ($\Delta E = -11.8$ и -6.6 ккал/моль для **14a** и **14b** соответственно), но в обоих случаях образование этих комплексов связано с потерями энтропии ($\Delta G_{298} = 3.5$ и 5.7 ккал/моль для **14a** и **14b** соответственно, относительно невзаимодействующих реагентов).



Внедрение этилена по связи Ti–C.

Предреакционные комплексы, переходные состояния внедрения. Превращения первичных продуктов внедрения

Комплексы **14a** и **14b** способны претерпевать дальнейшее превращение, приводящее к внедрению координированной молекулы этилена по связи Ti–C с образованием алкильного производного с более длинной полимерной цепью (схема 5, рис. 3). Как и в случае рассмотренных выше систем CrTiEt^+ и $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, оно может протекать по двум различным каналам (A" и B")

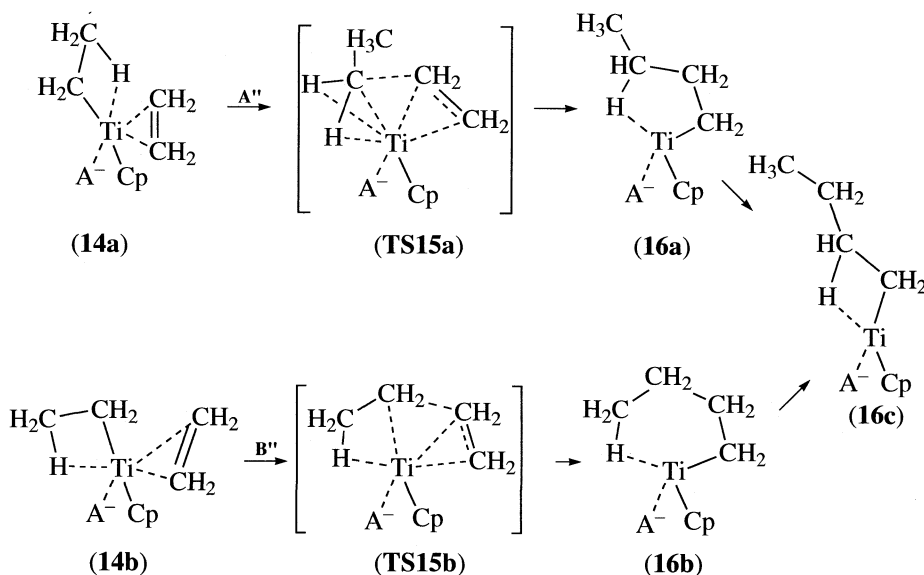


Схема 5. Превращения интермедиатов $\text{CpTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

При протекании реакции по каналу A'' в качестве исходного соединения выступает комплекс **14a**. Превращение протекает через переходное состояние **TS15a**, оно сопровождается разрывом β -агостической связи и образованием двух α -агостических связей (расстояния $\text{Ti}-\text{H}_\alpha$ 2.11 Å). Первичным продуктом превращения по каналу A'' является γ -агостическое *n*-бутильное производное **16a**, характеризующееся наличием одной γ -агостической связи (расстояние $\text{Ti}-\text{H}_\gamma$ 2.19 Å). Расстояния ($\text{Ti}-\text{F}$) между компонентами ионной пары в **16a** составляют 2.24 и 2.51 Å. Превращение **14a** \rightarrow **16a** связано с преодолением энергетического барьера ($\Delta E^\ddagger = 8.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 7.8$ ккал/моль) и является

экзотермическим ($\Delta E = -7.2$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -7.6$ ккал/моль). Изомеризация первичного продукта внедрения **16a** в продукт **16c**, являющийся аналогом исходного состояния катализатора с более длинной полимерной цепью, сопровождается образованием прочной β -агостической связи (расстояние $\text{Ti}-\text{H}_\beta$ 2.01 Å) и заметным увеличением энергии взаимодействия между компонентами ионной пары (расстояния $\text{Ti}-\text{F}$ 2.21 и 2.27 Å) за счет освобождения координационной сферы металла. В связи с этим она приводит к дополнительному выигрышу в энергии ($\Delta E = -6.5$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -6.3$ ккал/моль относительно **16c**). Общее изменение энергии системы при превращениях

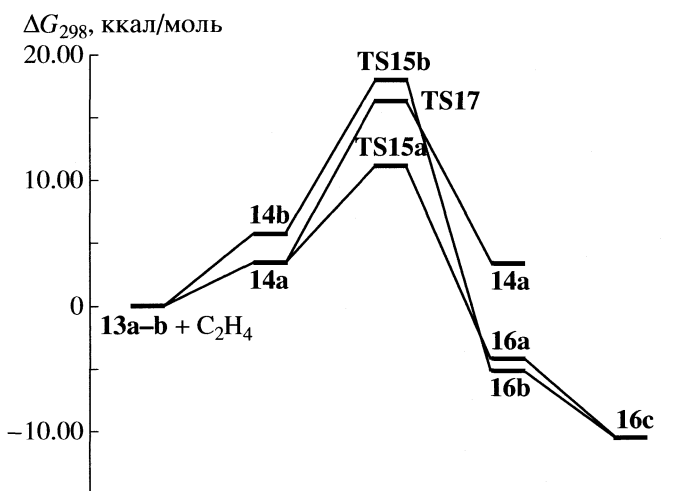


Рис. 3. Энергетическая диаграмма взаимодействия $\text{CpTiEt}^+\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ с этиленом.

14a → **16c** составляет $\Delta E = -13.8$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -13.9$ ккал/моль.

При внедрении координированной молекулы этилена по каналу **B''** в качестве исходного соединения выступает β -агостический комплекс **14b**. Это превращение протекает через переходное состояние **TS15b**, в котором β -агостическая конфигурация этильного фрагмента сохраняется. Продуктом превращения является δ -агостическое *n*-бутильное производное **16b** (расстояние Ti–H δ составляет 2.07 Å). Превращение **14b** → **16b** сопровождается преодолением энергетического барьера ($\Delta E^\ddagger = 9.1$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 12.3$ ккал/моль), несколько большего по сравнению с барьером для канала **A''**, но является несколько более экзотермическим ($\Delta E = -14.9$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -10.7$ ккал/моль). Дальнейшим превращением первичного продукта внедрения **16b** является его изомеризация в β -агостическое *n*-бутильное производное **16c**, являющееся аналогом основного состояния катализатора

(**13a–b**) с более длинной полимерной цепью. Изомеризация **16b** в **16c** сопровождается дополнительным понижением энергии системы ($\Delta E = -4.1$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -5.4$ ккал/моль относительно **16b**).

Реакции обрыва цепи

Как и в случае ионной пары $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, взаимодействие $\text{CrTiEt}^+\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ с этиленом, приводящее к его внедрению по связи Ti–C, является экзотермическим процессом и не связано с преодолением значительных энергетических барьеров. Иными словами, реакция роста полимерной цепи на $\text{CrTiEt}^+\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ может протекать с не меньшей эффективностью, чем в рассмотренной выше системе ($\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^- + \text{C}_2\text{H}_4$). В связи с этим мы оценили возможность протекания наиболее вероятной реакции обрыва цепи (перенос на мономер) и на этом каталитическом центре.

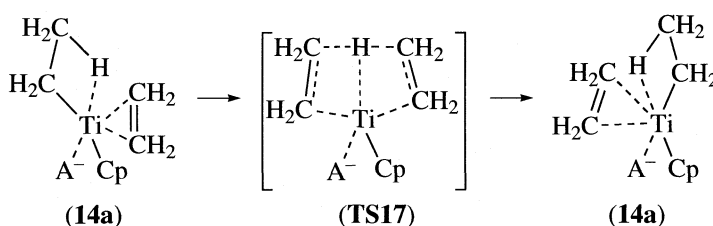


Схема 6. Перенос цепи на мономер в системе $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$

В этом случае (схема 6) исходным соединением является β -агостический комплекс **14a**, миграция β -атома H на мономер в котором приводит к образованию симметричного ему комплекса **14a**. В рамках простейшей модели такое превращение можно считать термонеutralным. Оно сопровождается преодолением энергетического барьера **TS17** ($\Delta E^\ddagger = 14.8$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 12.9$ ккал/моль), сопоставимого по величине ΔG_{298}^\ddagger с барьером внедрения координированной молекулы этилена по каналу **B''** (12.3 ккал/моль) и несколько более высокого по сравнению с барьером внедрения по каналу **A''** (7.8 ккал/моль). Молекулярная масса полимера, образующегося на этом каталитическом центре, оцененная по отношению суммы констант скорости реакций роста полимерной цепи (по каналам **A''** и **B''**) к константе скорости реакции переноса цепи при температуре 298 К, составляет величину порядка 1.5×10^6 г/моль (степень полимеризации порядка 5450), что заметно больше, чем в случае рассмотренных ранее ионных пар $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$.

Таким образом, в настоящей работе нами исследованы возможные механизмы взаимодействия молекулы этилена с ионными парами $\text{CrTiEt}^+\text{A}^-$, где $\text{A}^- = \text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ или отсутствует. Было показано, что взаимодействие этилена с $\text{CrTiEt}^+\text{A}^-$, как в случае изолированного катиона CrTiEt^+ , так и в случае ионных пар $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ и $\text{CrTiEt}^+\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ может протекать по двум различным каналам (**A/B**, **A'/B'** и **A''/B''** соответственно). Во всех рассмотренных случаях возможные пути взаимодействия отличаются между собой способом координирования этильного фрагмента в предреакционных комплексах и переходных состояниях внедрения, а также конфигурацией образующихся *n*-бутильных производных. Тем не менее, во всех случаях исходным состоянием катализатора выступает β -агостическое этильное производное $\text{CrTiEt}^+\text{A}^-$, а конечным продуктом реакции является β -агостическое производное CrTiV^+A^- , представляющее собой аналог исходного состояния катализатора с дополнительным звеном полимерной цепи.

Ранее [16] при изучении механизма взаимодействия молекулы стирола с модельной каталитиче-

ской частицей $\text{CrTiCH}_2\text{Ph}^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, $\text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ или отсутствует) нами был сделан вывод о том, что появление противоиона и увеличение его нуклеофильности приводит к уменьшению экзотермичности процесса координации стирола с образованием аддуктов $\text{CrTi}(\text{CH}_2\text{CHPh})\text{CH}_2\text{Ph}^+\text{A}^-$. Такой же вывод можно сделать относительно процесса полимеризации этилена на модельной каталитической частице $\text{CrTiEt}^+\text{A}^-$, поскольку переход от случая изолированного катиона CrTiEt^+ (**1**) к ионным парам $\text{CrTiEt}^+\text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$ (**6**) и $\text{CrTiEt}^+\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ (**13**) сопровождается значительным уменьшением экзотермичности процесса образования этиленовых комплексов $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+\text{A}^-$ (**2**, $\Delta G_{298} = -14.8 \dots -9.6$ ккал/моль; **7**, $\Delta G_{298} = 1.8-3.0$ ккал/моль; **14**, $\Delta G_{298} = 3.4-5.7$ ккал/моль).

С точки зрения энергетики процесса в целом, показано, что протекание полимеризации этилена в случае изолированного катиона CrTiEt^+ затруднено по причине существования равновесия между прочным олефиновым комплексом $\text{CrTi}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Et}^+$ и продуктом внедрения CrTiV^+ ($\Delta E = -0.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = 0.7$ ккал/моль). Мы считаем, что это связано с избыточной степенью координационной ненасыщенности атома титана в производных CrTiEt^+ и CrTiV^+ , что делает заполнение координационной сферы металла (посредством координирования молекулы этилена) исключительно выгодным процессом с точки зрения термодинамики, а обратного процесса (освобождения координационной сферы) – эндотермическим. Аналогичный результат был получен нами ранее при исследовании процесса полимеризации этилена на гидридах $\text{M}(\text{III})$, закрепленных на поверхности SiO_2 [21]. В то же время, согласно данным наших расчетов, протекание процесса полимеризации этилена на ионных парах $\text{CrTiEt}^+\text{A}^-$ ($\text{A}^- = \text{CH}_3\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^-$, $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$) разрешено с точки зрения термодинамики ($\Delta E = -26.2 \dots -25.6$ ккал/моль, $\Delta G_{298} = -10.9 \dots -10.4$ ккал/моль) и не связано с преодолением значительных энергетических барьеров ($\Delta E^\ddagger = 8.2-12.3$ ккал/моль, $\Delta G_{298}^\ddagger = 7.8-13.3$ ккал/моль). Тем не менее, результаты настоящей работы показывают, что реакции обрыва цепи (переноса на мономер) на ионных парах $\text{CrTiEt}^+\text{A}^-$ могут успешно конкурировать с реакциями роста полимерной цепи.

Результаты проведенных нами исследований показывают, что моноциклопентадиенильные соединения $\text{Ti}(\text{III})$, обладающие очень высокой степенью координационной ненасыщенности атома металла и являющиеся эффективными катализаторами полимеризации стирола [16], не могут вы-

ступать в качестве эффективных катализаторов полимеризации сравнительно “малой” молекулы этилена. В то же время ранее нами было показано, что соединения $\text{M}(\text{IV})$, такие как моногидриды и дигидриды $\text{Zr}(\text{IV})$ и $\text{Ti}(\text{IV})$, стабилизированные на поверхности SiO_2 [21], так же как и хорошо известные катализаторы $\text{Cr}_2^*\text{ZrR}^+\text{A}^-$ (Cr^* – незамещенный или замещенный циклопентадиенильный лиганд, R^+ – алкил, A^- – противоион) [22–24], обладающие заметно меньшей степенью координационной ненасыщенности металла, являются эффективными катализаторами полимеризации этилена и других малых олефинов. Полученные результаты являются хорошим объяснением экспериментальных данных [10–15] о сравнительно низкой эффективности моноциклопентадиенильных соединений титана как катализаторов полимеризации этилена и сополимеризации этилена и стирола, поскольку полимеризация каждого из этих мономеров требует участия разных типов центров. Так, производные $\text{Ti}(\text{IV})$, обладающие относительно малой степенью координационной ненасыщенности атома металла, способны эффективно катализировать полимеризацию “малой” молекулы этилена, тогда как для успешного протекания полимеризации сравнительно “большой” молекулы стирола необходимо участие металлорганических соединений, обладающих большей степенью координационной ненасыщенности атома титана, каковыми являются моноциклопентадиенильные производные $\text{Ti}(\text{III})$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-33114 и № 07-03-01141).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chien J.C.W., Salajka Z. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1991. V. 29. P. 1243.
2. Chien J.C.W., Salajka Z. // Ibid. 1991. V. 29. P. 1253.
3. Foster P., Chien J.C.W., Rausch M.D. // Organometallics. 1996. V. 15. P. 2404.
4. Kaminsky W., Lenk S. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 45.
5. Kaminsky W., Lenk S., Scholz V. et al. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7647.
6. Schneider N., Prosenic M.-H., Brintzinger H.-H. // J. Organomet. Chem. 1997. V. 545. P. 291.
7. Xu G.X., Ruckenstein E. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1999. V. 37. P. 2481.
8. Quyoum R., Wang Q., Tudoret M.-J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 6435.
9. Longo P., Grassi A., Oliva L. // Makromol. Chem. 1990. V. 191. P. 2387.
10. Aaltonen P., Seppala J. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30. № 6. P. 683.
11. Aaltonen P., Seppala J. // Ibid. 1995. V. 31. № 1. P. 79.

12. *Aaltonen P., Seppala J., Matilainen L., Leskela M.* // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 3136.
13. *Pellecchia C., Pappalardo D., D'Arco M., Zambelli A.* // *Ibid.* 1996. V. 29. P. 1158.
14. *Xu G., Lin S.* // *Ibid.* 1997. V. 30. P. 685.
15. *Wu Q., Ye Z., Gao Q., Lin S.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. P. 1715.
16. *Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Besedin D.V.* // *Organometallics*. 2003. V. 22. P. 2619.
17. *Laikov D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151.
18. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865.
19. *Lohrenz J.C.W., Woo T.K., Ziegler T.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 12793.
20. *Woo T.K., Fan L., Ziegler T.* // *Organometallics*. 1994. V. 13. P. 2252.
21. *Устынюк Л.Ю., Беседин Д.В., Лунин В.В., Устынюк Ю.А.* // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77. № 5. С. 823.
22. *Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. Т. 49. № 7. С. 1168.
23. *Нифантьев И.Э., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н.* // *Там же*. 2000. Т. 49. № 10. С. 1754.
24. *Nifant'ev I.E., Ustynyuk L.Yu., Laikov D.N.* // *Organometallics*. 2001. V. 20. P. 5375.

**СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ**

УДК 539.192

**КВАНТОВАЯ МОДЕЛЬ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА
В ПРОСТЫХ СРЕДАХ**

© 2008 г. А. А. Серёгин, Е. А. Серёгина

ГНЦ РФ “Физико-энергетический институт имени А. И. Лейпунского”

Обнинск, Калужская область

E-mail: seregin@ippe.obninsk.ru

Поступила в редакцию 25.06.2007 г.

Взаимодействие медленного электрона со средой смоделировано псевдопотенциалом Ферми и потенциалом сил изображения, построена квантовая модель сольватированного электрона в простых средах. Показано, что в рамках данной модели можно анализировать время жизни сольватированного электрона, его подвижность в электрическом поле и его спектр поглощения в зависимости от давления и температуры.

Известно, что при облучении среды ионизирующим излучением высокой энергии в ней происходят изменения, связанные с образованием свободных электронов, ионов атомов и молекул, различных радикалов и даже новых веществ, которые существенным образом изменяют физические и химические свойства исходного вещества. Поэтому неудивительно, что влиянию каждого из этих новообразований на свойства среды посвящено много экспериментальных и теоретических работ. Не обделены вниманием и сольватированные электроны (электроны, растворенные в среде). Им, не считая многочисленных работ, посвящены даже две монографии [1, 2], в которых можно найти краткий обзор существующих теоретических моделей. Однако несмотря на то, что с тех пор прошло много лет, в работах [3, 4] отмечается, что в настоящее время существует несколько теоретических моделей сольватированных электронов, но ни одна из них не описывает все его свойства.

Такую ситуацию можно объяснить двумя причинами. С одной стороны, свойства сольватированного электрона в зависимости от среды меняются не только количественно, но и качественно. С другой стороны, теоретическая модель сольватированного электрона специально не разрабатывалась, а для объяснения экспериментальных данных о сольватированных электронах привлекались теоретические модели из других областей физики, которые реально могли объяснить только его отдельные свойства. Наличие нескольких моделей сольватированного электрона и в то же время невозможность в рамках одной из них описать всю имеющуюся экспериментальную информацию заставляет разрабатывать новую модель сольватированного электрона. В основу развиваемой в данной работе модели сольватированного электро-

на положен тот экспериментальный факт, что высокоэнергетический электрон, попадая в конденсированную среду, за 10^{-13} с теряет свою энергию до тепловой энергии. Такой подход позволяет единым образом рассматривать свойства сольватированных электронов в разных простых средах.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА
СО СРЕДОЙ**

Рассмотрим макроскопический слой конденсированной среды, состоящей из атомов одного сорта, на который падает электрон с энергией 1 эВ. Длина волны де Бройля этого электрона равняется 12.3×10^{-7} см, что значительно больше как размера атомов вещества, так и расстояния между атомами. Следовательно, такой электрон взаимодействует не с одним атомом вещества, а с большой группой из N атомов. Так как длина волны электрона много больше размера атома, то это взаимодействие можно описать псевдопотенциалом Ферми [5]

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N a\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1)$$

где m – масса электрона, a – длина рассеяния электрона на атоме среды, δ – дельта-функция Дирака, \mathbf{r} – координата электрона, \mathbf{r}_i – радиус-вектор от электрона до i -го атома среды и N – число атомов среды, с которыми взаимодействует электрон. Для того чтобы избежать решения многочастичной задачи, естественно перейти к усредненному по объему v эффективному электрон-атомному потен-

циалу взаимодействия V_{ea} , который определяется следующим образом:

$$V_{ea} = \frac{1}{v} \int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) dv = \frac{2\pi\hbar^2}{m} an, \quad (2)$$

где n – концентрация атомов среды, а v – объем среды, с которой взаимодействует электрон. Если же вещество состоит из нескольких сортов атомов, то выражение (2) допускает простое обобщение в виде

$$V_{ea} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^j a_i n_i, \quad (3)$$

где происходит суммирование по всем j сортам атомов среды, a_i – длина рассеяния электрона на атоме i -го сорта, n_i – концентрация атомов i -го сорта. Величину эффективного потенциала электрон-атомного взаимодействия V_{ea} можно оценить, если принять во внимание, что эффективная длина рассеяния a_i приблизительно равняется радиусу атома среды, т.е. $\sim 10^{-8}$ см, и может быть как положительной, так и отрицательной. Следовательно, для конденсированных сред ($n \approx 10^{22}$ см $^{-3}$) величина $|V_{ea}| \approx 0.5$ эВ.

Следует отметить, что длина рассеяния электрона на атоме известна с плохой точностью и далеко не для всех атомов, что значительно затрудняет анализ экспериментальных данных по сольватированным электронам. В табл. 1 приведены немногочисленные экспериментальные и теоретические данные по длинам рассеяния из работы [6]. Из табл. 1 видно, что длина рассеяния электрона на атомах имеет не только разные знаки, но для некоторых ядер кроме синглетной существует еще и триплетная длина рассеяния.

Кроме эффективного электрон-атомного взаимодействия V_{ea} на электрон вблизи границы диэлектрической среды действует потенциал сил изображения, который, как известно, определяется выражением

$$V_{im}(x) = \begin{cases} -\frac{\epsilon - 1}{4(\epsilon + 1)} \frac{e^2}{|x|} & \text{(в вакууме),} \\ \frac{\epsilon - 1}{4\epsilon(\epsilon + 1)} \frac{e^2}{|x|} & \text{(в среде),} \end{cases} \quad (4)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества, а x – расстояние от границы раздела среда–вакуум. Из формулы (4) видно, что потенциал сил изображения отличен от нуля только вблизи границы раздела двух сред, а внутри среды им можно пренебречь. Обычно полагают, что потенциал сил изображения на расстоянии 10^{-7} см от грани-

Таблица 1. Синглетная (a_s) длина рассеяния электрона на атомах некоторых элементов (в единицах боровского радиуса a_0)

Атом	a_s	Атом	a_s	Атом	a_s
H	5.8	Ne	0.2	Kr	-3.2
He	1.14	Ar	-1.6	Xe	-5.8

Примечание. Приведена теоретическая оценка для атома H; оценка триплетной длины рассеяния для атома H: $a_t = 1.88 a_0$.

цы раздела двух сред достигает своего максимума и равняется

$$V_{im}(10^{-7}) = \begin{cases} -0.35 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1} \text{ эВ} & \text{(в вакууме),} \\ 0.35 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon(\epsilon + 1)} \text{ эВ} & \text{(в среде).} \end{cases} \quad (5)$$

Итак, взаимодействие электрона со средой определяется суммой электрон-атомного взаимодействия V_{ea} и потенциала сил изображения V_{im} . Эту сумму взаимодействий удобно назвать эффективным взаимодействием низкоэнергетического электрона со средой V_{ef} .

МОДЕЛЬ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В СРЕДАХ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЭЛЕКТРОН-АТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим среды с $a > 0$. К таким средам, например, относятся твердые и жидкие водород, гелий и неон. Эффективный потенциал взаимодействия электрона для слоя толщиной L таких сред

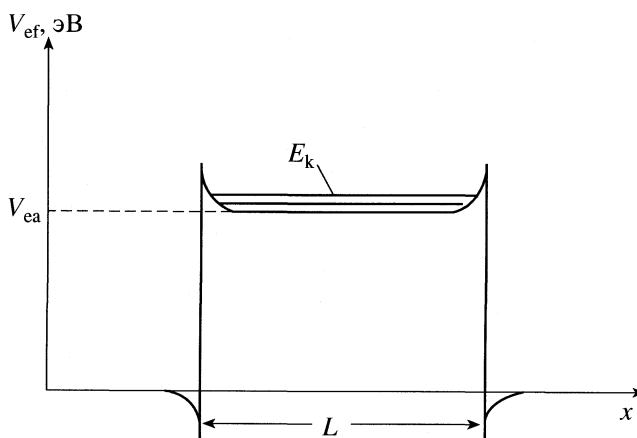


Рис. 1. Схематическое изображение эффективной энергии взаимодействия электрона со слоем среды V_{ef} при положительном потенциале электрон-атомного взаимодействия и большом поверхностном натяжении; E_k – кинетическая энергия сольватированного электрона в среде, а L – толщина слоя среды.

схематично представлен на рис. 1. Видно, что электрон с энергией $E < V_{ea}$, падающий слева перпендикулярно поверхности слоя, отразится от слоя, так как слой представляет для электрона потенциальный барьер макроскопической ширины. Однако если энергия падающего электрона близка к нулю, то есть конечная вероятность захвата электрона на один из уровней в потенциальной яме, образованной силами изображения с внешней стороны слоя. Электроны, захваченные в такую яму, называются левитирующими электронами, и они играют основную роль в давно известном явлении электризации диэлектриков [7].

Энергетический спектр левитирующего электрона подобен спектру электрона в атоме водорода и отличается от него только множителем $Q^2 = (\epsilon - 1)/4(\epsilon + 1)$. Например, из сделанных расчетов для жидкого гелия следует, что энергия связи левитирующего электрона равняется 6.7×10^{-4} эВ, и он находится от поверхности жидкого гелия на среднем расстоянии, равном 1.14×10^{-6} см. Таким образом, левитирующий электрон представляет собой комплекс “среда + электрон”, который можно рассматривать как новый квантовый объект, аналогичный, например, атому или ядру. У этого нового объекта существуют возбужденные состояния, которые изучались по поглощению электромагнитного излучения сверхвысоких частот [7].

Если же у электрона энергия $E > V_{ea}$, то он проникнет в среду, где за счет неупругих столкновений будет терять энергию, пока его энергия (с учетом макроскопического размера слоя) не станет равной $E_t \approx V_{ea}$. При этом, благодаря потенциалу сил изображения, электрон не сможет быстро покинуть слой среды и по существу окажется в квазистационарном состоянии с волновой функцией, “размазанной” по макроскопическому объему слоя. В рамках квантовой механики можно показать, что такое квазистационарное состояние в макроскопическом объеме слоя будет существовать всегда. Действительно, минимальный объем слоя, в котором может образовываться такое квазистационарное состояние, определяется формулой

$$\Omega = 4\pi^4 \hbar^3 / (8mV_{im})^{3/2}, \quad (6)$$

где m – масса электрона. Даже при минимальной диэлектрической проницаемости, равной 1.05, соответствующей жидкому гелию, $V_{im} = 0.008$ эВ. По формуле (6) получаем, что минимальный объем слоя, в котором может образовываться квазистационарное состояние, равняется 1.7×10^{-19} см³. Таким образом, в среде с положительной длиной рассеяния сольватированный электрон представляет собой комплекс “среда плюс электрон”, который можно рассматривать как новый квантовый объект. Этот новый уникальный по своим размерам квантовый объект имеет возбужден-

ные состояния. Учитывая макроскопический размер слоя среды, можно в квазиклассическом приближении определить количество возбужденных состояний у такого объекта по формуле

$$N_s = \frac{\Omega}{6\pi^2} \left(\frac{2m|V_{0l}|}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (7)$$

Ω – объем слоя, m – масса электрона и V_0 – высота барьера, ограничивающего движение электрона. Если положить $\Omega \approx 1$ см³ и $V_0 \approx V_{im} \approx 0.01$ эВ, то получим, что у сольватированного электрона имеется $\sim 10^{18}$ возбужденных состояний, которые, по существу, образуют зону. Следует отметить, что все эти состояния квазистационарны, так как благодаря туннельному эффекту электрон может выйти из среды.

На основании рассмотренной модели сольватированного электрона в средах с положительным потенциалом электрон-атомного взаимодействия можно спрогнозировать его свойства. Во-первых, время жизни сольватированного электрона в среде T_b в этом случае определяется проницаемостью барьера $P = \exp(-2K)$, образованного силами изображения,

$$T_b = \frac{2\pi}{\omega} \frac{1}{P}, \quad (8)$$

где ω – циклическая частота классического движения, определяемая выражением

$$\frac{\pi}{\omega} = m \int_{x_2}^{x_3} \frac{dx}{[2m(E - V_{im})]^{1/2}}, \quad (9)$$

$$K = \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} [2m(V_{im} - E)]^{1/2} dx, \quad (10)$$

где x_1 , x_2 и x_3 – точки поворота. Вследствие взаимодействия сольватированного электрона с фонами среды это время должно существенным образом зависеть от температуры среды.

Если в среде существуют ионы, то сольватированный электрон может быть захвачен одним из них. Тогда время жизни сольватированного электрона будет определяться выражением

$$T = T_b T_r / (T_b + T_r), \quad (11)$$

где T_r – время жизни, связанное с рекомбинацией электрона с ионом. И наконец, отметим, что спектр поглощения сольватированного электрона в этом случае будет непрерывным, и он будет связан с переходами внутри зоны.

МОДЕЛЬ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В СРЕДАХ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЭЛЕКТРОН-АТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И С МАЛЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Сольватированный электрон принимает другую форму, если слой среды с $a > 0$ является жидкостью с небольшим коэффициентом поверхностного натяжения, например жидкий гелий при температуре 2 К. В этом случае электрон при той же самой эффективной потенциальной энергии взаимодействия, теряя энергию, не только опустится до состояния с энергией $E_t \approx V_{ea}$, но и будет продолжать терять энергию, пока не образует сложный комплекс, который получил название электронный пузырек (bubble – пузырь). Впервые на возможность образования электронных пузырьков было указано Ферреллом [8], и им же была предложена модель и метод расчета радиуса и энергии электронного пузырька. Согласно этой модели, замедляющемуся электрону в жидком гелии энергетически выгодно перейти из состояния непрерывного спектра в локализованное состояние электрона, находящегося в сферической полости радиусом R , стенки которой являются барьером высотой V_{ea} (см. рис. 2). В рамках данной модели энергия электронного пузырька E_t равняется

$$E_t = E_k + E_S + E_V, \quad (12)$$

где E_k – кинетическая энергия электрона в сферической яме глубиной V_{ea} , E_S – энергия поверхностного натяжения и E_V – энергия, затраченная электроном на вытеснение гелия из объема радиусом R при давлении p . Если расписать подробнее уравнение (12), то получим

$$E_t = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} X^2 + 4\pi\sigma R^2 + \frac{4\pi}{3} R^3 p, \quad (13)$$

где σ – поверхностное натяжение гелия,

$$k_0^2 = 2mV_{ea}/\hbar^2, \quad k^2 = 2mE_k/\hbar^2, \quad X = k/k_0,$$

а кинетическая энергия электрона в яме E_k определяется из решения уравнения

$$\text{tg}(k_0 R X) = -X/(1 - X^2)^{1/2}. \quad (14)$$

Радиус электронного пузырька в данной модели находится из условия минимума энергии комплекса

$$\frac{dE_t}{dR} = -\frac{\hbar^2 k_0^2}{m} X \frac{dX}{dR} + 8\pi\sigma R + 4\pi R^2 p = 0, \quad (15)$$

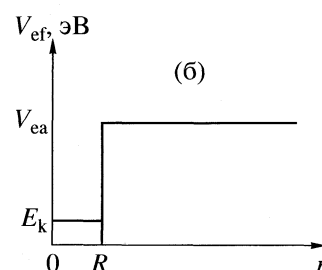
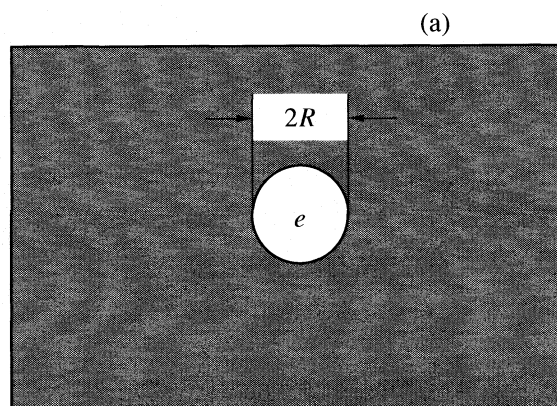


Рис. 2. Схематическое изображение комплекса, образованного электроном, внедренным в жидкий гелий (а) и его эффективная потенциальная энергия (б); E_k – кинетическая энергия электрона в сферической яме радиуса R .

где

$$\frac{dX}{dR} = -\frac{k_0 X (1 - X^2)^{1/2} (1 - X^2)}{k_0 R (1 - X^2) (1 - X^2)^{1/2} - \cos^2(k_0 R X)}. \quad (16)$$

Если подставить в эти выражения $p = 1$ атм, $\sigma = 0.32$ дин/см², что соответствует температуре гелия $T = 2$ К, и $V_{ea} \approx 1$ эВ, то получим, что радиус электронного пузырька равняется 1.70×10^{-7} см, его энергия $E_t = 0.19$ эВ и кинетическая энергия электрона в пузырьке $E_k = 0.10$ эВ. Из полученного значения E_t видно, что замедляющемуся электрону действительно выгодно перейти из непрерывного спектра в локализованное состояние.

В настоящее время экспериментально измерена эффективная масса электронного пузырька M . Оказалось, что она равна $(243 \pm 5) M_{\text{He}}$ [9], где M_{He} – масса атома гелия. Если считать, что эффективная масса электронного пузырька складывается из массы электрона и присоединенной гидродинамической массы, которая для сферической формы электронного пузырька определяется выражением

$$M = (2/3)\pi\rho R^3, \quad (17)$$

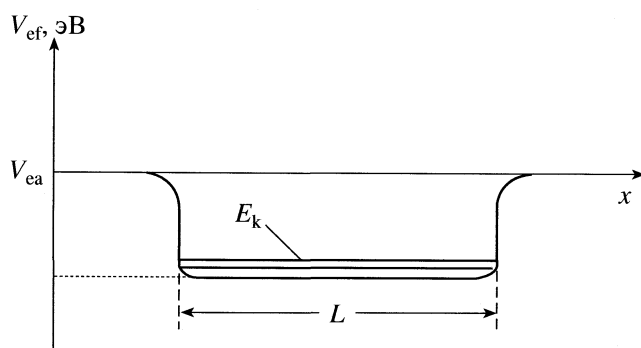


Рис. 3. Схематическое изображение суммарной потенциальной энергии взаимодействия электрона со средой V_{ef} при отрицательной длине рассеяния электрона на атоме среды; E_k – кинетическая энергия электрона, а L – толщина слоя среды.

где ρ – плотность гелия, то из выражения (17) получим $R = (1.74 \pm 0.2) \times 10^{-7}$ см, что хорошо согласуется с рассчитанным выше значением радиуса электронного пузырька.

Электронный пузырек также является новым квантовым объектом, у которого существуют возбужденные состояния, связанные с переходом электрона на верхние уровни в потенциальной яме [10]. Используя соотношение (7), можно оценить количество возбужденных состояний электронного пузырька. Оказалось, что электронный пузырек в гелии при 2 К имеет ~ 50 возбужденных состояний. Поэтому его спектр поглощения электромагнитного излучения будет линейчатый, и он будет совпадать с разрешенными по правилам отбора переходами электрона в трехмерной сферической яме конечной глубины V_{ea} . Вид спектра будет зависеть как от температуры, так и от давления. И наконец, отметим, что время жизни сольватированного электрона в виде электронного пузырька бесконечно, если поддерживаются низкая постоянная температура и давление.

МОДЕЛЬ СОЛЬВАТИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНА В СРЕДАХ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ЭЛЕКТРОН-АТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим теперь рассеяние медленных электронов на слое среды с $a < 0$, которое выполняется для жидких и твердых аргона, криптона, ксенона и, как предполагается, для подавляюще-

го большинства сред. В этом случае весь слой среды представляет потенциальную яму глубиной V_{ea} (см. рис. 3). Следовательно, электрон, теряя энергию при торможении, опустится на уровень с энергией $E_t \approx -|V_{ea}|$. Электрон находится в связанном состоянии, и его волновая функция “размазана” по всему макроскопическому объему слоя. Таким образом, сольватированный электрон и в этом случае представляет собой комплекс “среда плюс электрон”. В отличие от рассмотренного ранее, движение электрона в среде ограничивает не потенциал сил изображения, а электрон-атомное взаимодействие V_{ef} . И в этом случае сольватированный электрон можно рассматривать как новый квантовый объект, у которого имеются возбужденные состояния.

С учетом макроскопического размера слоя по формуле (7) можно оценить количество возбужденных состояний сольватированного электрона N_s . Оказалось, что при $\Omega = 1$ см³ и $|V_{ea}| \approx 0.5$ эВ величина $N_s \approx 8 \times 10^{20}$. Эти возбужденные состояния и проявляются в спектре поглощения электромагнитного излучения сольватированным электроном, а сам спектр поглощения будет непрерывным. На основании данной модели сольватированного электрона можно предсказать его время жизни. Видно, что оно будет зависеть от величины V_{ea} . Оно может быть как большим, если электрон находится в глубокой трехмерной потенциальной яме глубиной V_{ea} (см. рис. 3), так и малым, если электрон находится в очень мелкой потенциальной яме. В последнем случае при повышении температуры благодаря взаимодействию сольватированного электрона с фононами время жизни будет уменьшаться.

ПОДВИЖНОСТЬ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Наиболее хорошо экспериментально изученной характеристикой сольватированного электрона является его подвижность в электрическом поле [11, 12]. В табл. 2 приведены значения подвижности сольватированного электрона в некоторых средах [11] и в металлах. Видно, что в жидких и твердых аргоне, криптоне и ксеноне подвижность электронов близка к подвижности электронов в металлах. Из предлагаемой в данной работе модели сольватированного электрона следует, что подвижность сольватированного электрона, исключая электронный пузырек, должна быть сравнима с подвижностью электронов в металле. Это видно из того факта, что, по существу, сольватированные электроны в средах образуют энергетическую зону, аналогичную зоне проводимости в металле. И когда среда помещается в электрическое поле, сольватированные электроны движутся вдоль этой зоны. Именно такое движение сольватированных электронов в электрическом поле

Таблица 2. Подвижности электрона в жидких μ_l и в твердых μ_s некоторых средах, м² с⁻¹ В⁻¹

μ	He	Ar	Kr	Xe	Al	Zn
μ_l	$\sim 10^{-6}$	0.05	0.18	0.22		
μ_s		0.1	0.37	0.45	10	5.8

описывает теория Лэкнера [13], в рамках которой получено следующее выражение для подвижности электрона [11]:

$$\mu = \frac{2e}{12\pi a^2 n^2 \chi_T kT} \left(\frac{2}{\pi m kT} \right)^{1/2}, \quad (18)$$

где e и m – заряд и масса электрона, a – длина рассеяния электрона на атоме среды, n – концентрация атомов среды, χ_T – изотермическая сжимаемость среды и T – температура среды. В рамках данной теории удалось не только объяснить экспериментальные данные по подвижности электрона, но и описать зависимость дрейфовой скорости $v_d = \mu E$ от напряженности электрического поля E в диапазоне от 10 до 10^4 В см⁻¹.

Как уже отмечалось выше, масса сольватированного электрона в жидком гелии равна 243 массам атомов гелия-4, т.е. $\sim 1.79 \times 10^6 m$, где m – масса свободного электрона. Если подставить в формулу (18) это значение массы сольватированного электрона, то получим, что подвижность сольватированного электрона в жидком гелии должна быть на три порядка меньше, чем в жидком аргоне. Этот результат подтверждается и в эксперименте (см. табл. 2).

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СОЛЬВАТИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Так как сольватированные электроны в веществе образуют свою зону, то спектр поглощения электромагнитного излучения сольватированными электронами можно рассчитать по аналогии с расчетом спектра поглощения металла или плазмы [14]. Как известно, спектр поглощения металла рассчитывается в рамках классической электродинамики в линейном по амплитуде поля приближении. Тогда для квадрата волнового вектора электромагнитной волны \mathbf{k} , распространяющейся в среде, получается дисперсионное уравнение

$$k^2 = \frac{1}{c^2} \left(\omega^2 + \frac{i\omega\omega_p^2}{v - i\omega} \right), \quad (19)$$

где c – скорость света в вакууме, ω – частота электромагнитной волны, $\omega_p^2 = (eC/\epsilon_0 m)^{1/2}$ – плазменная частота, e – заряд электрона, C – концентрация сольватированных электронов, ϵ_0 – электрическая постоянная, m – масса электрона и v – частота столкновений сольватированного электрона с атомами и ионами среды. Волновой вектор электромагнитной волны из-за столкновений сольватированного электрона с атомами и ионами среды является комплексной величиной $k = k_r + ik_i$, причем мнимая часть волнового вектора описывает затухание волны в среде. Для определения действительной и мнимой частей волнового вектора получается следующая система уравнений:

$$k_r^2 - k_i^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{v^2 + \omega^2} \right), \quad (20)$$

$$2k_r k_i = \frac{1}{c^2} \frac{\omega v \omega_p^2}{v^2 + \omega^2}.$$

При малом поглощении $k_r^2 \gg k_i^2$ получаем известные выражения для действительной и мнимой частей

$$k_r = \frac{\omega}{c} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{v^2 + \omega^2} \right)^{1/2}, \quad (21)$$

$$k_i = \frac{\omega_p^2 v}{2c\omega^2 [1 - \omega_p^2/(v^2 + \omega^2)]^{1/2}}.$$

Таким образом, максимум поглощения электромагнитного излучения сольватированными электронами совпадает с частотой плазменных колебаний, которая определяется концентрацией сольватированных электронов. Зная мнимую часть волнового вектора, можно представить молярный коэффициент поглощения электромагнитного излучения в виде

$$\epsilon = 2k_i \times 6.02 \times 10^{20}/C. \quad (22)$$

Для нахождения концентрации сольватированных электронов в среде и ее зависимости от времени необходимо знать мощность источника их создания. Рассмотрим для примера процесс торможения пары осколков деления ядра урана-235 в воде. В воде осколки деления тормозятся за $\sim 10^{-12}$ с. При этом образуется большое количество электронов и ионов. Для того чтобы оценить их количество, отметим, что в воде на образование одной электрон-ионной пары в среднем расходуется 30 эВ. Следовательно, в результате торможения пары осколков деления ядра урана-235 с кинетической энергией 172 МэВ в среде образуется $\sim 5.7 \times 10^6$ электрон-ионных пар. Однако в процессе торможения и после торможения осколков в среде вследствие рекомбинации электронов и ионов концентрация электронов и ионов будет меняться. Феноменологически учесть рекомбинацию электронов и ионов можно, если ввести коэффициенты рекомбинации [15]. Тогда концентрацию сольватированных электронов можно будет определить из решения следующего уравнения:

$$dC/dt = \chi(t) - \alpha C^2 - \beta C^3, \quad (23)$$

где $\chi(t)$ – мощность источника сольватированных электронов и ионов, α – коэффициент фоторекомбинации и β – коэффициент тройной рекомбинации сольватированных электронов и ионов. Таким

образом, для нахождения концентрации сольватированных электронов в среде необходимо знать конкретную зависимость мощности источника сольватированных электронов $\chi(t)$ от времени. Однако если процесс создания электрон-ионных пар очень быстрый, то можно получить довольно громоздкое асимптотическое решение уравнения (23)

$$\frac{\beta}{\alpha^2} \ln(C/C_0) + \frac{1}{\alpha} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) - \frac{\beta}{\alpha^2} \ln \left(\frac{\alpha + \beta C}{\alpha + \beta C_0} \right) = t, \quad (24)$$

где C_0 – начальная концентрация электронов и ионов.

Другой величиной, необходимой для расчета спектра поглощения сольватированных электронов, является частота столкновений сольватированного электрона с ионами и атомами среды ν . Она может быть найдена из подвижности сольватированного электрона следующим образом:

$$\nu = e/m\mu, \quad (25)$$

где μ – подвижность сольватированного электрона, определяемая выражением (11). Например, если для жидких аргона, криптона и ксенона подвижности равны 475, 1800 и 2200 $\text{см}^2 \text{с}^{-1} \text{В}^{-1}$ [8], то частоты будут равны 2.1×10^{12} , 5.6×10^{11} и $4.5 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ соответственно.

Еще одна величина необходима для расчета спектра поглощения сольватированного электрона – частота плазменных колебаний. Для ее нахождения также надо знать концентрацию сольватированных электронов. На данном примере показано, что необходимо знать, для того чтобы рассчитать спектр поглощения сольватированного электрона в среде в рамках данной модели. Расчет спектра поглощения сольватированного электрона в какой-то среде – это большая самостоятельная задача, она будет решена позже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена новая модель сольватированного электрона, основанная на рассмотрении взаимодействия теплового электрона со средой. Показано, как можно в рамках данной модели рассчитывать времена жизни и подвижности сольватированного электрона, а также спектры поглощения электромагнитного излучения сольватированными электронами. Предложенная модель сольватированного электрона позволяет рассматривать сольватированные электроны пока во всех простых средах. В рамках данной модели можно анализировать экспериментальные данные, получаемые при исследовании сольватированных электронов (времена жизни, подвижности, масса сольватированного электрона, а также спектры поглощения электромагнитного излучения сольватированными электронами).

Оказалось, что сольватированный электрон в зависимости от среды и поверхностного натяжения

находится в различных состояниях (см. рис. 1–3). Однако во всех случаях он представляет квантовый комплекс “среда + электрон”, у которого есть возбужденные состояния, проявляющиеся в спектрах поглощения электромагнитного излучения.

Сольватированный электрон только в среде с положительным электрон-атомным взаимодействием и очень малым поверхностным натяжением локализован, других средах он “размазан” по всему объему среды. В этом случае можно считать, что сольватированные электроны в среде образуют свою сольватированную зону, ширина которой определяется эффективной потенциальной энергией взаимодействия электрона со средой. Большая подвижность сольватированных электронов в аргоне, криптоне и ксеноне определяется именно тем, что сольватированный электрон движется в такой зоне. Спектр поглощения электромагнитного излучения сольватированными электронами имеет максимум в области плазменного резонанса.

И наконец, следует отметить, что для описания свойств сольватированного электрона в различных средах необходимо знать длину рассеяния электрона на атомах среды. В настоящее время длины рассеяния известны, по существу, только для атомов водорода и инертных газов. Этого явно мало для анализа и расчетов свойств сольватированных электронов в различных средах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969. 460 с.
2. Харт Э.Дж., Анбар М. Гидратированный электрон / Пер. с англ. под ред. А.К. Пикаева. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
3. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
5. Мотт Н., Мессу Г. Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969.
6. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968.
7. Эдельман В.С. // УФН. 1980. Т. 130. С. 675.
8. Ferrell R.A. // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 167.
9. Poitrenaud J., Williams F.I. // Phys. Rev. Lett. 1974. V. 32. P. 1213.
10. Серёгин А.А. Квантовая структура и свойства комплекса, образованного электроном в жидком гелии: Препринт ФЭИ-1449. Обнинск, 1983.
11. Miller L.S., Howe S., Spear W.E. // Phys. Rev. 1968. V. 166. № 3. P. 871.
12. Шикин В.Б. // УФН. 1977. Т. 121. № 3. С. 457.
13. Lekner J. // Phys. Rev. 1967. V. 158. № 1. P. 130.
14. Арцимович Л.А., Сагдеев Р.З. Физика плазмы для физиков. М.: Атомиздат, 1979.
15. Чен Ф. Введение в физику плазмы. М.: Мир, 1987.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26:62-278:532.546:539.217

ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНЫ НАНЕСЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ПИРОУГЛЕРОДА В ПОРЫ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ИХ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

© 2008 г. А. П. Солдатов, Д. А. Сырцова, О. П. Паренаго

Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

E-mail: Soldatov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 14.06.2007 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии исследована глубина нанесения нанокристаллитов пироуглерода (НКП) на поровую поверхность ультрафильтрационных неорганических мембран "TRUMEM" ($D_{\text{пор}} = 50$ нм) в зависимости от давления пиролизующего газа (метан). Показано, что в отличие от давления метана 4.9 кПа, при котором осаждение НКП происходило на всю глубину пор, равную толщине селективного слоя (20 мкм), повышение давления до 40.0 кПа приводит к ее уменьшению до 5.0 мкм, а соотношение λ/D снижается с 94 до 11 соответственно; при дальнейшем увеличении давления до 100.0 кПа глубина осаждения НКП становится равной ~1.5 мкм ($\lambda/D = 5$). Найдено, что изменение глубины осаждения НКП и соотношения λ/D от давления имеют аналогичный характер и могут быть описаны экспоненциальной зависимостью. Установлено, что при нанесении НКП в поры мембран на глубину ~1.5 нм (100 кПа) получены мембраны с размером пор 8–17 нм, производительность которых, например, по этанолу составляет 50–75% от исходных, при этом диаметр пор уменьшается в 3–6 раз.

Производительность мембран и мембранных модулей, наряду с их селективностью, является главной технологической характеристикой для процессов разделения как жидких, так и газообразных смесей. Ранее [1–4] было показано, что нанесение НКП на поровую поверхность ультрафильтрационных мембран позволяет на порядок повысить их производительность по соединениям с полярными функциональными группами (этанол) и в 2–4 раза по насыщенным углеводородам (декан, додекан).

В отмеченных работах осаждение НКП на поровой поверхности проводили путем пиролиза метана при температуре 800–900°C и его давления в реакционной зоне 2.0–4.9 кПа. В этих условиях, как показано в [4], диффузия в порах протекает в кнудсеновском режиме, и нанесение НКП происходит на всю поверхность пор. Вместе с тем, если за счет изменения режима осаждения удастся нанести НКП не на всю поровую поверхность, а лишь на некоторую глубину в устья пор, то можно ожидать, что такая модификация позволит в широком диапазоне изменять селективность мембран, сохраняя их высокую производительность. Например, модифицировать ультрафильтрационную мембрану для разделения газовых смесей.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании глубины нанесения НКП в поры ультрафильтрационных мембран и влияния этого фактора на их производительность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для модификации выбраны ультрафильтрационные ($\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ на пористой стали) мембраны "TRUMEM", пористую структуру которых изучали методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [5]. При изучении глубины нанесения НКП давление метана в реакционной зоне варьировали в пределах 4.9–100 кПа.

Методики нанесения НКП, исследования скелетов мембран методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС), изучения электроповерхностных свойств и производительности по полярным и неполярным флюидам подробно изложены в [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены значения длины свободного пробега молекул метана при различных ра-

Таблица 1. Длина пробега молекулы метана при различных давлениях и соотношении λ/D , $t = 800^\circ\text{C}$

p , кПа	λ , нм	λ/D_{50}
4.9	4684	94
40.0	578	11
66.7	347	7
93.3	248	5
100.0	231	4.6

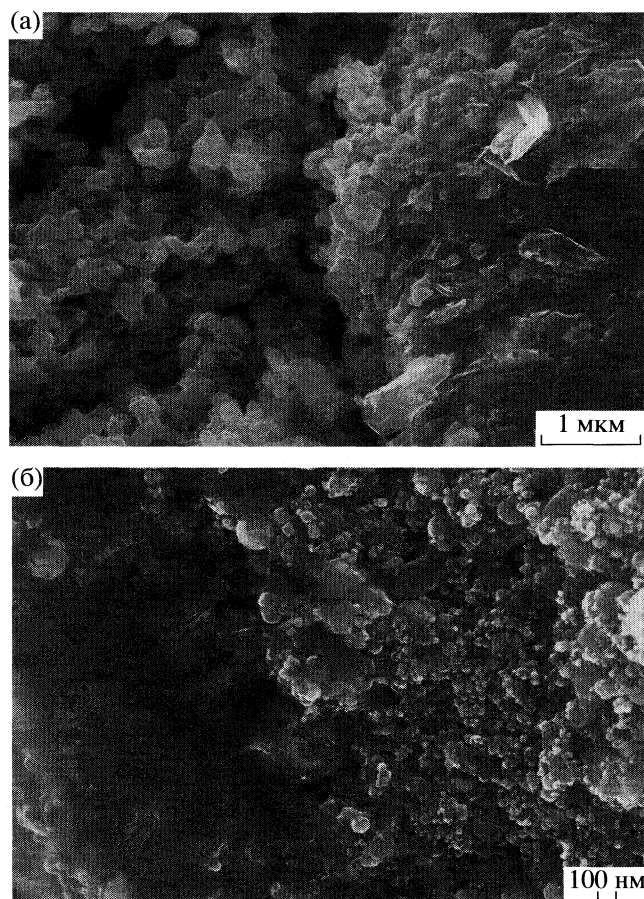


Рис. 1. Фотографии поверхности скола исходной ультрафильтрационной (а) и модифицированной (б) мембран "TRUMEM"; $t = 800^\circ\text{C}$; $p = 100.8$ кПа.

бочих давлениях в ходе нанесения НКП и изменение соотношения λ/D (расчет λ проводили по [6]). Согласно данным табл. 1 и как это было показано ранее [4], при давлении 4.9 кПа ($\lambda/D = 94$) должен реализовываться кнудсеновский режим диффузии, и осаждение НКП происходит на всю поверхность пор. При атмосферном давлении (100 кПа, $\lambda/D = 4.6$) следует ожидать нанесения кристаллитов лишь на некоторую глубину пор в их устья. Такой вывод вполне подтверждается результатами электронномикроскопического исследования сколов мембран.

Фотографии сколов исходной мембраны и с нанесением НКП, которое было проведено при

Таблица 2. Элементный состав (ат. %) поверхности скола мембраны при глубине сканирования 4.5 (образец 1) и 5.5 (образец 2) мкм; $p = 40.0$ кПа

Образец	C	O	Al	K	Ti	Cr
1	23.40	59.61	10.89	0.72	4.30	1.08
2	—	63.14	22.22	1.94	11.78	0.91

800°C и давлении 100.8 кПа, приведены на рис. 1. У исходной мембраны отчетливо различаются морфология селективного слоя и подложки (снимок сделан на их границе): первый имеет ячеистую структуру, состоящую из мелких элементов (левая часть рис. 1), а подложка сформирована из крупных массивных фрагментов (правая часть).

Хорошо видно, что осаждение пироуглеродных кристаллитов происходит на глубину ~ 1.5 мкм (нижний снимок) от поверхности мембраны (масштабная отсечка на фото), при общей толщине селективного слоя ~ 20 мкм. Действительно, можно констатировать, что при отмеченном давлении нанесение НКП происходит в устья пор, не затрагивая остальную поровую поверхность.

При давлении 40.0 кПа соотношение $\lambda/D = 11$ (табл. 1). На фотографиях сколов мембран, на которые проводили осаждение при этом давлении, углеродное покрытие значительно менее выражено, чем для предыдущих образцов (см. рис. 1). Визуально нижняя граница НКП прослеживается на глубине ~ 5.0 мкм. Для точного определения использовали метод ЭДС, который позволяет определять химический состав поровой поверхности по глубине поры.

На рис. 2 приведены энерго-дисперсионные спектры скола мембраны на глубинах ~ 4.5 (рис. 2а) и ~ 5.5 (рис. 2б) мкм. Видно, что при зондировании поверхности поры на глубине 4.5 мкм ЭДС фиксирует содержание углерода 23.4 ат. % (табл. 2). При переходе на глубину зондирования ~ 5.5 мкм пик углерода исчезает. Следует отметить, что при проведении ЭДС делали пошаговое сканирование, с интервалом 1–2 мкм, от поверхности мембраны к подложке. Сканирование начинали в разных точках (параллельно поверхности мембраны), чтобы, сравнивая полученные глубины нанесения, избежать ошибки, которая появляется при попадании на тупиковую пору. Следовательно, глубина нанесения НКП при давлении метана 40.0 кПа составляет ~ 5 мкм. Аналогичным образом определяли глубину осаждения при давлении 66.7 кПа, и она составила ~ 2.0 мкм (эти спектры в статье не приводятся).

На рис. 3 приведены зависимости параметров нанесения от давления метана. Кривая 1 описывает взаимосвязь значений глубины нанесения НКП (доля толщины селективного слоя по данным СЭМ и ЭДС) с давлением, а кривая 2 относится к изменению соотношения λ/D . Видно, что экспериментальная кривая хорошо совпадает с зависимостью λ/D от давления. Приведенные результаты показывают, что наиболее резкое изменение глубины нанесения НКП происходит при повышении давления от ~ 5 до 40.0 кПа. Действительно, на этом участке относительная скорость уменьшения глубины нанесения от давления составляет ~ 2 %/кПа, тогда как для следующего ин-

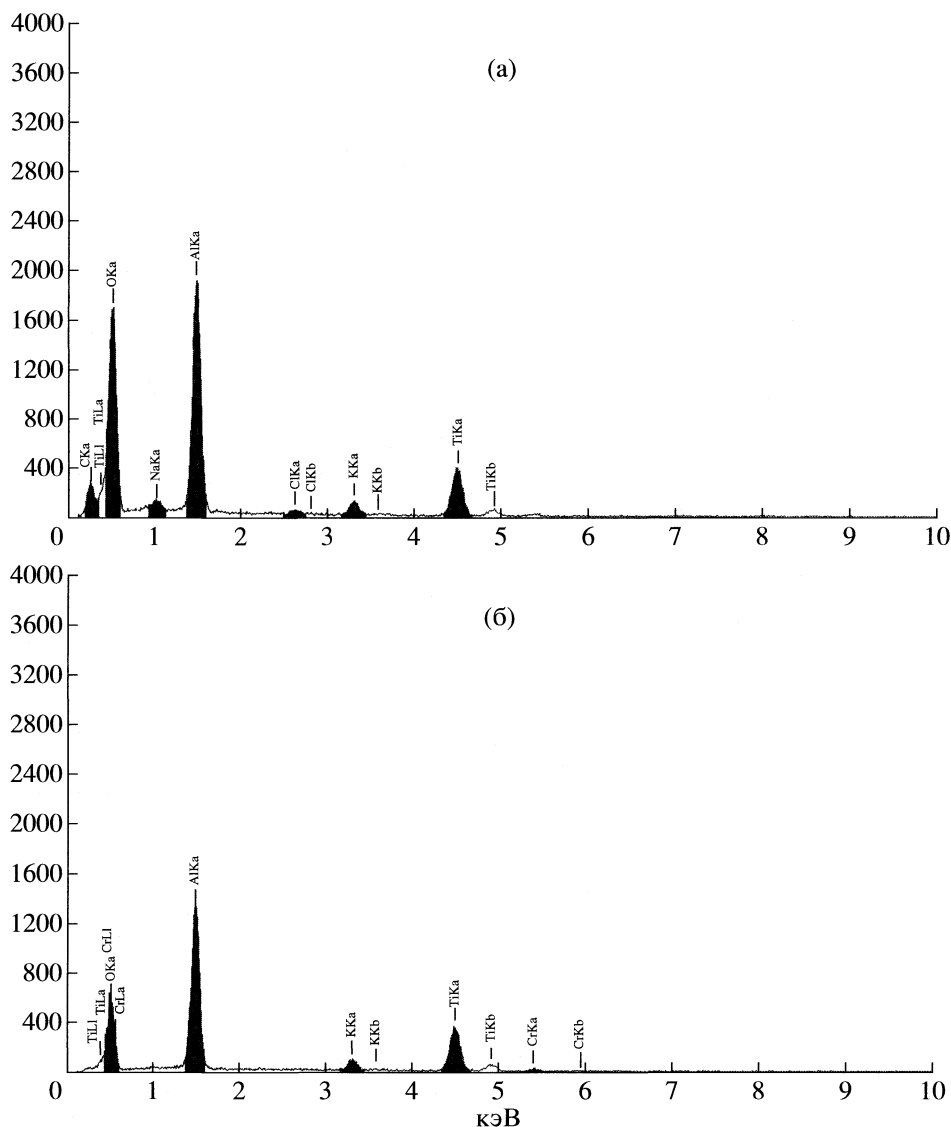


Рис. 2. Энерго-дисперсионные спектры скола ультрафильтрационной мембраны с нанесением НКП; $p = 40.0$ кПа; а – сканирование на глубине ~ 4.5 мкм; б – сканирование на глубине ~ 5.5 мкм.

тервала давлений (40.0–66.7 кПа) эта величина снижается до 0.5%/кПа.

Как уже отмечалось, экспериментальная кривая зависимости глубины нанесения от давления и кривая изменения λ/D весьма близки (рис. 3), поэтому последнее соотношение можно использовать для ориентировочной оценки глубины осаждения НКП в порах. Отметим, что приведенные соотношения имеют общий характер, и они применимы при рассмотрении диффузионных режимов молекул разных газов в различных пористых средах.

Определенная экспериментально глубина нанесения НКП в поры ультрафильтрационных мембран хорошо описывается выражением:

$$L_{oc}/L_{c.c} = 1.12e^{-0.033p}, \quad (1)$$

где p – давление, кПа; L_{oc} – глубина нанесения НКП в поры, мкм; $L_{c.c}$ – толщина селективного слоя, мкм.

Производительность исходных и модифицированных мембран определяли по спирту и воде (полярные молекулы) и по додекану (неполярная).

В табл. 3 приведены результаты, полученные с использованием установки с избыточным давлением ($D_{\text{мембр}} = 47$ мм) и с вакуумированием приемника ($D_{\text{мембр}} = 37$ мм), а также некоторые электрофизические свойства поверхности. Как правило, применение различных вариантов течения через мембраны приводило к близким результатам. Например, для исходных мембран величины произво-

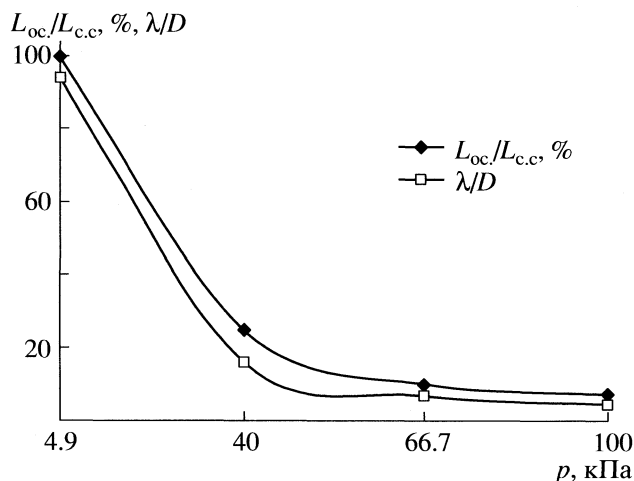


Рис. 3. Изменение глубины нанесения НКП в поры ультрафильтрационных мембран и соотношения λ/D в зависимости от давления.

дительности по этанолу практически одинаковы (3.0 и 3.6×10^{-5} мл/(с см² см рт. ст.)). Аналогичным образом сопоставимы значения производительности по додекану для модифицированных мембран (образцы 1 и 4 соответственно).

Во втором столбце табл. 3 приведены рассчитанные значения диаметра пор мембран ($D_{\text{пор}}$) после нанесения НКП. Расчет проводили по уравнению, предложенному в [2], причем полученные результаты имеют весьма хорошую сходимость с экспериментом. Следует отметить, что на все образцы мембран, данные по которым приведены в табл. 2, предварительно наносили ~ 0.5 нм НКП на

Таблица 3. Электрофизические свойства и производительность исходных и модифицированных с различной глубиной нанесения НКП мембран “TRUMEM”

Образец	$D_{\text{пор}}$, нм	λ/D	$\zeta \times 10^3$, В	$\sigma \times 10^4$, Кл/м ²	$Q_1 \times 10^6$	$Q_2 \times 10^5$	$Q_3 \times 10^5$
$D_{\text{мембр}} = 47$ мм							
A	50		21.3	49.4		3.0	5.9
1	47.8	94	2.8	6.6	13.8	8.8	4.0
2	17.2	5.0	3.1	2.5	10.0	1.7	1.8
3	12.8	5.0	2.9	4.4	9.8	1.3	1.3
$D_{\text{мембр}} = 37$ мм							
A	50		21.3	49.4		3.6	8.7
4	49	94				34.8	3.7
5	47.4	94				21.0	4.7
6	8.2	5.0				2.7	2.2

Обозначения: А – исходный образец; Q_1 , Q_2 и Q_3 – производительность мембран по воде, этанолу и додекану соответственно (мл/(с см² см рт. ст.)).

всю поверхность пор при давлении 4.9 кПа, а затем повышали давление до заданного.

Результаты табл. 3 показывают, что модификация поровой поверхности кристаллитами пироуглерода существенно повышает производительность мембран по этанолу. Так, например, нанесение на всю поровую поверхность мембраны диаметром 37 мм небольшого количества НКП (образцы № 4 и 5) приводит к увеличению практически на порядок производительности по спирту. В то же время по додекану она несколько уменьшается. Такое поведение, вероятнее всего, объясняется тем, что в случае спирта повышение производительности мембран после нанесения НКП на поровую поверхность обусловлено существенным снижением возможности образования устойчивых адсорбционных слоев, формирующихся на исходных мембранах за счет водородных связей ОН-групп этанола с атомами кислорода на оксидной поверхности. Приблизительно такая же картина наблюдается и в случае мембран с $D_{\text{мембр}} = 47$ мм.

Электрофизические характеристики поровой поверхности косвенно подтверждают полученные результаты по производительности исходных и модифицированных мембран. Действительно, в результате нанесения НКП существенно, на порядок, снижаются как поверхностный заряд, так и ζ -потенциал (табл. 3), что должно заметным образом уменьшать вероятность адсорбции полярных молекул этанола и воды на поверхности пор за счет электростатического взаимодействия. Несмотря на то что силовые и энергетические величины этого взаимодействия весьма незначительны [3], именно эти места на поверхности мембран являются центрами адсорбции и образования водородных связей, что в дальнейшем приводит к формированию прочных адсорбционных слоев.

Глубина нанесения НКП при давлении 99.3 кПа составляет ~ 1.5 мкм (рис. 3). При модификации мембран с $D = 47$ мм получаем образцы с размером пор в их устье 17.2 и 12.8 нм (образцы 2 и 3 соответственно), которые имеют производительность по этанолу и додекану в ~ 1.5 – 2.5 раза меньшую, чем исходные мембраны с $D = 50$ нм (табл. 3). Такое снижение производительности соответствует уменьшению диаметра пор в 3.0–4.2 раза. В то же время, производительность по воде при уменьшении диаметра пор с ~ 48 нм до 17.2 и 12.8 нм уменьшается в 1.3–1.4 раза соответственно (табл. 3). Вероятно, в этом случае проявляются особенности размера и структуры транспортируемых молекул.

Для мембран с $D = 37$ мм уменьшение диаметра пор более чем в 6 раз, с 50 до ~ 8 нм (образец 6), понижает их производительность по этанолу в 1.3 раза. В то же время небольшое изменение диаметра пор с 49 до 47.4 нм (уменьшение $D_{\text{пор}}$ в 1.03 раза), проведенное путем нанесения НКП на всю по-

верхность пор, снижает производительность мембран в 1.7 раза (образцы 4 и 5, табл. 3). Производительность по додекану для мембран различного диаметра ($D_{\text{мембр}} = 37$ и 47 мм) при уменьшении $D_{\text{пор}}$ до ~ 8 нм падает в 4 раза.

Таким образом, контролируемая модификация пористой структуры неорганических мембран позволяет существенно улучшить их транспортные характеристики. Следует подчеркнуть новизну и практическую значимость подхода, обеспечивающего повышение производительности мембран, что на сегодняшний день является наиболее востребованным и перспективным направлением работ в области мембранных технологий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-08-33350).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солдатов А.П., Школьников Е.И., Рогайлин М.И. и др. // Пат. РФ. № 2179064. 2002.
2. Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 9. С. 1659.
3. Солдатов А.П., Родионова И.А., Паренаго О.П. // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 500.
4. Солдатов А.П., Березкин В.В., Гонтарь И.В. и др. // Там же. 2008. Т. 82. № 6. С. 1124.
5. Школьников Е.И., Елкина И.Б., Волков В.В. // Пат. РФ. № 2141642. 1999.
6. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.032

ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЯХ MoO_3

© 2008 г. Э. П. Суровой, Н. В. Борисова

ГОУ ВПО “Кемеровский государственный университет”

E-mail: epsur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2007 г.

Установлено, что степень превращения пленок MoO_3 ($d = 8\text{--}130$ нм) при увеличении времени (1–140 мин) и температуры (373–573 К) термообработки, а также при уменьшении толщины пленок в атмосферных условиях возрастает. При термообработке пленок MoO_3 обнаружены уменьшение оптической плотности при $\lambda = 350$ нм и формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм. Предложен механизм термического превращения пленок MoO_3 , включающий формирование в процессе приготовления и термообработки пленок MoO_3 центра $[(V_a)^{++}e]$, термический переход электрона из валентной зоны на уровень центра $[(V_a)^{++}e]$ с образованием центра $[(e(V_a)^{++}e)]$.

Выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в наноразмерных слоях различных материалов под действием различных энергетических факторов, представляет значительный интерес как для физики и химии твердого состояния и общей теории гетерогенного катализа, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям. Среди разнообразных неорганических материалов особое место занимает оксид молибдена (VI). Оксид молибдена (VI) и системы на его основе привлекают внимание исследователей различного профиля [1–18]. Для получения молибдена (его сплавов и соединений) применяется MoO_3 как составная часть керамических глин, глазури, эмалей, красителей. Его используют в качестве катализатора в органическом синтезе, при переработке нефти (крекинг, гидроочистка, риформинг), добавляют в качестве присадки к моторным маслам. Оксид молибдена (VI), нанесенный на различные носители (диоксид титана, кремнезем), вызывает фотостимулированную конверсию метана и метансодержащих газовых смесей (в различных газовых композициях) с достаточно высоким выходом метанола, формальдегида, CO, CO_2 [13, 14]. Устройства на основе MoO_3 могут быть рекомендованы к использованию в качестве электрохромных и фотохромных дисплеев [5, 13, 17], электрохромных зеркал или светоперераспределяющих фильтров [4–6], сенсоров для контроля содержания газов в атмосфере [10–12]. Цель настоящей работы – выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных слоях MoO_3 различной толщины в зависимости от температуры и времени теплового воздействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме (2×10^{-3} Па) путем нанесения тонких (8–130 нм) пленок MoO_3 на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост “ВУП-5М” [19–21]. Подложками служили стекла от фотопластинок, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [19–21]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300–1100 нм.

Толщину пленок MoO_3 определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр “Shimadzu UV-1700”), микроскопическим (интерференционный микроскоп “МИИ-4”), эллипсометрическим (лазерный эллипсометр “ЛЭФ-3М”) и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами [21, 22].

Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (373–573 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1–140 мин в сушильном шкафу “Memmert BE 300”. Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате систематических исследований оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 в качестве примера приведены представительные спектры поглощения пленок MoO_3 разной толщины в диа-

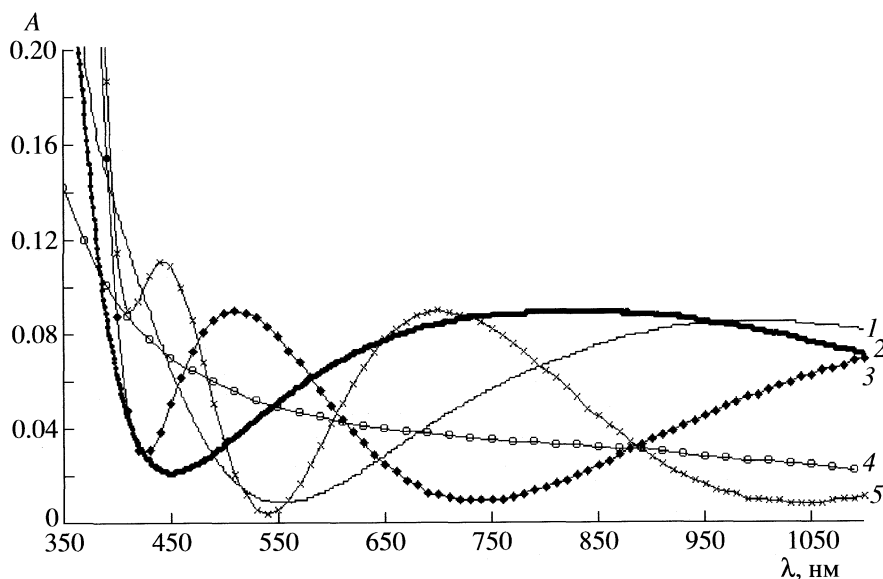


Рис. 1. Спектры поглощения пленок оксида молибдена (VI) толщиной 51 (1), 40 (2), 90 (3), 10 (4), 122 нм (5).

пазоне $d = 20\text{--}130$ нм. Видно, что для образцов разной толщины можно выделить характерные для пленок и монокристаллов MoO₃ [4, 6, 9, 10, 17] коротковолновую ($\lambda < 330$ нм) и длинноволновую ($\lambda > 330$ нм) области поглощения. Определение края полосы поглощения пленок MoO₃ в значительной степени осложнено наличием полосы поглощения в интервале $\lambda = 330\text{--}400$ нм с максимумом при $\lambda = 350$ нм. После предварительной термической обработки образцов в интервале температур 373–573 К в течение $\tau = 140$ мин полоса поглощения с максимумом $\lambda = 350$ нм практически полностью исчезала. Оптическую ширину запрещенной зоны пленок MoO₃ оценивали по формулам [23], используя спектры поглощения образцов, подвергнутых термической обработке. Установлено, что край полосы поглощения пленок MoO₃ находится при $\lambda \approx 320$ нм. Это значение удовлетворительно совпадает с краем полосы поглощения и оптической шириной запрещенной зоны (3.86 эВ), определенным по спектрам диффузного отражения мелкокристаллических порошков и по результатам измерений спектра пропускания тонких нанесенных на кварцевую подложку пленок MoO₃ [8].

При толщине слоев $d \approx 10\text{--}20$ нм на спектрах поглощения наблюдается бесструктурное поглощение. При увеличении толщины пленок MoO₃ в области края поглощения начинает формироваться размытая полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 500$ нм. По мере увеличения толщины пленок MoO₃ ($d \approx 20\text{--}70$ нм) наблюдается смещение размытой полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 500$ нм в длинноволновую область спектра с максимумом при $\lambda = 1020$ нм с одновременным формированием полосы поглощения в диапазоне

$\lambda \approx 400\text{--}600$ нм. При толщине пленок MoO₃ $d \approx 70\text{--}90$ нм проявляется максимум поглощения при $\lambda \approx 500$ нм, и при $\lambda > 750$ нм наблюдается увеличение поглощения. При толщине пленок MoO₃ в диапазоне $d \approx 90\text{--}120$ нм на спектрах поглощения проявляются два размытых максимума при $\lambda \approx 450$ и 700 нм. Появление полос поглощения и отражения в длинноволновой области спектра связано с наличием примесей, структурных и собственных дефектов и интерференцией [1–4, 6–12, 21].

В результате термической обработки слоев MoO₃ разной толщины в интервале температур 373–573 К в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также предельные значения оптической плотности в максимумах полос поглощения после термической обработки образцов зависят от первоначальной толщины пленок MoO₃, температуры и времени термообработки. На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок MoO₃ толщиной $d = 46$ нм до и после термической обработки при 423 К. Видно, что в процессе термической обработки оптическая плотность пленок MoO₃ в интервале $\lambda = 330\text{--}400$ нм с максимумом $\lambda = 350$ нм (центр 1) уменьшается (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра) и возрастает в интервале $\lambda = 400\text{--}1000$ нм с максимумом $\lambda = 870$ нм (центр 2).

При изменении температуры термообработки закономерности изменения спектров поглощения независимо от исходной толщины пленок MoO₃ сохраняются – наблюдается уменьшение оптиче-

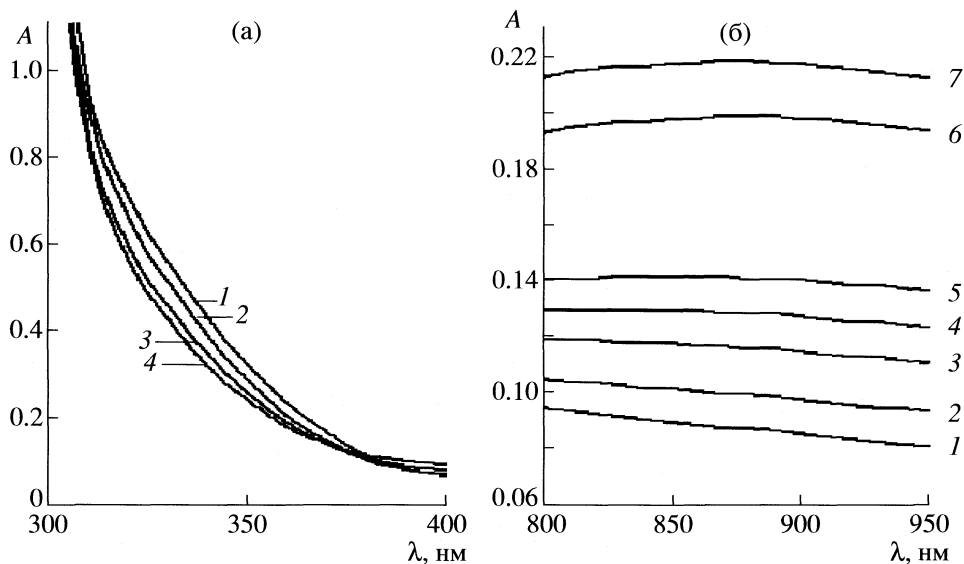


Рис. 2. Спектры поглощения слоя оксида молибдена (VI) толщиной 46 нм до (1) и после термической обработки при 423 К: а – в течение 10 (2), 60 (3), 160 мин (4); б – в течение 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), 60 (6), 160 мин (7).

ской плотности образцов в коротковолновой области спектра и, как следствие, смещение края полосы поглощения в область коротких длин волн. В длинноволновой области спектра для образцов толщиной $d > 20$ нм наблюдается увеличение (рис. 2), а для препаратов толщиной $d < 20$ нм – уменьшение оптической плотности. При одинаковой толщине пленок MoO_3 с увеличением температуры термообработки имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины пленок MoO_3 (вплоть до 130 нм) при постоянных температуре (в интервале 373–573 К) и времени термической обработки наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Предельные значения изменений оптической плотности при увеличении толщины пленок MoO_3 возрастают.

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения пленок оксида молибдена (VI) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha = f(\tau)$ (где τ – время термической обработки) при различных длинах волн и температурах термообработки. Для построения кинетических кривых был применен следующий подход. Спектры поглощения пленок MoO_3 , измеренные при различных временах термической обработки, пересекаются в одной (изобестической) точке, в которой оптическая плотность не зависит от времени термообработки. Слева и справа от изобестической точки поглощение A зависит от времени

термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из поглощения, связанного с наличием центра 1 ($A_{Ц1}$) и центра 2 ($A_{Ц2}$):

$$A_{\text{обр}} = A_{Ц1} + A_{Ц2}.$$

Если обозначить через α степень термического превращения центра 1 в центр 2, то при величине $\lambda = 870$ нм, соответствующей спектральной области, в пределах которой центр 2 поглощает, а центр 1 практически не поглощает свет (рис. 2), текущие оптические плотности центра 1 ($A_{Ц1}$) и центра 2 ($A_{Ц2}$) можно представить в следующем виде:

$$A_{Ц1} = A_{Ц1}^1 (1 - \alpha),$$

$$A_{Ц2} = A_{Ц2}^1 \alpha,$$

где $A_{Ц1}^1$, $A_{Ц2}^1$ – предельная оптическая плотность центра 1 и центра 2 при $\lambda = 870$ нм. В итоге получаем выражение для степени термического превращения центра 1 в центр 2

$$A_{\text{обр}} = A_{Ц1}^1 (1 - \alpha) + A_{Ц2}^1 \alpha,$$

$$\alpha = (A_{Ц1}^1 - A_{\text{обр}}) / (A_{Ц1}^1 - A_{Ц2}^1).$$

При прохождении через границы нескольких сред (воздух – MoO_3 – стеклянная подложка – воздух) с различными коэффициентами преломления (n) зеркально отраженная световая волна (R) будет складываться из нескольких составляющих [24, 25]:

$$R = R_1 + R_2 + R_3,$$

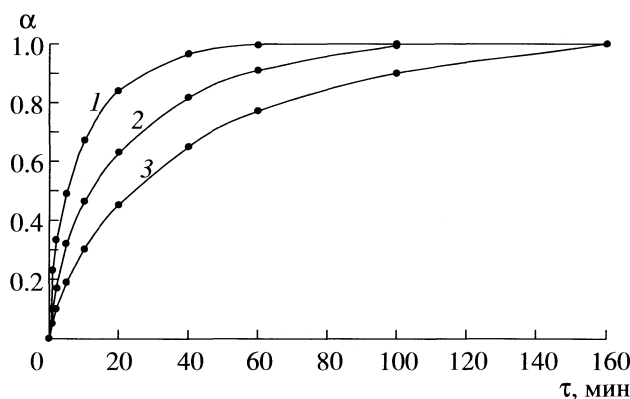


Рис. 3. Степень превращения центра 2 при 423 К и различной толщине пленок оксида молибдена (VI): 1 – 28, 2 – 59, 3 – 89 нм.

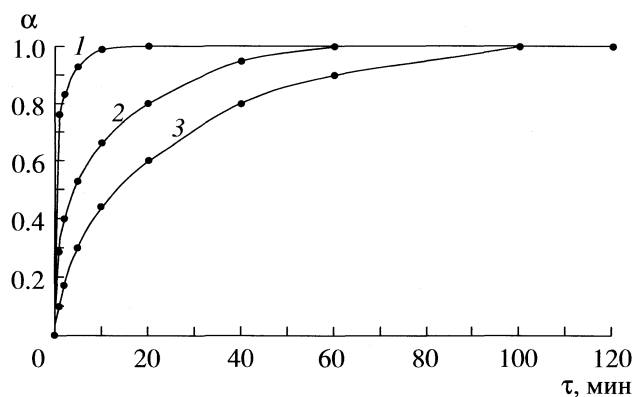


Рис. 4. Степень превращения центра 2 пленок оксида молибдена (VI) толщиной 50–60 нм при различной температуре обработки: 1 – 573, 2 – 523, 3 – 473 К.

где R_1 – зеркально отраженная световая волна от границы воздух – MoO₃, R_2 – от границы MoO₃ – стеклянная подложка, R_3 – от границы стеклянная подложка – воздух.

Таким образом, измеряемое в реальных условиях на спектрофотометре полное значение оптической плотности включает несколько составляющих

$$A = A_{\text{обр}} + A_{\text{отр}} + A_{\text{рас}},$$

где $A_{\text{обр}}$ – значение оптической плотности образца; $A_{\text{отр}}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на зеркальное отражение света поверхностью образца; $A_{\text{рас}}$ – значение оптической плотности, обусловленное потерями на диффузное рассеяние света поверхностью образца.

Было установлено, что диффузное рассеяние поверхностью пленок MoO₃ пренебрежимо мало по сравнению с зеркальным отражением и, как следствие, можно считать $A_{\text{рас}} \approx 0$. Тогда

$$A = A_{\text{обр}} + A_{\text{отр}}.$$

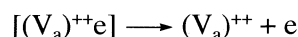
После преобразований формула для расчета истинного (вызванного поглощением света в веществе) значения оптической плотности имеет вид

$$A_{\text{обр}} = A + \lg(1 - R).$$

Было установлено, что степень превращения пленок MoO₃ зависит от их первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения пленок MoO₃ (рассчитанная по изменению оптической плотности в полосе поглощения центра 2) возрастает. На рис. 3 приведены кинетические кривые степени превращения центра 2 пленок MoO₃ при 423 К при различной первоначальной толщине образцов.

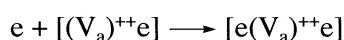
По мере уменьшения толщины пленок MoO₃ (при постоянном времени термообработки) степень превращения во всем исследованном интервале температур возрастает. Увеличение температуры термообработки (при постоянной толщине пленок MoO₃) приводит к возрастанию скорости термического превращения центра 2 (рис. 4). Авторами [8] было установлено, что полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 350$ нм для монокристаллов MoO₃ связана со стехиометрическим недостатком кислорода и обусловлена вакансиями кислорода с одним захваченным электроном $[(V_a)^{++e}]$ (аналог F-центра). Этот центр, видимо, формируется в процессе приготовления пленок MoO₃ различной толщины. Глубина залегания $[(V_a)^{++e}]$ -центра составляет $E_F^1 = 3.54$ эВ. Мы полагаем, что уменьшение максимума поглощения при $\lambda = 350$ нм, а также формирование максимума поглощения при $\lambda = 870$ нм в процессе термической обработки слоев MoO₃ – взаимосвязанные процессы и являются результатом преобразования центра $[(V_a)^{++e}]$.

Для того чтобы обеспечить при термическом возбуждении электронной подсистемы твердого тела переход электрона с нижнего заполненного уровня на верхний незаполненный [26] и обеспечить достаточную скорость этого процесса, необходимо, чтобы средняя энергия фонона (kT) соответствовала величине преодолеваемого энергетического барьера. Преобразование $[(V_a)^{++e}]$ -центра можно осуществить путем перевода электрона с уровня залегания центра на дно зоны проводимости



(для обеспечения этого процесса потребуется энергия E_F^1) либо путем перевода электрона с по-

толка валентной зоны с образованием дырок (p) на уровень центра



(для обеспечения этого процесса потребуется энергия $E = E_{\text{шзз}} - E_F^1$, где $E_{\text{шзз}}$ – термическая ширина запрещенной зоны MoO_3 ; $E_{\text{шзз}} = 3.54$ эВ – меньше на 0.2–0.3 эВ, чем оптическая ширина запрещенной зоны [8]).

Оценим возможность осуществления указанных процессов в реальных условиях эксперимента. Фононы не моноэнергетичны. Их распределение по энергиям подчиняется уравнению Больцмана [26]. Согласно уравнению Больцмана, всегда есть вероятность того, что при $T = 373\text{--}573$ К будет существовать фонон с энергией, равной $E_F^1 = 3.28$ эВ или $E = 0.26$ эВ. (Для обеспечения термически активируемых переходов затраты энергии будут составлять 0.2–0.3 эВ от оптических [8].) Уравнение для скорости процесса термического возбуждения электрона с уровня F-центра на дно зоны проводимости или термического возбуждения электрона с потолка валентной зоны на уровни F-центра можно представить в следующем виде:

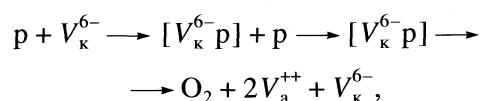
$$W = \nu N \exp(-\Delta E/kT),$$

где ν – частотный фактор (для фононов по порядку величины составляет $10^{13}\text{--}10^{14}$), N – концентрация $[(V_a)^{++}e]$ -центров, ΔE – величина преодолеваемого барьера ($E_F^1 = 3.28$ эВ, $E = 0.26$ эВ), k – постоянная Больцмана (8.57×10^{-5} эВ/Т), T – температура (600 К).

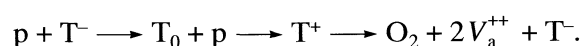
Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифракции продуктов последовательного восстановления оксида молибдена (VI) $\text{MoO}_3\text{--}\gamma$ установлено, что область нестехиометрии, в которой сохраняется неизменная структура MoO_3 , очень мала и соответствует значению $\gamma < 0.001$ [16]. Если оценить концентрацию $[(V_a)^{++}e]$ -центров $\approx 10^{16}$ см^{-3} (и считать, что все анионные вакансии в MoO_3 заняты по одному электрону в каждой), то в идеальном случае (когда все электроны достигнут предназначенного для них места и не примут участия в других процессах) скорости процессов термического возбуждения электрона с уровней $[(V_a)^{++}e]$ -центра на дно зоны проводимости и термического возбуждения электрона с потолка валентной зоны на уровни $[(V_a)^{++}e]$ -центра составят $W_1 \approx 2 \times 10^1$ см^{-3} с^{-1} и $W_2 \approx 6 \times 10^{26}$ см^{-3} с^{-1} соответственно.

Отсюда следует, что при термическом возбуждении электронов с уровней $[(V_a)^{++}e]$ -центра в зону проводимости в 1 см^3 MoO_3 за 1 с переходит $\approx 10^1$ электронов – малое количество. Скорость процесса термического возбуждения электронов с потолка валентной зоны на уровни $[(V_a)^{++}e]$ -цен-

тра достаточно велика, чтобы обеспечить дальнейшие превращения слоя MoO_3 . По-видимому, широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 870$ нм связана с формированием $[e(V_a)^{++}e]$ -центров. Дырки могут захватываться собственными (V_k^{6-}) и примесными (T^-) дефектами с выделением кислорода и освобождением анионных вакансий:



где V_k^{6-} и V_a^{++} – катионная и анионная вакансии,



Работа частично финансирована грантом Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических окислов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.
2. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шапльгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М.: Наука, 1983. 239 с.
3. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Наукова думка, 1977. 172 с.
4. Лусис А.Р., Клявинь Я.К., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 11. С. 1538.
5. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 176 с.
6. Лусис А.Р., Клеперис Я.Я. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 10. С. 1450.
7. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, 1979. 336 с.
8. Школьник А.Л. // Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1967. Т. 31. № 12. С. 2030.
9. Tubbs M.R. // Brit. J. Appl. Phys. 1964. V. 15. P. 181.
10. Arnoldussen Thomas C. // J. Electrochem. Sol.: Solid-State Science and Technology. 1976. V. 123. P. 527.
11. Раманс Г.М. Структура и морфология аморфных пленок триоксида вольфрама и молибдена. Рига: ЛГУ им. П. Стучки, 1987. 143 с.
12. Maosong Tong, Guorui Dai // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 2535.
13. Андреев В.Н., Никитин С.Е. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. № 4. С. 755.
14. Халманн М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и фотокатализа. М.: Мир, 1986. С. 578.
15. Груздков Ю.А., Савинов Е.Н., Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Гетерогенные, гомогенные молекулярные структурно-организованные системы. Новосибирск: Наука, 1991. С. 138.

16. *Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974. 232 с.
17. *Yao J.N., Yang Y.A., Loo B.H.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 1856.
18. *Гончаров И.Б., Фиалко У.Ф.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1610.
19. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. М.: Советское радио, 1977. Т. 1. 664 с.
20. *Борисова Н.В., Суровой Э.П., Титов И.В.* // Материаловедение. 2006. № 7. С. 16.
21. *Surovoy E.P., Borisova N.V., Titov I.V.* // Изв. вузов. Физика. 2006. № 10. Приложение. С. 338.
22. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 592 с.
23. *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 456 с.
24. *Гуревич М.М.* Фотометрия. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 272 с.
25. *Эпштейн М.И.* Измерения оптического излучения в электронике. Л.: Энергоатомиздат, 1990. 256 с.
26. *Бродский А.М., Гуревич Ю.Я.* Теория электронной эмиссии из металлов. М.: Наука, 1973. 256 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.128

О КИНЕТИКЕ САМОРАЗОГРЕВА В РЕАКЦИИ НАНОПОРОШКА
АЛЮМИНИЯ С ЖИДКОЙ ВОДОЙ

© 2008 г. А. П. Астанкова, А. Ю. Годымчук, А. А. Громов, А. П. Ильин

Томский политехнический университет

E-mail: gromov@tpu.ru

Поступила в редакцию 12.11.2007 г.

Исследованы факторы, влияющие на параметры саморазогрева при взаимодействии электровзрывного нанопорошка алюминия с жидкой водой. Показано влияние температуры подогрева суспензии, pH среды (в диапазоне 1.0–12.0), добавок катионов металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ (0.0001–0.1 моль/л) и типа пассивирующего покрытия (В, F, Ni).

Исследования взаимодействия нанопорошка алюминия (НПА, среднеповерхностный размер частиц $a_s = 100$ нм) с водой проводятся для определения физико-химических свойств самих НПА [1–4], создания экологически чистых реактивных монотоплив H_2O – НПА (конденсированными продуктами сгорания которых являются оксиды и гидроксиды алюминия [5–9]), получения высокопористых оксидно-гидроксидных структур (металлокерамические, фильтрующие и другие материалы [10–16]), разработки мобильных источников молекулярного водорода на основе гидрореагирующих систем H_2O – НПА для последующей утилизации его сжиганием или каталитическим окислением [17–24].

Получение молекулярного водорода при разложении воды электролизом – недостаточно эффективный и энергозатратный процесс [23], поэтому наибольший интерес для мобильных генераторов водорода представляют химические реагенты, разлагающиеся с выделением водорода. Наибольшее количество водорода содержат гидриды и борогидриды щелочных металлов (LiH , NaH , LiBH_4 , NaBH_4) [25], и интерес к их получению увеличивается [26]. Но гидриды гидрофильны, а борогидриды токсичны – уже при комнатной температуре разлагаются с выделением боранов (B_xH_y) [18, 27]. Щелочные металлы реакционноспособны, дороги, требуют хранения в органических жидкостях, а с водой они бурно реагируют в режиме горения (выделяющийся водород воспламеняется). Металлы IV–VII групп, напротив, неактивны в реакциях с водой.

Для создания мобильных “гидролизных” источников водорода интересны металлы Al и Mg: их свойства стабильны во времени, а продукты гидролиза нетоксичны [28]. Проблема использования компактных Al и Mg в реакциях с водой – их низкая

активность (пассивирование поверхности металла нерастворимыми соединениями при гидролизе) [19]. В ходе предварительных экспериментов выяснилось, что гидролиз алюминиевых пластин или порошков магния, а также сплава ПАМ (порошок алюминий–магний) возможен при использовании растворов щелочей, имеющих pH 11–12 [29]. Это согласуется с данными по использованию порошков алюминия в качестве порообразователей в строительной промышленности [30]. Использование концентрированных растворов щелочей приводит к ужесточению требований к конструкции водородного элемента. В идеальном случае гидрореагирующая система должна состоять всего из двух веществ – восстановителя (металла) и окислителя (воды), а выделение водорода должно начинаться при комнатной температуре.

Системы H_2O –Al позволяют получать до 1.2 л H_2 из 1 г алюминия при нормальных условиях [5]. Исследования в области оптимизации характеристик гидрореагирующих систем H_2O –Al сосредоточены на проблеме повышения реакционной способности алюминиевых порошков. Так, грубодисперсные порошки алюминия (алюминий сферический дисперсный АСД-1 и АСД-4, пудра алюминиевая, пудра алюминиевая пигментная), пассивированные парафином, полностью реагируют с 5%-ным водным раствором NaOH в течение нескольких месяцев [31], поэтому не представляют интереса для создания мобильных источников водорода. НПА, пассивированные, например, Al_2O_3 , полностью гидролизуются в 5%-ном водном растворе NaOH за 1–2 мин [31]. В растворе, не содержащем щелочи, на скорость выделения водорода существенно влияет температура раствора: ее увеличение от комнатной до 80°C приводит к объемному реагированию НПА с водой [32]. Продуктами гидролиза НПА являются нерастворимые оксиды

и гидроксиды алюминия, но их высокая дисперсность не препятствует подводу новых порций жидкого окислителя к свежей поверхности металла [2].

В данной работе исследовано влияние температуры подогрева, pH среды, добавок катионов металлов и типа пассивирующего покрытия частиц НПА на кинетику саморазогрева в реакциях нанопорошка алюминия с жидкой водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки алюминия. В качестве объектов исследования выбраны НПА, полученные электровзрывом проводников, так как они производятся в промышленном масштабе [33], их свойства стабильны, а содержание металла в них не меняется в течение 5–6 лет [34]. НПА были получены в НИИ высоких напряжений Томского политехнического университета электровзрывом в среде газообразного аргона с добавкой водорода (10 об. %) при избыточном давлении 0.15 МПа, зарядном напряжении емкостного накопителя 24 кВ (диаметр алюминиевого проводника 0.3 мм, длина – 75 мм). После получения НПА проводили пассивирование порошка при медленном окислении его воздухом (покрытие на частицах – оксид алюминия), а также различными реагентами – никелем, бором, фтором, стеаратом и олеатом алюминия (табл. 1).

Суспензии H_2O –НПА. На основе НПА и подогретой (~50°C) дистиллированной воды приготавливали образцы водных суспензий, в которые добавляли реагенты или добавки. Непрерывно перемешиваемую суспензию в термостате подогревали до 64–66°C, после чего перемешивание суспензии продолжали без нагревания. Измерение температуры проводили от начала нагрева суспензии (~50°C) до ее остывания после протекания реакции (~25°C). Продукты реакции затем высушивали на воздухе при комнатной температуре и подвергали анализу.

Анализ фазового и химического состава, морфологии реагентов и продуктов. Для определения фазового состава продуктов взаимодействия использовали дифрактометр Rigaku D-MAX/B (CuK_{α} излучение). Содержание металлического алюминия в НПА и продуктах реакции определяли волюмометрическим способом – по объему водорода, выделившегося после взаимодействия образцов с 10%-ным раствором NaOH [35]. Микроструктуру исходных НПА и продуктов гидролиза исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 6500F. Удельную площадь поверхности исходных порошков и продуктов гидролиза измеряли методом БЭТ с использованием прибора ASAP 2020.

Таблица 1. Характеристики НПА и (для сравнения) промышленного порошка ПАП-2 (чешуйчатые частицы) ГОСТ 5494-95

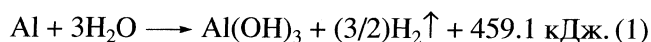
№	Порошок (покрытие)	$s_{уд}$, м ² /г	a_s , нм	c_{Al} , мас. %
	ПАП-2 (парафин)	5.4	397	94
1	НПА (Al_2O_3)	18.6	115	78
2	НПА (В)	12.0	179	84
3	НПА (Ni)	40.7	237	53
4	НПА (F)	11.6	284	81
5	НПА (стеарат)	12.1	177	79
6	НПА (олеат)	14.3	150	45

Обозначения: $s_{уд}$ – площадь удельной поверхности; a_s – среднеповерхностный диаметр частиц, для сферических частиц Al $a_s = 6/2.7s_{уд}$; c_{Al} – содержание металлического алюминия в НПА.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики пассивированных НПА. Снижение значения площади удельной поверхности для образцов 4, 5 и 6 (табл. 1), пассивированных в растворах фторированного додецилового спирта, стеариновой и олеиновой кислот соответственно, по сравнению с образцами 1–3, пассивированными “сухим” способом, связано со значительным количеством остаточного растворителя на частицах (табл. 1). Это подтверждается снижением содержания металла в образцах 4–6, а также в образце 3: максимально для НПА, пассивированного олеиновой кислотой – до 45 мас. %. Покрытие частиц органическими реагентами приводит к существенному снижению удельного металлосождения в порошке. В случае покрытия из бора эффект снижения не так ярко выражен. Для образца НПА, покрытого никелем, при высоком значении площади удельной поверхности порошка наблюдается малое металлосождение [36].

НПА в реакции с водой. Согласно стехиометрии, для полного окисления 27 г (1 моль) Al требуется 54 г (3 моль) H_2O :



Результатом тепловыделения в реакции НПА с водой является повышение температуры смеси. При разогреве реагирующей системы до 100°C для окисления Al потребуется дополнительное количество воды в силу ее интенсивного испарения или проведения реакции в других условиях.

Влияние нагрева на кинетику тепловыделения в системе H_2O –НПА. Несмотря на высокую химическую активность НПА [1], окисление алю-

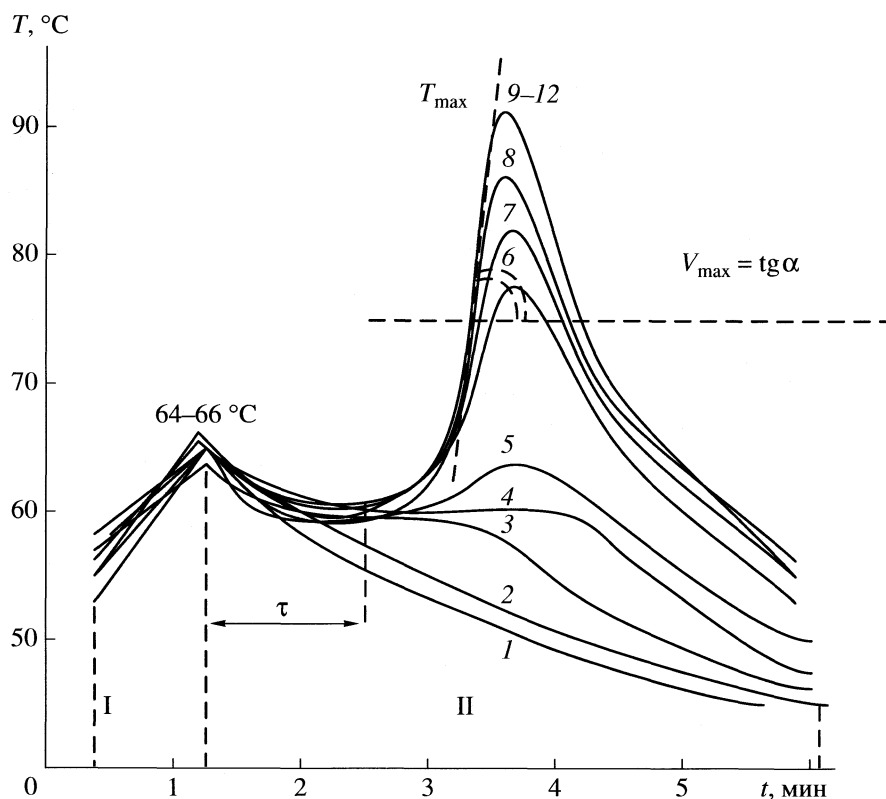


Рис. 1. Зависимости температуры от времени взаимодействия НПА с жидкой водой; I – одновременное нагревание и перемешивание суспензии, II – только перемешивание суспензии; τ – индукционный период, мин; v_{\max} – максимальная скорость роста температуры, К/с; T_{\max} – максимальная температура суспензии (воды); 1, 2, ..., 12 – номера суспензий с различным содержанием НПА (табл. 2).

миния водой необходимо инициировать, так как на частицах НПА всегда присутствует оксидная пассивирующая пленка. Окисление НПА водой интенсифицировали нагревом суспензии. Экспериментально была выбрана температура 64–66°C (рис. 1), до которой нагревали суспензию H_2O –НПА: при этой температуре начинается самопроизвольный разогрев суспензии за счет тепловыделения химической реакции. При нагревании суспензии ниже этой температуры процесс окисления протекал относительно медленно и без саморазогрева. Нагрев выше 66°C приводил к резкому ускорению процесса саморазогрева с минимальным индукционным периодом, что затрудняло запись термограмм гидролиза НПА.

При непрерывном перемешивании нагретой до 64–66°C суспензии H_2O –НПА (рис. 1, I) и отсутствии источника внешнего нагрева (рис. 1, II) тепловой процесс характеризовался индукционным периодом τ и последующим увеличением температуры с достижением ее максимального значения T_{\max} (рис. 1). После достижения максимальной температуры происходило изменение окраски суспензии от черной (цвет НПА) до светло-серой (цвет суспензии после окисления).

Максимальная температура саморазогрева суспензии при взаимодействии НПА с водой зависела от содержания НПА. При соотношении H_2O :НПА = 84–126 процесс протекал медленно и без разогрева суспензии (табл. 2, образцы 1–3). При увеличении содержания НПА (H_2O :НПА = 56–72) саморазогрев не был зарегистрирован (рис. 1, табл. 2, образцы 4, 5), но об окислении алюминия свидетельствовало как выделение водорода, так и наличие гидроксидов алюминия в высушенном продукте по данным рентгенофазового анализа. Для суспензий с еще большим содержанием НПА (H_2O :НПА = 8–25) характерен саморазогрев с интенсивным тепловыделением (рис. 1, табл. 2, образцы 9–11) и образование гидроксида и оксогидроксида алюминия в значительном количестве при малом содержании непрореагировавшего алюминия в продуктах гидролиза (рис. 2).

Дальнейшее увеличение содержания НПА в суспензии при достижении соотношения H_2O :НПА ≤ 7 приводило к тому, что при окислении алюминия в результате саморазогрева в суспензии достигалась температура 100°C. А при недостатке воды возможно протекание процессов спекания порошков [26] и рассчитанное по уравнению химической реакции массовое соотношение H_2O :НПА = 2 недо-

статочно для полного окисления алюминия. При соотношении $H_2O:NPA = 6$ процесс окисления алюминия и саморазогрева суспензии сопровождался интенсивным испарением воды и спеканием НПА. Таким образом, в работе экспериментально был найден диапазон массовых соотношений $H_2O:NPA = 8-25$, при котором создаются оптимальные условия протекания процесса (рис. 1, табл. 2, образцы 9–12) с наиболее полным превращением НПА при окислении жидкой водой (остаточное содержание металла в продуктах гидролиза – 1.4 мас. %).

Влияние микродобавок ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Ag^+ на скорость тепловыделения в системе $H_2O - NPA$. Для приготовления водных растворов использовали следующие соли: медь (II) сернокислая, никель хлористый и серебро азотнокислое. На основе НПА и подогретых до $50^\circ C$ растворов солей (содержание катионов 0.0001–0.150 моль/л) приготавливали суспензии с постоянным соотношением $H_2O:NPA = 25$.

При проведении экспериментов в растворах солей было установлено, что характер зависимости температуры в случае окисления НПА не изменился: процесс также протекал в три стадии, свойственные для процесса окисления НПА в воде без добавок (рис. 1, I). В то же время содержание микродобавок определяло величину индукционного периода, скорость роста температуры, максимальное значение температуры суспензии (рис. 2), а также возможность или невозможность протекания самого окисления НПА водой.

Теоретически введение в водную суспензию НПА ионов малоактивных металлов и образование гальванопар должны способствовать росту скорости химической реакции за счет окисления активного металла по электрохимическому механизму [37]. В присутствии микродобавок Ag^+ процесс окисления НПА сопровождался в среднем уменьшением индукционного периода (от 3.2 до 0.1 мин, рис. 2а) и ростом T_{max} (от 92 до $96^\circ C$, рис. 2б), т.е. присутствие ионов Ag^+ в качестве добавки интенсифицировало реакцию взаимодействия НПА с водой до определенной концентрации ионов Ag^+ . Затем наблюдались пассивирование поверхности частиц и уменьшение температуры саморазогрева с увеличением индукционного периода (рис. 2, а, б).

Характер влияния микродобавок Cu^{2+} и Ni^{2+} на процесс окисления НПА водой неоднозначен. В растворах с концентрацией Ni^{2+} 0.0001–0.001 моль/л при стандартной методике не было зафиксировано значительных изменений параметров, а при дальнейшем увеличении содержания добавки в растворе для инициирования реакции потребовалось

Таблица 2. Параметры протекания процесса взаимодействия НПА с водой (v_{max} – максимальная скорость роста температуры, T_{max} – максимальная температура суспензии, c'_{Al} – содержание металлического алюминия в продуктах гидролиза)

Образец	$H_2O : Al$ ($\pm 0.5\%$)	v_{max} , К/с	T_{max} , $^\circ C$	c'_{Al} , мас. % (± 0.5)
1	126	–	–	76.1
2	101	–	–	75.2
3	84	–	–	76.2
4	72	0.00	60	3.1
5	56	0.18	62	2.3
6	50	0.42	78	1.8
7	42	0.53	83	1.7
8	33	0.68	87	1.4
9	25	0.83	92	1.4
10	16	0.83	92	1.4
11	13	0.84	92	1.4
12	8	0.85	92	1.4

Примечание. Приведены данные для образца НПА № 2 (табл. 1). Содержание металлического алюминия в НПА – 78 мас. %. Для образцов 1–3 выделение H_2 незаметно; для образцов 5 и 6 наблюдалось выделение пузырьков H_2 ; для образцов 6–12 происходило бурное вспенивание и выделение H_2 .

двух- и более кратное нагревание, в то время как в более концентрированных растворах НПА не подвергался окислению в данных условиях (рис. 2б).

Аналогичная картина наблюдалась при проведении экспериментов в растворе Cu^{2+} : значительных изменений в параметрах (τ и T_{max}) не было зафиксировано в очень разбавленных растворах (рис. 2а). Дальнейшее увеличение концентрации раствора приводило к полному прекращению реакции. Такое поведение, вероятно, объясняется осаждением Cu и Ni на поверхности наночастиц алюминия, что блокировало взаимодействие НПА с водой, так как медь и никель не активны по отношению к воде как окислителю.

Таким образом, введение добавок менее активных металлов ингибирует процесс окисления алюминия (НПА) жидкой водой, при этом для пассивации поверхности наночастиц алюминия наиболь-

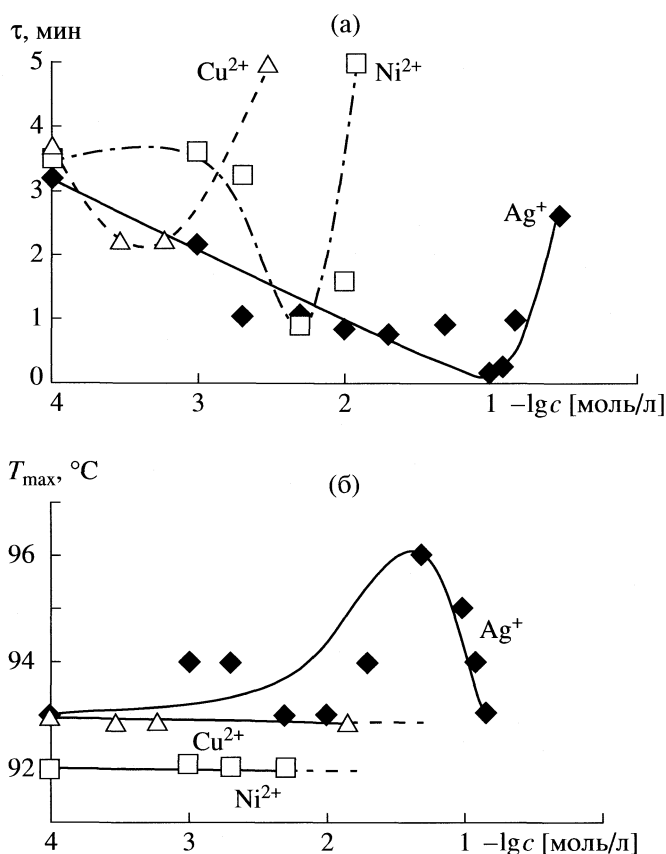


Рис. 2. Зависимости индукционного периода (а) и максимальной температуры саморазогрева (б) суспензии H_2O -НПА от концентрации ионов металлов в суспензии.

шую активность в электрохимическом осаждении имеют ионы меди: $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Ag^+$ (рис. 2б).

Влияние pH раствора на скорость тепловыделения в системе H_2O -НПА. В растворах с $pH \approx 1$ (табл. 3, образец 1) даже многократное нагревание до $66^\circ C$ не приводило к взаимодействию

НПА и воды. При увеличении уровня pH до 2–4 максимальная температура окисления суспензии уже составляла 85 – $91.5^\circ C$, хотя процесс окисления требовал повторного нагревания суспензии. В растворах с $pH > 7$ чем больше величина pH, тем до большей температуры разогревалась суспензия, при этом НПА вступал во взаимодействие с водой сразу при контакте с раствором. Реакция взаимодействия НПА с водой (1) сопровождалась реакцией взаимодействия оксидной оболочки на частицах НПА с NaOH, которая и являлась в данном случае иницирующей [37]. Таким образом, использование слабощелочных растворов (начиная с $pH 7.7$) приводит к исчезновению индукционного периода реакции НПА с водой.

Влияние типа пассивирующего покрытия на частицах НПА на кинетику саморазогрева и выделения водорода. Кинетика выделения водорода исследовалась при гидролизе НПА водным 5%-ным раствором NaOH (рис. 3). Интенсивность газовыделения отличается для НПА, пассивированных различными реагентами. Наиболее гидрофобным свойством обладает покрытие из олеата алюминия (рис. 3): за 300 мин степень превращения не превысила 50%.

При перемешивании водных суспензий НПА тепловой процесс (рис. 4) состоял из трех стадий: повышение температуры до 64 – $66^\circ C$ за счет источника внешнего нагрева (1), индукционный период (2) и самопроизвольное изменение температуры в отсутствие внешнего нагрева (3). Максимальная температура, скорость ее изменения и индукционный период для исследуемых образцов зависят от вида покрытия, наносимого при пассивировании исходного НПА (табл. 4).

Минимальный индукционный период наблюдался для образца с фторсодержащим покрытием (рис. 4). Для образцов, пассивированных другими способами, характерны более продолжительные

Таблица 3. Параметры взаимодействия НПА (образец № 2 из табл. 1) с жидкой водой при различных pH (τ – индукционный период, n – число нагреваний)

Образец	$pH_{нач}$	$pH_{кон}$	τ , мин	v_{max} , К/с	T_{max} , $^\circ C$	n
1	1.0–1.4	9.6–10.2	∞	0.00	66	5
2	0.9–2.4	9.6–10.4	4.80	0.37	85	3
3	3.7–4.2	8.7–9.3	3.33	0.33	92	2
4	5.8–6.4	6.8–7.5	5.25	0.30	83	1
5	7.7–8.3	10.5–11.3	0	0.81	93	1
6	9.8–10.3	10.5–11.2	0	0.52	93	1
7	11.6–12.0	11.7–12.0	0	1.11	94	1

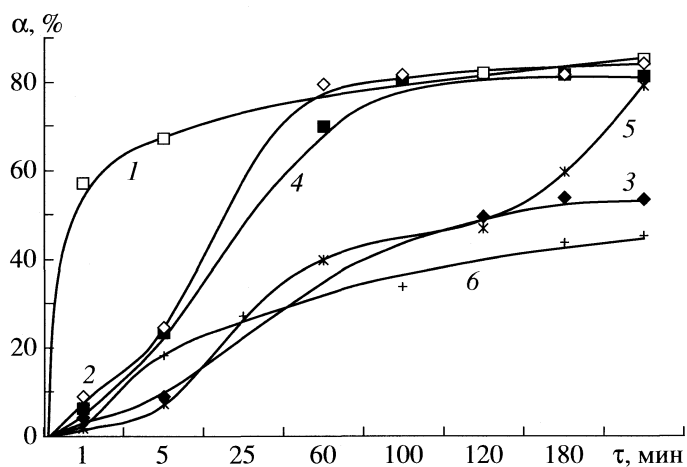


Рис. 3. Зависимости степени превращения НПА 1–6 (см. табл. 1) от времени взаимодействия с 5 %-ным раствором NaOH.

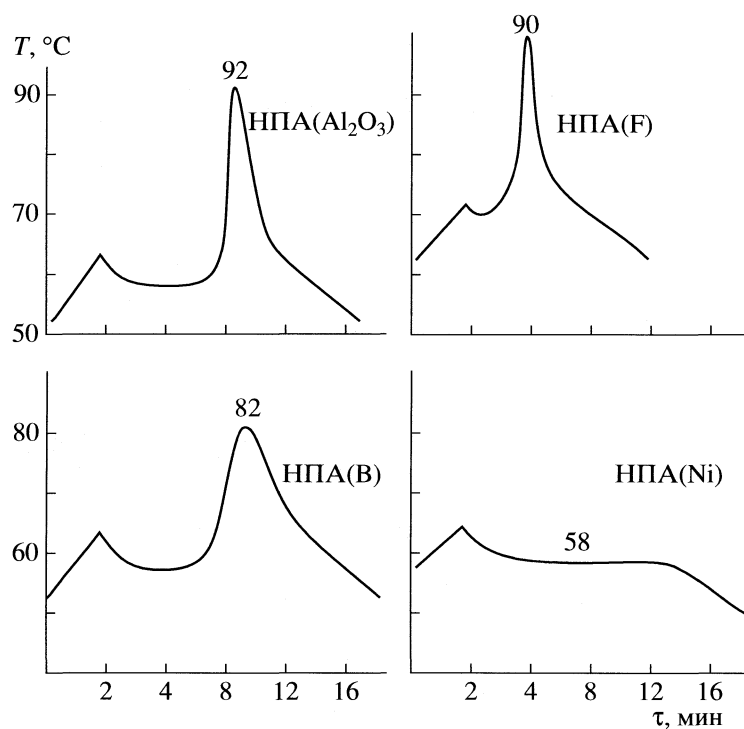


Рис. 4. Зависимости температуры от времени взаимодействия жидкой воды с НПА, изменяющими защитные покрытия.

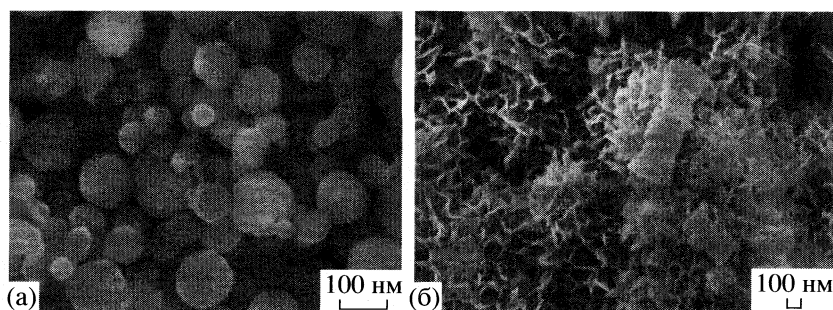


Рис. 5. Микрофотографии исходных частиц НПА (а) и продуктов взаимодействия НПА с водой (б).

Таблица 4. Параметры взаимодействия НПА, частицы которых защищены различными покрытиями, с жидкой водой

Порошок (покрытие)	$\tau_{\text{инд}}$, мин	v_{max} , К/с	T_{max} , °С	Примечание
НПА (Al_2O_3)	3.0	0.83	92	Окраска порошка меняется с черной на светло-серую после достижения максимальной температуры
НПА (F)	0.8	0.40	90	Во время окисления выделяется большое количество пены (в 3 раза больше, чем объем суспензии)
НПА (B)	5.4	0.18	82	Во время индукционного периода и при окислении на поверхности образуется белый налет продуктов
НПА (Ni)	6.0	0.01	58	При постоянной температуре взаимодействия образовывалось много пены

индукционные периоды. Вероятно, это связано с различной скоростью смачивания поверхности частиц водой: фторсодержащие соединения алюминия химически не связаны с поверхностью частиц, в то время как оксиды бора, образующиеся при пассивировании, в воде не растворяются. Никелевое покрытие обеспечивало максимальную продолжительность индукционного периода и минимальную активность НПА в реакции с водой (рис. 4). При этом максимальная температура суспензии при саморазогреве достигала 58°C, а температура воды при взаимодействии образца НПА, пассивированного медленным окислением воздухом, – 92°C (рис. 4).

Твердые продукты взаимодействия системы H_2O –НПА. При взаимодействии НПА с водой цвет суспензии H_2O – НПА меняется от черного до светло-серого после достижения максимальной температуры суспензии. Высушенный на воздухе продукт представлял собой белый рыхлый порошок. Микроструктура полученных продуктов вза-

имодействия представлена сформировавшейся пористой ячеистой структурой (рис. 5) с характерным размером открытых пор ~100 нм и толщиной стенок пор ~20 нм. В продуктах окисления НПА водой наблюдаются “цилиндрические” фрагменты с характерной слоистой структурой, отличающиеся от продуктов реакции. Такая морфология частиц характерна для байерита, для которого существует несколько типов текстур [37].

При реакции с водой формирование гидроксида алюминия связано с увеличением удельного объема в несколько раз по сравнению с исходным алюминием. Кроме того, процесс окисления сопровождается интенсивным выделением водорода, который разрыхляет и разрушает образующиеся продукты окисления. Согласно измерениям по методу БЭТ, площадь удельной поверхности продуктов окисления НПА водой составляет 202–304 м²/г [10].

По данным рентгенофазового анализа, продуктами взаимодействия НПА с водой являются кристаллические фазы: гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$, байерит $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и аморфизированный бемит AlOOH (рис. 6). На рис. 7 представлена типичная термограмма твердых продуктов взаимодействия НПА с водой. Высушивание продуктов на воздухе не приводит к полной дегидратации. По данным ДТА область 1 на рис. 7 связана с десорбцией воды в интервале температур 30–150°C, при этом масса продуктов уменьшается на 1.2–7.7%. При нагревании гидроксида алюминия в зависимости от температуры происходит образование определенных фаз. Область 2 (рис. 7) характеризуется образованием фаз с температурой начала дегидратации 210–230°C, которая сопровождается эндотермическим эффектом 156.6–720.4 Дж/г и уменьшением массы на 4.6–16.5%. Такой интервал температур связан с образованием байерита $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, что подтверждается данными РФА. В интервале температур 340–450°C происходит образование бемита AlOOH (рис. 7), что также подтверждается данными РФА.

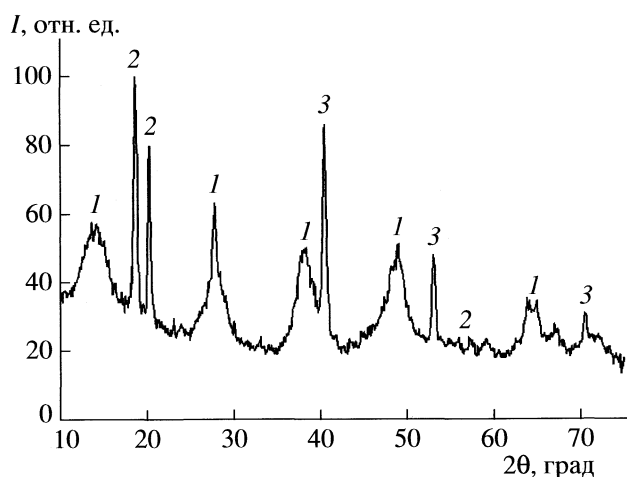


Рис. 6. Характерная рентгенограмма продуктов окисления НПА жидкой водой; 1 – AlOOH , 2 – $\text{Al}(\text{OH})_3$, 3 – $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

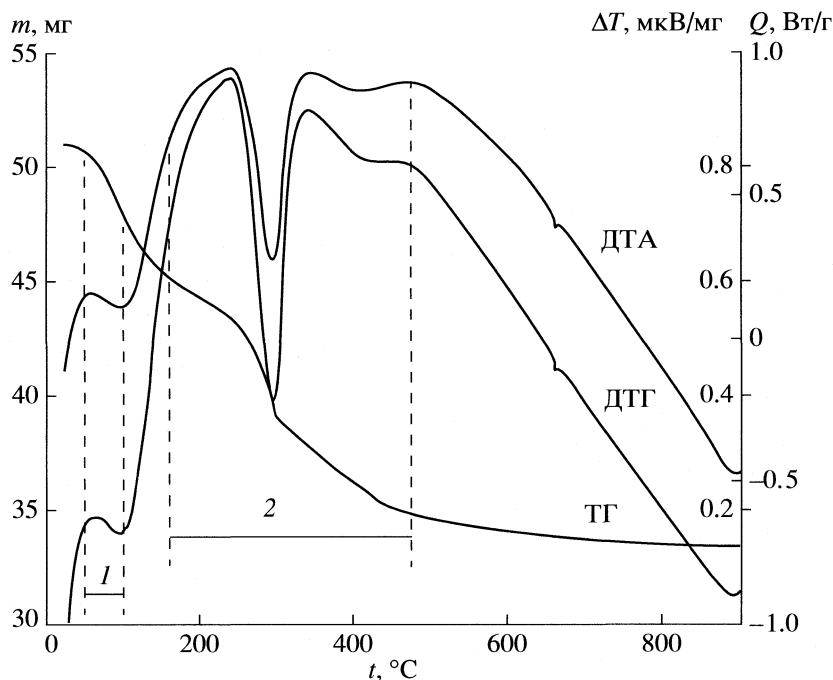


Рис. 7. Термограмма продукта окисления НПА водой; 1 – десорбция воды, 2 – дегидратация; Q – тепловой поток, ΔT – разность температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, экспериментально показано, что процесс окисления исследуемого нанопорошка алюминия жидкой водой в суспензии, предварительно нагретой до 64–66°C, характеризуется индукционным периодом (0.8–6.0 мин) и саморазогревом до 92°C с выделением тепла и молекулярного водорода. Без предварительного нагрева суспензии H_2O –НПА саморазогрев инициируется созданием слабощелочной среды со значением рН 7.7. В присутствии микродобавок Cu^{2+} , Ni^{2+} и Ag^+ индукционный период саморазогрева в суспензии H_2O –НПА уменьшается в узком диапазоне концентраций: до 0.0001, 0.01 и 0.1 моль/л соответственно для Cu^{2+} , Ni^{2+} и Ag^+ .

Экспериментально показано, что стехиометрическое массовое соотношение $H_2O:Al = 2$ недостаточно для протекания реакции окисления нанопорошка алюминия жидкой водой. Установлено, что для наиболее полного окисления нанопорошка алюминия (остаточное содержание Al^0 в продуктах составляет 1.4 мас. %) для приготовления суспензии необходимо придерживаться массового соотношения $H_2O:НПА = 8–25$. Максимальная температура саморазогрева определяется пассивирующим покрытием и уменьшается в ряду НПА(Al_2O_3)–НПА(F)–НПА(V)–НПА(Ni) в диапазоне 92–90–82–58°C соответственно. Продукты окисления НПА жидкой водой представляют собой нанодисперсные (202–304 м²/г) пористые сре-

ды, состоящие из смесей гиббсита, байерита и бемита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного фонда “Глобальная энергия”, проект (МГ-2007/04/5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov A.A., Foerter-Barth U., Teipel U. // Powder Technology. 2006. V. 164. P. 111.
2. Ляшко А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 967.
3. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Томск, 1992. 19 с.
4. Ляшко А.П. Особенности взаимодействия с водой и структура субмикронных порошков алюминия: Дис. ... канд. техн. наук. Томск: ТПУ, 1988. 178 с.
5. Ильин А.П., Ляшко А.П., Федущак Т.А., Барбашина А.Е. // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 2. С. 37.
6. Иванов Г.В., Гаврилюк О.В., Глазков О.В., Сафронов М.Н. // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36. № 2. С. 60.
7. Иванов В.Г., Сафронов М.Н., Гаврилюк О.В. // Там же. 2001. Т. 37. № 2. С. 57.
8. Зарко В.Е., Симоненко В.Н. // Высокоэнергетические материалы: демилитаризация и гражданские применения: Междунар. конф. Бийск, 11–14 сентября 2006. С. 101.

9. Proceedings of the 2nd European Conference for Aerospace Sciences. Symposium 5: Propulsion Physics. Belgium, Brussels, July, 1–6, 2007.
10. Годымчук А.Ю., Ан В.В., Ильин А.П. // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 5. С. 69.
11. Портной К.И., Тимофеева Н.И. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1965. Т. 1. № 9. С. 36.
12. web-site: www.argonide.com
13. Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькова Ж.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 154.
14. Ратько А.И. // Там же. 2004. Т. 45. № 1. С. 162.
15. Кудряшов А.В., Дягилец С.М., Андрианов Н.Т. // Стекло и керамика. 2002. № 4. С. 24.
16. Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 1. С. 50.
17. Lee F. // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 381.
18. Тунгусова Л.И., Дмитриев А.Л., Гришин В.Г., Прохоров Н.С. // Хим. пром-сть. 2003. Т. 80. № 9. С. 14.
19. Лепинь Л.К. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 12.
20. Третьяков В.Е., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А. // Безопасность жизнедеятельности. 2004. № 11. С. 27.
21. Джилинский В.В., Лохенбах А.К., Лепинь Л.К. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 151.
22. Мутас И.Ю., Ильин А.П. // Изв. ТПУ. 2004. № 4. С. 89.
23. Марчук Г.И., Образцов И.Ф., Седов Л.И. и др. Научные основы прогрессивной техники и технологии. М.: Машиностроение, 1986. 376 с.
24. Larichev M. // Proc. Conf. “High Energy Materials. Performances and Civil Applications”, October, 1–3, 2007, Arcachon, France. 2007. P. 15.
25. Симагина В.И., Нецкина О.В., Стоянова И.В., Генцлер А.Г. // Тез. докл. Междунар. конф. “Высокоэнергетические материалы: демилитаризация и гражданские применения – 2004”, г. Белокураха, 5–8 сентября 2004, С. 171.
26. Li L., Akiyama T., Yagi J. // J. Mater. Synthesis and Processing. 2000. V. 8. № 1. P. 7.
27. Saillard J. // Proc. Conf. “High Energy Materials. Performances and Civil Applications”, October, 1–3, 2007, Arcachon, France. 2007. P. 17.
28. Диагностика металлических порошков/Под ред. В.Л. Буланова. М.: Наука, 1983. 278 с.
29. Астанкова А.П., Годымчук А.Ю., Ильин А.П. // Тр. III Междунар. конф. студентов и молодых ученых “Перспективы развития фундаментальных наук”, г. Томск, 16–19 мая 2006 г. Томск.: Изд-во ТПУ, 2006. С. 79.
30. Горяйнов Н.Э., Горяйнова С.К. Технология теплоизоляционных материалов и изделий. М.: Стройиздат, 1982. 375 с.
31. Ильин А.П., Яблуневский Г.В., Громов А.А. // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37. № 4. С. 58.
32. Громов А.А. // Материалы и технологии XXI века: Докл. II Всеросс. научно-практической конф. молодых ученых. Бийск, 7–9 сентября 2005. М.: ЦЭИ “Химмаш”, 2005. С. 3.
33. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: Дис. ... докт. техн. наук. Томск: ТПУ, 2007. 325 с.
34. Kwon Y.S., Jung Y.H., Yavorovsky N.A. et al. // Scripta mater. 2001. V. 44. P. 2247.
35. Fedotova T.D., Glotov O.G., Zarko V.E. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 2000. V. 25. P. 325.
36. Energetic Materials / Ed. by U. Teipel. N.Y. etc.: Wiley-VCH, 2004.
37. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия // Учеб. для химико-технол. вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1988. 640 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.37;541.1;541.183.03

СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ЛЕНГМЮРОВСКИХ
ПЛЕНКАХ ФТАЛОЦИАНИНА ВАНАДИЛА

© 2008 г. Н. Л. Левшин*, С. Г. Юдин**, Е. А. Крылова*, А. Т. Златкин**

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

**Российская академия наук, Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Москва

E-mail lbj@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 27.06.2007 г.

Исследованы пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе фталоцианина ванадила $PcVO(NH_2SO_2C_{18}H_{37})_4$. Методом пьезорезонансных кварцевых весов получены изотермы адсорбции молекул воды, пиридина и гексана на поверхности пленок. Обнаружен структурный фазовый переход в ленгмюровских пленках фталоцианина ванадила в области температуры 313 К; фазовый переход наблюдается в сверхтонких пленках и исчезает с увеличением числа слоев.

В последние десятилетия получено большое количество пленок Ленгмюра–Блоджетт, обладающих всевозможными свойствами. Наибольший интерес представляют собой пленки, претерпевающие фазовые переходы: сегнетоэлектрический [1], магнитный [2], а также различные полиморфные превращения. Технология Ленгмюра–Блоджетт позволяет получать пленки толщиной, контролируемой с точностью до одного монослоя, обладающие различной текстурой и заданным составом. Все это делает ленгмюровские пленки удобным модельным объектом для изучения физико-химических свойств в системах, обладающих пониженной размерностью. Пленки Ленгмюра–Блоджетт представляют интерес и с практической точки зрения, например, в качестве сенсоров молекул газов. Кроме того, они являются перспективными объектами для создания структур молекулярной электроники. В связи с этим, изучение природы фазовых переходов в ленгмюровских пленках является актуальной проблемой в физике тонко-слоистых явлений.

Ранее нами была продемонстрирована тесная взаимосвязь между адсорбционно-десорбционными свойствами твердых тел и изменением симметрии их кристаллической структуры при фазовом превращении на примере фазового перехода полупроводник–металл [3, 4] и сегнетоэлектрик–параэлектрик [5]. На основании проведенного цикла исследований предложен метод обнаружения структурных фазовых переходов, заключающийся в изучении адсорбции молекул из газовой фазы при различных температурах. Прохождение температуры структурного фазового перехода сопровождается резким возрастанием числа адсорбированных молекул на поверхность пленки. Цель работы – обнаружение фазовых переходов в ленгмюровских пленках фталоцианина ванадила.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для адсорбционных измерений использовали пленки модифицированного соединения фталоцианина ванадила $PcVO(R_4)$, где $R = NH_2SO_2C_{18}H_{37}$. Пленки $PcVO(R_4)$ получали методом Ленгмюра–Шефера (горизонтальный лифт) при температуре $\sim 20^\circ C$ посредством снятия с поверхности воды их монослоев при поверхностном давлении 9–9.5 мН/м, рН 6.0. Этот метод позволяет получать пленки с одной стороны подложки. В качестве подложек использовали кварцевые резонаторы частотой 5 МГц, на которые наносились пленки толщиной 5, 10 и 15 монослоев.

Измерение количества адсорбированных молекул N_a проводили методом “пьезорезонансных кварцевых весов” [6]. Рабочая площадь геометрической поверхности ленгмюровской пленки на резонаторе ~ 30 мм². Чувствительность метода при адсорбции составляла 10^{12} – 10^{13} молекул для различных адсорбатов. Погрешность измерения величины N_a определялась точностью определения давления паров адсорбата (p) и не превышала 5%. Температуру образцов измеряли с помощью платинового термометра сопротивления и поддерживали с точностью до ± 0.5 К. Для получения стандартной поверхности пленки перед измерением изотерм адсорбции, образец в течение суток выдерживали в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.

В качестве адсорбатов выбраны молекулы воды и пиридина, проявляющие донорные свойства при адсорбции на полупроводниках и диэлектриках, а также химически инертные молекулы гексана. Молекулы воды и пиридина обладают различными размерами. В предыдущих работах [1, 5] нами показано, что адсорбция большинства молекул на ленгмюровских пленках полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) и сополимера винили-

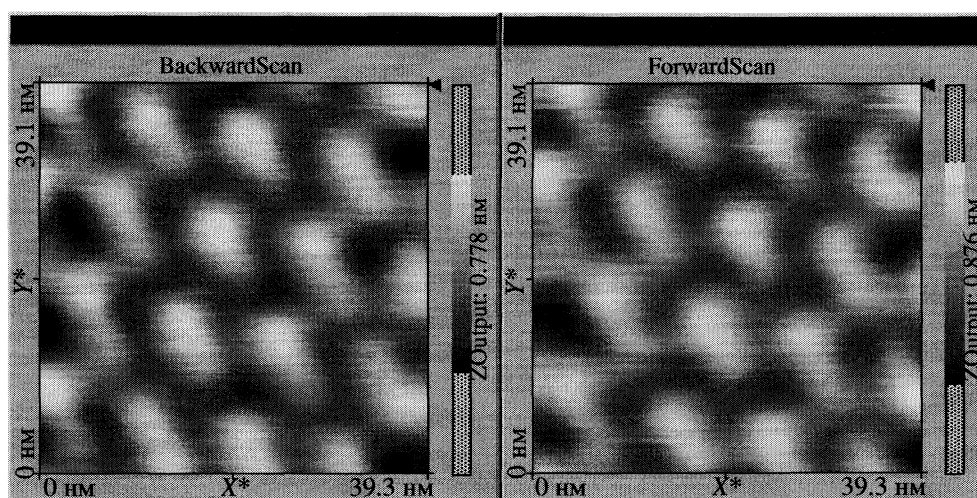


Рис. 1. Вид поверхности пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$, полученный с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

денфторида с трифторэтиленом (ВДФ/Тр.ФЭ) приводит к их набуханию, т.е. в процессе адсорбции изменяется площадь адсорбентов. Поэтому количество адсорбированных молекул на величину площади образца не нормировали.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Текстуру пленок $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ изучали методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В качестве образцов использовали пленки толщиной в один монослой на графитовых подложках. Несмотря на то что на подложку был нанесен всего один монослой, на ней присутствовали достаточно большие участки поверхности размером в доли микрона, имеющие сплошное покрытие молекулами. Пленка обладала достаточно четко очерченными краями, за которыми у некоторых сканов была видна графитовая подложка.

В качестве примера на рис. 1 представлено изображение поверхности пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$. Молекулы $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ располагались практически параллельно поверхности подложки и образовывали периодическую структуру с длинной стороной 8.7–9.7 нм и углом к оси x – 60 град. Из полученных данных по СТМ следует, что площадь, занимаемая одной молекулой на подложке, составляла величину ~60–80 нм². Площадь молекулы, вычисленная с учетом углеводородных цепей по модели, составляет 55 нм². Площадь молекулы, определенная из изотермы зависимости поверхностного давления монослоя на воде от площади, приходящейся на одну молекулу, для газовой фазы равна ~3 нм², для жидко-конденсированной фазы – 1.25 нм². Этот факт говорит о том, что молекулы на воде в сжатом состоянии располагаются практически перпендикулярно ее поверхности. После переноса на твердую подложку молекулы

фталоцианина ванадила $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ по данным СТМ занимают площади в десятки раз больше, чем на воде, образуя при этом периодическую структуру.

Асимметрия расположения молекул фталоцианина на твердой поверхности подложки связана с периферийными углеводородными группами у молекулы фталоцианина. Из рис. 1 видно, что расположение этих групп практически упорядочено, периоды расположения молекул в ромбической структуре 10.5 и 7 нм в несколько раз превышают периоды кристаллической решетки немодифицированных фталоцианинов. Таким образом, лентгмюровские пленки фталоцианина $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ имеют упорядоченную, периодическую структуру, начиная с толщины в один монослой.

Прежде чем рассматривать данные адсорбционных измерений, отметим, что исследования температурных зависимостей диэлектрических характеристик тонких слоев лентгмюровских пленок не выявляют достаточно четко выраженных фазовых переходов. На рис. 2, например, представлена температурная зависимость емкостного тока для трехслойной пленки фталоцианина ванадила $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ в области температур 257–399 К. Из графика видно, что с ростом температуры монотонно увеличивается емкостной ток. Отсутствие существенных особенностей на этой зависимости не позволяет сделать заключение о протекании в пленке сегнетоэлектрических фазовых переходов в исследуемом интервале температур.

Адсорбционный метод, применяемый для исследования фазовых переходов в лентгмюровских пленках, позволяет выявить структурные превращения в пленках при адсорбции молекул воды в исследуемом интервале температур. В качестве примера на рис. 3 представлены изотермы адсорбции молекул воды на пленке, состоящей из 5 монослоев $\text{PcVO}(\text{R}_4)$, при нескольких температу-

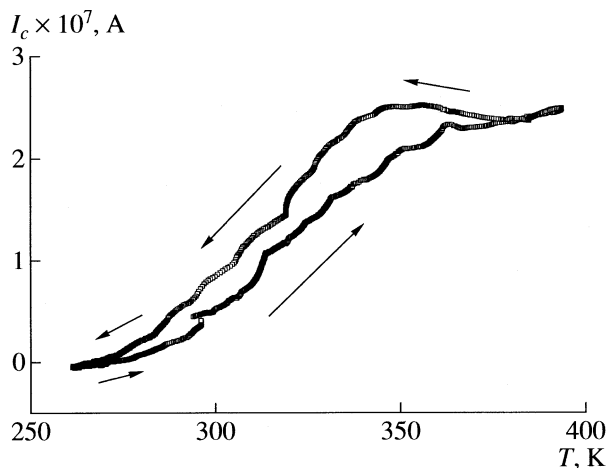


Рис. 2. Зависимость емкостного тока от температуры. Толщина пленки 3 монослоев.

рах измерений. Значения N_a рассчитаны без учета шероховатости поверхности. Время установления адсорбционного равновесия при всех давлениях и температурах не превышало 30 мин. Аналогичные времена наблюдались нами и при адсорбции H_2O на поверхности лэнгмюровских полимерных пленок ПВДФ, и сополимера ВДФ/Тр.ФЭ [1, 5]. Все изотермы адсорбции полностью обратимы. Форма изотерм адсорбции воды на пленке $PcVO(R_4)$ приблизительно такая же, как и на поверхности полимерных пленок. С повышением температуры измерений величина адсорбции достаточно резко возрастает (при одном и том же значении относительного давления паров воды p/p_s , p_s – давление насыщенного пара) вплоть до температуры 313 К, а затем уменьшается. Аналогичные изотермы адсорбции молекул H_2O при различных температурах измерений получены на пленках $PcVO(R_4)$, состоящих из 10 и 15 монослоев.

На рис. 4 представлены зависимости числа адсорбированных молекул H_2O от температуры, построенные на основании данных, полученных при адсорбционных измерениях. Отчетливый максимум, наблюдаемый для всех образцов при температуре 313 К, указывает на протекание при этой температуре структурного фазового перехода (обоснования этого положения нами приводились в работах [1, 5]). Приведенные на рис. 4 данные показывают, что при увеличении числа слоев лэнгмюровской пленки рост ее адсорбционной способности при температуре фазового перехода становится менее заметным, т.е. при увеличении толщины пленки фазовый переход подавляется.

Остановимся на результатах исследования адсорбции молекул пиридина и гексана на лэнгмюровских пленках $PcVO(R_4)$. Как и в случае адсорбции молекул воды, количество адсорбированных

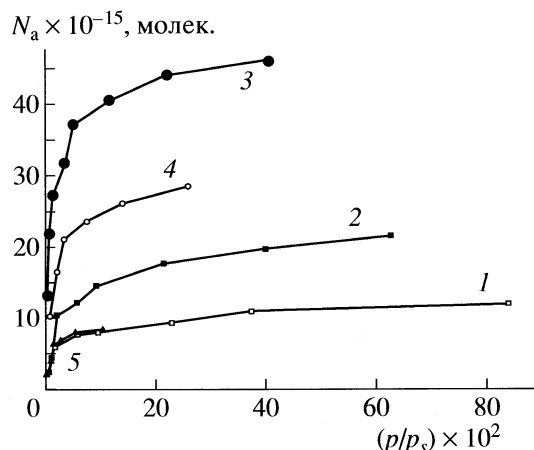


Рис. 3. Изотермы адсорбции молекул воды на пленке $PcVO(R_4)$ при различных температурах, К: 1 – 283, 2 – 303, 3 – 313, 4 – 323, 5 – 343. Толщина пленки 5 монослоев.

молекул пиридина возрастает до температуры 313 К, а затем резко уменьшается. Единственным отличием изотерм адсорбции воды и пиридина является то, что количество адсорбированных молекул пиридина примерно на порядок меньше, чем молекул воды в аналогичных условиях. Иная картина наблюдается при адсорбции молекул гексана: с возрастанием температуры число адсорбированных молекул резко уменьшается. Таким образом, при адсорбции C_6H_{14} мы имеем дело с обычным изменением адсорбционной способности вещества при повышении температуры.

Сравним изменения адсорбционной способности пленок ВДФ/Тр.ФЭ и $PcVO(R_4)$ при температуре фазового перехода. Адсорбция донорных молекул

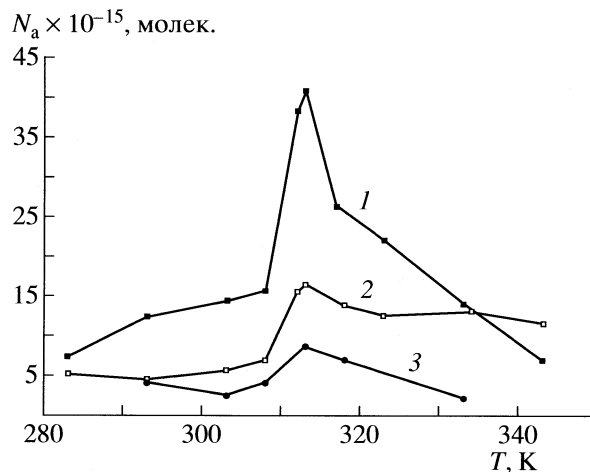


Рис. 4. Зависимости количества адсорбированных молекул воды на пленке $PcVO(R_4)$ толщиной 5 (1), 10 (2) и 15 (3) монослоев от температуры. Относительное давление паров воды $p/p_s = 0.1$.

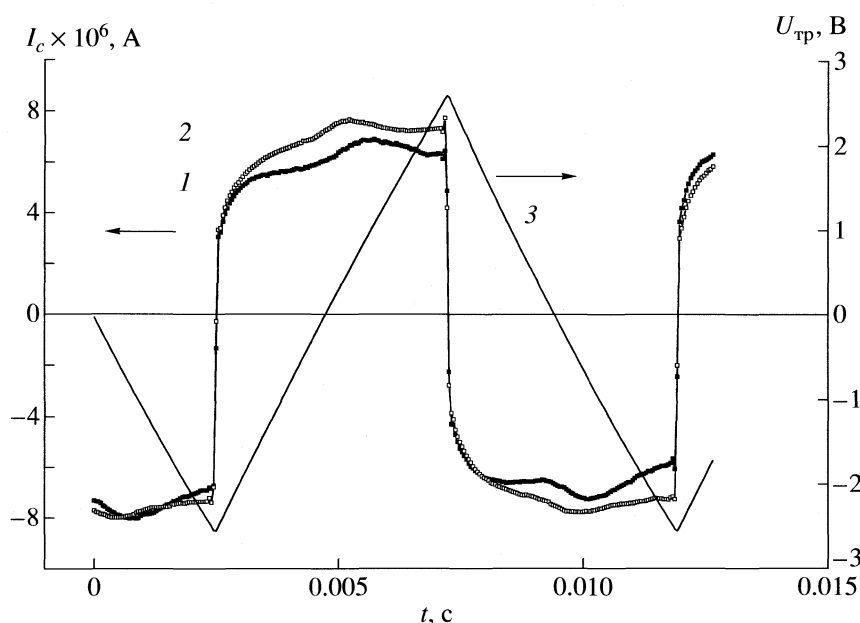


Рис. 5. Осциллограмма тока переключения пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ толщиной 7 слоев при температурах 298 (1), 382 К (2), зарегистрированная при приложении напряжения треугольной формы с амплитудой 2.6 В и частотой 105 Гц (3).

воды и пиридина приводит к росту адсорбционной активности обеих пленок. Отличия наблюдаются в случае адсорбции инертных молекул гексана. Эти отличия, по-видимому, связаны с различной структурой пленок. Соединение ВДФ/Гр.ФЭ представляет собой сополимер, в котором отсутствуют химически активные группы. Звенья цепочки сополимера образуют между собой прочные химические связи. Расстояния между цепочками сополимера значительно меньше, чем между молекулами $\text{PcVO}(\text{R}_4)$. В этих условиях молекулы адсорбата (как доноры, так и химически инертные молекулы) взаимодействуют с диполями ВДФ/Гр.ФЭ и при больших заполнениях увеличивают расстояние между цепочками сополимера, что приводит к дальнейшему увеличению числа адсорбированных молекул.

В молекулярных кристаллах $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ расстояния между молекулами велики и, по-видимому, заполнение пустот пленки молекулами C_6H_{14} происходит независимо от структурного фазового перехода. Донорные молекулы образуют более прочные (чем ван-дер-ваальсовы) связи с $\text{PcVO}(\text{R}_4)$. При структурном фазовом переходе облегчается доступ этих молекул к активным центрам адсорбции. Прочносвязанные молекулы адсорбата являются зародышами для образования кластеров молекул воды и пиридина. Это и является причиной роста адсорбционной способности пленки при температуре фазового перехода.

Остановимся на вопросе о возможной природе обнаруженного фазового перехода. Как и в работе [1], нами исследовались токи переключения

(рис. 5) при приложении к образцу напряжения треугольной формы при различных температурах (298 и 382 К). В данном случае мы наблюдаем нелинейность емкостного тока в пленках из центросимметричных молекул $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ в широком интервале температур. Такие токи представляют собой по форме прямоугольные импульсы с нарастающими токами переполаризации, характерные именно для сегнетоэлектриков. Вместе с тем, исследования частотных зависимостей проводимости пленок $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ при различных температурах не выявили сегнетоэлектрического фазового перехода [7].

Таким образом, следует считать, что переход при температуре 313 К не является переходом сегнетоэлектрик–параэлектрик. В литературе (см., например, [8]) отмечается, что в массивных образцах фталоцианина ванадила существует три полиморфные модификации, переход между которыми осуществляется при прогреве образца. Каждая более высокотемпературная фаза является более стабильной по отношению к низкотемпературной фазе. Обратимость адсорбционных характеристик пленок фталоцианина ванадила $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ не позволяет отнести обнаруженный фазовый переход к этим структурным превращениям. Наличие у модифицированных фталоцианинов протяженных периферийных групп может затруднять переход от одной полиморфной модификации к другой, т.е. повышать температуру фазового перехода.

Поверхностный характер фазового перехода связан с тем, что в пленке, имеющей малое коли-

чество слоев, легче осуществлять перестройку структуры. Кроме того, структура сверхтонких пленок, как правило, менее совершенна. Такие пленки обладают большим количеством дефектов и аморфных областей из-за существования переходного слоя пленка–подложка.

Таким образом, обнаружен новый структурный фазовый переход в ленгмюровских пленках модифицированного фталоцианина ванадила $PcVO(R_4)$ в области температуры 313 К. На настоящий момент природа этого полиморфного превращения не ясна. Фазовый переход наблюдается лишь в сверхтонких пленках (<10 слоев) и исчезает при увеличении числа слоев.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Е.А. Лукьянцу (ФГУП РФ НИОПИК) за предоставление материала фталоцианина ванадила.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левшин Н.Л., Юдин С.Г.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46. № 11. С. 1981.
2. *Tishin A.M., Kokshanov Yu.A., Bohr J., Khomutov G.B.* // Phys. Rev. B, 1997. V. 55. № 17. P. 11064.
3. *Киселев В.Ф., Левшин Н.Л., Поройков С.Ю.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 317. № 6. С. 1408.
4. *Левшин Н.Л.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 3. С. 573.
5. *Левшин Н.Л., Пестова С.А., Юдин С.Г.* // Коллоидн. журн. 2001. Т. 63. № 2. С. 229.
6. *Bashanova A.E., Kiselev V.F., Saveljeva S.I.* // Zeit. Chem. 1969. B. 9. № 2. S. 52.
7. *Корешков Д.В., Левшин Н.Л., Форш П.А., Юдин С.Г.* // Вестн. МГУ. Сер. Физика и астрономия. 2007. № 2. С. 27.
8. *Griffiths C., Walker M.S., Goldstein P.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 33. P. 149.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 537.533:541.124

ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
АКТИВНОЙ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНОЛА,
И ЭКЗОЭМИССИЯ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЯХ

© 2008 г. И. В. Крылова

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

E-mail: Krylova@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2007 г.

Методом экзоэмиссии изучена природа активной поверхности оксида алюминия в реакции дегидратации метанола, как исходной, так и подвергнутой действию потоков электронов. Обнаружено влияние разложения метанола и термовакуумной обработки на формирование активной поверхности катализатора. Установлено, что дегидратация метанола происходит на центрах, образованных с участием низкокоординированного поверхностного кислорода $O^{\delta-}$, представляющего центры экзоэмиссии. Сделан вывод, что десорбция метанола и продуктов его разложения сопровождается эмиссией отрицательных зарядов. Обсужден возможный механизм реакции.

Несмотря на то, что дегидратация спиртов стала классической задачей, надежные данные по механизму этой реакции относительно редки [1]. Значительное число работ посвящено конверсии метанола в углеводороды, катализируемой цеолитом [2]. Механизм реакций метанола в последнее время активно исследуется, поскольку это основной реагент в синтезе промышленно важных продуктов – диметилового эфира, метилформиата и получения углеводородов для моторных топлив. В [3] исследовали разложение метанола на промышленном катализаторе СНМ-1 состава $CuO/ZnO/Al_2O_3$, проявляющем высокую активность при получении водород-содержащих газовых смесей. С использованием метода ИК-спектроскопии “in situ” установлен состав промежуточных продуктов реакции, однако природа активных центров и механизм протекающих с их участием процессов как на промышленном катализаторе, так и на составляющих его компонентах подробно не обсуждается.

Механизм разложения метанола на оксидах с учетом сдвига электронной плотности в системе катализатор–субстрат рассматривался в 70-х гг. прошлого столетия в свете развития электронной теории адсорбции и катализа [4, 5]. Реакции превращения спиртов исследовались одновременно с измерениями электрической проводимости катализатора и другими электрофизическими параметрами. Однако после того как было установлено несоответствие основных положений теории с экспериментальными данными, работы в этом направлении были приостановлены. В [6] показано, что использование методов экзоэмиссии позволяет исследовать природу центров катализа на оксидах в реакциях окисления, представляющих низкокоординированный заряженный кислород в

виде $O^{\delta-}$. В [7] найдено соответствие между каталитической активностью и интенсивностью экзоэмиссии в реакции дегидратации изопропилового спирта на оксиде алюминия с разным содержанием добавок Li и предложен механизм реакции. В [8] методами экзоэмиссии исследована природа активных центров и предложен механизм реакции дегидрирования метанола на ZnO.

Экзоэмиссия (ЭЭ) [6] – низкотемпературная (77–700 К) эмиссия электронов и ионов происходит с “возбужденной” поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков в результате механических, радиационных воздействий и физикохимических превращений – адсорбции, десорбции, гетерогенно-каталитических реакций, окисления, коррозии и др. По окончании воздействий происходит послеэмиссия (ПЭ), затухающая при температуре возбуждения. При последующем термопрограммированном нагревании регистрируют термостимулированную эмиссию (ТСЭ), обнаруживающую ряд максимумов и характеризующую распределение уровней зарядов по “энергетической” глубине или по энергиям активации эмиссии зарядов с уровней данного типа. Токи ЭЭ малы ($\approx 10^{-17}$ – 10^{-19} А), так что ее регистрация производится в импульсном режиме газопоточным счетчиком Гайгера или в вакууме вторично-электронным умножителем (ВЭУ), и это обеспечивает высокую чувствительность методов экзоэмиссии.

Настоящая работа посвящена исследованию разложения метанола на $\gamma-Al_2O_3$, ведущего процесс в направлении дегидратации. Реакцию проводили как на исходном оксиде, так и подвергнутом действию потока электронов. Влияние излучений на каталитическую активность интенсивно исследовали ранее в связи с развитием электрон-

ной теории катализа [9]. В последние годы вновь стали появляться публикации, касающиеся влияния облучения, особенно потоком электронов высоких энергий (\approx МэВ), на активность катализаторов. Однако ввиду разрушающего действия высокоэнергетического излучения эти работы имеют в основном технологическое значение. Авторы [10] отмечают, что при действии ускоренных электронов ($E \approx$ МэВ) увеличивается активность, дисперсность и стабильность нанесенных катализаторов (Pd/C и др.), образуются новые активные центры, однако природа центров и причины возрастания активности в подобных работах не обсуждаются. В проводимых нами исследованиях для активации катализаторов используются потоки электронов средних энергий, что позволяет изучать природу активных центров экзоэмиссии и катализа.

Цель настоящей работы – выяснение роли донорно-акцепторного взаимодействия в системе $Al_2O_3-CH_3OH$ в процессе дегидратации, участия в нем заряженных электронно-акцепторных ионов низкокоординированного кислорода оксида ($O^{\delta-}$), слабосвязанного с поверхностью, и влияния на эти процессы облучения оксида потоком электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучена ТСЭ с поверхности $\gamma-Al_2O_3$, полученного осаждением CH_3OH из раствора сульфата алюминия с последующей прокалкой при $500^\circ C$. Регистрировали ЭЭ в вакууме ВЭУ. Измеряли ТСЭ после адсорбции CH_3OH как на исходном образце, так и после действия на него потока электронов от электронной пушки ($E = 1.5$ эВ, ток 10 мкА) (электронной бомбардировки, ЭБ). Методика исследований заключалась в следующем. После вакуумирования образца до остаточного давления $p \approx 10^{-4}$ Па и ЭБ регистрировали ПЭ, затухающую до уровня фона, нагревали образец в линейном режиме со скоростью ≈ 10 К/мин до $400^\circ C$, измеряя интенсивность ТСЭ, и подвергали образец термовакуумной обработке (ТВО). После охлаждения до температуры $\sim 20^\circ C$, облучения потоком электронов и адсорбции паров CH_3OH вновь регистрировали ТСЭ, которая завершала один цикл испытаний. Проводили несколько последовательных циклов, позволяющих следить за формированием активной поверхности – изменением распределения уровней локализации зарядов по энергиям при многократном взаимодействии Al_2O_3 с метанолом ($E = 25 kt_{max}$ – уравнение Рендала–Уилкинса, где t_{max} – температура максимума кривой ТСЭ). При приложении к детектору положительного потенциала регистрировали только отрицательные заряды.

Исследовали влияние адсорбции метанола на ТСЭ с исходного образца (I) как до, так и после ЭБ. Параллельно производили регистрацию тер-

Таблица 1. Результаты конденсационного анализа газов и паров, выделяющихся при заданной температуре с $\gamma-Al_2O_3$, содержащего CH_3OH , адсорбированного при $25^\circ C$

Обработка	$t, ^\circ C$	c		
		CO (H_2)	CH_3OH, H_2O	CH_3-O-CH_3
I	350	11	105	75
II	350	20	120	140
III	170	0.2	80	10

Обозначения: I – исходный Al_2O_3 , адсорбированный CH_3OH , II – адсорбция CH_3OH на облученный Al_2O_3 , c – количество газов. CO образуется не только в ходе реакции, но и за счет окисления десорбирующимся кислородом органических примесей.

модесорбции выделяющихся газов и их конденсационный анализ. Образец II подвергали многократным циклическим испытаниям по описанной выше программе. Образец III сначала подвергали длительной ТВО и многократным циклам ЭБ + регистрация ТСЭ с целью дегидратации до получения постоянной интенсивности при одинаковой ширине максимума эмиссии и лишь затем проводили эксперименты с адсорбцией спирта на “обезвоженном” и “восстановленном” Al_2O_3 . Таким образом исследовали влияние образования вакансий и, соответственно, дополнительных ионов низкокоординированного Al^{3+} на процессы разложения метанола по данным ТСЭ.

Результаты регистрации ТСЭ в термоциклических испытаниях приведены ниже. На рис. 1 приведена ТСЭ с исходного $\gamma-Al_2O_3$ (I) после адсорбции паров метанола на вакуумированном образце при $20^\circ C$ (кривая 1). ТСЭ обнаруживает небольшой максимум при температуре $T \approx 100^\circ C$, обусловленный десорбцией спирта, более интенсивные – при 225° и $t \geq 300^\circ C$. Согласно ИК- и спектроскопическим данным [3] на поверхности катализатора СНМ-1 и его компонентов (в том числе на Al_2O_3) в отсутствие метанола в газовой фазе из адсорбированного спирта образуются промежуточные $HCOO^-$, CH_3OH^- , в соответствии с [11] заряженные отрицательно, и конечные продукты – H_2 , CO_2^- , CO, которые могут вносить вклад в ТСЭ.

В табл. 1 приведены результаты конденсационного анализа десорбирующихся газов. Отсюда следует, что метанол разлагается с образованием CH_3OCH_3 , количество которого увеличивается в случае адсорбции на облученном (при ЭБ) Al_2O_3 . Предложенный механизм образования диметилового эфира [3] в отсутствие метанола в газовой фазе основан на взаимодействии двух мостико-

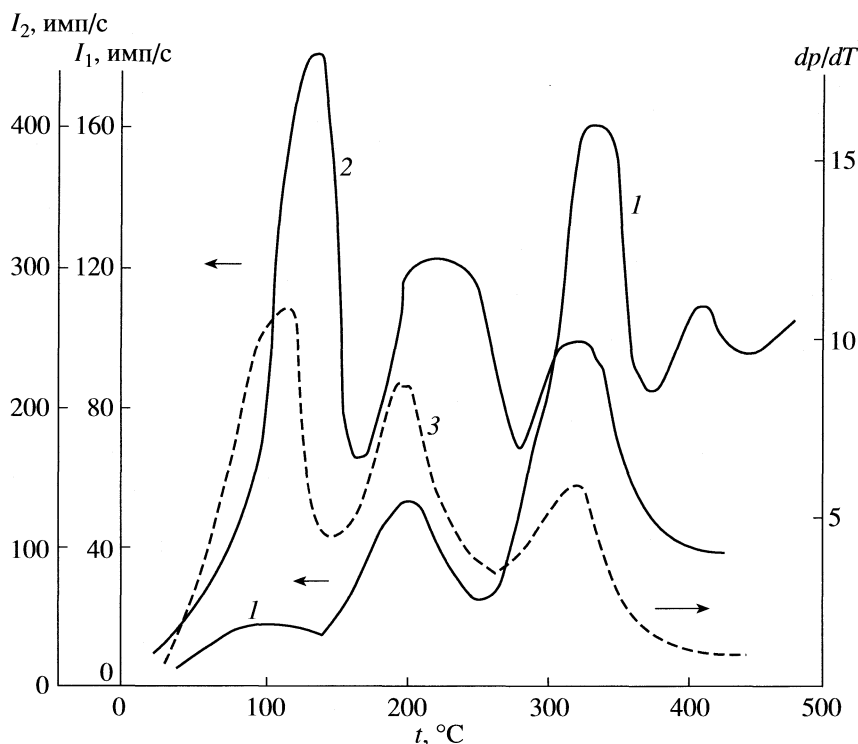
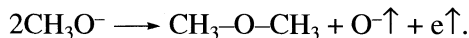


Рис. 1. ТСЭ после адсорбции метанола на исходный образец γ - Al_2O_3 (1) и последующей адсорбции CH_3OH на облученный образец (2). Термостимулированная десорбция (dp/dT) продуктов реакции после адсорбции CH_3OH на исходный образец (3).

вых метоксильных групп. Тогда образование диметилового эфира может происходить по схеме

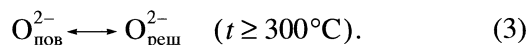
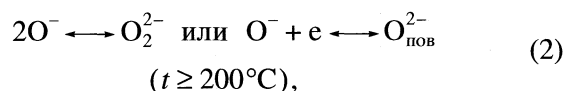
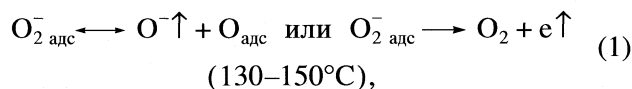


В этом случае реакция сопровождается эмиссией отрицательных зарядов (кривая 1, рис. 1). В большинстве опубликованных работ [1] принято, что адсорбция и разложение метанола происходит на поверхностных координационно ненасыщенных ионах Al^{3+} . Авторы [12] полагают, однако, что при больших заполнениях поверхности Al_2O_3 молекулы метанола связаны с основными центрами $\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{O}(\text{H})$. По данным ИК-спектров полосы поглощения (ПП) этих адсорбционных комплексов соответствуют частотам $\nu = 3730$ и 3680 см^{-1} .

После ТВО, электронной бомбардировки и последующей адсорбции метанола получена кривая ТСЭ (2) с максимумами в тех же температурных интервалах, что и кривая 1 (рис. 1), но с повышенной интенсивностью в области более низких температур: интенсивность первого максимума возрастает в ≈ 10 раз, второго – в 2.4 раза, тогда как интенсивность эмиссии при $t \geq 325^\circ\text{C}$ снижается, происходит перераспределение электронных ловушек-центров ТСЭ по энергетической глубине.

При диссоциативной адсорбции кислорода на дефектной поверхности оксида образуется коор-

динационно ненасыщенный кислород в виде $\text{O}^{\delta-}$ ($\text{O}_2^{\cdot-}$, O^- , O_2^{2-} , O^{2-}), представляющий центры ЭЭ [6]. Установлено, что максимумы ТСЭ для большинства оксидов наблюдаются в одних и тех же температурных интервалах и обусловлены валентными превращениями приведенных выше заряженных форм кислорода. Определены температурные интервалы устойчивости для



При нагревании процессы идут в прямом, при облучении – в обратном направлении.

В [13] на поверхности ряда оксидов Al_2O_3 методами ИК-спектроскопии высокого разрешения (ИКС-25М) помимо 10 типов изолированных ОН-групп с (ПП) $\nu = 3700\text{--}3799$ и $\nu = 3600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ найдены триплетные формы O_2 с ПП $\nu = 2557 \text{ см}^{-1}$, стабильно существующие формы электронно-возбужденного ($^1\Delta_g$, ПП с $\nu = 1457 \text{ см}^{-1}$) и колебательные состояния активного синглетного кислорода

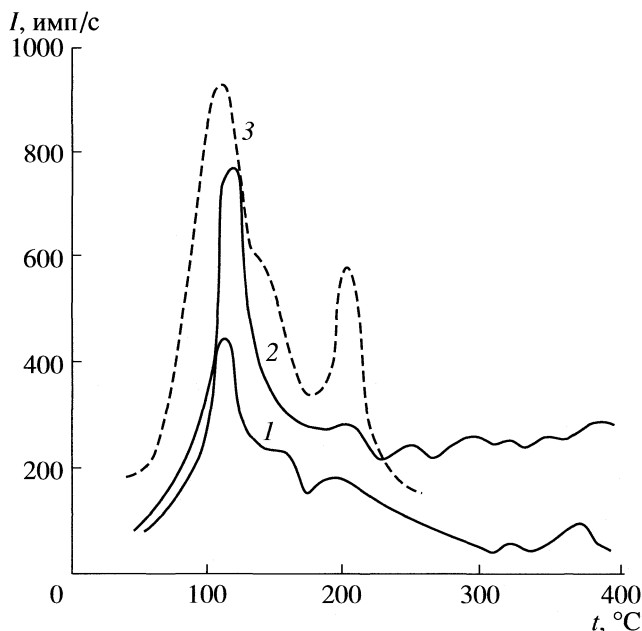


Рис. 2. ТСЭ с облученного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после термовакуумной обработки (1), адсорбции CH_3OH на облученный образец (2) и последующей термовакуумной обработки и облучения (3).

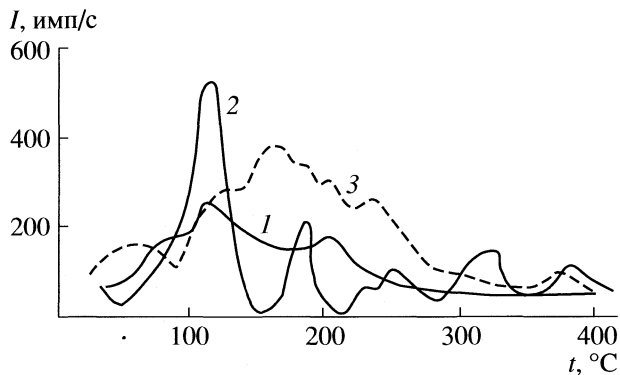


Рис. 3. ТСЭ с облученного образца после термовакуумной обработки (1), после адсорбции CH_3OH на облученную поверхность (2), после термовакуумной обработки и облучения (3).

(ПП с $\nu = 1405\text{--}1300\text{ см}^{-1}$), его димерные, ион-радикальные и пероксидные состояния. Температурные интервалы устойчивости этих форм, однако, не определены. В [6] показано, что при линейном нагреве цеолитов и Al_2O_3 максимум ТСЭ при $t = 100\text{--}130^\circ\text{C}$ совпадает с максимумами ППД синглетного кислорода ($^1\Delta_g$) по [14]. Предполагается [14], что $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ удерживается и, возможно, генерируется льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ), так что эмиссия, сопровождающая разложение CH_3OH как на возбужденном при ЭБ, так и на исходном Al_2O_3 (рис. 1), может происходить за счет релаксации синглетного кислорода.

В [15] показано, что действие на оксиды, в том числе на Al_2O_3 , потока электронов с $E = 1.5\text{ кэВ}$, используемого для возбуждения ЭЭ, приводит к отрицательному зарядению поверхности, и максимальная скорость спада заряда при повышении температуры совпадает с t_{max} ТСЭ ($\approx 130^\circ\text{C}$). С учетом этих данных можно считать, что электроннодонорная молекула спирта [9] адсорбируется на электронноакцепторных частицах слабосвязанного поверхностного кислорода $\text{O}^{\delta-}$.

На рис. 2 приведены результаты регистрации ТСЭ с другой порции образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кривая 1 получена после ТВО и ЭБ, кривая 2 – после ЭБ и адсорбции метанола, при этом существенно увеличивается интенсивность пика при $t \approx 100^\circ\text{C}$. При $t \approx 200\text{--}400^\circ\text{C}$ происходит ТСЭ с постоянной повышенной интенсивностью, свидетельствующая о протекании каталитического процесса; кривая 3 –

ТСЭ после ТВО и ЭБ (во втором цикле испытаний). Форма кривой 3 существенно меняется (см. кривую 1): ТСЭ имеет два пика: интенсивность первого оказывается выше полученной после адсорбции метанола, и появляется пик ТСЭ при 210°C , втрое превышающий по интенсивности пик на кривой 1 (после ТВО).

Этот эффект “последствия” на вакуумированном образце обусловлен прочной адсорбцией промежуточных и конечных продуктов на поверхности в виде отрицательно заряженных частиц (CH_3O^- , HCOO^- , CO_2^- , H_2O^-), обуславливающих повышенную ТСЭ. При последующей адсорбции спирта на облученную поверхность появляется дополнительный интенсивный пик ТСЭ при 160°C , повышенная не меняющаяся с температурой до 400°C ТСЭ при $t > 200^\circ\text{C}$, повторяющая подобный “хвост” кривой 2 и резко возрастающая ТСЭ при $t > 380^\circ\text{C}$ (на рис. 2 не приведена). Следовательно разложение метанола приводит к необратимым изменениям активной поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет прочной адсорбции продуктов реакции, что согласуется с данными, полученными, однако, в других условиях эксперимента [1] – в присутствии метанола в газовой фазе.

На рис. 3 приведены результаты регистрации ТСЭ в четвертом цикле испытаний: после ТВО и ЭБ (1). Интенсивность ТСЭ при этом понизилась в ≈ 4 раза. Адсорбция CH_3OH с последующей ЭБ (2) вновь привела к появлению пиков ТСЭ при 125 и 180°C . Однако следующая за этим ТВО вызвала резкие изменения формы кривой ТСЭ (3); появился широкий максимум ($t_{\text{max}} = 180^\circ\text{C}$) с изломами на кривой при температурах $125, 200, 230^\circ\text{C}$, соответствующих наблюдаемым ранее максимумам ТСЭ. Подобная форма кривой после ТВО сохраняется и при последующих испытаниях.

Кривая 1 на рис. 4 представляет ТСЭ после ТВО в девятом цикле испытаний, кривая 2 – по-

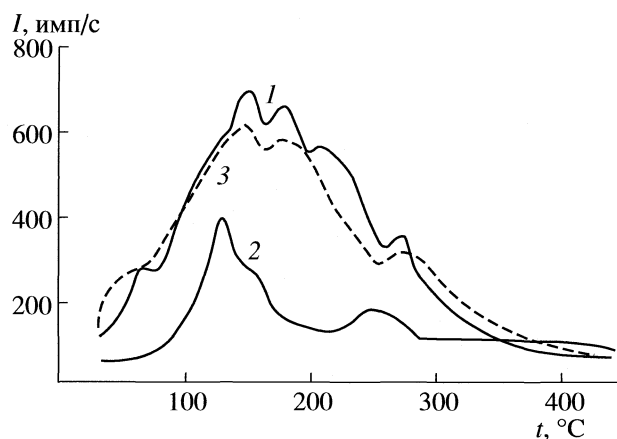


Рис. 4. ТСЭ с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после термовакуумной обработки и электронной бомбардировки (1), после адсорбции метанола на облученную поверхность (2), последующей термовакуумной обработки и электронной бомбардировки (3).

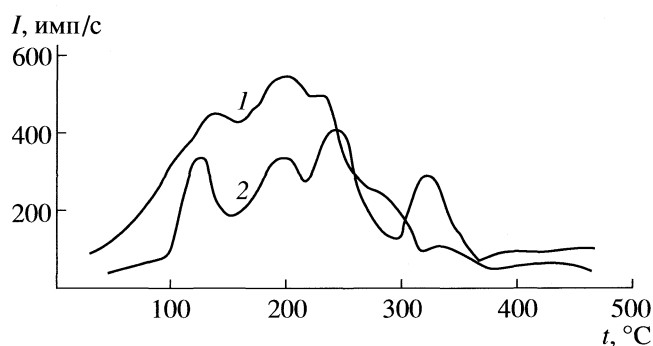


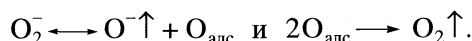
Рис. 5. ТСЭ с образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после длительной термовакуумной обработки при 450°C и многократного термоциклирования, подвергнутого затем электронной бомбардировке (1), и при последующей адсорбции метанола на облученную поверхность (2).

сле ЭБ и последующей адсорбции метанола. Видно, что при общем возрастании центров ТСЭ в широком интервале температур в результате многоцикловых испытаний адсорбция метанола на облученной поверхности происходит избирательно, так что выраженные максимумы ТСЭ пониженной интенсивности (в противоположность данным рис. 1–3) наблюдаются при 140 и 160°C . Несколько повышенная интенсивность ТСЭ имеет место при $t > 350^\circ\text{C}$. Адсорбция и разложение метанола с испусканием отрицательно заряженных промежуточных продуктов, обуславливающих ТСЭ, происходит лишь на ограниченном числе активных центров $\text{O}^{\delta-}$ при t_{max} , соответствующих валентным превращениям (1–3).

Образец III до проведения экспериментов с адсорбцией метанола подвергался длительной ТВО при 450°C и после ЭБ обнаруживал максимумы ТСЭ при $t_1 = 125^\circ\text{C} > t_2 = 240^\circ\text{C} > t_3 = 230^\circ\text{C}$ с максимальной интенсивностью $I_1 = 350$ имп/с. После семи циклов испытаний в режиме ЭБ получена кривая ТСЭ (1) на рис. 5, аналогичная по форме кривой 1 рис. 4, а после адсорбции метанола на облученную поверхность – кривая 2. Здесь, как и на рис. 4, разложение метанола при $t < 220^\circ\text{C}$ “подавляет” эмиссионную способность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, однако четко проявляются пики ТСЭ при $125, 190, 230, 310^\circ\text{C}$ и повышенный уровень ТСЭ при $t > 360^\circ\text{C}$. При этом уровень ТСЭ при $t > 300^\circ\text{C}$ превышает интенсивность эмиссии с вакуумированного образца (кривые 2 и 1).

В табл. 2 приведены более подробные данные, касающиеся изменения интенсивности (I_2/I_1) при t_{max} и формы кривой ТСЭ с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в результате ТВО и адсорбции метанола на облученной поверхности. Для образца I (не облученного) для первого максимума ($100\text{--}130^\circ\text{C}$) $I_2/I_1 = 8.5$ при адсорб-

ции CH_3OH на облученную поверхность (рис. 1). Это может быть обусловлено хемосорбцией метанола в виде положительного иона $\text{CH}_3\text{OH}^+ \cdot \text{Al}_{\text{пов}}^{2+}$ [9] при понижении заряда на сопряженных с Al^{2+} ионах O^{2-} с образованием $\text{O}_{\text{пов}}^-$ или слабосвязанных заряженных



Возможна и реакция



Реакция $\text{O}_2^- \longrightarrow \text{O}_2 + e$ протекает при $t \approx 130\text{--}150^\circ\text{C}$ [16]. При этом возрастание интенсивности ТСЭ происходит за счет распада адсорбционных комплексов, образующихся при адсорбции метанола. При $t_{\text{max}} \approx 200^\circ\text{C}$ согласно [17] возможно образование поверхностных комплексов продуктов диссоциации метанола, заряженных отрицательно CH_3O^- и HCOO^- [11] и распад этих комплексов, например, по схеме



Распад адсорбционных комплексов приводит к увеличению количества низко заряженных, слабо связанных с поверхностью частиц кислорода $\text{O}^{\delta-}$ и электронов, т.е. к возрастанию интенсивности ТСЭ. Продукты диссоциации метанола могут получать отрицательный заряд при адсорбции на основных V_k -центрах кислорода $\text{O}^{\delta-}$, но не на электронно-акцепторных ЛКЦ.

Для образца II величина I_2/I_1 означает отношение интенсивности ТСЭ после адсорбции спирта на облученную поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к интенсивности ТСЭ с образца, подвергнутого ТВО и ЭБ.

Таблица 2. Влияние адсорбции, разложения метанола и термовакуумной обработки на форму кривой и ширину максимумов ТСЭ

Цикл	I_2/I_1				$t_{\max}, ^\circ\text{C}$ после ТВО	L (0.5 h)
	110–130 $^\circ\text{C}$	210–220 $^\circ\text{C}$	310–320 $^\circ\text{C}$	>320 $^\circ\text{C}$		
Образец I						
1	8.5	2.4	1.6			
Образец II						
1	1.7	1.5	1.0		130–160	1.5
2	1.2	1.2	1.0		130	2.0
3	1.1	0.7	1.3		130	2.5
4	1.8	1.0	3.0		160	4.5
5	1.3	1.7	6.6		160	4.0
6	0.7	0.4	1.5	4	180	4.5
7	1.2	1.1	5.0		190	5.0
8	1.0	2.0	2.0	2.0	190	5.0
9	0.6	0.6		1.2	140–210	5.0
Образец III						
1–4, ТВО	$I_{\max} = \text{const}$				125, 140, 160, 220	3 → 5.8
5	0.8	0.6	2.0	2.5	180	5.0
7	0.8	0.6	0.8	3.0	200	5.5

Обозначения: I_1 и I_2 – интенсивность до и после адсорбции соответственно, L (0.5 h) – ширина на полувысоте.

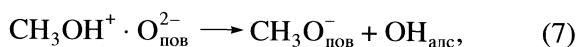
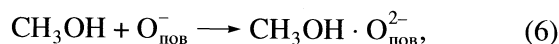
По мере увеличения числа циклических испытаний это отношение уменьшается: в восьмом цикле в ≈ 1.5 раза, в девятом цикле – до 0.6 (110–130 $^\circ\text{C}$); при более высоких температурах оно, наоборот, возрастает. Таким образом, в восстановительных условиях при термоциклировании (ЭБ в высоком вакууме, разложение метанола) увеличивается относительное число центров, активирующих реакцию, сопровождающуюся эмиссией отрицательных зарядов, при более высоких температурах, где число центров ТСЭ меняется в направлении ($\text{O}_{\text{пов}}^- < \text{O}_{\text{пов}}^- \longleftrightarrow \text{O}_{\text{пов}}^{2-} < \text{O}_{\text{пов}}^{2-}$).

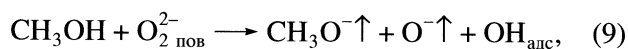
Для выяснения влияния термовакуумной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на адсорбцию и разложение метанола была проведена его длительная ТВО и многократное термоциклирование в вакууме в отсутствие спирта (образец III, циклы 1–4). Адсорбция метанола на облученном образце после такой обработки приводила лишь к снижению интенсивности ТСЭ при $t \leq 220^\circ\text{C}$ (пятый и седьмой циклы испытаний) и ее увеличению при $t > 300^\circ\text{C}$ (сравнить также девятый цикл образца II). Длительная термовакуумная обработка (при 450 $^\circ\text{C}$) снижает интенсивность ТСЭ при низких температурах за счет удаления слабосвязанного кислорода ($\text{O}^{\delta-}$) и ОН-групп, образующих эмиссионные дырочные V_k -центры, адсорбирующие CH_3OH .

Многократное термоциклирование одновременно приводит к сильному уширению основного мак-

сима ТСЭ (при $t < 200^\circ\text{C}$), что особенно четко проявляется после ТВО и ЭБ образца III (табл. 2). Это, по-видимому, связано с выходом из объема на поверхность большого числа центров ТСЭ в виде возбужденного кислорода и ОН-групп в разноразмерной координации [13], образующих уровни локализации зарядов с близкими энергиями активации их освобождения. Адсорбция и разложение метанола после такой обработки при общем понижении интенсивности ТСЭ происходит, однако, избирательно на центрах с характерными температурами валентных превращений слабосвязанного кислорода $\text{O}^{\delta-}$ (процессы (1)–(3), рис. 4 и 5).

При действии потока электронов (цикл 5, образец III) за счет ЭСД (электронностимулированной десорбции) наряду с образованием восстановленной фазы Al^0 (данные оже-спектроскопии [18]) происходит ослабление его связей с решеточным кислородом и образование вакансий, электронных F- и дырочных V_k -центров ($\text{O}^{\delta-}$). При этом с учетом [9] помимо отмеченных выше процессов (1)–(5) возможны реакции взаимодействия метанола с $\text{O}^{\delta-}$, распада и рекомбинации комплексов, включающих интермедиаты:





Относительное увеличение интенсивности высокотемпературных максимумов ТСЭ в циклах 4–8 испытаний (образец II) может быть обусловлено протеканием реакции с участием поверхностных O^{2-} , наиболее устойчивых при $t \geq 300^\circ\text{C}$ (7), тогда как реакция (9) протекает с участием образований $\text{O}_2^{\text{пов}2-}$, устойчивых при $t \approx 200^\circ\text{C}$. Прочно адсорбированная вода, образующаяся в реакциях (7) и (9): $\text{OH}_{\text{адс}} + \text{OH}_{\text{адс}} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{адс}} + (1/2)\text{O}_2$, отравляющая центры катализа в соответствии с [1], отравляет и центры ТСЭ (рис. 4).

С учетом полученных результатов (рис. 1–5, табл. 2) можно сделать некоторые выводы, касающиеся природы центров дегидратации метанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, являющихся и центрами ТСЭ. Поскольку температурное положение основных максимумов ТСЭ с Al_2O_3 , содержащего адсорбированный спирт, как на исходном, так и на облученном катализаторе совпадает (рис. 1), можно считать, что дегидратация метанола происходит с участием поверхностных заряженных “дырочных” центров кислорода O^δ , обладающих электронно-акцепторными свойствами наряду с низкокоординированными ионами Al^{3+} .

Рассмотренный в данной работе механизм разложения метанола не исключает участия в первой стадии катализа – адсорбции – низкокоординированного Al^{3+} , однако образование промежуточных, конечных продуктов и их десорбция – термостимулированная эмиссия в виде отрицательных зарядов – происходит с участием кислородных V_k -центров [19] (O^δ). Это подтверждается и данными [7], где найдено соответствие между изменением каталитической активности и интенсивности ТСЭ в реакции разложения изопропилового спирта на образцах $\text{Li} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с разным содержанием Li , тогда как число низкокоординированных ионов Al^{3+} , определенных методом парамагнитного зонда (ЭПР), при этом оставалось постоянным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 3. С. 391.
2. Chang C.D. // Handbook of Heterog. Catal. Ed. by G. Ertl, H. Knozinger, Weitkamp. N.Y.: Wiley VCH, 1997. V. 4. P. 1894.
3. Матъшак В.А., Березин Л.А., Корчак В.Н. и др. // Тр. VII Рос. конф. “Механизмы каталитических реакций” СПб. 2006. С. 422.
4. Knozinger H. // Angew. Chem. 1968. В. 17. № 19. S. 778.
5. Крылов О.В. Катализ неметаллами. Л.: Химия, 1967. 238 с.
6. Крылова И.В. // Хим. физика. 2004. Т. 23. № 7. С. 9.
7. Фионов А.В., Бурова М.В., Тверитинова Е.А., Крылова И.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 4. С. 616.
8. Крылова И.В. // Журн. физ. химии. 2008. В печати.
9. Жаброва Г.М., Владимиров В.И., Гезалов А.А. и др. // Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. М.: Мир, 1969. 398 С.
10. Прибытков А.С., Баева Г.Н., Телегина И.С. и др. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 5. С. 768.
11. Крылов О.В., Матъшак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1996. 316 с.
12. Busca G., Rossi R.F., Lorenzelli V. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 5433.
13. Копылов В.Б., Яковлев И.А. // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. № 4. С. 684.
14. Вишнецкая М.В., Емельянов А.Н., Шербаков Н.В., Руфов Ю.Н. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. С. 306.
15. Свитов В.И., Крылова И.В. // Изв. вузов Физика. 1981. № 10. С. 91.
16. Кузнецов В.Н., Крутицкая Т.К. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 3. С. 934.
17. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. Пер. с японского. М.: Мир, 1993. 422 с.
18. Dubinina E.M., Shachurin E.S., Rachovskaja E.M., Elovikov S.S. // Surf. Sci. 1992. V. 273. P. 100.
19. Арутюнян В.В., Бабаян А.К., Геворкян В.А., Мартirosян У.М. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 4. С. 953.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.544

**ОСОБЕННОСТИ УДЕРЖИВАНИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ
В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

© 2008 г. С. В. Курбатова, О. В. Харитонова, Е. Е. Финкельштейн

Самарский государственный университет

E-mail: curbatsv@ssu.samara.ru

Поступила в редакцию 09.10.2007 г.

Исследовано влияние физико-химических свойств производных азотсодержащих гетероциклов, обусловленных строением данных соединений, на их хроматографическое удерживание в условиях обращенно-фазовой жидкостной хроматографии. Изучена зависимость хроматографического удерживания производных азолов от состава подвижной фазы. Присутствие протонированных форм азолов подтверждено методом кондуктометрии.

Возрастающий в последнее время интерес исследователей к ароматическим пятичленным гетероциклам обусловлен широким спектром их возможного применения. Азолы и их производные различного строения, проявляющие различные виды биологической активности, уже нашли широкое применение в качестве лекарственных препаратов с адреноблолирующим, противомикробными и другими видами фармакологического действия [1]. Весьма интересным представляется использование производных имидазола для создания материалов с нелинейными оптическими свойствами при разработке фотонных технологий и биосенсоров [2, 3]. Исследуется возможность применения некоторых азолов в качестве ионных жидкостей с уникальным набором свойств [4, 5].

Азолы различного строения используются в качестве моделей при решении проблемы установления количественных соотношений “структура – свойство”, “структура – активность”, а также “структура – хроматографическое удерживание” [6–8]. Взаимосвязь между структурой и хроматографическим удерживанием ароматических гетероциклов в газовой хроматографии достаточно подробно представлена в работах [9, 10]. В меньшей степени исследовано удерживание подобных соединений в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [11–14].

В качестве объектов исследования нами выбраны производные азотистых пятичленных гетероциклов, являющиеся сложными полифункциональными соединениями с несколькими сорбционно-активными центрами, способными взаимодействовать с компонентами хроматографической системы – сорбентом и элюентом. В литературе есть данные о хроматографическом поведении некоторых азолов в условиях ВЭЖХ, представлены значения факторов удерживания, физико-химические и топологические характеристики наиболее простых

производных имидазола, а также предприняты попытки установления взаимосвязи между этими величинами [12–14]. Однако отсутствие представительной выборки веществ не позволило авторам сделать обобщающих выводов о влиянии структуры азолов и состава элюента на хроматографическое удерживание в условиях ВЭЖХ. Цель данной работы – исследование особенностей хроматографического удерживания производных имидазола, содержащих гидроксильные, гидразидные и нитрогруппы, а также производных триазола и тетразола (табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на жидкостном хроматографе Biotronik Chromatographiesystem BT 8100 HPLC-Pump с применением колонки Diasher-100-C₁₈ длиной 150 мм, внутренним диаметром 4 мм, с размером частиц сорбента 6 мкм. Элюирование осуществляли в изократическом режиме (в качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрил – вода (1:1, 9:7, 5:3 и 3:1 по объему)).

Подвижную фазу перед проведением анализа дегазировали на установке марки УЗДН-2Т и отфильтровывали. Растворы сорбатов готовили растворением сухих индивидуальных веществ в подходящих растворителях. Объем вводимой пробы 20 мкл. В качестве несорбирующегося вещества использовали нитрит натрия. Детектирование осуществляли при длине волны 254 нм, температура анализа 20°C.

Удерживание веществ характеризовали величинами удельного удерживаемого объема на единицу массы сорбента V_g^T , удерживаемого объема, отнесенного к единице площади поверхности сорбента (V_s) и равного константе Генри (K_H), а также

Таблица 1. Структуры исследованных соединений

№	Название	Структура	№	Название	Структура
1	Бензол		10	1-Фенилсульфонил-имидазол	
2	Имидазол		11	1-Фенилсульфонил-бензимидазол	
3	2-((1H-Имидазол-1-ил)метил)-фенол		12	2-Метилбензимидазол	
4	2-Метилимидазол		13	1-(2,4,6-Триизопропилфенилсульфонил)бензимидазол	
5	4-((2-Метил-1H-имидазол-1-ил)-метил)фенол		14	1-Метилсульфонил-2-метилбензимидазол	
6	2-((1H-Имидазол-1-ил)-метил)-бензогидразид		15	1-Метилсульфонил-индол	
7	4-((1H-Имидазол-1-ил)метил)-бензогидразид		16	1-Фенилсульфонил-индол	
8	1-(4-Метилфенилсульфонил)имидазол		17	Индол	
9	1-(2,4,6-Триизопропилфенилсульфонил)-1H-имидазол		18	4-(5-Метил-1H-1,2,4-триазол-1-ил)фенол	

Таблица 1. Окончание

№	Название	Структура	№	Название	Структура
19	1-(2,4,6-Триизопропилфенилсульфонил)-1H-1,2,4-триазол		24	1-(2,4,6-Триизопропилфенилсульфонил)-1H-1,2,3-бензтриазол	
20	1-Фенилсульфонил-1,2,4-триазол		25	1-(4-Метилфенилсульфонил)бензтриазол	
21	1-(1H-1,2,4-Триазол-1-илсульфонил)-1H-1,2,4-триазол		26	4-((1H-1,2,3-Бензтриазол-1-ил)-метил)фенол	
22	Бензтриазол		27	5-(4-Нитрофенил)-1H-тетразол	
23	1-Фенилсульфонил-бензтриазол		28	5-Фенил-1H-тетразол	

разностью дифференциальных молярных энергий сорбции Гиббса для пары рассматриваемых соединений ($\delta(\Delta G)_{i,sv}$, Дж/моль). Расчет проводили по известным формулам [15]. Полученные данные приведены в табл. 2.

Измерение электрической проводимости растворов исследованных соединений проводили на кондуктометре типа ОК Ю2/1. Готовили растворы соответствующих соединений в смеси ацетонитрил – вода в соотношении 1:1 по объему. Значения молярной и удельной электрической проводимости рассчитывали обычным способом [16].

Исследованные соединения синтезированы на кафедре органической химии Самарского государственного университета, их структура подтверждена данными ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также элементным анализом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Среди факторов, влияющих на хроматографическое удерживание органических веществ, основными, как известно, являются природа хроматографической системы (подвижной и неподвижной фаз) и молекулярная структура сорбата [7]. Поэтому при моделировании хроматографического процесса рассматривают, как правило, два основных аспекта – взаимосвязь между величинами удерживания сорбатов и их строением либо составом и природой элюента.

В условиях обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ сорбаты способны вступать с неполярной неподвижной фазой в дисперсионные взаимодействия, и параметрами, определяющими удерживание, являются гидрофобность (липофильность), поляризуемость, связанная с объемом, и дипольный момент молекул сорбатов. При этом липофиль-

Таблица 2. Характеристики удерживания производных азолов для различных составов подвижной фазы ацетонитрил–вода

№	1 : 1			9 : 7			5 : 3			3 : 1		
	$-\Delta G$, кДж	V_g^T , мл/г	$V_s^T \times 10^3$, мл/г	$-\Delta G$, кДж	V_g^T , мл/г	$V_s^T \times 10^3$, мл/г	$-\Delta G$, кДж	V_g^T , мл/г	$V_s^T \times 10^3$, мл/г	$-\Delta G$, кДж	V_g^T , мл/г	$V_s^T \times 10^3$, мл/г
1	6.597	4.275	12	—	—	—	4.951	2.175	6.04	3.649	1.275	3.54
2	0.119	0.299	0.83	-3.53	0.067	0.18	-0.539	0.228	6.34	-7.826	0.012	0.03
3	9.536	14.287	40.00	—	—	—	6.702	4.463	12.00	4.305	1.668	4.64
4	1.472	0.522	1.45	-3.421	0.07	0.19	0.619	0.368	1.02	0.100	0.297	0.82
5	3.623	1.261	3.50	-2.971	0.084	0.23	2.308	0.735	2.04	0.873	0.408	1.13
6	3.565	1.231	3.42	1.374	0.501	1.39	0.362	0.331	0.92	0.291	0.321	0.89
7	0.563	0.359	0.99	0.252	0.316	0.88	0.144	0.302	0.84	0.172	0.306	0.85
8	1.627	0.556	1.54	—	—	—	2.152	0.689	1.92	0.121	0.300	0.83
9	7.978	7.537	0.021	-3.284	0.074	0.21	5.032	2.249	6.25	4.353	1.702	4.73
10	1.627	0.556	1.54	1.314	0.489	1.36	0.691	0.378	1.05	0.193	0.308	0.86
11	1.531	0.534	1.48	1.466	0.52	1.45	0.956	0.422	1.17	0.548	0.357	0.99
12	1.859	0.611	1.69	1.978	0.642	1.78	1.317	0.489	1.36	0.819	0.399	1.11
13	1.589	0.547	1.52	1.475	0.522	1.45	0.867	0.47	1.13	0.650	0.372	1.03
14	4.004	1.475	4.09	3.250	1.082	3.01	2.581	0.822	2.28	1.593	0.548	1.52
15	3.672	1.287	3.57	-2.865	0.924	2.57	2.265	0.722	2.01	1.429	0.512	1.42
16	1.790	0.594	1.65	1.324	0.491	1.36	0.853	0.405	1.12	0.242	0.315	0.87
17	5.551	2.783	7.73	4.546	1.842	5.12	3.916	1.422	3.95	2.581	0.822	2.28
18	1.242	0.475	1.32	—	—	—	0.547	0.357	0.99	0.047	0.291	0.81
19	9.284	12.881	36.00	1.103	0.448	1.25	8.991	11.423	32.00	6.612	4.302	12.00
20	5.614	2.856	7.93	2.407	0.766	2.13	0.733	0.385	1.07	0.193	0.308	0.86
21	-1.57	0.15	0.42	—	—	—	-2.714	0.094	0.26	-4.976	0.037	0.10
22	0.676	0.376	1.05	2.423	0.771	2.14	0.576	0.361	0.10	0.329	0.326	0.91
23	8.183	8.199	0.023	2.920	0.945	2.63	6.314	3.806	0.011	4.321	1.68	4.67
24	1.589	0.547	1.52	1.047	0.438	1.22	0.943	0.420	1.67	0.152	0.303	0.84
25	8.981	11.376	0.032	1.573	0.544	1.51	7.097	5.248	0.015	5.013	2.232	6.20
26	3.452	1.176	3.27	3.040	0.993	2.76	1.850	0.609	1.69	0.819	0.399	1.11
27	3.688	1.295	3.59	2.474	0.787	2.19	2.265	0.722	2.01	0.504	0.351	0.97
28	1.608	0.551	1.53	—	—	—	1.251	0.476	1.32	0.152	0.303	0.84

ность и поляризуемость в значительной степени обуславливают взаимодействие молекул сорбата с неполярной неподвижной фазой, а дипольный момент – специфические взаимодействия с молекулами полярного элюента.

Из полученных нами данных следует, что для исследованных соединений наблюдается симбатность в изменении характеристик удерживания, мольного объема и липофильности: значительное увеличение объема и липофильности приводит к существенному росту удерживаемых объемов (табл. 3, соединения 13 и 23).

На рис. 1 представлена зависимость хроматографического удерживания производных имида-

зола, индола, триазола и тетразола от липофильности, из которого следует, что при общей симбатности в изменении этих величин наблюдается несколько корреляционных серий, характеризующих зависимость для структурных аналогов с различными физико-химическими параметрами. Увеличение числа атомов азота в основном структурном фрагменте молекул азолов приводит к уменьшению удерживаемого объема и снимает симбатность с изменением мольного объема сорбата (табл. 3, № 17, 12 и 22).

Ослабление взаимодействия молекул сорбата с неподвижной фазой наблюдается также при увеличении дипольного момента соединений, что, по-видимому, обусловлено усилением ориентаци-

онных взаимодействий молекул сорбата с полярной подвижной фазой (табл. 3, № 10 и 20). При близких значениях дипольного момента у изомеров существенной, вероятно, оказывается доступность заместителей для взаимодействия с молекулами элюента. Так, *пара*-замещенные гидразиды удерживаются в значительно меньшей степени, чем *орто*-замещенные при близких значениях дипольного момента и объема молекул, очевидно, в результате образования водородных связей сорбатов с молекулами элюента (табл. 3, № 6 и 7).

Известно, что в отличие от газохроматографических систем подвижная фаза в ВЭЖХ (особенно в ОФ-варианте) играет вполне активную роль, взаимодействуя с молекулами разделяемых веществ, поэтому ее состав и свойства будут оказывать существенное влияние на процессы распределения в хроматографической колонке. В целом удерживание исследованных соединений уменьшается при повышении концентрации ацетонитрила в связи с усилением специфических взаимодействий с органическим компонентом подвижной фазы. Аналогичные результаты получены авторами [12, 13] при исследовании удерживания производных имидазола.

Максимальное удерживание для всех сорбатов наблюдается при содержании ацетонитрила 50%. Для большинства исследованных производных азолов зависимость между фактором удерживания и содержанием ацетонитрила в подвижной фазе является линейной и может быть описана уравнениями вида $\lg K = a - bc$ или $\lg K = a_1 - b_1 \lg c$, где K – фактор удерживания, c – концентрация органического компонента, a , b – коэффициенты (рис. 2)

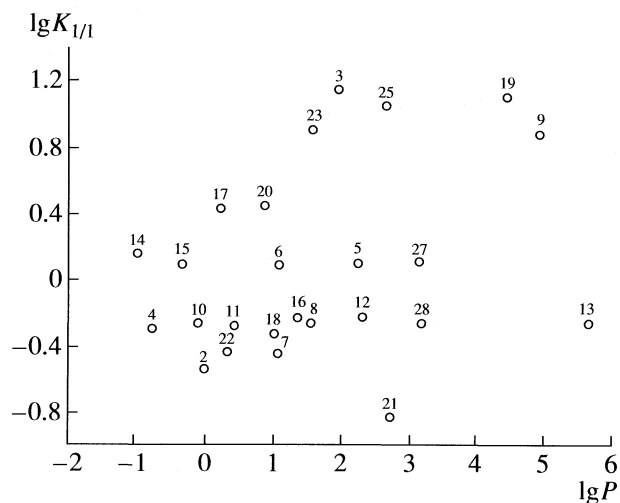


Рис. 1. Корреляция между удерживанием исследованных соединений и коэффициентом распределения в системе *n*-октанол – вода ($\lg P$) (подвижная фаза ацетонитрил:вода 1:1, нумерация здесь и далее приведена в соответствии с табл. 1).

Таблица 3. Физико-химические характеристики исследованных соединений

№	V_g^T , мл/г	$V_s \times 10^3$, мл/г	V , Å	$\lg P$	μ , D
6	1.231	3.42	666	–	3.857
7	0.359	0.99	674	–	3.861
10	0.556	1.54	–	–	5.112
12	0.611	–	455	–	–
13	12.881	36.00	964	4.45	–
17	2.783	–	414	–	–
20	2.856	7.93	–	–	4.763
22	0.376	–	388	–	–
23	8.199	0.023	567	0.87	–

[15]. В то же время для некоторых соединений наблюдаются существенные отклонения от указанных зависимостей. Следует отметить, что многие из исследованных веществ, имея в структуре атомы азота с неподеленными электронными парами, проявляют свойства оснований Льюиса. Такие соединения, как известно, составляют особую группу с точки зрения зависимости удерживания от концентрации органического растворителя и характеризуются параболическим видом зависимости $\lg K = f(c)$ [15]. Как следует из рис. 3, параболический характер соответствующей зависимости на графиках выражен совершенно явно либо зависимости имеют более сложный характер.

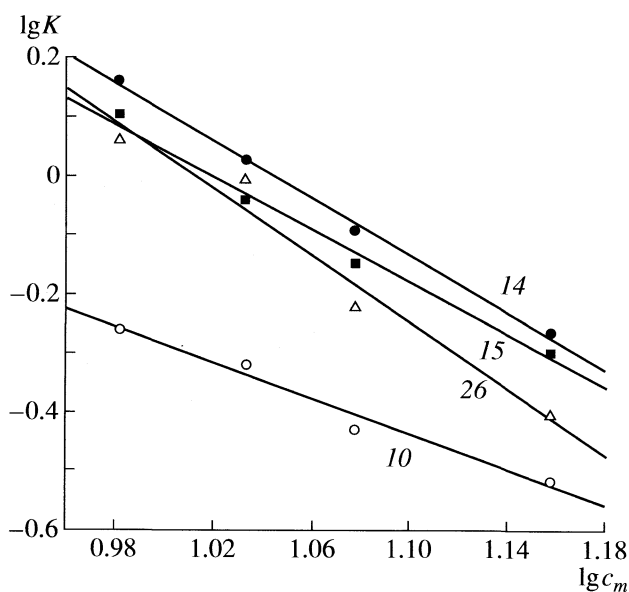


Рис. 2. Зависимости удерживания некоторых производных азолов от молярной концентрации ацетонитрила в подвижной фазе.

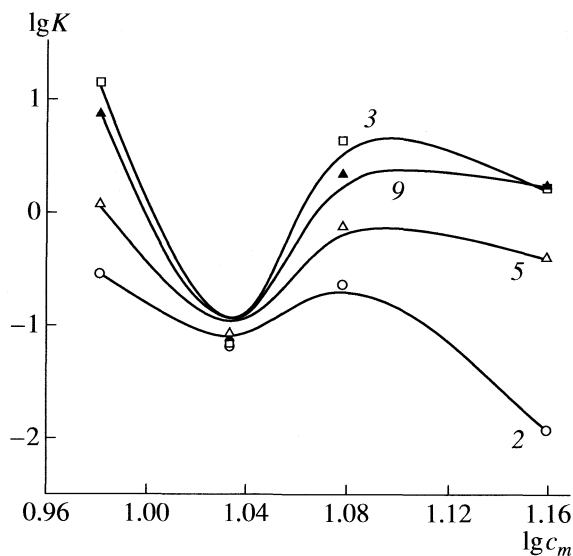


Рис. 3. Зависимости удерживания гетероциклов от молярной концентрации ацетонитрила в подвижной фазе.

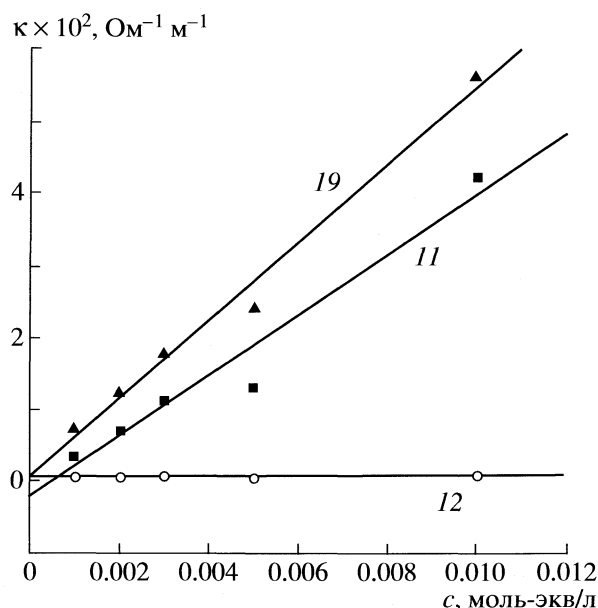


Рис. 4. Зависимости удельной электрической проводимости от концентрации гетероциклов.

Сложный характер этой зависимости может быть обусловлен и тем обстоятельством, что производные азолов в растворителях различной химической природы и при различных значениях рН могут находиться в ассоциированном, молекулярном или протонированном виде. Поскольку ацетонитрил относится к числу дифференцирующих растворителей, растворы исследованных веществ могут содержать ионизированные частицы, удерживание которых может отличаться от удерживания нейтральных молекул. Кроме того, предполагается, что азолы, обладающие основными свойствами, могут образовывать протонированные формы в результате, например, взаимодействия с остаточными силанольными группами сорбента [11]. Проведенное нами исследование удельной электрической проводимости (κ) растворов некоторых азолов в смеси вода – ацетонитрил (1:1) позволило установить, что значение κ весьма существенно и увеличивается с ростом концентрации раствора (рис. 4).

Таким образом, вероятно, протонированные частицы азолов могут образовываться и в отсутствие взаимодействия с сорбентом. В работе [17] показано, что изменение электрической проводимости и поверхностных свойств имидазола и некоторых его производных в водных и водно-ацетонитрильных растворах происходит в результате их взаимодействия с молекулами растворителя и существенным образом зависит от строения молекул аналита.

Величина молярной электрической проводимости (λ) в водно-органических растворителях с невысокой диэлектрической постоянной может

изменяться с изменением концентрации более сложным образом и характеризуется появлением максимумов или минимумов [16]. Соответствующие зависимости для некоторых производных азолов представлены на рис. 5.

Таким образом, из представленных данных следует, что исследованные азотсодержащие гетероциклы в водно-ацетонитрильной среде проявляют амфипротные свойства, и этот факт, без-

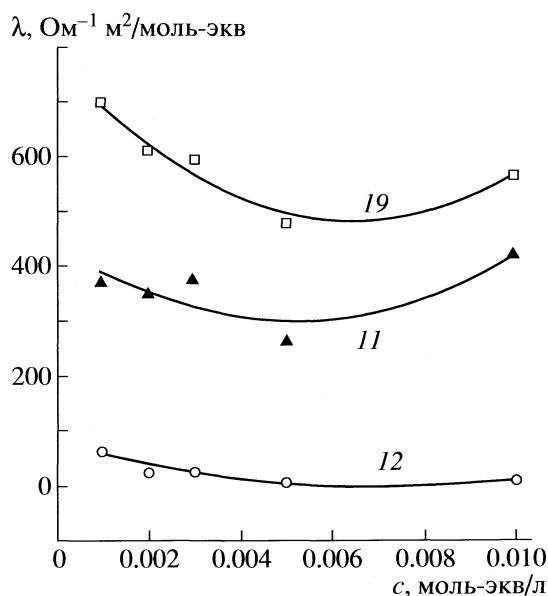


Рис. 5. Зависимости молярной электропроводности от концентрации гетероциклов.

условно, играет существенную роль в механизме удерживания соответствующих соединений.

Авторы выражают благодарность З.П. Белоусовой за предоставленные вещества и О.В. Чепурновой за помощь в выполнении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Danaher M., De Ruycck H., Crooks S.R.H. et al.* // *J. Chromatogr.* В. 2007. V. 845. P. 1.
2. *Batista R.M.F., Costa S.P.G., Belsley M., Raposo M.M.M.* // *Tetrahedron.* 2007. V. 63. P. 9842.
3. *Rodembush F.S., Buckup T., Segala M. et al.* // *Chem. Phys.* 2004. V. 305. P. 115.
4. *Плетнев И.В., Смирнова С.В., Хачатрян К.С., Зернов В.В.* // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 6. С. 51.
5. *Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M et al.* // *Green Chem.* 2001. V. 3. P. 156.
6. *Soo Gyeong Cho, Jin Rai Cho, Bang Sam Park, Gyoosoon Park* // *J. Mol. Struct.* 2000. V. 532. P. 279.
7. *Соловова Н.В., Курбатова С.В., Белоусова З.П.* // Тез. докл. XII Всеросс. конф. по газовой хроматографии. Самара, 2002. С. 69.
8. *El-Gyar S.A., Hamed M.M.A., Abdalla E.M., Mahmoud M.R.* // *Monatsh. Chem.* 1993. В. 124. S. 127.
9. *Головня Р.В., Журавлева И.Л., Салькова М.А.* // *Журн. аналит. химии.* 1992. Т. 47. № 7. С. 1269.
10. *Головня Р.В., Мишарина Т.А.* // *Изв. РАН.* 1996. № 8. С. 2033.
11. *Klejduš B., Moravcová J., Kubáň V.* // *Anal. Chim. Acta.* 2003. V. 477. P. 49.
12. *Полякова Ю.Л., Буланова А.В., Егорова К.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2000. № 8. С. 1401.
13. *Соловова Н.В., Курбатова С.В., Белоусова З.П.* // *Журн. физ. химии.* 2004. Т. 78. № 1. С. 91.
14. *Polyakova U., Long Mei Jin, Kyung Ho Row* // *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.* 1997. V. 29. № 4. P. 533.
15. *Шатиц В.Д., Сахартова О.В.* *Высокоэффективная жидкостная хроматография.* Рига: Зинатне, 1988. 390 с.
16. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.* *Электрохимия.* М.: Химия, КолосС. 2006. 670 с.
17. *Rogalski M., Domanska U., Czyrny D., Dyczko D.* // *Chem. Phys.* 2002. V. 285. P. 355.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 541.13

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РЭЛЕЯ–БЕНАРА В ПЛОСКОМ СЛОЕ РАСТВОРА
ЭЛЕКТРОЛИТА МЕЖДУ ДВУМЯ ГОРИЗОНТАЛЬНЫМИ
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2008 г. Д. А. Бограчев, А. А. Преображенский, А. Д. Давыдов

Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

E-mail: bograchev@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.

Проведено теоретическое исследование конвективной устойчивости плоского слоя раствора бинарного электролита (такой электролит содержит один вид катионов и один вид анионов) между двумя горизонтальными ионоселективными мембранами при протекании в системе электрического тока. Рассмотрен случай, когда мембраны проницаемы только для анионов. Кроме изменения плотности раствора, возникшего из-за изменения концентрации раствора при протекании тока, учтен еще и эффект электроосмотического проскальзывания (нарушения условия прилипания) на поверхности раздела между мембраной и раствором электролита. Этот эффект учитывается граничными условиями на гидродинамическую скорость. Определено критическое число Рэлея и критическое волновое число. Показано существенное отличие величины критического числа Рэлея в рассмотренной электрохимической системе от полученного в горизонтальном слое жидкости при решении задачи о теплопереносе.

Имеется большое количество работ по теоретическому и экспериментальному исследованию конвективной неустойчивости в тепловых системах. Условием наступления неустойчивости, приводящей к возникновению естественной конвекции в первоначально неподвижном растворе, является превышение числом Рэлея критического значения.

Многие работы по этой проблеме рассмотрены в известной монографии [1]. Эксперименты по нахождению критического числа Рэлея в тепловых системах для случая твердых границ дают прекрасное совпадение с теоретическим значением 1707.762 [1] (расхождение вполне укладывается в несколько процентов [2]), что, по-видимому, является лучшим совпадением линейной теории гидродинамической устойчивости с экспериментом [3].

Современное состояние проблемы естественно-конвективной неустойчивости в электрохимических системах отражено в обзоре [4]. Если к плоским горизонтальным электродам, пространство между которыми заполнено неподвижным раствором электролита, приложено напряжение от внешнего электрического источника питания, то при не слишком большой величине протекающего тока раствор остается неподвижным, находится в состоянии механического равновесия, даже когда легкая жидкость находится внизу, так как Архимедова сила плавучести уравновешивается силой вязкости. В вязкой жидкости малые возмущения подавляются. В таких системах воз-

никает проблема конвективной неустойчивости, так как при определенных условиях (когда состояние системы таково, что число Рэлея превышает критическое значение) первоначальное механическое равновесие может быть нарушено под действием тепловых или концентрационных флуктуаций и система перейдет в новое состояние с образованием неравновесных диссипативных структур.

Конвективную неустойчивость типа Рэлея–Бенара в электрохимической системе первыми описали Б. Барановски и А. Ковчински [5], которые экспериментально определили критическое число Рэлея в системе с бинарным электролитом (два плоских горизонтальных медных электрода, пространство между которыми заполнено раствором CuSO_4). Массоперенос в бинарном электролите, в силу соотношения электронейтральности, описывается уравнениями, совпадающими с уравнениями конвективного теплопереноса. Однако найденные в [5] экспериментальные значения критического числа Рэлея оказались меньше, чем известное значение для тепловой задачи. Авторы [5] связали такое расхождение с погрешностями эксперимента. В [4] объяснили это расхождение теории с экспериментом необходимостью при теоретическом анализе использовать граничные условия на электродах, которые бы учитывали не только возмущения концентрации, но и возмущения электрического потенциала.

Имеется особый вид электрохимических систем, в состав которых входят ионообменные мембраны [6]. Авторы [7] исследовали электрокон-

вективную устойчивость мембранной системы, содержащей бинарный электролит, с учетом связи возмущений электрохимического потенциала одного из ионов и граничных условий для возмущения гидродинамической скорости. Такая связь существует из-за наличия двойного электрического слоя на поверхности мембраны, на который действуют возмущения электрохимического потенциала, создавая поверхностную электрическую силу и, соответственно, электроконвективный или электроосмотический эффект, который также называют эффектом электроосмотического проскальзывания, что отражает возникающее при этом нарушение условия прилипания жидкости.

Авторы [8] отметили, что рассмотрение в [7] неустойчивости становится некорректным при токах, близких к предельному, так как использованные в [7] соотношения корректны в условиях квазиравновесного двойного электрического слоя, которые нарушаются при стремлении тока к предельному значению. Существование предельного тока в электрохимических системах обусловлено физическим ограничением на величину градиента концентрации раствора в приэлектродном диффузионном слое раствора. Например, в случае, рассмотренном в [5], предельный ток достигается при условии снижения до нуля приэлектродной концентрации катионов меди, которые в результате электрохимической реакции осаждаются на электроде.

В наиболее полной постановке задача об электроконвективной неустойчивости (но без учета действия архимедовых сил) при предельных токах была рассмотрена в [9].

В настоящей статье рассматриваются условия возникновения конвективной неустойчивости в электрохимической системе, состоящей из двух плоских горизонтальных мембран, пространство между которыми заполнено неподвижным раствором бинарного электролита (рис.1). Как и в работах [7–9], принимается, что мембраны обладают очень малым сопротивлением (как неполяризуемые металлические электроды). С внешней стороны мембран находится тот же раствор бинарного электролита с неизменной концентрацией.

Мембраны пропускают только анионы электролита. При наложении на такую систему электрического поля в системе возникает электрический ток, который переносится анионами. Это приводит к повышению концентрации раствора вблизи одной мембраны и снижению концентрации раствора вблизи другой мембраны. В пространстве между мембранами возникает линейное изменение концентрации раствора и соответствующее изменение плотности раствора, которое может привести к конвективной неустойчивости и возникновению конвекции рас-

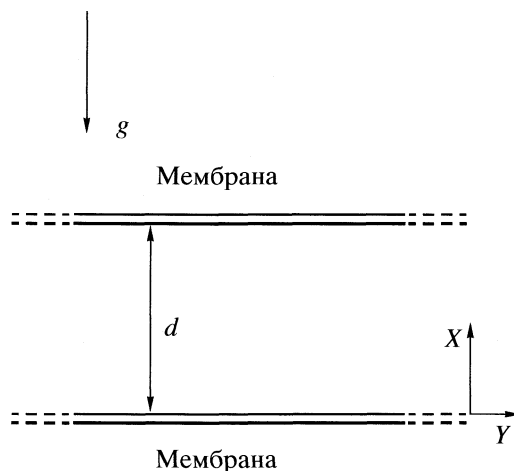


Рис. 1. Схема рассматриваемой электрохимической системы.

твора (рассматривается случай, когда сверху находится мембрана, вблизи которой концентрация и плотность раствора повышаются). Условия возникновения конвективной неустойчивости в такой системе определяются как действием сил Архимеда, так и электроконвективным (электроосмотическим) эффектом, т.е. взаимодействием между возмущениями электрохимического потенциала и возмущениями гидродинамической скорости на поверхности мембраны.

Анализ проводится в приближении квазиравновесного двойного электрического слоя, имеющегося на границе мембраны с раствором электролита, т.е. при протекании в системе тока меньше предельного.

Ниже будут определены условия возникновения конвективной неустойчивости в такой системе.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Уравнения переноса в приближении Буссинеска для сформулированной выше задачи запишутся в виде:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_b} \nabla p + \nu \Delta \mathbf{v} + \frac{\mathbf{g}}{\rho_b} \frac{\partial \rho}{\partial c} c, \quad (1)$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{v}) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[\left(\frac{D_1}{RT} \nabla \mu_1 + V \right) \exp \left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2RT} \right) \right], \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left[\left(\frac{D_2}{RT} \nabla \mu_2 + V \right) \exp \left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2RT} \right) \right], \quad (4)$$

где \mathbf{v} – гидродинамическая скорость, μ_1 и μ_2 , D_1 и D_2 – электрохимические потенциалы, коэффициенты диффузии, p – давление, ρ_b – плотность раствора до начала прохождения тока, \mathbf{g} – вектор

ускорения свободного падения, dr/dc – массовое число электролита, c – концентрация электролита.

Уравнение (1) – это уравнение Навье–Стокса с учетом архимедовых сил, уравнение (2) – условие несжимаемости жидкости, уравнения (3) и (4) – уравнения переноса, записанные через электрохимические потенциалы. В системе (1)–(4) использовано приближение локальной электронейтральности:

$$\mu_1 = F\Phi + RT \ln c, \quad (5)$$

$$\mu_2 = -F\Phi + RT \ln c, \quad (6)$$

где F – число Фарадея, Φ – электрический потенциал.

Записанная таким образом система (1)–(4) эквивалентна тепловой системе, но с более сложными граничными условиями. Введение электрохимических потенциалов позволяет использовать более простые граничные условия, чем в случае использования концентраций:

$$\left. \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (7)$$

$$\mu_2|_{x=0} = RT \ln c_0, \quad \mu_2|_{x=d} = UF + RT \ln c_0. \quad (8)$$

Граничное условие (7) означает, что поток катионов через мембрану отсутствует (поток ионов по определению равен $I = -(D/RT)c \operatorname{grad} \mu$ [10], т.е. мембрана, как уже сказано выше, проводит только анионы). Граничное условие (8) означает, что в мембране концентрация ионов принимается фиксированной и равной c_0 , а также на мембраны подается разность потенциалов U . Кроме того, должен выполняться закон сохранения полной концентрации во всем объеме Ω электрохимической ячейки:

$$c_0 = \frac{1}{\Omega} \int \exp\left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2RT}\right) d\Omega. \quad (9)$$

Граничные условия на гидродинамическую скорость запишем в виде:

$$v_r|_{x=0} = \frac{\varepsilon RT \ln 2}{F^2 \pi \eta} \nabla_r \mu_1|_{x=0}, \quad (10)$$

$$v_r|_{x=d} = \frac{\varepsilon RT \ln 2}{F^2 \pi \eta} \nabla_r \mu_1|_{x=d},$$

где \mathbf{r} – двумерный вектор в плоскости электродов, а ∇_r – двумерный градиент в этой же плоскости. Граничные условия (10) приведены в виде, используемом в работе [7]. Условия (10) имеют электрокинетическую природу и являются обобщением классической формулы Гельмгольца–Смолуховского для электроосмоса. Вывод выражений, эквивалентных (10), имеется в работе [8]. Физически выражение (10) отражает тот факт, что градиент

возмущения электрохимического потенциала действует на двойной электрический слой на границе мембрана–электролит, что, в свою очередь, вызывает электроосмотическое возмущение.

Важно еще раз отметить: (10) подразумевает, что ток не слишком близок к своему предельному значению, так как (10) выведено в предположении квазиравновесного состояния двойного слоя.

Кроме того, выполняются обычные условия равенства нулю нормальной составляющей скорости на электродах:

$$v_x|_{x=0} = 0, \quad v_x|_{x=d} = 0. \quad (11)$$

СТАЦИОНАРНОЕ РЕШЕНИЕ

Для изучения устойчивости системы, описываемой уравнениями (1)–(4) с граничными условиями (10), сначала получим стационарное решение при нулевой скорости:

$$v_0 = 0. \quad (12)$$

Из уравнения (3), используя граничные условия (7) и условие (9), получим для стационарного электрохимического потенциала катиона:

$$\mu_{10} = 2RT \ln \left(c_0 d \int_0^d \exp\left(\frac{1}{2RT} \mu_{20}\right) \right). \quad (13)$$

Для стационарного электрохимического потенциала аниона имеем

$$\mu_{20} = RT \ln \left(c_0 \left[1 + \frac{x}{d} \left(\exp\left(\frac{UF}{RT}\right) - 1 \right) \right]^2 \right). \quad (14)$$

В результате для стационарного электрохимического потенциала катиона из (13) получим:

$$\mu_{10} = RT \ln \left(4c_0 / \left[\exp\left(\frac{UF}{RT}\right) + 1 \right]^2 \right). \quad (15)$$

Стационарное распределение концентрации имеет вид:

$$c = \exp\left(\frac{\mu_1 + \mu_2}{2RT}\right) = c_0 \frac{1}{0.5 + \alpha} \left(\alpha + \frac{x}{d} \right). \quad (16)$$

Безразмерный параметр α выражается через ток:

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{I_{\lim} - I}{I}, \quad (17)$$

где $I = I_{\lim} \operatorname{th}\left(\frac{UF}{4RT}\right)$, $I_{\lim} = \frac{4FD_1 c_0}{d}$.

При помощи переменной α стационарные электрохимические потенциалы (14), (15) можно представить в виде:

$$\mu_{10} = RT \ln \left(c_0 \left(\frac{\alpha}{0.5 + \alpha} \right)^2 \right), \quad (18)$$

$$\mu_{20} = RT \ln \left(c_0 \left[1 + \frac{x}{d} \right]^2 \right). \quad (19)$$

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ МАЛЫХ ВОЗМУЩЕНИЙ

Проведем линеаризацию уравнений (1)–(4) относительно малых возмущений стационарных решений (12), (14) и (15), а также введем безразмерные переменные:

$$X = \frac{x}{d}, \quad Y = \frac{y}{d}, \quad Z = \frac{z}{d}, \quad T = \frac{v}{H^2} t,$$

$$\Phi = \frac{F\varphi}{RT}, \quad \bar{U} = \frac{FU}{RT}, \quad C_1 = \frac{c_1}{c_{1b}}, \quad \frac{\mu_1}{RT} = M_1, \quad (20)$$

$$\frac{\mu_2}{RT} = M_2, \quad P = \frac{d^2}{\rho_b v D_1} p, \quad \mathbf{V} = \frac{d}{D_1} \mathbf{v}.$$

Используя выражения (16), (18) и (19), получим

$$\frac{\partial V}{\partial T} = -\nabla P + \Delta V + \gamma \text{Ra}(\alpha + X) \left(\frac{M_1 + M_2}{2} \right), \quad (21)$$

$$\text{Sc} \left(\frac{\partial M_1}{\partial T} + \frac{\partial M_2}{\partial T} \right) \frac{1}{2} = \Delta M_1 - \frac{V_z}{\alpha + X} + \frac{\partial M_1}{\partial X} \frac{1}{\alpha + X}, \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \text{Sc} \left(\frac{\partial M_1}{\partial T} + \frac{\partial M_2}{\partial T} \right) \frac{1}{2} = \\ = \Delta M_2 - \bar{D} \frac{V_z}{\alpha + X} + \frac{1}{\alpha + X} \left(2 \frac{\partial M_2}{\partial X} + \frac{\partial M_1}{\partial X} \right), \end{aligned} \quad (23)$$

где $\text{Ra} = \frac{g c_0 d^3}{(0.5 + \alpha) \rho_b D_1 \eta} \frac{\partial \rho}{\partial c}$ – число Рэлея, $\text{Sc} = \frac{\eta}{D_1}$

– число Шмидта, $\bar{D} = \frac{D_1}{D_2}$, M_1 и M_2 – безразмерные возмущения электрохимического потенциала катиона и аниона соответственно, V_z – безразмерное возмущение z -компоненты гидродинамической скорости.

Будем искать решение в виде нормальных возмущений:

$$V_z(X, Y, Z, T) = w(X) \exp(-\lambda T + ik_z Z + ik_y Y),$$

$$M_1(X, Y, Z, T) = \theta_1(X) \exp(-\lambda T + ik_z Z + ik_y Y), \quad (24)$$

$$M_2(X, Y, Z, T) = \theta_2(X) \exp(-\lambda T + ik_z Z + ik_y Y).$$

Применив два раза оператор rot rot к уравнению (23) и спроецировав его на ось x , получим следующие уравнения:

$$\begin{aligned} -\lambda(w'' - k^2 w) = w^{IV} - 2k^2 w'' + k^4 w - \\ - k^2 \text{Ra}(\alpha + X) \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right), \end{aligned} \quad (25)$$

$$-\lambda \text{Sc} \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) = (\theta_1'' - k^2 \theta_1) + \frac{w}{\alpha + X} + \theta_1' \frac{1}{\alpha + X}, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} -\lambda \text{Sc} \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \bar{D} = (\theta_2'' - k^2 \theta_2) + \\ + \bar{D} \frac{w}{\alpha + X} + \frac{1}{\alpha + X} (2\theta_2' + \theta_1'). \end{aligned} \quad (27)$$

Граничные условия для этой задачи имеют вид:

$$w|_{x=0} = w|_{x=1} = 0, \quad (28)$$

$$w'|_{x=0} = 3 \ln(2) m k^2 \theta_1(0), \quad (29)$$

$$w'|_{x=1} = 3 \ln(2) m k^2 \theta_1(1), \quad (30)$$

$$\theta_2|_{x=0} = \theta_2|_{x=1} = \theta_1'|_{x=0} = \theta_1'|_{x=1} = 0, \quad (31)$$

где $m = \frac{\varepsilon}{6\pi\eta D_1} \left(\frac{RT}{F} \right)^2$.

Как указано в статье [7], безразмерный коэффициент m для типичных водных неорганических систем лежит в диапазоне 0.3–0.4.

Для поиска нейтральных возмущений ($\lambda = 0$) систему (25)–(27) с граничными условиями (28)–(31) удобно решать методом пошагового интегрирования, описанным в [11]. При этом нет необходимости ортогонализации на промежуточных шагах, решение получается устойчивым и без этого. (Программу и исходные коды, демонстрирующие вычисления, можно найти по адресу <http://gobas.pb-wiki.com/f/Ra.zip>)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты численного расчета нейтральной кривой при $D_1 = D_2$, $m = 0.4$ и $\alpha = 1$ (вдали от предельного тока) представлены на рис. 2. Как видно, нейтральная кривая имеет форму, схожую с нейтральной кривой тепловой задачи [1], однако критические значения числа Рэлея и волнового числа меньше, чем известные из тепловой задачи ($\text{Ra}_{cr} = 1707.762$, $k_{cr} = 3.117$). Зависимости критического числа Рэлея от безразмерного тока, проходящего через ячейку, представлены на рис. 3.

Из рис. 3а видно, что влияние величины проходящего тока на значение критического числа Рэлея не слишком велико. При нулевом электроосмотическом эффекте (кривая 1) устойчивость си-

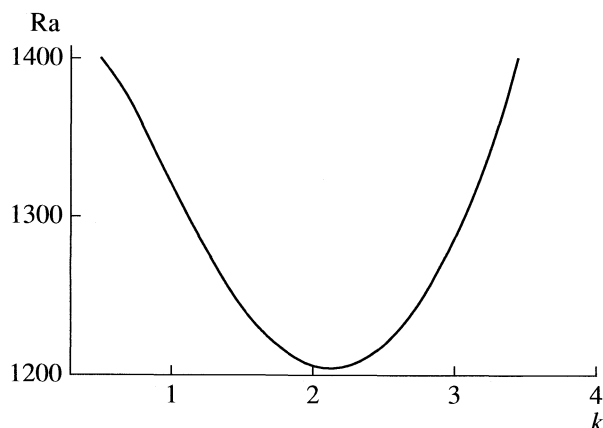


Рис. 2. Нейтральная кривая для случая $D_1 = D_2$, $m = 0.4$, $\alpha = 1$.

стемы при стремлении тока к нулю приближается к значению $Ra_{cr} = 1218.3$. Такое изменение устойчивости при $I/I_{lim} \rightarrow 0$ ($\alpha \rightarrow \infty$) математически связано с ростом коэффициента $x + \alpha$ перед числом Рэлея в (25), которое хотя и компенсируется обратно пропорциональным коэффициентом перед скоростью в уравнениях (26) и (27), но в целом ведет к уменьшению влияния первых производных амплитуд электрохимических потенциалов в уравнениях (25)–(27), увеличивающих устойчивость системы¹. Физически меньшая устойчивость при меньших токах может быть объяснена увеличением симметрии и гладкости системы при малых токах, что делает критические возмущения более легко достижимыми.

При ненулевом электроосмотическом эффекте (кривая 2 на рис. 3а) наблюдается обратная зависимость критического числа Рэлея от величины тока, т.е. при уменьшении тока (и увеличении α) наблюдается рост устойчивости системы. При стремлении тока к нулю ($\alpha \rightarrow \infty$) кривая 2 стремится к тому же предельному значению, что и кривая 1. Это связано с ослаблением взаимного действия возмущений скорости и возмущений электрохимического потенциала в приэлектродной области. Подобное увеличение устойчивости для слабых токов имеет место и в чисто электроосмотической постановке задачи [12].

Зависимости волновых чисел от тока представлены на рис. 3б. Вид кривых антисимметричен зависимостям критического числа Рэлея. При нулевом электроосмотическом эффекте (кривая 1) волновые числа незначительно меньше, чем при

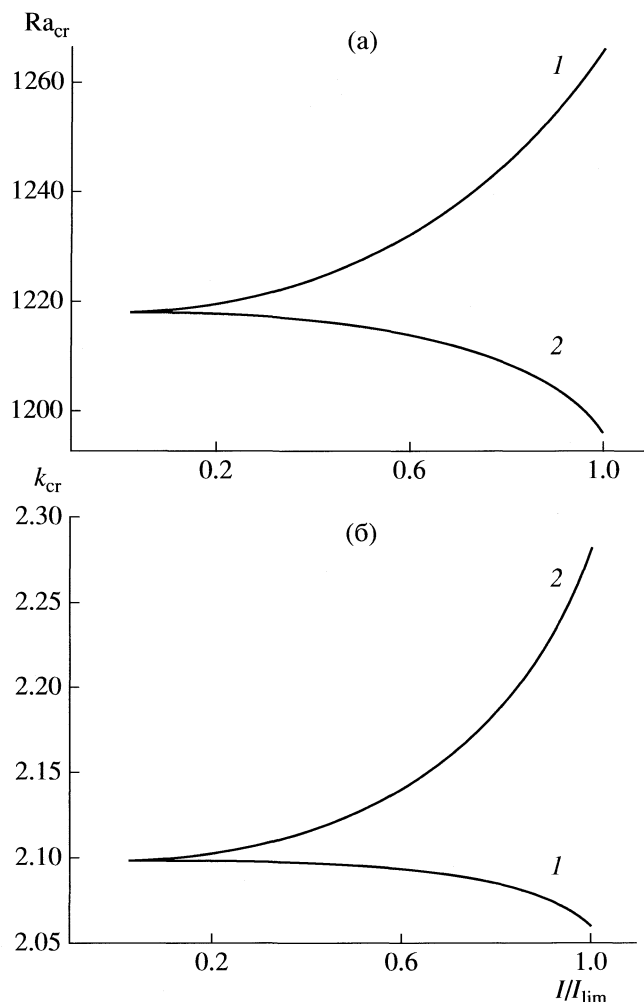


Рис. 3. Зависимости критического числа Рэлея (а) и критического волнового числа (б) от безразмерного тока I/I_{lim} при $D_1 = D_2$; $m = 0.0$ (1), 0.4 (2).

$m = 0.4$ (кривая 2). При токе близком к нулю обе кривые также асимптотически стремятся к одному значению $k_{cr} = 2.1$.

Таким образом, учет независимых возмущений электрохимических потенциалов приводит к меньшему значению критического числа Рэлея, чем известно для тепловой задачи. Метод, учитывающий возмущения электрохимических потенциалов, конечно, эквивалентен методу, рассматривающему независимые возмущения концентрации и электрохимического потенциала или концентрации и электрохимического потенциала одного из ионов. Но использование электрохимических потенциалов более удобно из-за более простых граничных условий для возмущений (28)–(31), что позволяет использовать методы решения, разработанные для тепловых задач, с минимальной модификацией.

Выше рассмотрен случай только монотонной неустойчивости ($\lambda = 0$), так как с помощью численного анализа не удается найти комплексные

¹ Такое ослабление может быть явно выражено, если при $\alpha \gg 1$ пренебречь x в коэффициентах $(x + \alpha)$, входящих в (24)–(27), и перенормировать скорость v/α . При этом α останется в уравнениях только в виде множителя в степени -1 перед электрохимическим потенциалом в граничных условиях (29), (30).

значения λ (т.е. наличие колебательной неустойчивости), однако авторам не известно и об экспериментальном наблюдении колебательной неустойчивости в бинарных электролитах.

Таким образом, проведено численное исследование конвективной устойчивости типа Рэля–Бенара в электрохимической ячейке с ионоселективными мембранами и модельным бинарным электролитом с учетом эффекта электроосмотического проскальзывания, т.е. при отсутствии условия прилипания.

Найдены зависимости критического числа Рэля и критического волнового числа от безразмерного параметра III_{lim} , характеризующего соотношение протекающего в системе и предельного диффузионного тока. Показано существенное отличие величины критического числа Рэля для рассматриваемой электрохимической системы от величины известной из аналогичной задачи для теплопереноса. Такое отличие связано с необходимостью использовать более сложные граничные условия, учитывающие возмущения, обусловленные как наличием двух типов ионов (катионов и анионов), так и влиянием электроосмотического эффекта на условие прилипания жидкости к твердой поверхности. Найдено, что учет таких граничных условий приводит к снижению устойчивости системы (уменьшению критического числа Рэля), причем влияние, связанное с наличием ионов двух типов, велико при малых токах, а влияние элек-

троосмотического проскальзывания нарастает с ростом проходящего тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жуховицкий Е.М., Гершуни Г.З. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 393 с.
2. Silveston P.L. // Forsch. Ing. Wes. 1958. V. 24. P. 59.
3. Drazin P.Z. Introduction in Hydrodynamics Stability. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 258 p.
4. Волгин В.М., Давыдов А.Д. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 635.
5. Baranowski B., Kawczynski A.L. // Roczniki Chemii. 1970. V. 44. P. 2447.
6. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
7. Zholkovskij E.K., Vorotyntsev M.A., Staude E. // J. Colloid and Interface Science. 1996. V. 181. P. 28.
8. Rubinstein I., Zaltzman B. // Math. Models Meth. Appl. Sci. 2001. V. 11. P. 263.
9. Rubinstein I., Zaltzman B., Lerman I. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. P. 011505.
10. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. С. 472.
11. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М., Непомнящий А.А. Устойчивость конвективных течений. М.: Наука, Физматлит, 1989. 318 с.
12. Rubinstein I., Maletzki F. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 2079.

УДК 546.661:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК С ДОБАВКАМИ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ

© 2008 г. И. В. Калиновская, А. Н. Задорожная, В. Е. Карасев

Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

E-mail: Kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 18.06.2007 г.

Получены полиэтиленовые пленки, активированные комплексными соединениями европия (III) с карбоновыми кислотами и композициями состава $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$, где L – анион трифторуксусной, толуиловой, коричной кислот, АНТ – антралиловая кислота. Установлено, что интенсивность люминесценции полимерных композиций определяется содержанием люминофоров (мольным соотношением соединений европия и антралиловой кислоты). Анализ спектров возбуждения показал, что в полимерных композициях состава – $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{Phen} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ наблюдается эффективный перенос энергии с уровней фенантролина на уровни антралиловой кислоты.

В последнее время актуальной проблемой является получение и исследование фотохимических свойств легированных координационными соединениями редкоземельных элементов полимерных материалов в связи с возможностью применения их в сельском хозяйстве, медицине. Спектральные характеристики и высокие квантовые выходы флуоресценции комплексов лантаноидов позволяют использовать их в качестве добавок к полимерным материалам [1]. Большой интерес представляет получение наиболее фотоустойчивых полимерных материалов, интенсивно люминесцирующих в широком спектральном диапазоне. Этого можно добиться, активируя полимеры люминесцирующими композициями соединений активаторов. Работы по получению люминесцирующих композиций для полимеров немногочисленны [2].

В лабораторных условиях нами получены полимерные материалы на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), активированные как индивидуальными разнолигандными карбоксилатами европия – $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, так и композициями $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ при мольном соотношении компонентов 1:(0.5–6), где L – анион трифторуксусной (ТФА), коричной (Кор), толуиловой (Тол) кислот, D – 1,10-фенантролин (Phen), 2,2'-дипиридил (Dip), дифенилгуанидин (ДФГА), 2,3-бензотриазол (БТА), трифенилфосфиноксид (ТФФО), АНТ – антралиловая кислота. Изучены люминесцентные свойства полученных полимерных композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение легированных полиэтиленовых пленок проводили методом прессования. Для этого смесь порошка полиэтилена высокого давления, разнолигандного соединения европия и антралиловой кислоты тщательно перемешивали и прессовали при $t = 140^\circ\text{C}$.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре СДЛ-1, источник возбуждения – ртутная лампа ДРШ-250, фильтр УФС-6. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали на установке, собранной на основе спектрометра СДЛ-1 и монохроматора МРД-23, источником возбуждения служила ксеноновая лампа “Tungsrham” мощностью 2500 Вт. Измерения проводились при 300 К.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-1201. Концентрация соединения в 96%-ном этаноле – 10^{-4} моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные нами [3–5] разнолигандные соединения европия с трифторуксусной, толуиловой и коричной кислотами обладают интенсивной люминесценцией красного цвета, как при комнатной температуре, так и при 77 К. Спектры люминесценции разнолигандных карбоксилатов европия с азот- и фосфорсодержащими нейтральными лигандами имеют дискретную структуру. В спектрах разнолигандных толуилатов и циннаматов европия наиболее интенсивны полосы, относящиеся к электродипольному ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -переходу (612 нм),

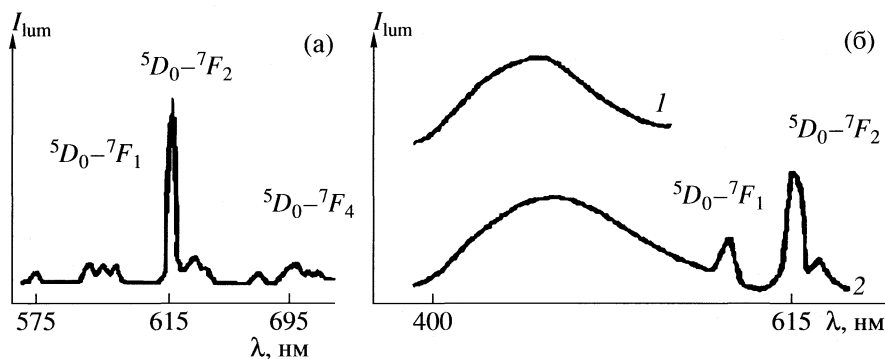


Рис. 1. Спектры люминесценции при 300 К в ПЭВД: а – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$, б – АНТ (1) и $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ (2).

что характерно для большинства соединений европия; в спектрах люминесценции трифторацетатов европия довольно интенсивными являются полосы магнитно-дипольного $^5D_0-^7F_1$ -перехода.

Для большинства соединений (ТФА, Тол) обнаружено увеличение интенсивности люминесценции европия при переходе от гидратов к комплексам с нейтральными лигандами. В ряду трифторацетатов европия заметное увеличение интенсивности люминесценции наблюдается только для трифторацетатов европия с 1,10-фенантролином [6]. Для разнолигандных циннаматов европия присоединение нейтрального лиганда не приводит к увеличению интенсивности люминесценции европия. Наблюдаемая интенсивность люминесценции для изучаемых карбоксилатов европия, по-видимому, связана с наличием двух каналов передачи энергии возбуждения для разнолигандных трифторацетатов и толуилатов и одного для циннаматов европия с нейтральными лигандами [6].

Активированные соединениями европия полиэтиленовые пленки люминесцируют красным цветом при облучении УФ-светом. Спектры люминесценции всех исследуемых соединений европия в полиэтилене более диффузны, чем спектры люминесценции индивидуальных соединений, идентичны им, что свидетельствует о сохранении структуры диспергированных в полиэтиленовой матрице люминесцирующих частиц соединений (рис. 1а).

Спектр люминесценции полиэтиленовой пленки, активированной только антралиловой кислотой при 300 К, состоит из широкой полосы с максимумом 430 нм, обусловленной $\pi-\pi$ -переходами антралиловой кислоты, полиэтиленовая пленка имеет люминесценцию голубого цвета (рис. 1б, 1).

Для получения полимерных материалов, интенсивно люминесцирующих в широком спектральном диапазоне (400–700 нм), представляет интерес изучение совместного поведения люминесцирующих соединений европия и антралиловой кислоты

в полиэтиленовой матрице. В лабораторных условиях были получены полимерные композиции на основе ПЭВД, активированные соединениями $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$, где L – Тол, Кор, ТФА при мольном соотношении компонент 1:(0.5–6), и характеризующихся интенсивной люминесценцией в видимой области при 300 К. При этом концентрация комплексного соединения европия составляет 0.1 мас. %, антралиловой кислоты – 0.05–0.6 мас. %, толщина пленки – 100 мкм.

Спектральные характеристики полимерных композиций, активированных карбоксилатами европия и антралиловой кислотой, представляют собой суперпозицию линий люминесценции составляющих соединений. Спектры люминесценции полимерных композиций состоят из широкой полосы с максимумом 430 нм и отдельных полос магнитнодипольного $^5D_0-^7F_1$ - и электродипольного $^5D_0-^7F_2$ -переходов $\text{Eu}(\text{III})$ с максимумами при 595 и 615 нм соответственно (рис. 1б, 2). Полученные полимерные композиции на основе соединений $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и АНТ люминесцируют голубым цветом.

Количественная зависимость относительной интенсивности люминесценции от соотношения люминофоров представлена в таблице. Как видно из таблицы, при мольном соотношении компонентов $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot n\text{D} \cdot x\text{H}_2\text{O}:\text{АНТ} = 1:0.5$ наблюдается наибольшая интенсивность люминесценции европия для изучаемых систем. В случае комплексных соединений европия с фенантролином установлено, что интенсивность люминесценции АНТ в полимерной композиции $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ в ПЭВД выше, чем $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{D} + \text{АНТ}$, где D – Dipy, ДФА, БТА. Значительное увеличение концентрации АНТ в полимерной композиции при соотношении компонентов 1:6 приводит к уменьшению интенсивности люминесценции европия (таблица). Проведенный анализ люминесцентных характеристик полимерных материалов показывает, что интенсивность люминесценции полимер-

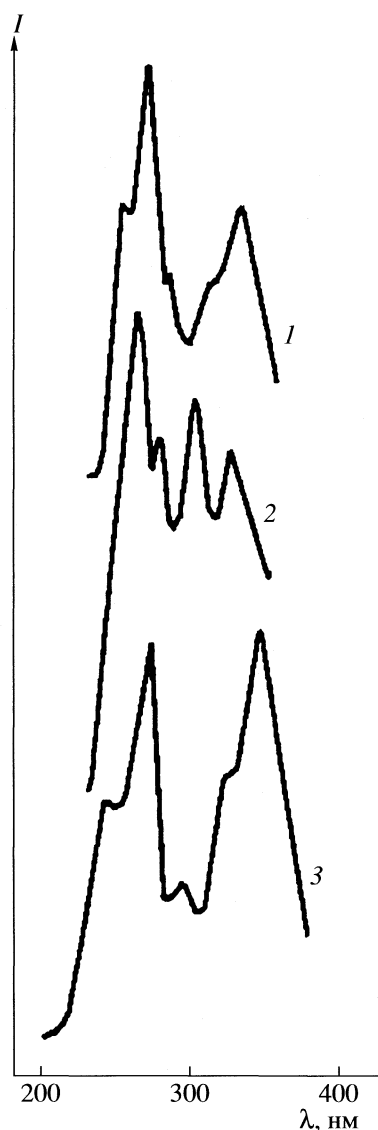


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (300 К) в ПЭВД, $\lambda_{\text{люм}} = 400$ нм: 1 – АНТ, 2 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ (1:0.5), 3 – $\text{Eu}(\text{TFA})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ (1:6).

ных композиций определяется содержанием люминофоров (мольным соотношением соединений европия и антралиловой кислоты).

На рис. 2 представлены спектры возбуждения полимерных композиций и антралиловой кислоты. Спектр возбуждения антралиловой кислоты в ПЭВД состоит из ряда полос с максимумами 230, 252, 274, 312 и 340 нм (рис. 2), а в спектрах исследуемых веществ в ПЭВД $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot x\text{D} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где L – ТФА, Тол, Кор, присутствуют полосы π - π^* -переходов карбоновой кислоты и нейтрального лиганда. Полученные спектры возбуждения карбоксилатов европия в ПЭВД более диффузны по сравне-

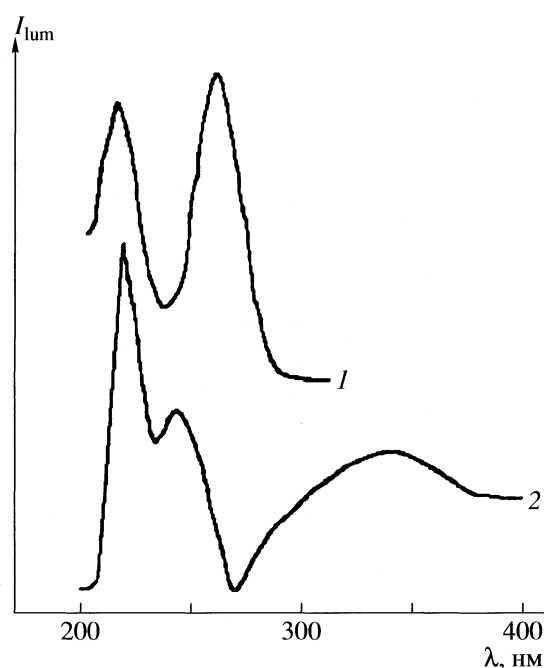


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 10^{-4} М растворов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 1 – 1,10-фенантролин, 2 – АНТ.

нию со спектрами возбуждения индивидуальных соединений европия [6].

Спектр возбуждения композиции $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ при мольном соотношении 1:(4–6) представляет собой суперпозицию полос спектров соединений – $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и антралиловой кислоты. При этом интенсивность полосы антралиловой кислоты с максимумом 335 нм сопоставима с интенсивностью полосы с максимумом 252 нм. В спектре возбуждения люминесценции полимерных композиций $\text{Eu}(\text{L})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{АНТ}$ при мольном соотношении 1:(0.5–3) наблюдаются значительные изменения, а именно происходит заметное перераспределение интенсивностей полос АНТ, наиболее интенсивными становятся полосы с максимумом 250 и 303 нм (рис. 2). Увеличение относительной интенсивности пиков в области 250–310 нм может свидетельствовать о возможном переносе энергии между уровнями лигандов.

Анализ спектров поглощения антралиловой кислоты и 1,10-фенантролина дает схему энергетических уровней, между которыми осуществляется перенос энергии возбуждения (рис. 3). Спектр поглощения антралиловой кислоты состоит из коротковолновой и длинноволновой полос поглощения, обусловленных синглетными $S_{\pi-\pi^*}$ ($\lambda = 215$ – 245 нм) и $S_{n-\pi^*}$ ($\lambda = 270$ – 380 нм) переходами (рис. 3, 2). Полосы поглощения 1,10-фенантролина смещены в коротковолновую область спектра, по сравнению с положением полос антралиловой кислоты (рис. 3, 1). Из этого следует, что положение син-

Зависимость относительной интенсивности люминесценции иона Eu^{3+} и АНТ от мольного соотношения люминофоров в композициях

Соотношение	$I(\text{Eu}^{3+})$	$I(\text{АНТ})$	$I(\text{Eu}^{3+})$	$I(\text{АНТ})$
	$\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$		$[\text{Eu}(\text{Тол})_3\text{Dipy}]_2$	
1 : 0.5	100	76	100	58
1 : 1	68	84	67	72
1 : 3	32	91	34	84
1 : 6	25	100	27	100
	$\text{Eu}(\text{ТФА})_3 \cdot 2\text{Dipy} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		$\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{Phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
1 : 0.5	100	52	100	62
1 : 1	57	64	62	79
1 : 3	25	72	33	94
1 : 6	20	100	28	100
	$[\text{Eu}(\text{Тол})_3\text{Phen}]_2$		$\text{Eu}(\text{Кор})_3 \cdot 2\text{Dipy} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
1 : 0.5	100	65	100	52
1 : 1	75	81	52	68
1 : 3	43	95	29	86
1 : 6	34	100	23	100

глетных π - π^* -уровней фенантролина выше положения $S_{\pi-\pi^*}$ -уровней антралиловой кислоты. В связи с положением энергетических уровней данных лигандов возможен перенос энергии с

уровней фенантролина на уровни антралиловой кислоты и сенсбилизация люминесценции антралиловой кислоты молекулами 1,10-фенантролина (при мольном соотношении компонентов 1:(0.5–3)). При значительном повышении концентрации АНТ в исследуемых полимерных композициях (мольное соотношение 1:6) явление сенсбилизации АНТ не наблюдается, что, по-видимому, связано с концентрационным тушением люминесценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (грант 06-I-OXHM-133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасев В.Е. Дис. ... докт. хим. наук. Владивосток: Институт химии ДВО РАН, 1988.
2. Остахов С.С., Кузнецов С.И., Муринов Ю.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1995. Т. 37. № 3. С. 523.
3. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Шапкин Н.П., Карасев В.Е. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 7. С. 555.
4. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Лифар Л.И., Карасев В.Е. // Там же. 2001. Т. 27. № 7. С. 551.
5. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Карасев В.Е. // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 10. С. 1679.
6. Калиновская И.В., Задорожная А.Н., Николенко Ю.М., Карасев В.Е. // Там же. 2006. Т. 51. № 3. С. 505.

УДК 577.150.3

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНЫХ ФОСФАТАЗ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2008 г. Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, **О. М. Полторак**

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

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

Поступила в редакцию 26.06.2007 г.

Проведено сравнительное исследование каталитических свойств щелочных фосфатаз из бактерий *Escherichia coli* и кишечников быка и цыпленка. Определены активности димеров и тетрамеров этих ферментов. Показано, что активности димеров в 3–4 раза выше активности тетрамеров; максимальной активностью и наибольшим сродством к 4-нитрофенилфосфату обладает бактериальная щелочная фосфатаза ($K_M = 1.7 \times 10^{-5}$ М, $V_{max} = 1800$ мкмоль/(мин мг белка) – димеры и $V_{max} = 420$ мкмоль/(мин мг белка) – тетрамеры). Константы Михаэлиса для двух животных фосфатаз в различных буферных средах (рН 8.5) одинаковы ($(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ М). Выявлено, что из пяти буферных систем (трис, карбонатный, хелес, боратный, глициновый) наименьшую каталитическую активность при одинаковых значениях рН щелочные фосфатазы проявляют в боратном буфере: для фермента из кишечника быка $V_{max} = 80$ мкмоль/(мин мг белка). Установлено, что катионы Cu^{2+} , образуя комплексное соединение с *трис*-(оксиметил)-аминометаном (буфер *трис*-HCl), ингибируют кишечные щелочные фосфатазы по бесконкурентному механизму.

Щелочные фосфатазы (ЕС 3.1.3.1) – катализаторы неспецифического гидролиза фосфоэфиров – присутствуют практически во всех живых организмах [1]. По результатам рентгеноструктурного анализа, выполненного для нескольких щелочных фосфатаз [2–5], они представляют собой димерные ферменты, содержащие в активном центре катионы цинка и магния. В ряде исследований наряду с активными димерами щелочных фосфатаз были выделены также активные тетрамеры [6–8], мономеры этого фермента неактивны [1, 9]. Каталитические свойства щелочных фосфатаз зависят от присутствия в реакционной смеси различных катионов. Во-первых, это катионы Mg^{2+} и Zn^{2+} , принимающие участие в каталитическом акте. Катионы Mg^{2+} могут также изменять активность щелочных фосфатаз по механизму, включающему взаимодействие между субъединицами в димерном ферменте [10]. Удаление катионов магния и цинка из щелочной фосфатазы может сопровождаться потерей ферментом каталитической активности в результате образования неактивных мономеров [11]. Присутствие катионов цинка в концентрациях, превышающих 10 мкМ, способствует процессам ассоциации димеров щелочной фосфатазы в тетрамеры [6].

Активировать щелочную фосфатазу может присутствие в реакционной смеси не только катионов Mg^{2+} и Zn^{2+} , но и некоторых других (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) [9, 12]. Ингибируют щелочные фосфатазы катионы Hg^{2+} , Ag^+ , Bi^{2+} , Cu^{2+} [12]. Некоторые

двухвалентные катионы могут замещать Mg^{2+} и Zn^{2+} в активном центре фермента, что приводит к падению каталитической активности иногда более чем в 5000 раз [13].

Активность щелочных фосфатаз может зависеть от олигомерного состава фермента и его способности к процессам ассоциации – диссоциации. Поскольку связь между субъединицами в олигомере имеют нековалентный характер, олигомеры способны к диссоциации на отдельные субъединицы и неспецифической ассоциации с образованием ассоциатов большего размера, чем исходная молекула. Положение равновесия между олигомерными формами фермента контролируется присутствием субстратов, коферментов и аллостерических эффекторов. Различные олигомерные структуры фермента могут отличаться по своим каталитическим свойствам, однако вопрос о взаимосвязи четвертичной структуры фермента и его активности в настоящее время изучен недостаточно.

Задача данной работы – показать роль процессов ассоциации–диссоциации в активации и дезактивации щелочных фосфатаз различного происхождения и исследовать влияние на эти процессы буферной среды и присутствия катионов металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали следующие лиофилизированные препараты щелочных фосфатаз: из бактерий *Escherichia coli* (50% белка, Sigma); из кишечника быка (25% белка, Sigma); из кишечника цыпленка (12% белка, Reanal). Содержание белка в препа-

ратах определяли по методу Брэдфорда. Каталитическую активность ферментов определяли по начальной скорости гидролиза синтетического субстрата (4-нитрофенилфосфат), продукт гидролиза которого – 4-нитрофенол – регистрировали спектрофотометрически.

Удельную активность фермента (мкмоль/(мин мг белка)) определяли в интервале концентраций щелочных фосфатаз $3 \times 10^{-3} - 15.0$ мг/л в различных буферных средах. Использовали 0.1 М буферные системы (рН 8.5): *трис*-(оксиметил)-аминометан – HCl (*трис*); $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ (карбонатный); (2-[4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинил]-этан – HCl (*хепес*); $\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 - \text{HCl}$ (боратный); глицин – NaOH (глициновый). Удельные активности димеров и тетрамеров щелочных фосфатаз определяли из зависимости удельной активности фермента от его концентрации [14].

В качестве ингибиторов щелочной фосфатазы использовали ацетаты меди и свинца при концентрациях 0.1–10 мМ. Определяли тип ингибирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованные щелочные фосфатазы различаются по каталитической активности в реакции гидролиза 4-нитрофенилфосфата. Приведенные на рис. 1а зависимости показывают, что удельная активность в карбонатном буферном растворе щелочных фосфатаз из кишечника цыпленка, кишечника быка и бактерий *E. coli* значительно возрастает при уменьшении концентрации фермента, причем бактериальный фермент наиболее активен. Активность щелочной фосфатазы изменяется также в зависимости от буферной системы, в которой проводится каталитическая реакция. На рис. 1б приведены зависимости удельной активности щелочной фосфатазы быка от концентрации фермента в пяти различных буферных растворах при постоянном значении рН (8.5). Наименьшей активностью фермент обладает в боратном буфере, причем только в этом буферном растворе удельная активность остается постоянной во всем изученном интервале концентраций фермента (0.02–20 мг/л). Наибольшей удельной активностью, особенно при малых концентрациях, фермент обладает в буферном растворе *трис*-(оксиметил)-аминометан – HCl. Зависимость удельной активности щелочных фосфатаз от концентрации фермента в растворе позволяет предположить наличие процессов ассоциации–диссоциации олигомерных форм фермента.

В соответствии с современными представлениями, основной структурной единицей щелочной фосфатазы являются активные димеры (E_2), которые в определенных условиях способны к ассоциации с образованием менее активных тетрамеров (E_4). Мономеры фермента (E_1), образующиеся при диссоциации димеров, каталитической активно-

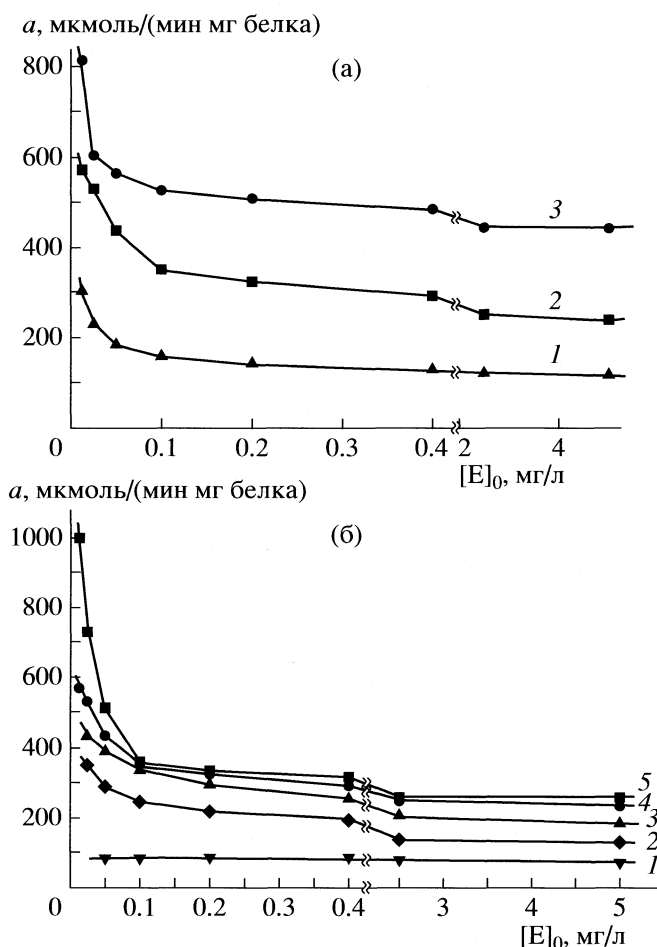


Рис. 1. Зависимости удельной активности щелочных фосфатаз (а: 1 – из кишечника цыпленка, 2 – из кишечника быка, 3 – из бактерий *E. coli*; б: из кишечника быка) от концентрации фермента в различных буферных растворах (а: карбонатный буфер; б: 1 – боратный, 2 – хепес, 3 – глициновый, 4 – карбонатный, 5 – трис); рН 8.5.

стью не обладают. Величина удельной активности фермента, в растворе которого происходит ассоциация, складывается из двух слагаемых, каждое из которых представляет собой произведение удельной каталитической активности соответствующей олигомерной формы на ее долю. Таким образом, для равновесия: $2E_2 \rightleftharpoons E_4$ справедливо выражение:

$$a = a_2 \frac{[E_2]}{[E]_0} + a_4 \frac{[E_4]}{[E]_0} = a_4 + \frac{2(a_2 - a_4)}{1 + (1 + 8K[E]_0)^{1/2}} = a_2 + (a_4 - a_2) \frac{(1 + 8K[E]_0)^{1/2} - 1}{(1 + 8K[E]_0)^{1/2} + 1}, \quad (1)$$

где a_2 и a_4 – удельные активности продуктов диссоциации E_2 и ассоциатов фермента E_4 соответственно, а $[E]_0$ – начальная концентрация фермен-

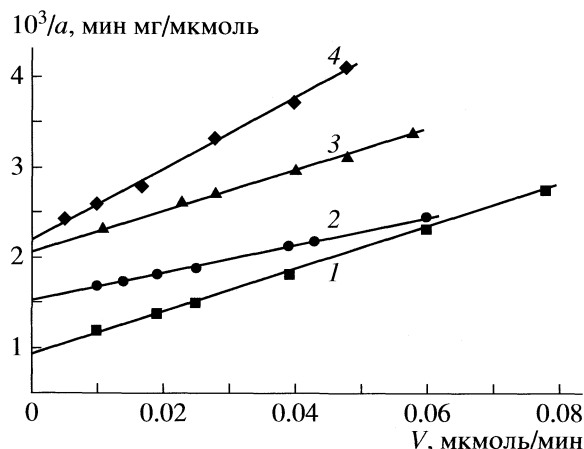


Рис. 2. Определение удельной активности димеров в координатах уравнения (2). Щелочная фосфатаза из кишечника быка, pH 8.5, различные буферные растворы: 1 – трис, 2 – карбонатный, 3 – глициновый, 4 – хепес.

та. В очень разбавленных растворах активностью ассоциатов можно пренебречь, тогда преобразованием уравнения (1) получим

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_2} + \frac{2K_{\text{acc}}}{a_2^2} A, \quad (2)$$

где $A = a[E]_0$ – общая ферментативная активность. Используя уравнение (2), экстраполяцией экспериментальных данных к нулевым значениям концентрации белка можно определить удельную активность димерной формы фермента.

На рис. 2 в координатах уравнения (2) представлены экспериментальные данные для удельной активности в различных буферных растворах щелочной фосфатазы быка. Полученные значения удельной активности димерных форм щелочных фосфатаз приведены в таблице. Активность димеров щелочной фосфатазы быка в буфере трис-НСI выше их активности в других буферных средах. Если сравнить активность димеров щелочных фосфатаз в одинаковых условиях (в нашем случае – карбонатный буфер, pH 8.5), то для бактериального фермента она выше в 3 и 4.5 раза, чем активности димеров щелочных фосфатаз из кишечника быка и цыпленка соответственно.

Экспериментальные зависимости удельной активности щелочных фосфатаз от концентрации позволяют определить также активность тетрамерной формы фермента. Используем следующий подход [14]: если активность димеров с использованием уравнения (2) определена верно, то

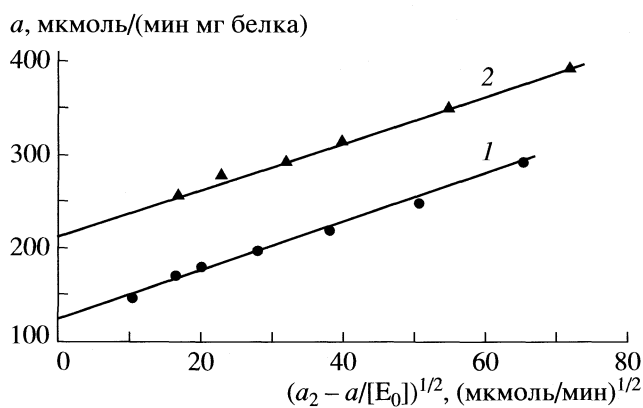


Рис. 3. Определение удельной активности тетрамеров щелочной фосфатазы из кишечника быка в координатах уравнения (3): 1 – буферный раствор хепес, 2 – карбонатный буферный раствор.

экспериментальные данные должны спрямляться в координатах уравнения:

$$a = a_4 + \left(\frac{a_2 - a_4}{2K_{\text{acc}}} \right)^{1/2} \left(\frac{a_2 - a}{[E]_0} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

что позволяет определить удельную активность тетрамера. Экспериментальные данные в координатах уравнения (3) приведены на рис. 3. Полученные линейные зависимости подтверждают правильность выбранной схемы ассоциации щелочной фосфатазы и возможность использования данного подхода для определения удельной активности тетрамерной и димерной форм фермента. Что касается найденной каталитической активности щелочной фосфатазы в боратном буфере (80 мкмоль/(мин мг белка)), то она может характеризовать свойства тетрамеров либо ассоциатов более высокого порядка.

Удельные активности (мкмоль/(мин мг белка)) димеров (a_2) и тетрамеров (a_4) щелочных фосфатаз из кишечника быка (I), кишечника цыпленка (II) и бактерий *E. coli* (III), pH 8.5

Буфер	Фосфатаза	a_2	a_4
Трис	I	1100	260
Глициновый	I	500	140
Хепес	I	450	115
Карбонатный	I	650	220
Карбонатный	II	400	100
Карбонатный	III	1800	420

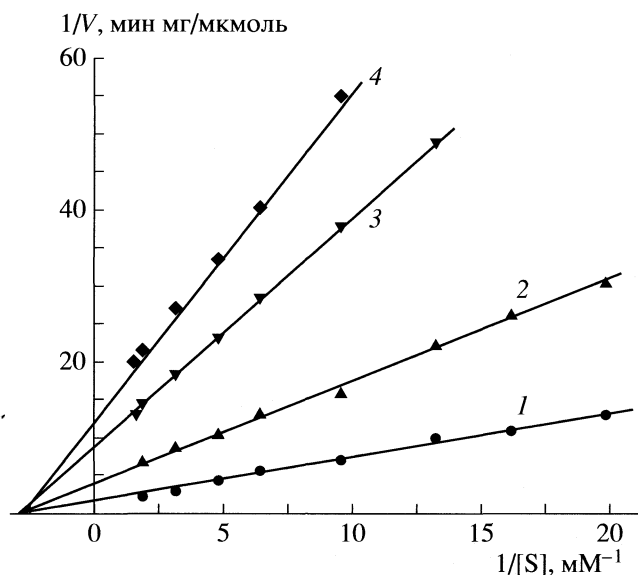


Рис. 4. Определение параметров уравнения Михаэлиса-Ментен для щелочных фосфатаз из кишечника быка (1–3) и цыпленка (4) в карбонатном буферном растворе pH 8.5 (1, 2, 4) и боратном буферном растворе pH 8.5 (3) при концентрации фермента 0.025 (1) и 2.5 мг/л (2–4).

Полученные результаты показывают, что удельные активности димеров исследованных щелочных фосфатаз в различных буферных средах с одинаковым значением pH выше активности их тетрамеров в 3–4 раза. Значение константы Михаэлиса (см. рис. 4) не зависит от типа буферной системы и концентрации фермента в растворе. Для щелочных фосфатаз из кишечника быка или цыпленка $K_M = (3.5 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ М, а для бактериальной щелочной фосфатазы $K_M = 1.7 \times 10^{-5}$ М. Таким образом, димерные и тетрамерные формы щелочных фосфатаз, обладая различной каталитической активностью, имеют одинаковое сродство к синтетическому субстрату, причем в случае бактериальной щелочной фосфатазы оно выше, чем для щелочных фосфатаз животного происхождения.

Рассмотрим равновесие в системе $E_4 \Leftrightarrow 2E_2 \Leftrightarrow 4E_1$. В условиях наших экспериментов правая часть схемы не реализуется – не происходит диссоциации активных димеров на неактивные мономеры. Сдвиг равновесия в сторону образования неактивных мономеров возможен при увеличении кислотности среды [9] или при повышении температуры. Во всех исследованных буферных системах кроме боратного буфера при концентрации щелочной фосфатазы выше 0.5 мг/л основной структурной единицей являются тетрамеры, а при концентрациях фермента, меньших 0.02 мг/л, равновесие сдвигается в сторону образования более активных димеров. В боратном буфере в исследо-

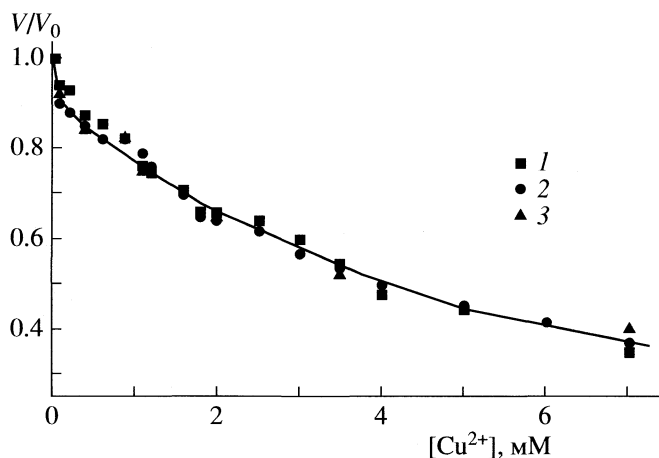


Рис. 5. Зависимости относительной активности (V/V_0) щелочных фосфатаз из кишечника быка (1, 2) и цыпленка (3) от содержания в буферном растворе *трис*-HCl катионов Cu^{2+} (1, 3) и Pb^{2+} (2).

ванном интервале концентраций диссоциации тетрамерной формы фермента не происходит. Возможно также образование менее активных ассоциатов более высокого порядка. Аналогичные результаты сообщают авторы [9], по данным которых в фосфатном буфере рекомбинантная щелочная фосфатаза существует в виде активных димеров и неактивных мономеров, а при тех же значениях pH, но в *трис*-буфере присутствуют только димеры данного фермента.

На рис. 5 приведена зависимость активности щелочных фосфатаз из кишечника цыпленка и быка от содержания катионов меди в буферном растворе *трис*-HCl (pH 8.5). Следует отметить, что при pH 8.5 в данном интервале концентраций катионов меди должен образоваться осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ($\text{PP} = 5 \times 10^{-20}$), что и происходит в карбонатном буфере. По-видимому, катионы Cu^{2+} образуют координационную связь с молекулой *трис*-(оксиметил)-аминометана. Образование $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в данном буфере происходит при концентрациях катионов меди в буферном растворе, превышающих 12 мМ. Как видно из рис. 6, активность щелочных фосфатаз уменьшается с увеличением концентрации Cu^{2+} в буферном растворе. При концентрации катионов меди ≈ 4 мМ активность щелочных фосфатаз уменьшается в 2 раза по сравнению с активностью в отсутствие катионов меди в буферном растворе. Присутствие катионов свинца в буферном растворе аналогичным образом влияет на активность щелочной фосфатазы (см. рис. 5). Присутствие катионов меди в буферной системе *трис*-HCl не только уменьшает каталитическую активность фермента, но одно-

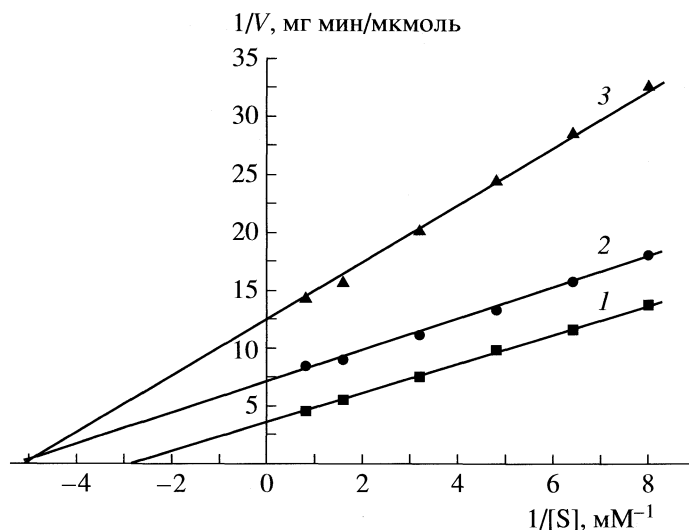


Рис. 6. Определение параметров уравнения Михаэлиса–Ментен и типа ингибирования щелочной фосфатазы из кишечника быка катионами меди; $[Cu^{2+}] = 0$ (1), 2.5 (2) и 6.0 мМ (3).

временно уменьшает и константу Михаэлиса от 3.6×10^{-4} до 2.2×10^{-4} М (см. рис. 6).

Одновременное уменьшение константы Михаэлиса и максимальной скорости (активности фермента) соответствует бесконкурентному типу ингибирования. По-видимому, в данном случае происходит ингибирование щелочной фосфатазы не катионами меди, а координационным соединением этих катионов и *трис*-(оксиметил)-аминометана. Имеются сведения [15] об ингибировании щелочной фосфатазы из кишечника телят комплексами гексафосфатинозитола и катионов двухвалентных металлов (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}).

Ингибирование щелочной фосфатазы краба катионами меди при концентрациях 50–150 мкМ в карбонатном буфере происходит по неконкурентному механизму: максимальная скорость уменьшается, а константа Михаэлиса остается постоянной [12]. Присутствие катионов меди в буферном растворе не только изменяет кинетические параметры ферментативной реакции, но с течением времени приводит к инактивации щелочной фосфатазы. При содержании 0.5 мМ Cu^{2+} щелочная фосфатаза быка в течение суток теряет половину своей активности (рис. 7). При содержании 5 мМ Cu^{2+} уже через 5 ч сохраняется лишь 10% от исходной активности фермента. Можно предположить, что равновесие устанавливается медленно и сопровождается инактивацией типа $E_2 \rightarrow 2E_1$, т.е. активные олигомеры распадаются на неактивные мономеры.

Результаты проведенного исследования показали, что каталитические свойства щелочных фосфатаз определяются не только источником фермента, но и его олигомерным составом, свойствами буферных систем, в которых происходит ферментативная реакция, присутствием в реакционной смеси некоторых катионов.

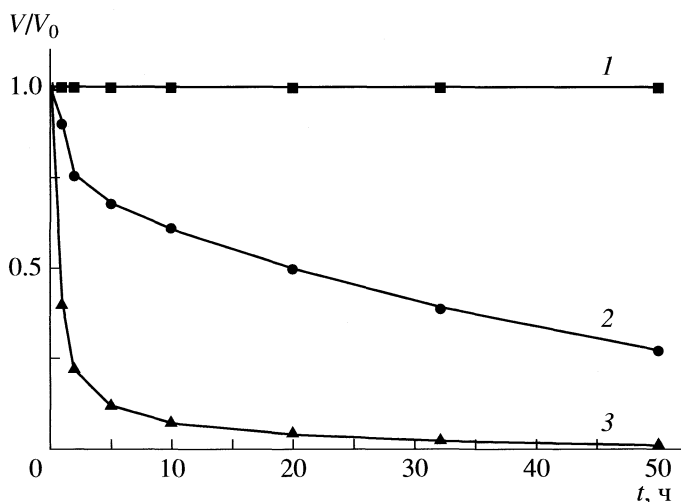


Рис. 7. Кинетические кривые инактивации щелочной фосфатазы из кишечника быка в присутствии 0 (1), 0.5 (2) и 5.0 мМ Cu^{2+} (3). Буфер – *трис*-HCl, pH 8.5, 25°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McComb R.B., Bowers G.N., Posen S. Alkaline Phosphatases, N. Y.: Plenum Press, 1979.
2. Kim E.E., Wyckoff H.W. // Clin. Chim. Acta. 1990. V. 186. P. 175.
3. Le Du M.H., Stigbrand T., Taussig M.J. et al. // J. Biol. Chem. 2001. V. 276. P. 9158.
4. De Backer M., McSweeney S., Rasmussen H. B. et al. // J. Mol. Biol. 2002. V. 318. P. 1265.

5. Wang E., Koutsioulis D., Leiros H.-K.S. et al. // *Ibid.* 2007. V. 366. P. 1318.
6. Thomas R.A., Kirsch J.F. // *Biochemistry.* 1980. V. 23. P. 5328.
7. Verpooten G.F., Hoylaerts M.F., Nouwen E.J., De Broe M.E. // *Clin. Chim. Acta.* 1990. V. 186. P. 225.
8. Sarciron E., Petavy A.-F. // *J. Parasitology.* 1994. V. 80. P. 667.
9. Zarra S., Boudrant J., Kantrowitz E.R. // *J. Inorg. Biochem.* 2004. V. 98. P. 575.
10. Organovic S., Pavela-Vrancic M. // *Eur. J. Biochem.* 2003. V. 270. P. 4356.
11. Bortolato M., Besson F., Roux B. // *Proteins: Structure, Function and Genetics.* 1999. V. 37. P. 310.
12. Chen Q.-X., Zheng W.-Z., Lin J.-Y. et al. // *Int. J. Biochem. & Cell Biology.* 2000. V. 32. P. 879.
13. Wang J., Steiglitz K.A., Kantrowitz E.R. // *Biochemistry.* 2005. V. 44. P. 8378.
14. Курганов Б.И. Аллостерические ферменты. М.: Наука, 1978. 117 с.
15. Martin C.J. // *J. Inorgan. Biochem.* 1995. V. 58. P. 89.

УДК 543.544

ФУЛЛЕРЕН C_{60} В ОСНОВЕ ЛИГАНДА СТАЦИОНАРНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ АФФИННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ МЕМБРАННЫХ ПОРФИРИНСВЯЗЫВАЮЩИХ БЕЛКОВ

© 2008 г. Н. Амиршахи*, Р. Н. Аляутдин*, А. П. Орлов**, А. А. Полозников**, Д. А. Кузнецов***

*Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова

E-mail: amirwaxu@gmail.com

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

E-mail: orlova.radiochem@mail.ru

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

E-mail: kuznetsov.icp@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2008 г.

Предложена новая методика аффинной хроматографии для очистки порфиринасвязывающих белков (ПСБ) из мембран клеток млекопитающих. Метод основан на применении неизвестных ранее иммобилизованных на агарозе фуллерен-порфириновых лигандов, связанных с полисахаридной матрицей посредством эпоксициклогексильного остатка. ПСБ-селективная неподвижная фаза использована в одноколоночной хроматографии для полной очистки мономерного белка (17.6 кДа) из митохондриальных мембран миокарда крысы. Для отделения этого белка, обладающего высокой аффинностью к родственным порфиринам К структурам, от остальных неспецифично сорбирующихся мембранных белков использованы синхронные линейные градиенты рН и ионной силы.

Вплоть до настоящего времени не слишком большой список митохондриальных порфиринасвязывающих белков (ПСБ) был строго ограничен хорошо известными гемсодержащими молекулами цитохромов и пероксидаз [1]. Тем не менее, во внешней мембране митохондрий млекопитающих недавно была найдена минорная группа белков, обладающих заметной способностью к селективному связыванию порфирина К и его производных, но не связанных напрямую *in situ* ни с гемом, ни с любым другим порфирином [2, 3]. И функциональная роль, и структурные особенности этих специфичных мембранных белков остаются неясными, что требует применения надежного метода выделения/очистки этих уникальных соединений для их дальнейшего изучения.

Порфиринасодержащие лиганды кажутся подходящими для аффинной хроматографии ПСБ и родственных соединений. Однако полного связывания белка с лигандом достичь не просто до тех пор, пока “молекулярная архитектура” неподвижной фазы не позволит ему быть стехиометрически (нанотопологически) правильным. Поэтому многие технические проблемы являются труднопреодолимыми препятствиями на пути к разработке аффинной хроматографии ПСБ [4].

Для решения этих проблем нами предложена методика аффинной хроматографии, основанная на применении новой неподвижной фазы, содер-

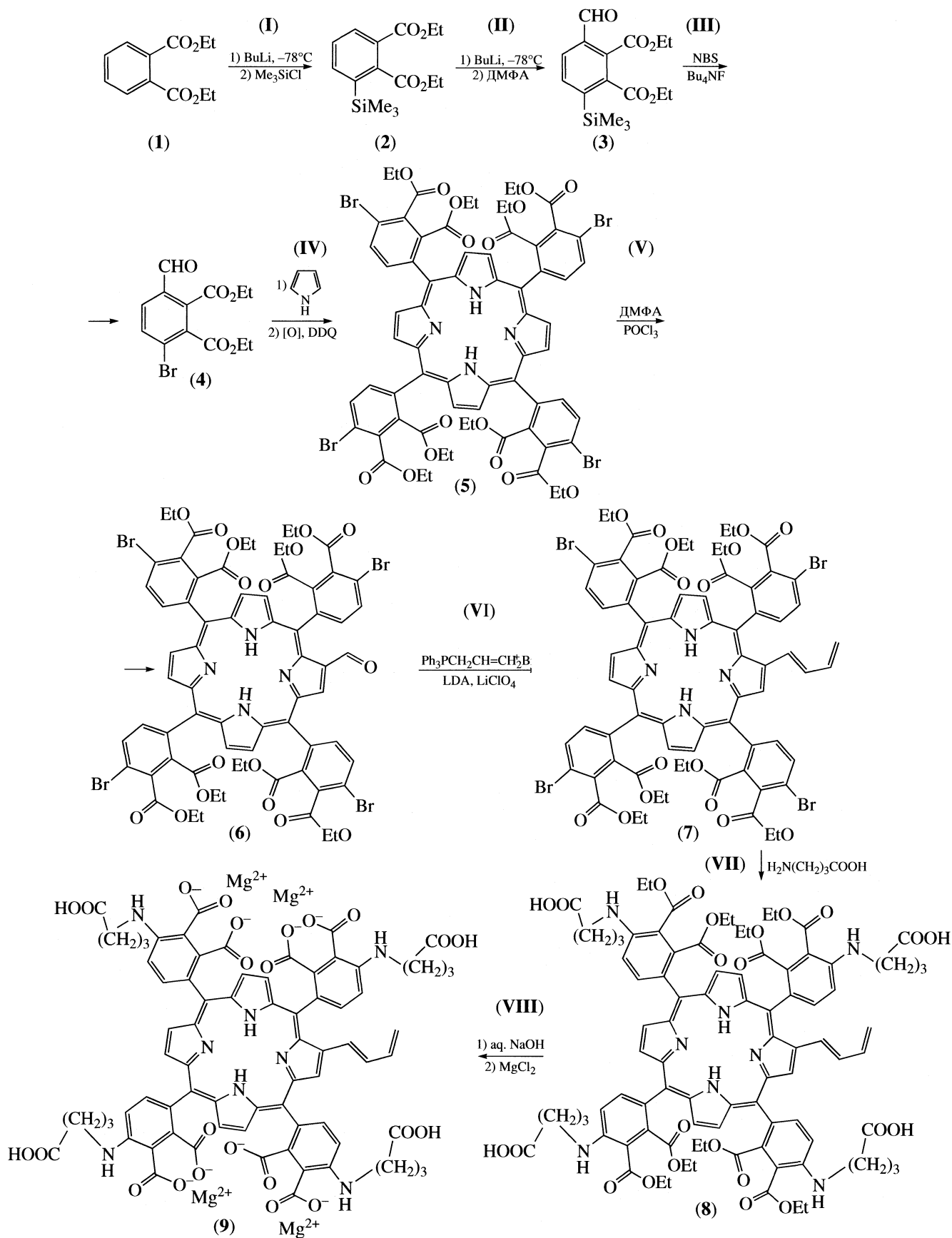
жащей в качестве лиганда порфириновый домен, надежно иммобилизованный на агарозной гелевой матрице посредством комплексного эпокси[циклогексил] C_{60} -фуллеренового спейсера. Насколько нам известно, это первое сообщение об использовании фуллереновых наноструктур для оптимизации белок-порфиринового узнавания при аффинном связывании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез лиганда и формирование матрицы для аффинной хроматографии

Структура лиганда, запатентованного под коммерческим наименованием “Порфиллерен-МС16” или для краткости РМС16 [5], приведена на рис. 1. Ключевые стадии синтеза лиганда, описанные подробно в упомянутом патенте [5], показаны на схеме.

На первой стадии диэтилфталат активируют бутиллитием при -78°C с последующим гашением карбаниона триметилсилилхлоридом. Впоследствии образующийся диэтил-3-(триметилсилил)фталат обрабатывают бутиллитием и ДМФА, что приводит к соответствующему производному бензальдегида. Его реакция с N-бромсукцинимидом в присутствии Bu_4NF приводит к диэтил-6-бром-3-формилфталату – конечному прекурору в синтезе замещенного производного порфирина. Затем 5,10,15,20-тет-



Схема

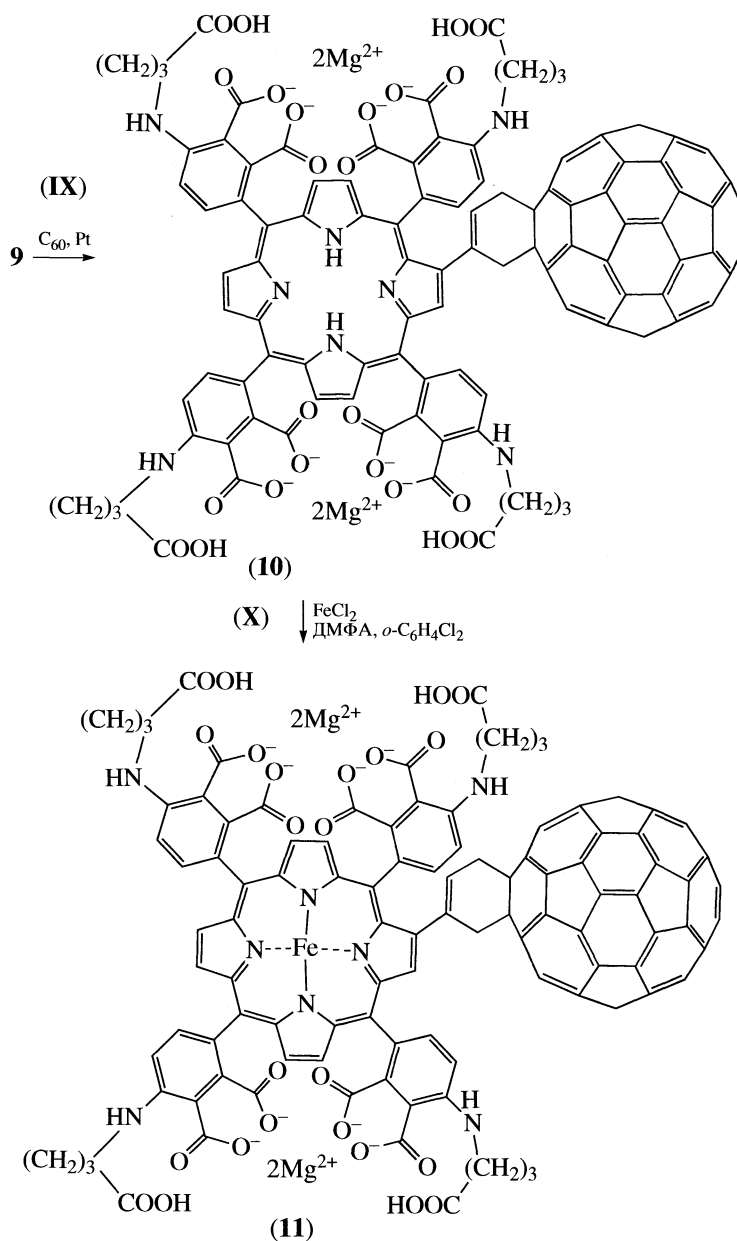


Схема (окончание).

ракис[4-бром-2,3-бис(этоксикарбонил)фенил]-21Н,23Н-порфин синтезируют обычной конденсацией этого прекурсора с пирролом, катализируемой кислотой Льюиса, с последующей обработкой ДДХ по стандартной методике Линдсея (схема, стадии (I)–(IV)) [5]. Так, диэтил-3-(триметилсиллил)фталата (соединение 2, стадия (I)) превращают в диэтил-3-формил-6-(триметилсиллил)фталат (соединение 3) окислением соединения 2 (стадия (II)) в присутствии того же катализатора и диметилформамида (ДМФА). Соединение 3 бромруют (стадия (III)) N-бромсукцинимидом (NBS) в присутствии фторида тетрабутиламмония с образованием диэтил-6-бром-3-формилфталата (соединение 4). Да-

лее соединение 4 подвергают конденсации с пирролом в присутствии 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ), что приводит к образованию соединения 5 – первого соединения, содержащего порфириновый фрагмент (стадия (IV)). Затем соединение 5 превращают в соединение 6 (стадия (V)) в присутствии ДМФА и $POCl_3$.

Соединение 6 превращают в соединение 7 одностадийной комбинированной обработкой диизопропиламидом лития (LDA) и перхлоратом лития (стадия (VI)), γ -аминоасляная кислота вызывает превращение соединения 7 в соединение 8, как показано на схеме (стадия (VII)). Простое добавление NaOH и $MgCl_2$ переводит соединение 8 в

соединение **9**, которое, в свою очередь, превращается затем в аддукт фуллерена и порфирина при обработке чистым фуллереном C₆₀ (Pt-катализатор, суспензия порошка) в пиридине при воздействии ультразвука (стадия (IX)). Наноструктура РМС16 образуется, в конечном итоге, из соединения **10** при его инкубации (совмещенной одновременной обработке) с FeCl₂, *o*-дихлорбензолом и ДМФА (стадия (X)).

Формилирование по Вильсмейеру–Хааку полученного порфирина осуществляют обычным способом в смеси ДМФА/POCl₃ с последующим проведением реакции Виттига с бромидом аллилтриметилфосфония для получения бутаденилзамещенного порфирина F. Классическая катализируемая медью реакция этого соединения с избытком γ -аминомасляной кислоты приводит к образованию 2-(бута-1,3-диенил)-5,10,15,20-тетраakis[4-(3-карбоксихпропиламино)-2,3-бис(этоксикарбонил)фенил]-21H,23H-порфина. Щелочной гидролиз этого соединения вместе с реакцией бутаденильного остатка с фуллереном C₆₀, объединенной с металлизацией порфиринового ядра при помощи FeCl₂, ведут к окончательному образованию целевого соединения [2, 5] (схема, стадии (V)–(X)).

Для идентификации целевого продукта, экстрагированного CS₂, были зарегистрированы масс-спектры с бомбардировкой быстрыми атомами на приборе Varian GT800 LC-MS, которые затем обрабатывали с помощью программного обеспечения HP6100-J2A с использованием базы данных Sigma Delta Chem AX2000 [5].

Полученный лиганд был иммобилизован на ОН-группах агарозы (Sephacrose CL-4B, Bio-Rad) через циклогексильный остаток обычным методом эпоксиактивации с использованием диглицеринового эфира 1,4-бутандиола (биооксиран) в качестве источника эпоксидных групп (рН 9.0, 25 ч, 22°C) [6, 7]. Для установления молекулярной структуры свободного лиганда и его комплекса с предварительно эпоксиактивированной агарозой (рис. 1), образованного через циклогексильные остатки, применяли обычную методику газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) с использованием бомбардировки быстрыми атомами [8, 9] с помощью прибора Varian MX707 FAV Analytical Unit. Измерение силы аффинного взаимодействия (*K_i*) лиганда с белком проводили согласно методике [10].

Приготовление образцов, содержащих ПСБ

Митохондрии изолировали из миокарда здоровых взрослых самцов крыс линии Wistar Albino Glaxo [11], и затем фракцию внешних мембран очищали [12]. Мембраны, согласно обычной методике, растворяли в Triton X-100 (2.0 об. %), сово-

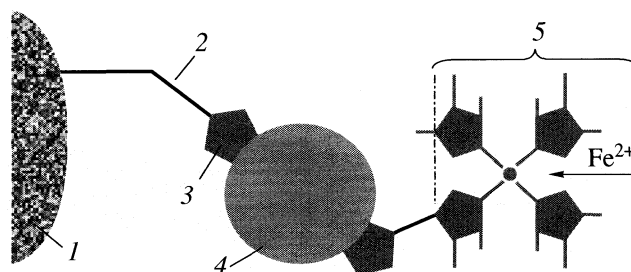


Рис. 1. Комплекс лиганда со спейсером, предложенный для аффинной хроматографии порфиринасвязывающих белков. 1 – шарики СL-агарозы (40–60 мкм), 2 – эпокси-спейсер, 3 – циклогексильный остаток, 4 – ядро фуллерена C₆₀ (шар Бакминстера), 5 – порфириновый домен.

купную фракцию мембранных белков осаждали охлажденным ацетоном (0°C, 10-кратный объем) и затем собранный осадок хорошо промывали ацетоном на стекловолоконном фильтре (4°C). Осадок растворяли в 10 мМ Трис-НСl (рН 8.20)/1.0 мМ ЭДТА/5.0 мМ MgCl₂/1.5 мМ KCl и затем обрабатывали фосфолипазой А₂ (Sigma, 120–140 Ед/мг белка), нуклеазой S (Serva, 80–100 Ед/мг белка) и РНКазой А (Bio Rad, 10 мкг/мг белка), +37°C, 1 ч. Обработанную таким образом смесь обычным образом фракционировали в растворах сульфата аммония с линейно увеличивающейся концентрацией от 40 до 70% (от концентрации насыщенного раствора). Полученный в результате осадок растворяли в 2.5 мМ фосфате калия (рН 7.80) и подвергали диализу относительно раствора А в течение ~1.2 ч (+4°C). Полученные образцы были лиофилизированы и, в дальнейшем, перед введением в колонку были растворены в буферном растворе (раствор А).

Аффинная хроматография

Указанную выше аффинную гелевую матрицу упаковывали в колонку размерами 1.7 × 52.0 см и уравнивали с раствором А (10 мМ калий-фосфатный буферный раствор (рН 8.40)/15 мМ ЭДТА) при комнатной температуре. В колонку вводили ~100–120 мг белка, растворенного в 3.0–4.0 мл раствора А. Для определения concentra-

Аффинность фракций, полученных при хроматографии мембранных белков митохондрий миокарда крысы на колонке SEPHAROSE CL-4B-PMС16

<i>I</i> , М	<i>V_e</i> , мл	α , %	<i>K_i</i> , мкМ
0.10–0.30	40–60	4.47 ± 0.77	3.18 ± 0.87
0.38–0.47	140–160	11.40 ± 0.98	58.62 ± 3.91
0.50–0.58	160–180	24.75 ± 2.96	216.09 ± 11.64

Примечание. Приведены стандартные ошибки при количественном измерении *n* = 6; α – степень специфического связывания.

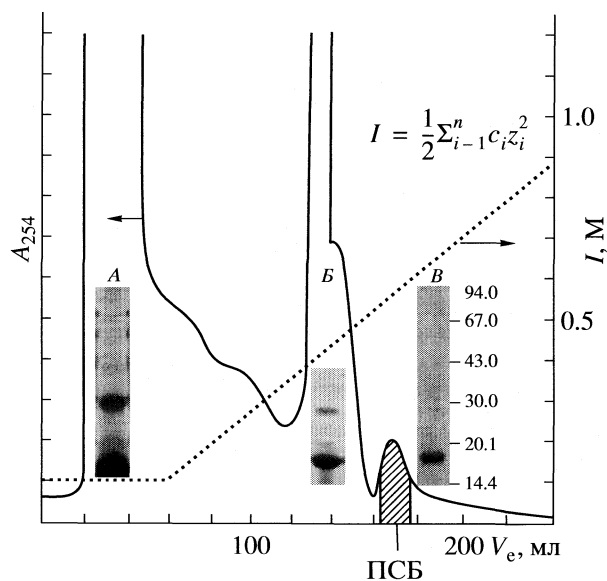


Рис. 2. Аффинная хроматограмма митохондриальных мембранных белков из миокарда крысы на Сэфарозе CL-4В, модифицированной РМС16. На вставках А, В, С представлены результаты гель-электрофоретического (PAGE) анализа [12], которому были подвергнуты следующие лиофилизированные фракции элюата: $V_e = 40-60$ (А), $140-160$ (В), $160-180$ мл (С). Электрофоретические маркеры: фосфорилаза б (94 кДа), бычий сывороточный альбумин (67 кДа), овальбумин (43 кДа), карбоангидраза (30 кДа), ингибитор трипсина (20.1 кДа), лактальбумин (14.4 кДа).

ции белка использовали обычный колориметрический метод [13].

Сразу же после ввода образца колонку промывали раствором А для удаления несвязывающихся компонентов (60 мл, 0.5 мл/мин, 4°C). Далее проводили градиентное элюирование (140 мл, 0.5 мл/мин, 4°C) с использованием синхронных линейных градиентов рН (убывающий, с 8.40 до 5.30) и ионной силы (возрастающий, с 0.1 до 0.9). Для формирования градиента в потоке надлежащим образом с помощью смесителя LKB D60-2А Automated Gradient Former смешивали два раствора: раствор В (10 мМ калий-фосфатный буфер (рН 8.40)/15 мМ ЭДТА /2.5 мМ NaCl) и раствор С (18 мМ калий-фосфатный буфер (рН 5.30)/15 мМ ЭДТА/7.0 мМ NaCl).

Для того чтобы охарактеризовать гетерогенность выделенных белковых фракций, использовали блочный гель-электрофорез в 0.25% ДДС – 12% ПААГ [14] (ДДС – додецилсульфат натрия, ПААГ – полиакриламидный гель).

Секвенирование ПСБ

Для секвенирования использовали электрофоретически чистые гомогенные образцы ПСБ. Аминокислотный анализ проводили после полного гидролиза образцов 6 н. HCl, содержащей 1%

фенола, в паровой фазе при 150°C в течение 1 ч на аминокислотном анализаторе Perkin-Elmer/Applied Biosystems 420А.

Микросеквенирование (от N- к С-концу) 15 пмоль белка проводили посредством микрокапиллярной обращенно-фазовой ВЭЖХ, объединенной с тандемной масс-спектрометрией с ионизацией наноэлектроспреем, на квадрупольном масс-спектрометре с ионной ловушкой Finnigan LCQ. Этот усовершенствованный тип газофазных автоматических секвенаторов позволяет проводить пошаговое секвенирование начиная с N-конца по классической методике Эдмана в количестве 20–30 циклов идентификации аминокислотных остатков в день. В нем несколько пикомолей белка, адсорбированного на пористой матрице, последовательно обрабатываются парами ключевых реагентов (фенилизотиоцианата, гептафторбутирата) с последующей жидкостной экстракцией образующихся паров фенилтиазиолинонов.

В нескольких отдельных экспериментах осуществляли частичный селективный гидролиз ПСБ с помощью следующих протеаз: 1) термолизина из *Bacillus amyloliquefaciens* (рН 6.0–8.0; остаток гидрофобных аминокислот); 2) рН 7.20, Lys-С (К) эндопептидазы из *Lysobacter enzymogenes*; 3) рН 8.0, Glu- (Е) и Asp- (D) эндопептидаз из *Staphylococcus aureus*; 4) рН 6.50, Arg-С эндопептидазы из *Bacillus subtilis*; 5) бычьего панкреатического трипсина (рН 8.20, по остаткам Arg (R) и Lys (K)) [15, 16]. Все перечисленные ферменты были поставлены Worthington Corp., USA.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Порфирин-фуллереновый лиганд, предложенный для модифицирования агарозной хроматографической стационарной фазы (рис. 1), несомненно, является новой структурой, дизайн и метод синтеза которой в настоящее время защищены патентом [5]. Найдено, что степень модифицирования сорбента составила 0.008–0.012 мМ/мл. Константа диссоциации комплекса белка с сорбентом ($C_p = 0.0012$ мМ) почти совпадает с константой диссоциации чистого лиганд-белкового комплекса ($C_L = 0.0008$ мМ), в то время как оценка величины адсорбции (альфа-индекса) дает значение 1.26. Это делает предложенную аффинную матрицу действительно многообещающим исследовательским инструментом, подходящим для простого и эффективного препаративного выделения очищенных порфиринасвязывающих белков.

Как видно из рис. 2, несвязывающаяся фракция ($V_e = 20-120$ мл), так же как и низкоаффинная фракция ($V_e = 120-160$ мл), адсорбирующиеся неспецифически белки (таблица), были хорошо отделены от высокоаффинной фракции ($V_e = 162-178$ мл), представленной порфиринасвязыва-

вающими белками. Согласно данным электрофоретического анализа в полиакриламидном геле выделенная фракция ПСБ (рис. 2) представляет собой мономерный белок с молекулярной массой ~17 кДа. Белковые или пептидные примеси обнаружены не были. Примечательно, что значение молекулярной массы само по себе служит доказательством отсутствия связи этого белка с пероксидазами и цитохромами.

Данные таблицы свидетельствуют о высокой степени аффинности ПСБ к лиганду и, следовательно, подтверждают возможность достаточно хорошей эффективности хроматографической очистки ПСБ при однократном введении в колонку. Что касается пика, наблюдаемого при переходе ионной силы от 0.47 к 0.52, то он, скорее всего, является результатом удаления белковых загрязнений с молекулярной массой 14–15 и 26–28 кДа, способных предотвратить или нарушить связывание типа “гость–хозяин” ПСБ с лигандом (таблица, рис. 2).

Полное секвенирование очищенного порфиринсвязывающего белка дает, по существу, надежную информацию не только о точной молекулярной массе (17.6 кДа), но и о высоком содержании гидрофобных аминокислот, что является обычным для белков, локализованных внутри мембраны [13, 15, 16]. Найдено, что оценочная первичная структура ПСБ содержит 122 аминокислотных остатка (от N- к C-концу):

ATVILLMPWILWDTWFPNGDNHSCENKREMSD
HNKPNHKPDNHRNDAMTDNHRGPNTDHRP
VLLVINHKVLPKRCNMDGGHNKPHDNSKRDPG
DKRHRHNRKGMWVFLAWDEFFVILPI.

Примечательно, что сама по себе возможность проведения процедуры секвенирования служит дополнительным доказательством высокой чистоты выделенного образца ПСБ (рис. 2) и, следовательно, высокой эффективности предложенного метода. Описанная выше первичная структура ПСБ свидетельствует о том, что выделен уникальный, неизвестный ранее белок [1, 3], что делает его “объектом законного интереса” для дальнейших исследований в областях протеомики и биофизики.

Пока что очищенный ПСБ представляется очень тяжело кристаллизующейся молекулой, так что из дальнейших попыток получения надежной информации о третичной структуре этого белка классический рентгеноструктурный анализ должен быть, по-видимому, исключен. Взамен этого могут быть использованы некоторые альтернативные методы, такие как тритиевая планиграфия (бомбардировка горячими атомами ³H) или малоугловое рассеяние нейтронов.

По сравнению с известными методиками очистки ПСБ, включая те, в которых используются ли-

ганды на основе производных порфирина К [3, 4, 12, 15], наш подход, в котором впервые применены наночастицы фуллерена, является более привлекательным благодаря простоте процедуры однократного введения очищаемого образца и действительно высокой степени чистоты конечного продукта (рис. 2). В отдельной серии экспериментов мы получили очень похожие данные при изучении митохондриальных мембран человеческого *post mortem* миокарда.

Таким образом, нами предложена новая методика быстрой и эффективной очистки ПСБ с помощью аффинной хроматографии, которую можно рекомендовать для применения в исследованиях взаимодействия белков с порфириновыми соединениями.

Работа была поддержана исследовательским грантом Шанхайской Организации Сотрудничества в области исследования наночастиц No 10673JS/2006-07-RF.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Seygal J.K., Wiese M.* Drug – Membrane Interactions: Analysis, Drug Distribution, Modeling. Weinheim: Wiley – VCH, 2002.
2. *Reinhard G.H.*, Structural Biology of Membrane Proteins. N.Y.; L.: RSC Publ., 2006.
3. *McKinnon R.* // Physical Biology. From Atoms to Cells / Ed. by A.H. Zewail. Houston, TX: Welch Foundation Publ., 2007. P. 300–311.
4. *Whitesides G.M.* // Ibid. P. 360–370.
5. *Sarkar S., Rezayat S.M., Buchachenko A.L. et al.* Use of a Magnesium Isotope for Treating Hypoxia and a Medicament Comprising the Same. European Union Patent No. 07009881.9/EP07009881 (Reg.: Munich, Germany), 2008.
6. *Sunderberg L., Porath J.* // J. Chromatog. 1974. V. 90. P. 87.
7. *Labrou N.F.* // Methods for Affinity – Based Separations of Enzymes and Proteins / Ed. by M.N. Gupta). Basel; Berlin: Birkhauser Verlag, 2002. P. 16–28.
8. *Kano K.* // J. Porph. Phthalocynines. 2004. V. 8. P. 148.
9. *Piotrovsky L.B., Kiselyov O.I.* Fullerenes in Biology: On the Way Towards Nanomedicine. Durham, NC: Triangle Press, 2006.
10. *Purse B.W., Rebek J.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. P. 10777.
11. *Tyler D.D., Gonze J.* // Methods in Enzymology. 1967. V. 10. P. 75.
12. *Gennis R.B.* Biomembranes. Molecular Structure and Function. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer Verlag, 1999.
13. *Bradford M.M.* // Analyt. Biochem. 1976. V. 72. P. 248.
14. *Schagger H., Von Jagow G.* // Ibid. 1987. V. 166. P. 368.
15. *Culter P.* Protein Purification Protocols. 2nd Ed. Boston; N.Y.: Humana Press, 2004.
16. *Willars G.B., Challis R.A.J.* Receptor Signal Transduction Protocols. 3rd Ed. Boston; Toronto; N.Y.: Humana Press, 2006.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.13

COMPARISON OF ALKALINE AND PROTON EXCHANGE MEMBRANE
ELECTROLYZERS

© 2008 D. Lj. Stojić*, T. D. Grozdić**, B. Umićević*, A. D. Maksić*

*Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrad, Serbia

**Centre for Multidisciplinary Studies, University of Belgrade, Serbia

E-mail: gtomisi@Eunet.yu

Received March, 05.2007

Abstract – Faraday efficiencies and energy consumptions of a small commercial proton exchange membrane (PEM) and alkaline electrolyser, made in our laboratory, with different cathode materials, were determined. Experimental results in this paper indicate that alkaline electrolyser has a higher Faraday efficiency than PEM electrolyser but on the other hand less energy requirement is needed for the PEM electrolyser compared to alkaline one. The results were discussed regarding specific advantages of both types of electrolyzers.

INTRODUCTION

“Hydrogen philosophy” belongs to the overall concept of sustainable development. Hydrogen will join electricity in the 21st century as a energy carrier in the sustainable energy future. When we speak of hydrogen, we are talking about its production, storage and utilization. Today hydrogen will be mostly derived from fossil sources, in a transition period also from nuclear and later from renewable sources. Hydrogen does not exist on the Earth in the form of element, thus it must be produced. There is a large variety of production approaches. The most attractive method, in regard to greenhouse gas emissions, appears to be the water electrolysis, provided that it is carried out using electric power sources that do not themselves produce greenhouse gases.

As hydrogen evolution *via* water electrolysis promises to be of great future importance, the scientific effort is oriented to the improvement of the electrolytic process efficiency. The most common used commercial water electrolyzers today are based on the alkaline or on the proton exchange membrane (PEM) technology. Industrial electrolyzers operate today in alkaline medium (30 wt. % KOH solution) at a temperature range of 60–80°C. The operating pressure varies from atmospheric to 5 bar pressure for conventional electrolyzers and from 10–30 bar pressure for advanced electrolyzers [1]. In order to lower energy consumption by reducing cathodic overpotential, several studies have been made on the development cathodes for the hydrogen evolution reaction (HER) [2–6].

The use of polymeric proton exchange membrane (PEM) was first proposed by General Electric for fuel cells, and later for electrolyzers [7]. The advantages or disadvantages of those two technologies are numerous, but independently of the technology used, PEM or alkaline, a compromise will always be necessary between cost and performance [1]. The reported efficiency of

PEM electrolyser was in the range 73–84% [8, 9]. In spite of the fact that in this period the statement was that the alkaline electrolyser could not match the performances of PEM electrolyser, similar and even better efficiencies were obtained later for alkaline electrolyzers [1].

The development of high-efficiency alkaline electrolyzers, using different cathode materials PdTi [10], Hf₂Fe [10], Hf₂Co [10], PtMo₃ [11], Nb–Pd [12], especially intermetallics of transition metals with specified *d*-electronic configuration, represents the main step towards the improvement of the electrolytic hydrogen production process in the laboratory. Intermetallics materials as PdTa, Hf₂Fe, Nb–Pd and PtMo₃ are used as cathodes in our alkaline electrolyser with nickel anodes. We investigated these aspects by measuring energy consumption using laboratory unit, made in our laboratory. On the other hand, PEM electrolyzers occupy today important sites in the advanced electrolyses for hydrogen production.

The main idea of this work was to compare Faraday efficiencies of a small commercial PEM electrolytic cell and alkaline electrolyser, made in our laboratory, with different intermetallics, mentioned above, as cathodes materials.

THEORETICAL

Faraday’s first law of electrolysis describes the relationship between the magnitude of the current flowing and the volume of gas produced. It follows from the fact that one atom of hydrogen produced has one electron that had previously contributed to the current flowing. The relationship between current and electrons is $I = qt^{-1}$ (I : current, q : charge, t : time). The Faraday efficiency of the electrolyser is obtained from the ratio of the produced volume of gas, to that calculated for the electrical power.

Faraday's first law of electrolysis states:

$$V = RIt/Fpz, \quad (1)$$

where V is theoretically produced volume of gas in m^3 , $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ is universal gas constant, p is ambient pressure in Pa, $F = 96845 \text{ C mol}^{-1}$ is Faraday's constant, T is ambient temperature in K, I is current in A, t is time in s, z is number of electrons to release one molecule:

$z(\text{H}_2) = 2$, i.e. two electrons are required to release 1 mol of hydrogen.

The Faraday efficiency i.e. current efficiency is obtained from the following formula:

$$\eta = V_{\text{H}_2}(\text{produced})/V_{\text{H}_2}(\text{calculated}). \quad (2)$$

EXPERIMENTAL

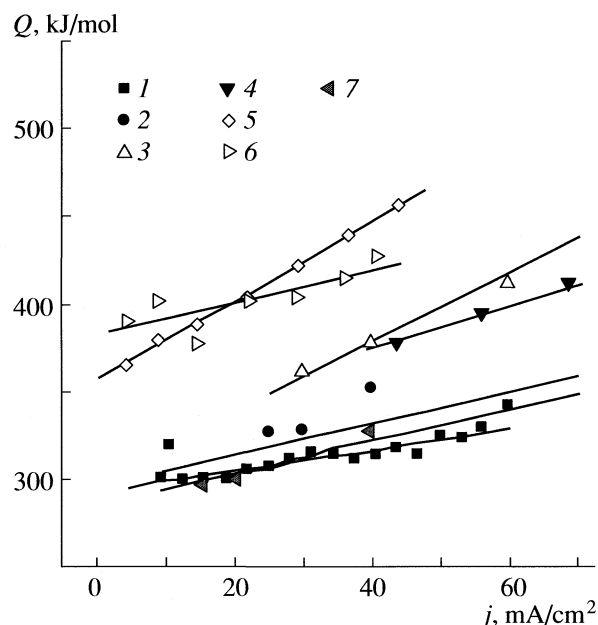
The alkaline electrolyser, used in the experiments, was made in our laboratory. It was a simple PVC-made, one compartment cell of small volume (about 7 cm^3), to ensure collection of both gases in the same measuring volume, in order to increase the rate and accuracy of recording. Electrodes, mirror polished, were attached to the plastic body using epoxy glue to prevent leakage. The cathodes used were different intermetallics of transition metals and commercial ones. The anodes were disk shaped nickel and iron, with an active diameter of 29.5 mm and were made of technical grade metals. Inter-electrode distances was 10 mm.

Measurements were done with the "standard electrolyte" (30 wt. % KOH – p.a. grade). The cell was thermostated at a room temperature with an accuracy of $\pm 0.3 \text{ K}$, by employing a water ultrathermostat. Time of evolution of a certain volume of hydrogen was measured using a U-tube water manometer and along with the overall voltage through the cell, were recorded to calculate corresponding energy consumption and Faraday efficiency.

The commercial PEM electrolyser, hi-tec production, had the following technical data: $HWD = 140 \times 180 \times 120 \text{ mm}$; weight: 460 g; electrode area: 2 cells of 16 cm^2 each; power: 15 W at 14 V (DC); permissible voltage: 1.0–4.0 V (DC), permissible current: 0–4.0 A (DC).

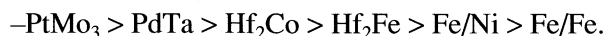
RESULTS AND DISCUSSION

The Faraday efficiency was calculated using the equation (2). V (produced) was measured with water U-manometer and V (calculated) was determined using the equation (1). Further, the energy consumption for the electrolytic process was calculated with the relation: $Q = IUt$, where I (A) and U (V) are overall current and voltage through the cell, and t (s) is the time of evolution of a certain volume of hydrogen. The energy consumption as a function of a current density for different types of electrolysers (PEM and alkaline with different intermetallics used), is presented in figure.



Energy consumption as a function of the current density for following electrolysers: (1) PEM electrolyser, (2–7) alkaline electrolyser with different cathodes (2) PdTa, (3) Hf_2Fe , (4) Hf_2Co , (5) Fe, (6) Fe, (7) PtMo_3 ; anodes – nickel (only for 5 anode is iron).

These results were compared with the experimental results obtained on commercial cathode/anode systems Fe/Fe (curve 5) and Fe/Ni (curve 6) in alkaline electrolyser. The presented results show that the PEM electrolyser has a higher energy efficiency (lower energy consumption) than all variants of the alkaline electrolysers. But nearly the same energy efficiency has the alkaline electrolyser with the PtMo_3 -cathode. The order of the electrocatalytic activity of the different cathode materials was as following (the order of energy consumption is inverse):



It is obvious that PEM electrolyser exhibits the lowest energy requirement than alkaline electrolyser. In case of alkaline electrolyser with cathode PdTa and PtMo_3 energy requirement can be compared with PEM, certainly at higher current density as 70 mA cm^{-2} . At higher current density PEM electrolysers should have problems with conductivity of ultra-pure water. Comparison of Faraday efficiency (η , %) alkaline electrolyser under standard experimental conditions (room temperature, atmospheric pressure; anode – nickel) present below:

Cathode material	Pt_2Mo	Ti–Pt	Fe	Ni
η	96	93	96	91

($\eta = 73\%$ for PEM electrolyser under the same conditions).

Faraday efficiency (η , %), shows that alkaline electrolyser has better performance than PEM. In the literature also lower Faraday efficiencies were found for PEM electrolyser ($\eta = 84\%$ [8, 9]). The disadvantage of PEM electrolyser is the requirement of ultra-pure water, while in the other hand, alkaline meets the problems with the caustic electrolyte.

CONCLUSION

The conclusion is that the PEM and alkaline technologies are similar and both have great potential of cost reduction using advanced cathode materials. Independently of the technology used, PEM or alkaline, a compromise will always be necessary between cost and performance (showed in this work through Faraday efficiency and energy consumption).

ACKNOWLEDGMENT

The Ministry of Science and Environmental Protection of the Republic of Serbia, Projects No: 141022Г, 142067Б and 142025.

REFERENCES

1. E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, A. Zachariou, J. Power Sources, **118**, 14 (2003).
2. W. Hu and J.Y. Lee, Int. J. Hydrogen Energy, **23** (4), 253 (1998).
3. H.B. Suffredini, J.L. Cerne, F.C. Crnkovic et al. Int. J. Hydrogen Energy, **25**, 415 (2000).
4. R. Bocutti, M.J. Saeki, A.O. Florentino et al. Int. J. Hydrogen Energy, **25**, 1051 (2000).
5. R.M. Abouatallah, D.W. Kirk, S.J. Thorpe and J.W. Graydon, Electrochimica Acta, **47**, 613 (2001).
6. C.A. Marozzi and A.C. Chialvo, Electrochimica Acta, **46**, 861 (2001).
7. S. Stucki, G.G., Scherer, S. Schlagowski and E. Fischer, J. Appl. Electrochem. **28**, 1041 (1998).
8. R.G.M. Crockett, M. Newborough and D.J. Highgate, Sol. Energy, **61** (5), 293 (1997).
9. A.M. Kazim, Int. J. Exergy, **1**, 47 (2004).
10. D. Lj. Stojić, B.D. Cekić, A.D. Maksić et al. J. Power Sources, Volume **145** (2), 278 (2005).
11. D. Lj. Stojić, T.D. Grozdić, M.P. Marčeta Kaninski et al. Int. J. Hydrogen Energy, **31** (7), 841 (2006).
12. D. Lj. Stojić, B.D. Cekić, A.D. Maksić et al. Int. J. Hydrogen Energy, **30** (1), 21 (2005).

УДК 541.1:536.758:54-145.11:669.017.111:669.21:669.3

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА МАЛОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСПЛАВОВ ЗОЛОТА В МЕДИ

© 2008 г. Л. А. Большов, В. И. Богданов, В. А. Горбунов

Вологодский государственный технический университет

E-mail: lbolshov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.01.2008 г.

В рамках решеточной модели раствора с помощью статистической теории малоцентрированных сплавов оценены значения вагнеровского параметра взаимодействия ϵ_{Au}^{Au} и энтальпийного параметра первого порядка η_{Au}^{Au} в жидких сплавах системы Cu–Au при температуре 1550 К. При этом использованы значения потенциала h_i сближения двух атомов золота в ГЦК-решетке меди. Установлено, что теоретическое значение параметра $\epsilon_{Au}^{Au} = 3.2$ удовлетворительно согласуется с экспериментальным ($\epsilon_{Au}^{Au} = 3.7$); для энтальпийного параметра теоретическое значение согласуется с экспериментальным лишь по знаку и по порядку величины.

Термодинамические свойства жидких сплавов представляют большой интерес для теории металлургических процессов. Уже более полувека ведутся интенсивные экспериментальные исследования термодинамики жидких бинарных сплавов. К началу 70-х годов прошлого века был накоплен значительный экспериментальный материал по этому вопросу [1]. С середины прошлого века начала развиваться термодинамика малоцентрированных бинарных и многокомпонентных сплавов [2]. В [3] введено основное разложение термодинамики малоцентрированных сплавов. Подробное изложение этих вопросов имеется в работе [4].

Рассмотрим малоцентрированный бинарный раствор примеси 2 в растворителе 1. Пусть c – концентрация примеси, выраженная в мольных долях, μ_2^E – избыточный химический потенциал примеси в сплаве, H_2^E – избыточная парциальная энтальпия примеси. Тогда для достаточно малых концентраций примеси из основного разложения термодинамики малоцентрированных сплавов следует выражение:

$$\mu_2^E/RT = \ln \gamma_2^0 + \epsilon_2^{(2)} c, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, γ_2^0 – начальное значение коэффициента активности примеси, $\epsilon_2^{(2)}$ – вагнеровский параметр взаимодействия [2]. Аналогично выражению (1) имеем:

$$H_2^E = \Delta H_2^0 + \eta_2^{(2)} c,$$

где ΔH_2^0 – парциальная энтальпия растворения примеси в растворителе при образовании бесконечно разбавленного раствора, $\eta_2^{(2)}$ – энтальпийный параметр первого порядка [4].

Статистическая термодинамика малоцентрированных бинарных твердых растворов замечательного развития в настоящее время уже получила достаточное развитие. Пусть h_i – потенциал сближения двух атомов примеси в решетке растворителя, т.е. обратимая работа, которую необходимо затратить, чтобы сблизить два атома примеси в решетке, первоначально удаленные на бесконечное расстояние друг от друга, до состояния, когда один из этих атомов окажется в i -й координационной сфере другого, а освободившиеся узлы решетки окажутся заполненными атомами растворителя. Введем величины [5]

$$\epsilon_i = 1 - \exp(-h_i/k_B T), \quad (2)$$

и

$$\eta_i = -RT(1 - \epsilon_i) \ln(1 - \epsilon_i), \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Тогда, согласно статистической теории малоцентрированных сплавов [5],

$$\epsilon_2^{(2)} = \sum_{i=1}^{\infty} z_i \epsilon_i, \quad (4)$$

где z_i – координационное число для i -й координационной сферы решетки. Сумма при этом берется по всем координационным сферам решетки, исключая координационную сферу нулевого радиуса.

Парный потенциал сближения атомов золота в ГЦК-решетке меди (N_A – число Авогадро) [5]

i	z_i	$N_A h_i$, кДж/моль
1	12	10.607
2	6	-2.401
3	24	-0.853
4	12	-0.658
5	24	-1.540
6	8	0.757
7	48	0.595
8	6	-0.113
9a	12	0.017
9б	24	-0.257

Принимая, что потенциал h_i не зависит от температуры, на основании уравнения Гиббса–Гельмгольца получаем [5]:

$$\eta_2^{(2)} = \sum_{i=1}^{\infty} z_i \eta_i. \quad (5)$$

В работе [5] формулы (2)–(5) применены к малоконцентрированным бинарным растворам золота в ГЦК-решетке меди при 800 К. При этом учтено межатомное взаимодействие в десяти ближайших координационных сферах. Значения потенциала h_i получены в [5] экстраполяцией на нулевую концентрацию золота имеющих в литературе данных метода диффузного рассеяния рентгеновских лучей монокристаллами сплавов CuAu, Cu₃Au и Cu_{0.9}Au_{0.1}. Эти значения отражены в таблице. В этой же таблице приведены значения координационных чисел z_i ГЦК-решетки. Теоретические результаты $\epsilon_{Au}^{Au} = 1.7$ и $\eta_{Au}^{Au} = -39.1$ кДж/моль оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными оценками $\epsilon_{Au}^{Au} = 1.1 \pm 1.0$ и $\eta_{Au}^{Au} = -31.2 \pm$

± 10.0 кДж/моль, найденными в [5] по данным работы [1].

Целью настоящей работы является аналогичный расчет в рамках решеточной модели раствора для малоконцентрированных бинарных расплавов золота в меди при температуре 1550 К. При этом в качестве модельной выбрана ГЦК-решетка, а в качестве модельного потенциала h_i – потенциал из таблицы.

Результаты теоретического расчета по формулам (2)–(5) следующие: $\epsilon_{Au}^{Au} = 3.2$ и $\eta_{Au}^{Au} = 11.0$ кДж/моль. Экспериментальные значения этих параметров, оцененные в настоящей работе методом численного дифференцирования по данным работы [1], составляют $\epsilon_{Au}^{Au} = 3.7$ и $\eta_{Au}^{Au} = 46.3$ кДж/моль. При этом порядок величины экспериментальной неопределенности можно считать таким же, как и для кристаллических сплавов. Отсюда следует, что теоретическое и экспериментальное значения параметра ϵ_{Au}^{Au} в расплавах системы Cu–Au удовлетворительно согласуются между собой. Однако соответствующие значения для энтальпийного параметра η_{Au}^{Au} согласуются между собой лишь качественно, а именно лишь по знаку и по порядку величины. Это, возможно, связано с грубостью решеточной модели расплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Metals Park, Ohio: ASFM, 1973. 1435 p.
2. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. М.: Metallurgizdat, 1957. 179 с.
3. *Lupis C.H.P., Elliott J.F.* // *Acta Metallurgica*. 1966. V. 14. № 4. P. 529.
4. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов. М.: Metallurgia, 1989. 504 с.
5. *Большов Л.А.* // *Физика металлов и металловедение*. 2006. Т. 102. № 4. С. 373.

УДК 544.353:541.135:544.032.4:517.968

СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДНОГО РАСТВОРА NaCl В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ С ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

© 2008 г. М. В. Федотова

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: mvf@isuct.ru

Поступила в редакцию 01.10.2007 г.

Приведены результаты теоретического исследования структурных свойств водного раствора NaCl : 12.7H₂O в сверхкритическом состоянии с высокой плотностью ($\rho = 0.867$ г/см³). Проведено сравнение полученных данных со структурными параметрами этой же системы в околокритических условиях с близкой плотностью и при стандартных условиях. Установлено, что структурное состояние сверхкритического раствора определяется наличием свободных молекул воды, частично гидратированных ионов и контактных ионных пар.

Водные растворы хлорида натрия в сверхкритическом состоянии представляют значительный интерес, как в плане понимания многих природных процессов (например, геохимических [1, 2]), так и для развития современных технологий (в частности, сверхкритического водного окисления [3]). На сегодняшний день изучены различные физико-химические свойства системы NaCl–H₂O при высоких температурах и давлениях [4–11]. Однако их интерпретация до сих пор неоднозначна из-за нехватки информации о структурном состоянии флюидов, во многом определяющим их физико-химическое поведение. Экспериментальные структурные исследования в экстремальных условиях осложнены техническими проблемами (коррозия оборудования, осаждение солей и пр.), поэтому для этих целей активно используются методы компьютерного моделирования и статистико-механические расчеты. Молекулярное моделирование водно-электролитных растворов способствует пониманию механизма гидратации в сверхкритической воде и установлению корреляций между структурой систем и их макрохарактеристиками.

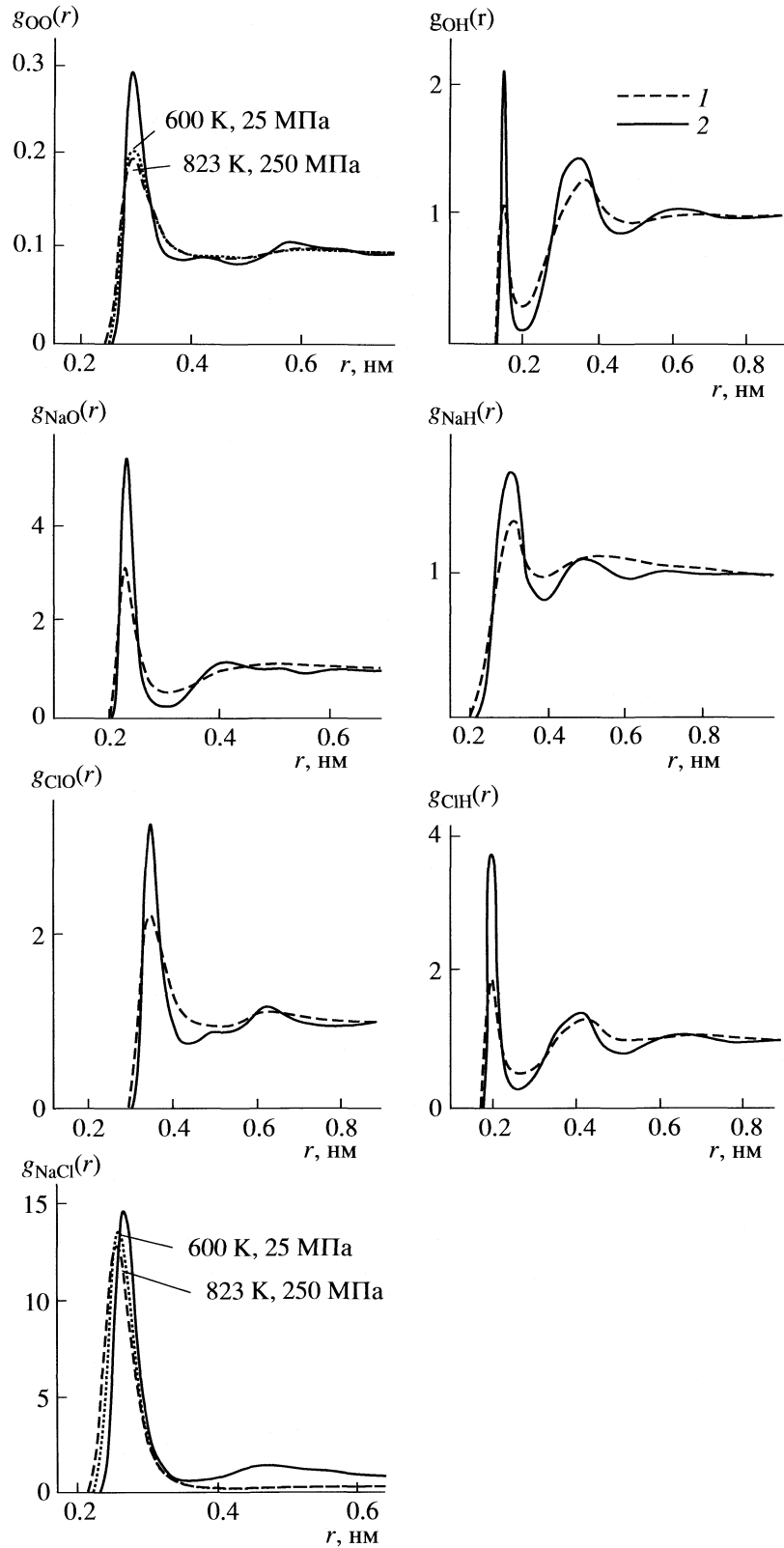
В настоящей работе представлены результаты исследования структурных свойств сверхкритического водного раствора NaCl : 12.7H₂O ($T = 823$ К, $p = 250$ МПа, $\rho = 0.867$ г/см³) методом интегральных уравнений. Структурные параметры рассчитаны при помощи атом-атомного уравнения Орнштейна–Цернике [12] с гиперцепным замыканием и потенциальной моделью, аналогичной той, что в [13]. Поскольку детали подобных расчетов неоднократно приводились нами ранее [14], мы остановимся на анализе полученных данных и их сравнении со структурными параметрами этого же раствора в околокритических условиях и с близкой плотностью ($T = 600$ К, $p = 25$ МПа, $\rho = 0.888$ г/см³)

[13] и в стандартных условиях ($T = 298$ К, $p = 0.1$ МПа, $\rho = 1.1492$ г/см³). Структурный анализ выполнен на основе атом-атомных парных корреляционных функций (ПКФ) $g_{\alpha\beta}(r)$, координационных чисел (КЧ) частиц $n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^{r_{mi}} g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr$ (r_{mi} – положение i -того минимума $g_{\alpha\beta}(r)$, соответствующее радиусу i -той координационной сферы, ρ_{β} – плотность частиц сорта β) и их относительно изменения $\Delta n_{\alpha\beta}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С ростом температуры и давления в растворе NaCl : 12.7H₂O происходят значительные структурные перестройки, что отражается на поведении ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ (рисунок, таблица): изменяются высота и ширина основных пиков, смещаются положения экстремумов.

Анализ полученных данных показывает, что при высоких параметрах состояния (p , T) тетраэдрическая сетка H-связей воды в системе разрушена: пик на $g_{OO}(r)$ при $r = 0.424$ нм, определяющий тетраэдричность структуры воды, либо “размывается” ($T = 823$ К, $p = 250$ МПа), либо отсутствует совсем ($T = 600$ К, $p = 25$ МПа). Тем не менее, в около- и сверхкритическом растворах сохраняется некоторое количество водородно-связанных молекул растворителя ($n_{OH}(823$ К, 250 МПа) = 0.53, $n_{OH}(600$ К, 25 МПа) = 0.59). Аналогичные структурные особенности обнаружены в большом количестве экспериментальных работ и компьютерных моделирований, как для чистой воды, так и для растворов, находящихся в гидротермальных условиях [11, 15–18]. Следует отметить, что из-за неопределенности первого минимума на функции $g_{OO}(r)$ для около- и сверхкритического растворов (рисунок, таблица) рассчитать



ПКФ $g_{\alpha\beta}(r)$ водного раствора NaCl : 12,7H₂O при различных температурах и давлениях: 1 – сверхкритические условия ($T = 823 \text{ К}$, $p = 250 \text{ МПа}$, $\rho = 0.867 \text{ г/см}^3$); 2 – стандартные условия ($T = 298 \text{ К}$, $p = 0.1 \text{ МПа}$, $\rho = 1.1492 \text{ г/см}^3$). Для сравнения приведены также ПКФ $g_{OO}(r)$ и $g_{NaCl}(r)$ в околокритических условиях ($T = 600 \text{ К}$, $p = 25 \text{ МПа}$, $\rho = 0.888 \text{ г/см}^3$) – точки.

Основные структурные характеристики раствора NaCl : 12.7H₂O при различных параметрах состояния

Параметр	823 К, 250 МПа $\rho = 0.867 \text{ г/см}^3$	600 К, 25 МПа $\rho = 0.888 \text{ г/см}^3$ [31]	298 К, 0.1 МПа $\rho = 1.1492 \text{ г/см}^3$
Парные корреляционные функции			
$g_{OO}(r_{M1})$	1.983 (0.290)	2.121 (0.292)	2.909 (0.292)
$g_{OO}(r_{m1})$	не определен	не определен	0.892 (0.380)
$g_{OO}(r_{M2})$	размыт	отсутствует	0.916 (0.424)
$g_{OO}(r_{m2})$	0.908 (0.472)	отсутствует	0.858 (0.486)
$g_{OH}(r_{M1})$	1.076 (0.142)	1.411 (0.144)	2.105 (0.146)
$g_{OH}(r_{m1})$	0.284 (0.194)	0.216 (0.196)	0.101 (0.196)
$g_{NaO}(r_{M1})$	3.147 (0.228)	3.839 (0.228)	5.409 (0.230)
$g_{NaO}(r_{m1})$	0.537 (0.308)	0.433 (0.306)	0.243 (0.300)
$g_{NaH}(r_{M1})$	1.360 (0.310)	1.461 (0.310)	1.694 (0.302)
$g_{NaH}(r_{m1})$	0.971 (0.384)	0.940 (0.386)	0.816 (0.388)
$g_{ClO}(r_{M1})$	2.268 (0.346)	2.508 (0.346)	3.294 (0.344)
$g_{ClO}(r_{m1})$	0.949 (0.510)	0.940 (0.512)	0.752 (0.438)
$g_{ClH}(r_{M1})$	2.013 (0.196)	2.618 (0.196)	3.728 (0.200)
$g_{ClH}(r_{m1})$	0.493 (0.264)	0.414 (0.264)	0.277 (0.260)
$g_{NaCl}(r_{M1})$	12.813 (0.254)	13.577 (0.258)	14.523 (0.266)
$g_{NaCl}(r_{m1})$	0.241 (0.440)	0.246 (0.414)	0.580 (0.364)
$g_{NaCl}(r_{M2})$	отсутствует	отсутствует	1.407 (0.474)
$g_{NaCl}(r_{m2})$	отсутствует	отсутствует	0.804 (0.636)
Парциальные координационные числа			
n_{NaO}	2.58	2.69	3.45
n_{ClH}	2.34	2.58	3.48
n_{NaCl}	1.17	1.15	1.30
n_{Na-H_2O-Cl}	–	–	2.25

Обозначения: r_{Mi} – положения и $g(r_{Mi})$ – высоты пиков; r_{mi} – положения минимумов, $g(r_{mi})$ – значения функций в этих точках.

долю свободных молекул воды в них невозможно. Но на их существование указывает интенсивный основной пик ПКФ $g_{OO}(r)$ на расстоянии 0.290–0.292 нм.

Переход системы в около- и сверхкритические условия сопровождается термической дегидратацией катиона и аниона, о чем свидетельствует как уменьшение основных пиков на функциях $g_{NaW}(r)$ и $g_{ClW}(r)$, $W \equiv O$ или H (рисунок), так и уменьшение парциального КЧ катиона n_{NaO} и количества H -связей между анионом и молекулами воды его ближнего окружения n_{ClH} (таблица). Причем первая координационная сфера иона Cl^- более подвержена влиянию температуры и давления, чем первая координационная сфера иона Na^+ . Так, согласно расчетам, в интервале $T = 298\text{--}823 \text{ К}$ и $p = 0.1\text{--}250 \text{ МПа}$ величина n_{NaO} уменьшается на 33.7%, а величина n_{ClH} – на 48.7%. Для сравнения: $\Delta n_{NaO} (600\text{--}823 \text{ К}, 25\text{--}250 \text{ МПа}) = -4.3\%$, $\Delta n_{ClH} (600\text{--}823 \text{ К}, 25\text{--}250 \text{ МПа}) = -10.3\%$. Как было установлено нами ранее [19], обсуждаемые струк-

турные изменения являются характерными для концентрированных растворов 1 : 1 электролитов в гидротермальных условиях.

Отличительной структурной особенностью раствора NaCl : 12.7H₂O при $p = 250 \text{ МПа}$, $T = 823 \text{ К}$, так же как и при $p = 25 \text{ МПа}$, $T = 600 \text{ К}$, является отсутствие гидраторазделенных ионных пар Na–H₂O–Cl, о чем свидетельствует отсутствие второго пика на функции $g_{NaCl}(r)$, отражающего их образование (рисунок). В то же время в обоих случаях высока и практически одинакова вероятность образования контактных ионных пар (таблица и рисунок, первый пик на $g_{NaCl}(r)$). Наличие в сверхкритических условиях в системе NaCl–H₂O контактных и отсутствие гидраторазделенных пар подтверждаются результатами МД-моделирования [17, 20]. Общей тенденцией структурообразования раствора при его переходе в около- и сверхкритические условия является уменьшение доли контактных ассоциатов n_{NaCl} со значительным сокращением расстояния между противоионами

(таблица). Относительное изменение данной величины в интервале температур 298–823 К и давлений 0.1–250 МПа составляет $\Delta n_{\text{NaCl}} \approx -11\%$.

Таким образом, из полученных данных следует, что рост температуры и давления вызывает в системе NaCl : 12.7H₂O разрушение тетраэдрической сетки растворителя, уменьшение координационных чисел ионов, исчезновение гидраторазделенных ионных пар и уменьшение доли контактных ионных пар. Структурное состояние сверхкритического раствора определяется наличием свободных молекул воды, частично дегидратированных ионов и контактных ионных пар. Сравнение структурных параметров системы в около- и сверхкритических условиях показывает, что повышение температуры (от 600 К до 823 К) и давления (от 25 МПа до 250 МПа) приводит к дополнительной термической дегидратации ионов, но практически не влияет на ионную ассоциацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06–03–96317–р-центр-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fluids in the Crust. Equilibrium and Transport Properties / Ed. by K.I. Shmulovich, B.W.D. Yardley, G.G. Gonchar. London: Chapman&Hall, 1995. 323 p.
2. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. 3rd ed. / Ed. by H.L. Barnes N.Y.: Wiley, 1997. 972 p.
3. Tester J.W., Holgate H.R., Armellini F.J. et al. // Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III. ACS Symposium Series / Ed. by D.W. Tedder, F.G. Pohland. Am. Chem. Soc.: Washington DC, 1993. V. 518. P. 35–76.
4. Pitzer K.S., Peiper J.C., Busey R.H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 1. P. 1.
5. Mesmer R.E., Palmer D.A., Simonson J.M. // Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. 2nd ed. / Ed. by Pitzer K.S. CRS Press: Boca Raton, 1991. P. 491.
6. Bischoff J.L. // Amer. J. Sci. 1991. V. 291. № 3. P. 309.
7. Gehrig M., Lentz H., Franck E.U. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. B. 87. S. 597.
8. Урцова М.А. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 11. С. 3103.
9. Majer V., Hur L., Crovetto R., Wood R.H. // J. Chem. Therm. 1991. V. 23. № 1. P. 213.
10. Sawamura S., Yoshimura Y., Kitamura K. et al. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 13. P. 5526.
11. Reagan M.T., Harris J.G., Tester W.J. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 37. P. 7935.
12. Chandler D., Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 5. P. 1930.
13. Федотова М.В. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 12. С. 1979.
14. Fedotova M.V., Oparin R.D., Trostin V.N. // J. Mol. Liq. 2001. V. 91. № 1–3. P. 123.
15. Yamanaka K., Yamaguchi T., Wakita H. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 11. P. 9830.
16. Soper A.K., Bruni F., Ricci M.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 1. P. 247.
17. Cui S.T., Harris J.G. // Chem. Eng. Science. 1994. V. 49. № 17. P. 2749.
18. Bondarenko G.V., Gorbaty Yu.E., Okhulkov A.V., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 100. № 11. P. 4042.
19. Федотова М.В. Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН, 2005. 364 с.
20. Dang L.X., Rice J.E., Kollman P.A. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 10. P. 7528.

УДК 621.315.591

АДГЕЗИОННЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА КРИСТАЛЛОВ $Pb_{1-x}Mn_xTe$ СО СПЛАВОМ $In-Ag-Au$

© 2008 г. Т. Д. Алиева, Г. Дж. Абдинова, Н. М. Ахундова, Д. Ш. Абдинов

Национальная академия наук Азербайджана, Институт физики, Баку

E-mail: aliyevat@yahoo.com

Поступила в редакцию 08.10.2007 г.

Исследовано влияние отжига кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ при ~ 690 К и структур на их основе при ~ 383 К на адгезионные и электрические свойства границы раздела структуры $Pb_{1-x}Mn_xTe - (In-Ag-Au)$ в интервале температур $\sim 77-300$ К. Показано, что контакты обладают достаточно высокой адгезионной прочностью, и влияние отжига на контактное сопротивление r_k обусловлено изменением удельного сопротивления кристаллов, диффузией атомов Ag в приконтактную область кристаллов, а также образованием промежуточных фаз типа Ag_2Te на границе раздела.

Кристаллы PbTe и твердые растворы на их основе применяются для изготовления различных термо- и фотоэлектрических преобразователей [1]. Параметры этих приборов существенно определяются физико-химическими и электрическими свойствами границ раздела металл-полупроводник в их структурных элементах.

В данной работе приводятся результаты исследований по адгезионным и электрическим свойствам границ раздела кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ со сплавом 95 мас. % In + 4Ag + 1Au в интервале температур 77–300 К в зависимости от термической обработки.

Образцы (кристаллы) $Pb_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0.04$) получены методом горячей экструзии из синтезированного состава [2, 3]. Режимы синтеза состава и экструзии, обеспечивающие получение однородных и однофазных кристаллов, установлены экспериментально. Контакты создавали методом залуживания, электрические параметры измеряли зондовым методом на переменном токе, адгезионную прочность определяли методом отрыва [4], а работу адгезии вычисляли из измеренных значений поверхностного натяжения (по методу [5]) и краевого угла смачивания (методом “лежащей капли” [6]). Структуры изготовлены из образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, не прошедших термообработку после экструзии и прошедших термообработку в атмосфере аргона при ~ 690 К в течение 120 ч. Исследовано влияние отжига при ~ 383 К на электрические и адгезионные свойства структур, изготовленных из образцов $Pb_{1-x}Mn_xTe$, предварительно отожженных при ~ 690 К в течение 120 ч. Для объяснения полученных результатов исследована зависимость удельного сопротивления (ρ) кристаллов от термообработки.

Измеренное значение коэффициента поверхностного натяжения σ_p состава 95 In + 4Ag + 1Au (мас. %) составило ~ 430 мН/м при ~ 473 К, краевого угла смачивания θ для кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ с

$x = 0, 0.0025, 0.005$ и 0.04 составлял 15, 18, 22 и 30° соответственно.

Взаимодействие твердой и жидкой фаз на границе раздела оценивается работой адгезии

$$A_a = \sigma_p (1 + \cos\theta).$$

Вычисленные по данной формуле значения A_a для составов с $x = 0, 0.0025, 0.005$ и 0.04 составили $\sim 847, 838, 829, 804$ мДж/м² соответственно. Адгезионная прочность контактов рассмотренных структур оказалась в пределах 5.5–10.5 кг/см² и после термообработки структур увеличилась на $\sim 10-15\%$. Опыты показали, что работа адгезии и краевого угла смачивания почти не зависят от термической обработки кристаллов.

Приведенные данные свидетельствуют о хорошей смачиваемости при нанесении указанного сплава на торцы кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и высокой адгезионной прочностью в структуре $Pb_{1-x}Mn_xTe - \text{сплав}$ (95 мас. % In + 4Ag + 1Au).

Результаты по влиянию концентрации Mn и термообработки на электрические свойства кристаллов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ и границы раздела структур на их основе представлены в таблице.

Выяснено, что во всех случаях отжиг при ~ 690 К приводит к росту электропроводности кристаллов в 10–300 раз. При этом рост σ с термообработкой обусловлен ростом как подвижности (в среднем в 20 раз), так и концентрации (в среднем в 10 раз) электронов, вследствие уменьшения концентрации структурных дефектов, возникающих при пластической деформации в процессе экструзии, и может быть и некоторым улетучиванием избыточных атомов теллура (в PbTe область устойчивости сдвинута в сторону теллура [1]) при отжиге. Концентрация и подвижность электронов в кристаллах определялась из измерений коэффициента Холла.

Полученные результаты по влиянию отжига образцов на r_k показывают, что в структурах на основе неотожженных образцов в зависимости от

Электропроводность (σ , Ом⁻¹ см⁻¹) экструдированных образцов Pb_{1-x}Mn_xTe и контактное сопротивление (r_k , Ом см²) структур на их основе

x	При ~77 К		При ~300 К		При ~77 К		При ~300 К	
	σ (I)	r_k (I)	σ (I)	r_k (I)	σ (II)	r_k (II)	σ (II)	r_k (II)
0	378.7	7.5×10^{-4}	111.6	4.1×10^{-3}	10714.3	5.46×10^{-4}	1071.4	3.4×10^{-3}
0.0025	18181.8	1.6×10^{-3}	2645.5	6.9×10^{-3}	9090.9	1.45×10^{-3}	2232.1	5.5×10^{-3}
0.005	6.35	8.12×10^{-3}	66.5	8.96×10^{-3}	1578.9	2.04×10^{-3}	487.0	6.88×10^{-3}
0.04	0.013	5.84	3.14	5.6×10^{-2}	1.55	2.1	7.0	2.3×10^{-2}

Обозначения: x – состав экструдированного материала, I и II – структуры на основе экструдированных образцов, не прошедших и прошедших термообработку соответственно.

концентрации Mn при 77 К r_k меняется от 7.5×10^{-4} Ом см² для PbTe до 5.84 Ом см² для Pb_{1-x}Mn_xTe с $x = 0.04$. При ~300 К эти значения равны 4.1×10^{-3} и 5.6×10^{-2} Ом см² соответственно. При этом температурная зависимость r_k структур хорошо коррелируется с температурным ходом удельного сопротивления образцов Pb_{1-x}Mn_xTe.

В структурах на основе отожженных образцов Pb_{1-x}Mn_xTe контактное сопротивление r_k при 77 К изменяется от 5.46×10^{-4} для PbTe до 2.1 Ом см² для $x = 0.04$.

После отжига структур на основе отожженных образцов при ~383 К в течение 500 ч значения их r_k существенно уменьшаются. Эти изменения значений r_k особенно сильны для составов с $x = 0.04$. При 77 К и 300 К для этого состава после отжига r_k равно $= 3.4 \times 10^{-3}$ и 8.38×10^{-3} Ом см² соответственно.

При залуживании торцов кристаллов контактным сплавом его приконтактный слой будет обогащаться атомами составных компонентов сплава.

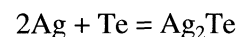
Коэффициенты диффузии (D_0 и E_D) атомов In, Ag и Au в PbTe не исследованы. В случае PbSe эти коэффициенты составляют D_0 (In) = 9×10^{-5} ; D_0 (Ag) = 7.4×10^{-4} , D_0 (Au) = 5.6×10^{-2} см²/с; E_D (In) = 1.35, E_D (Ag) = 0.35, E_D (Au) = 0.75 эВ [1]. Если предположить, что аналогичная последовательность будет сохраняться и в образцах соединения PbTe, то можно считать, что атомы Ag обладают более благоприятными условиями при диффузии в PbTe. Поэтому приконтактный слой кристалла, в основном, обогащается атомами Ag, которые являются акцепторными примесями в PbTe и способны увеличивать концентрацию дырок до $\sim 1.5 \times 10^{20}$ см⁻³ [1, 7]. Сказанным, в первую очередь, обусловлено уменьшение r_k структур после термообработки.

При нанесении сплава, содержащего атомы In, Ag и Au, на торцы Pb_{1-x}Mn_xTe может происходить и образование промежуточных фаз за счет взаимодействия атомов In и Ag со свободными атомами Te, существующих в PbTe сверхстехиометрии [1]. Этому способствуют, в основном, два фактора: во-первых электроотрицательность In (1.5) и Ag (1.7) ниже, чем Pb (1.8) и Au (2.1) [8]; во-вторых, энергия Гиббса ΔG° реакции Ag + Te или In + Te отрицательная.

Расчет энергии Гиббса реакции, вычисленной по соотношению [6]

$$\Delta G^\circ = \sum n_i (\Delta H_{i295}^\circ - T \Delta S_{i295}^\circ)_{\text{кон}} - \sum n_i (\Delta H_{i295}^\circ - T \Delta S_{i295}^\circ)_{\text{исх}},$$

где ΔH_{i295}° – изменение энтальпии в стандартных условиях, ΔS_{i295}° – изменение стандартного значения энтропии для реакции



отрицательное и равно ~ -42 кДж/моль. Образование на границе раздела PbTe – контактный сплав промежуточных фаз типа низкоомного Ag₂Te также приводит к уменьшению r_k и некоторому росту адгезионной прочности контакта.

Таким образом, приведенные данные дают основания предполагать, что влияние отжига при 383 К на r_k структур Pb_{1-x}Mn_xTe–контактный сплав обусловлено как диффузией атомов Ag в приконтактную область, так и образованием промежуточных фаз (в основном типа Ag₂Te) на границе раздела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. М.: Наука, 1968. 383.
2. Агаев З.Ф., Аллахвердиев Э.А., Муртузов Г.М., Абдинов Д.Ш. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 5. С. 543.
3. Агаев З.Ф., Багиева З.Г., Аллахвердиев Э.А. и др. // Докл. IX Межгос. семинара (ноябрь 2004 г.) Санкт-Петербург, 2004. С. 253.
4. Углов А.А., Анищенко Л.М., Кузнецов С. Адгезионная способность пленок. М.: Радио и связь, 1987. С. 104.
5. Пугачевич Г.П. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 59. № 5. С. 831.
6. Беляев А.И., Жемчужина Е.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1952. 143 с.
7. Равич Ю.И., Немов С.А. // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 1. С. 3.
8. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. школа, 1973. С. 656.

УДК 539.194

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕСТРОЙКИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ МАГНЕТИТА В ВИХРЕВОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2008 г. Ф. Х. Чибирова

ГНЦ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

E-mail: chibir@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 13.11.2007 г.

Представлены новые экспериментальные результаты исследования методом мессбауэровской спектроскопии особенностей перестройки дефектной структуры окиси-закиси железа Fe_3O_4 (магнетита) при обработке в вихревом магнитном поле. Получена экспериментальная зависимость степени дефектности магнетита s от времени обработки в магнитном поле $t_{\text{МП}}$. Установлена особенность функции $s(t_{\text{МП}})$ – немонотонно осциллирующий характер в интервале 0–100 с и релаксационный переход к новому постоянному значению функции, которое больше исходного при $t_{\text{МП}} \sim 300$ с. Сделан вывод о существовании в магнитном поле сложных и очень быстрых процессов в кристаллической структуре, в результате которых необратимо изменяется дефектная структура магнетита.

В работах [1–3] сообщалось о влиянии обработки в магнитном поле (МП) на дефектную структуру магнитных ($\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$ и Fe_3O_4) и немагнитных ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и SnO_2) оксидов. В частности, было обнаружено, что дефектность структуры обрабатываемых в МП материалов зависит от времени обработки $t_{\text{МП}}$, а точнее, она перестает изменяться после времени $t_{\text{МП}} \sim 300$ с. Необратимые изменения в дефектной структуре исследованных оксидов после обработки в МП были выявлены методом мессбауэровской спектроскопии. Этот метод позволяет непосредственно связать форму и структуру мессбауэровского спектра со степенью дефектности исследуемого твердого тела.

В данной работе представлены новые экспериментальные результаты по изучению методом мессбауэровской спектроскопии особенностей перестройки дефектной структуры окиси-закиси железа Fe_3O_4 (магнетита) в зависимости от времени обработки в вихревом МП. Выбор магнетита Fe_3O_4 как модельной системы продиктован, во-первых, тем, что он наиболее исследован методом мессбауэровской спектроскопии, а во-вторых, тем, что структура Fe_3O_4 , в том числе и дефектная, хорошо изучена [4, 5]. В стехиометрическом магнетите тетраэдрические места шпинельной структуры Fe_3O_4 заняты ионами Fe^{3+} (А-подрешетка), а октаэдрические места заняты поровну ионами Fe^{3+} и ионами Fe^{2+} (В-подрешетка), и формула стехиометрического магнетита записывается как $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$. Отклонение от стехиометрии в этом соединении происходит в результате окислительно-восстановительных реакций, т.е. в результате изменения количества кислорода в решетке и

соответствующего изменения отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, которое для стехиометрического магнетита равно 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вихревое МП напряженностью 0,1 Т и частотой 50 Гц создавалось в аппарате с вихревым слем (АВС) [6]. Мессбауэровские спектры исследованных образцов были получены при комнатной температуре в режиме поглощения с использованием в качестве источника излучения ^{57}Co в матрице Pd и в качестве детектора излучения – резонансный счетчик с катодом из сплава FeAl.

Временной промежуток (10–120 с) обработки в МП был исследован с интервалом 10 с; также были исследованы образцы, обработанные в МП в течение 300 с. Всего было проведено две серии экспериментов. В каждой серии из одной партии порошка синтезированного Fe_3O_4 готовилось 13 одинаковых по массе образцов, которые обрабатывались в МП в течение разного времени: первый образец – 10 с, второй – 20 с, третий – 30 с и т.д. Образец 13 обрабатывался 300 с. Каждый из 13 образцов исследовался до обработки в МП и сразу после обработки, а также через 1–2 месяца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты показали, что после прекращения обработки в МП, независимо от времени обработки $t_{\text{МП}}$, мессбауэровские спектры образцов не меняются, по крайней мере, в течение 1–2 месяцев. На рис. 1 представлен типичный мессбауэровский спектр образца магнетита Fe_3O_4 ($t_{\text{МП}} = 30$ с), снятый при комнатной температуре. На рисунке ука-

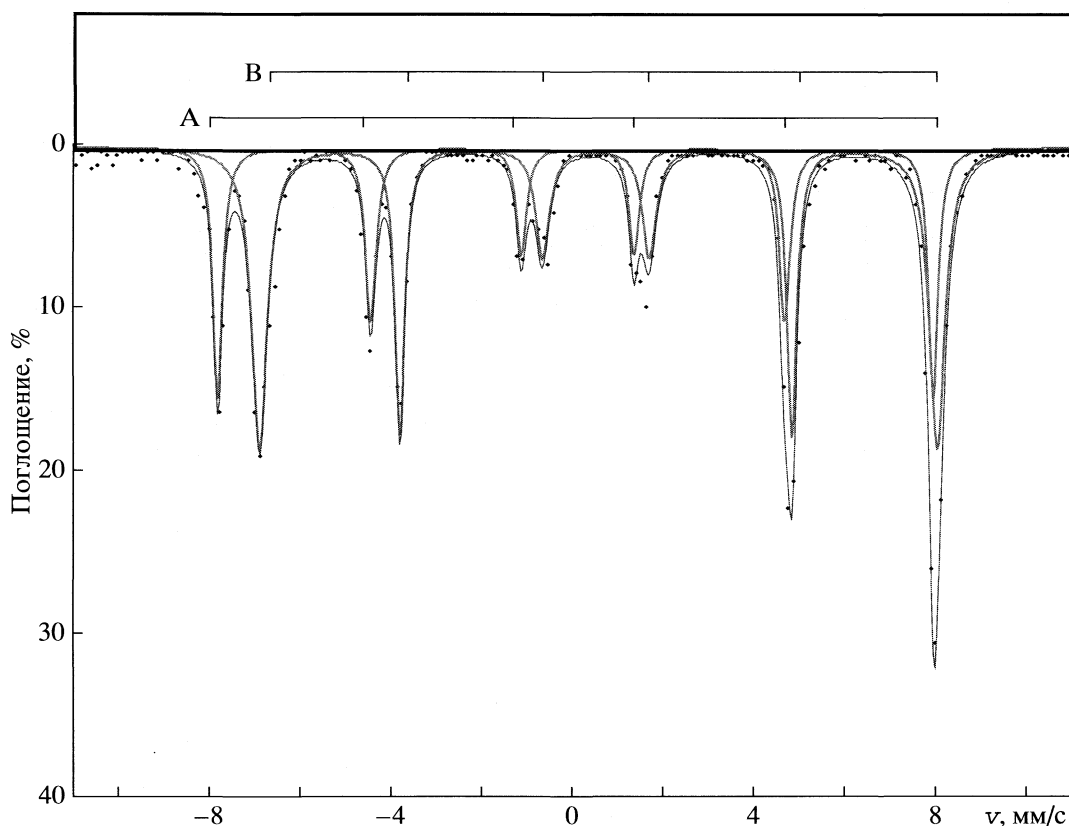


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца магнетита Fe_3O_4 , $t_{\text{МП}} = 30$ с.

заны положения линий А- и В-подрешеток в мессбауэровском спектре образца магнетита. При комнатной температуре в В-подрешетке между парами ионов $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{Fe}^{2+}$ идет быстрый электронный обмен, поэтому результирующий мессбауэровский спектр В-подрешетки представляет собой один секстет вместо двух секстетов от ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Отношение площадей спектров В-подрешетки (s_B) и А-под-

решетки (s_A), $s = s_B/s_A$ является параметром мессбауэровских спектров магнетита и характеризует степень отклонения структуры магнетита от стехиометрии [4]. В [4] получена эмпирическая формула для расчета по экспериментальному параметру s концентрации c дефектов структуры магнетита Fe_3O_4 – сверхструктурных катионных вакансий: $c = (2 - s)/(5s + 6)$. Для стехиометрического магнетита Fe_3O_4 параметр $s = 2$.

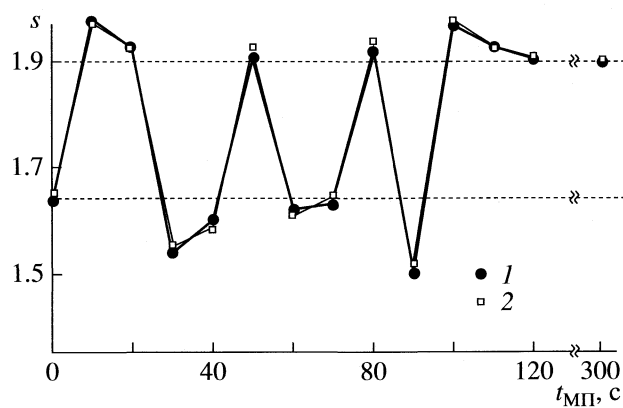


Рис. 2. Зависимости параметра стехиометричности s от $t_{\text{МП}}$ для двух серий экспериментов: 1 – серия 1, 2 – серия 2.

На рис. 2 представлены зависимости параметра стехиометричности s от $t_{\text{МП}}$ для двух серий экспериментов. Значения параметра s получены из мессбауэровских спектров образцов Fe_3O_4 , снятых после отработки в МП для разных $t_{\text{МП}}$. Из рис. 2 видно, что обе зависимости $s(t_{\text{МП}})$ практически совпадают. Полученные оценки для концентрации катионных вакансий c в исследуемых образцах магнетита показывают, что в процессе обработки в МП в зависимости от $t_{\text{МП}}$ концентрация c меняется в широком диапазоне: от максимального значения 10^{-3} ($t_{\text{МП}} = 10$ с) до минимального значения 4×10^{-2} ($t_{\text{МП}} = 90$ с). При этом для исходного образца магнетита $c = 2.5 \times 10^{-2}$, а для образца после 300 с обработки $c = 6 \times 10^{-3}$.

Особенность функций $s(t_{\text{МП}})$ (рис. 2) – их немонотонно-осциллирующий характер на участке 0–100 с и релаксационный переход к новому постоянному

значению функции, которое больше исходного при $t_{\text{МП}} \sim 300$ с. Поведение функции $s(t_{\text{МП}})$ в интервале 0–100 с свидетельствует о существовании в МП сложных и достаточно быстрых процессов в кристаллической структуре, в результате которых резко и необратимо изменяется дефектная структура магнетита. Релаксационный ход $s(t_{\text{МП}})$ к новому устойчивому значению при $t_{\text{МП}} > 100$ с также дает основание считать, что в МП реализуются быстрые процессы перестройки дефектной структуры магнетита. Поскольку мессбауэровский спектр характеризует весь образец в целом, быстрые процессы перестройки дефектной структуры в МП также должны захватывать и объем, и поверхность кристалла магнетита Fe_3O_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chibirova F.Kh.* // Modern Phys. Lett. B. 2005. V. 19. № 23. P. 1119.
2. *Чибирова Ф.Х.* // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. № 7. С. 1291.
3. *Калева Г.М., Политова Е.Д., Рогинская Ю.Е., Чибирова Ф.Х.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 11. С. 3052.
4. *Topsoe H., Dumesic J.A., Boudart M.* // Dc Physique. 1974. V. 35. P. 411.
5. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975. 396 с.
6. *Логвиненко Т.Д., Шеляков О.П.* // Интенсификация технологических процессов в аппаратах с вихревым слоем. Киев: Техника, 1976. 140 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.422

**СКАЧКООБРАЗНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА СУБЛИМАЦИИ
МОНОКРИСТАЛЛА PrBr_3 В ТОЧКЕ ПОЛИМОРФНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ**

© 2008 г. М. Ф. Бутман*, В. Б. Моталов*, Л. С. Кудин*, А. С. Крючков*, А. Е. Гришин*,
К. В. Кремер**

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Бернский университет, Швейцария

E-mail: butman@isuct.ru

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии в интервале температур 804–957 К изучена сублимация трибромида празеодима в режимах Кнудсена и Ленгмюра. В условиях сублимации с открытой поверхности монокристалла обнаружено скачкообразное изменение коэффициента сублимации PrBr_3 в точке полиморфного превращения (низкотемпературная модификация типа UCl_3 – высокотемпературная модификация типа PuBr_3 , $T = 934 \pm 3$ К) с воспроизводимостью в циклах нагревания–охлаждения.

Повышенный интерес к электронным и термодинамическим свойствам галогенидов лантанидов со структурой типа UCl_3 вызван перспективой их использования в качестве эффективных сцинтилляционных материалов [1]. В частности, особое внимание привлекают сцинтилляторы на основе PrBr_3 и $\text{PrBr}_3 : \text{Ce}^{3+}$ [2]. Для выращивания монокристаллических образцов заданного размера необходимы сведения о таких высокотемпературных свойствах трибромида празеодима, как коэффициент термического расширения α_T и давление насыщенного пара p .

Проведенное недавно нейтронографическое исследование [3] продемонстрировало сильно выраженную анизотропию величины α_T : расширение вдоль гексагональной оси a составляет ~3.5% в интервале от 2 К до точки плавления ($T_m = 963$ К); вдоль оси c наблюдается расширение на 0.15% в интервале от 2 до 450 К, сменяющееся сжатием на 0.4% в интервале 450–963 К. В работе [3] также получено подтверждение имевшейся ранее информации [4] о вероятном полиморфном превращении PrBr_3 при температурах, близких к плавлению. Согласно результатам измерений методом дифференциально-сканирующей калориметрии и последующего структурного анализа [3] в режиме нагревания со скоростью 5 К/мин низкотемпературная фаза существует до температуры плавления, вблизи которой в дифракционном спектре появляются линии, соответствующие высокотемпературной фазе. В режиме охлаждения со скоростью 2 К/мин расплав PrBr_3 переохлаждается и кристаллизуется при температуре ~946 К в виде высокотемпературной фазы со структурой типа PuBr_3 ; фазовый переход с образованием низкотемпературной модификации со структурой типа UCl_3 наблюдается при 930 К.

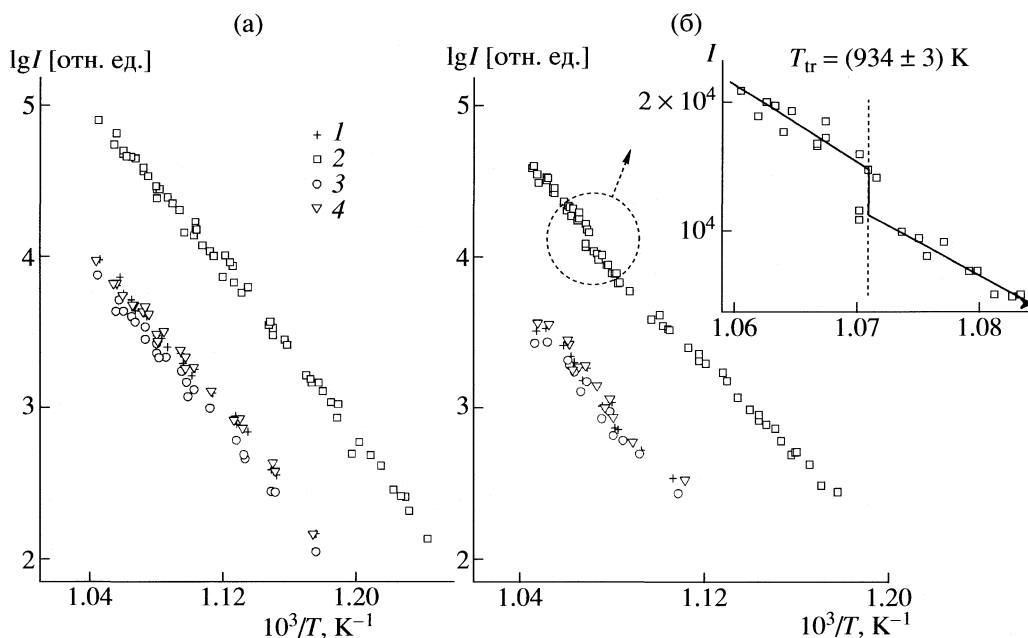
Давление и состав насыщенного пара над кристаллическим PrBr_3 недавно изучен нами [5] методом высокотемпературной масс-спектрометрии (метод Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрической регистрацией продуктов испарения). При этом на температурно-программируемой зависимости $p(\text{PrBr}_3)$ не проявилось никаких фазовых переходов. Следует, однако, отметить, что при эффузионных исследованиях сублимации получение надежной информации о наличии полиморфных превращений является вопросом весьма проблематичным ввиду малости изучаемой навески вещества, разброса экспериментальных измерений величины $p(\text{PrBr}_3)$ и небольших величин энтропий фазовых переходов.

С другой стороны, практические аспекты выращивания монокристаллов требуют сведений не только о термодинамике, но и о кинетике сублимации. С этой целью в дополнение измерениям в режиме Кнудсена нами проведено изучение сублимации PrBr_3 в режиме Ленгмюра, т.е. с открытой поверхности данного монокристалла. В настоящем сообщении приводятся в сравнении результаты измерений в обоих режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на серийном магнитном масс-спектрометре МИ-1201 ($<90^\circ$, радиус кривизны 200 мм), переоборудованном для высокотемпературных исследований. Подробное описание установки и методики эксперимента дано в [6].

При изучении сублимации в режиме Кнудсена испарение порошкообразного препарата PrBr_3 производилось из молибденовой эффузионной ячейки с отношением площади поперечного сечения ячейки



Температурные зависимости ионных токов в масс-спектрах ионизации электронами; а и б – режимы Кнудсена и Ленгмюра соответственно; 1 – Pr^+ , 2 – $PrBr_2^+$, 3 – $PrBr^+$, 4 – $PrBr_3^+$.

ки к площади эффузионного отверстия ~ 400 . В режиме Ленгмюра монокристалл $PrBr_3$ закреплялся в молибденовом держателе; для сублимации экспонировалась (001) грань кристалла (3×3 мм), получаемая сколом непосредственно перед установкой испарителя в масс-спектрометр. Молекулярные компоненты пара анализировались при работе источника ионов в режиме ионизации электронами. Масс-спектры измерялись при энергии ионизирующих электронов $E_e = 70$ эВ и токе эмиссии с катода $I_s = 1$ мА.

Исследованный препарат $PrBr_3$ со степенью чистоты 99.99% синтезирован по известной NH_4Br -методике [7, 8], описанной ранее в [6]. Монокристалл $PrBr_3$ выращивался по вертикальной методике Бриджмана из порошка трибромид празеодима, запаянного в кварцевые ампулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Подробный анализ масс-спектров ионизации электронами при равновесной сублимации $PrBr_3$ выполнен нами ранее [5]. Здесь лишь отметим полное сходство качественного состава ионов в масс-спектрах, полученных при изучении сублимации $PrBr_3$ в режимах Ленгмюра и Кнудсена. Как показал анализ [5], наибольший вклад в полный ток ионов, образующихся при ионизации молекул $PrBr_3$, вносят ионы вида: Ln^+ , $LnBr^+$, $LnBr_2^+$ и $LnBr_3^+$, рассмотрением которых мы ограничимся в данном сообщении. Температурные зависимости

токов данных ионов в обоих режимах сублимации представлены на рисунке.

Эффект, на котором будет сфокусировано наше внимание, заключается в скачкообразном изменении сублимационного молекулярного потока с поверхности монокристалла (измерения в режиме Ленгмюра) в интервале температур, соответствующем полиморфному превращению кристалла $PrBr_3$. Этот эффект отчетливо выражен для наиболее интенсивных ионов $PrBr_2^+$. Он воспроизводим при смене изучаемых образцов монокристаллов, а также в циклах нагревания–охлаждения. Температура, при которой на температурной зависимости ионного тока $PrBr_2^+$ наблюдается ступенька, оценивается величиной 934 ± 3 К.

Увеличение сублимационного потока при переходе от низкотемпературной фазы со структурой типа UCl_3 к высокотемпературной фазе со структурой типа $PuBr_3$ находится в соответствии с соотношением давлений насыщенного пара трибромидов лантанидов, имеющих данные структуры при высоких температурах. Например, при одинаковых температурах давление над $LaBr_3$ и $CeBr_3$ (структура UCl_3) ниже давления над $NdBr_3$ (структура $PuBr_3$) [9]. Скачкообразное изменение сублимационного потока свидетельствует о скачкообразном изменении коэффициента сублимации α_s трибромид празеодима в точке полиморфного превращения. Это изменение величины α_s составляет около 27%. Насколько нам известно, это первое наблюдение подобного рода.

Коэффициент сублимации является кинетическим параметром, зависящим от ряда параметров, характеризующих морфологические и дефектные свойства поверхности кристалла [10]. Интерпретация наблюдаемого скачка наиболее понятна с точки зрения TLK (terrace-ledge-kink) модели поверхности монокристалла [11], согласно которой величина α_s при сублимации в вакуум определяется выражением [12]

$$\alpha_s = \frac{d}{\lambda} \operatorname{th} \left(\frac{\lambda}{d} \right),$$

где d – среднее смещение частицы при поверхностной самодиффузии, λ – среднее расстояние между ступенями испарения. Полиморфное превращение вызывает изменение этих параметров за счет структурной перестройки поверхности и перераспределения точечных дефектов в приповерхностной области.

В заключение подчеркнем, что в отличие от режима Кнудсена сублимация ионных монокристаллов в режиме Ленгмюра оказывается весьма чувствительной к различного рода полиморфным превращениям, отражающимся на структуре и поверхностных свойствах кристалла, что, в свою очередь, открывает новый метод для обнаружения высокотемпературных полиморфных модификаций.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32496).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krämer K.W., Dorenbos P., Güdel H.U., van Eijk C.W.E. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 2773.
2. Birowosuto M.D., Dorenbos P., van Eijk C.W.E. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2006. V. 53. P. 3028.
3. Krämer K.W., Bider D., Güdel H.U. et al. // 4th European Conf. on Neutron Scattering, 25–29 June 2007 Lund, Sweden. Book of Abstracts. P. 179.
4. Wilmarth W.R., Begun G.M., Peterson J.R. // J. Less-Common Met. 1989. V. 148. P. 193.
5. Кудин Л.С., Бутман М.Ф., Моталов В.Б. и др. // Теплофизика высоких температур. 2008. Т. 46. № 3. С. 388.
6. Бутман М.Ф., Моталов В.Б., Кудин Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 227.
7. Meyer G., Wickleder M.S. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth/Ed. by K.A. Gschneidner and L. Eyring. Amsterdam: Elsevier, 2000. V. 28. Ch. 177. P. 53.
8. Meyer G. // Inorg. Synth. 1989. V. 25. P. 146.
9. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. P. 1801.
10. Rosenblatt G.M. // Treatise on Solid State Chemistry. V. 6A. Surface I. Ed. by N.B. Hannay. 1976. N.Y., L.: Plenum Press, 1976. P. 165–240.
11. Chernov A.A. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 499.
12. Hirth J.P., Pound G.M. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 1216.

УДК 541.123

РАСТВОРИМОСТЬ ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ В СТИРОЛЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–80°C

© 2008 г. К. Н. Семенов*, Н. А. Чарыков**, О. В. Арапов**, М. А. Трофимова*

*Санкт-Петербургский государственный университет

**ЗАО “Инновации Ленинградских институтов и предприятий”, Санкт-Петербург

E-mail: Semenov1986@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2007 г.

Изучена температурная зависимость (в интервале температур 20–80°C) растворимости легких фуллеренов (C_{60} и C_{70}), а также фуллереновой смеси (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}) в стироле. Приведены и охарактеризованы соответствующие политермы растворимости.

Изучение растворимости фуллеренов представляет значительный интерес при разработке методов кристаллизационного и экстракционного выделения последних из фуллереновой сажи или фуллереновой смеси, выборе растворителя для осуществления хроматографического и предхроматографического разделения фуллереновой смеси, а также для изучения химических реакций с участием фуллеренов [1–4].

Интерес к изучению политермической зависимости растворимости индивидуальных фуллеренов, а также фуллереновой смеси в стироле в первую очередь продиктован возможностью оптимизации условий процесса термо-каталитической полимеризации (в присутствии перекиси бензоила) стирола при получении модифицированного фуллеренами и фуллероидными материалами полистирола. Авторами работы [5] предложен механизм полимеризации, а также найдена корреляция между концентрацией индивидуального фуллерена C_{60} в полистироле, температурой полимеризации и выходом реакции полимеризации. В [6] показано, что фуллерены и фуллероидные материалы оказывают сильнейшее влияние на процесс полимеризации различных органических соединений, принципиально изменяя свойства полимера (механические, физико-химические и электрические). К примеру, авторами [6] показано, что образцы модифицированного индивидуальными фуллеренами, а также фуллереновой смесью капролона обладают повышенными твердостью, ударной вязкостью, сопротивлением истиранию, температурами размягчения и плавления, влагопоглощением и влагоемкостью, при этом модификация образцов позволяет в существенной степени варьировать электрофизические характеристики капролонов (удельное объемное сопротивление, диэлектрическое сопротивление и тангенсы диэлектрических потерь).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовались индивидуальные фуллерены C_{60} , C_{70} чистотой 99.5 мас.% с основными определяемыми примесями C_{60} в C_{70} и C_{70} в C_{60} около 0.5 мас.%, производства ЗАО “ИЛИП” (Санкт-Петербург), *o*-ксилол (“ч.д.а.”), а также стирол (“ч.д.а.”). Контроль чистоты реактивов проводился хроматографическим путем, а также на основе данных о показателях преломления и температурах кипения.

Экспериментальное изучение политермической растворимости индивидуальных фуллеренов (C_{60} , C_{70}) а также фуллереновой смеси (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}), в стироле в диапазоне температур 20°–80°C проводили методом изотермического насыщения. Первоначально приготовили растворы индивидуальных фуллеренов и фуллереновой смеси в стироле (во всех случаях брали многократный избыток фуллеренов – 400 мг фуллеренов на 20 мл стирола). Затем растворы подвергали насыщению при заданной температуре (20–80°C) в термостатирующем шейкере (точность термостатирования ± 0.1 К) в течение 8–10 ч при каждой температуре. Столь длительное время эксперимента объясняется длительным временем установления равновесия в рассматриваемых системах (стирол – C_{70} , C_{60} , фуллереновая смесь). Для анализа растворы отделяли от твердой фазы путем фильтрации на фильтре Шотта (пористость 10).

Определение концентраций после каждого этапа насыщения индивидуальными фуллеренами C_{60} , C_{70} , а также фуллереновой смесью проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD M-32 при длинах волн $\lambda = 335.5$ и 472.0 нм. Для осуществления анализа отбирали аликвоты растворов C_{60} , C_{70} а также фуллереновой смеси в стироле и разбавляли *o*-ксилолом, во всех случаях в качестве раствора сравнения вы-

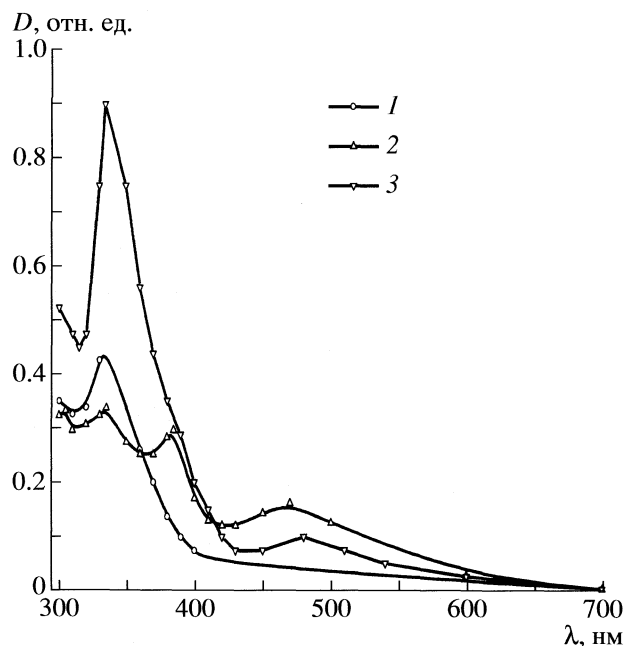


Рис. 1. Оптические спектры растворов C_{60} , C_{70} и фуллереновой смеси. Разбавление *o*-ксилолом 1:700, раствор сравнения – стирол в *o*-ксилоле того же разбавления. D – оптическая плотность, λ – длина волны. Фуллерен (г/л): 1 – C_{60} (4.01); 2 – C_{70} (4.72); 3 – фуллереновая смесь (9.36), состав смеси в мас. %: 60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90} .

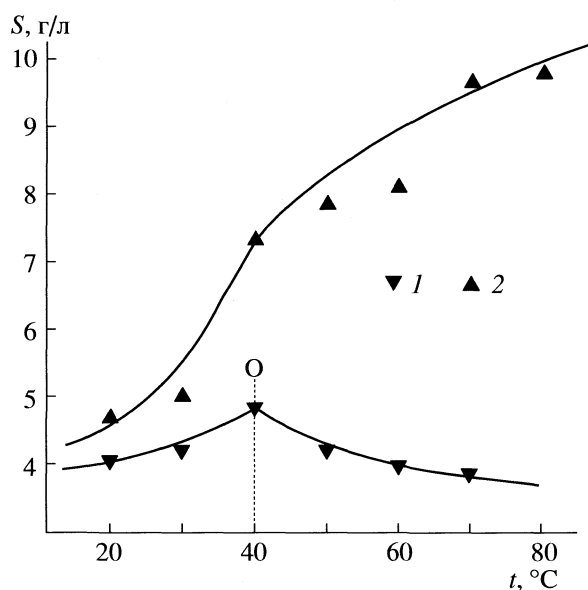


Рис. 2. Политерма растворимости C_{60} (1) и C_{70} (2) в стироле; O – точка диссоциации моносольвата: $C_{60} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow C_{60} + 2C_6H_5CH=CH_2$.

ступал раствор стирола в *o*-ксилоле того же разбавления, что и анализируемые пробы.

Расчет концентрации C_{60} , C_{70} в насыщенном растворе проводили на основании эмпирических зависимостей, которые получены для растворов в *o*-ксилоле [7]:

$$c(C_{60}) = 13.10(D_{335} - 1.808D_{472}), \quad (1)$$

$$c(C_{70}) = 42.51(D_{472} - 0.0081D_{335}), \quad (2)$$

где D_{335} , D_{472} – оптические плотности растворов, отнесенные к толщине поглощающего слоя в 1 см, $c(C_{70})$, $c(C_{60})$ – концентрации соответствующих фуллеренов (мг/л). Здесь и далее при анализе мы пренебрегали незначительной примесью так называемых высших фуллеренов. Точность определения концентраций составляла $\pm(0.1-0.2)$ г/л в зависимости от текущей концентрации фуллеренов.

Данные по содержанию растворителя в кристаллосольватах получены следующим образом: свежевывающую из соответствующего раствора спирта твердую фазу двукратно промывали этиловым спиртом, затем высушивали при температуре 20°C в течение 30 мин, после чего полученную твердую фазу взвешивали. После этого твердая фаза многократно промывалась в аппарате Сокслета этиловым спиртом (при 78°C, 1 атм.) и просушивалась в вакууме (0.1 мм рт. ст.) при температуре 200°C в течение 1 ч, а затем повторно

взвешивалась. По изменению массы твердой фазы определялось содержание растворителя в исходном кристаллосольвате (или твердом растворе фуллеренов на его основе).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 для примера изображены электронные спектры поглощения индивидуальных фуллеренов (C_{60} , C_{70}), а также фуллереновой смеси (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}) в стироле. Следует отметить, что на представленных спектрах не проявляются сольватохромные эффекты и имеет место полная аналогия последних с соответствующими спектрами в ряду ароматических растворителей (*o*-ксилол, бензол, толуол, *o*-дихлорбензол), поэтому применение эмпирических формул (1), (2) оправданно. Подобная устойчивость спектра поглощения фуллеренов при $\lambda = 335$ нм к смене растворителя наблюдается только в области разбавленных растворов, напротив, для $\lambda = 472$ нм допустимы значительно более концентрированные растворы.

На рис. 2–4 приведены полученные политермы растворимости индивидуальных фуллеренов (C_{60} , C_{70}), а также компонентов фуллереновой смеси в стироле, в таблице обобщены полученные политермические экспериментальные данные. Обращает на себя внимание разная форма температурных зависимостей растворимости: в случае индивидуального C_{60} , а также компонентов фуллереновой смеси (C_{60} , C_{70}) (рис. 2, 3) кривые растворимости характеризуются немонотонной температурной зависимостью, последнее яв-

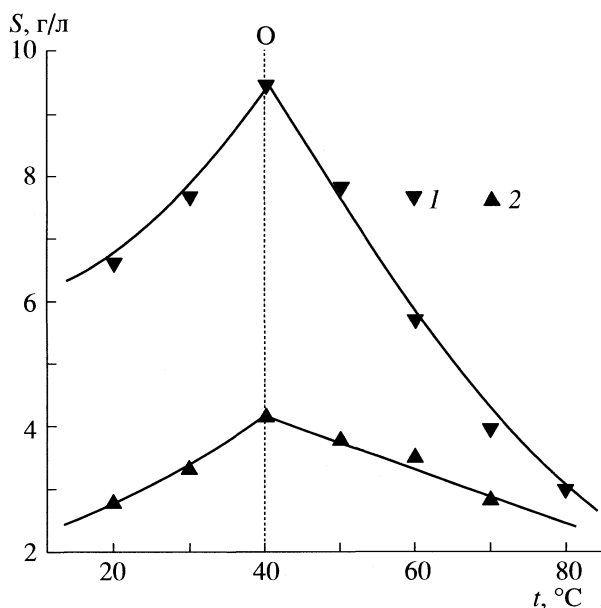


Рис. 3. Политерма растворимости C_{60} (1) и C_{70} (2) из фуллереновой смеси. Здесь и далее состав фуллеренового твердого раствора в мас. % (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}); O – точка диссоциации бисольватированного твердого раствора: $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow (C_{60})_x(C_{70})_{1-x} + 2C_6H_5CH=CH_2$.

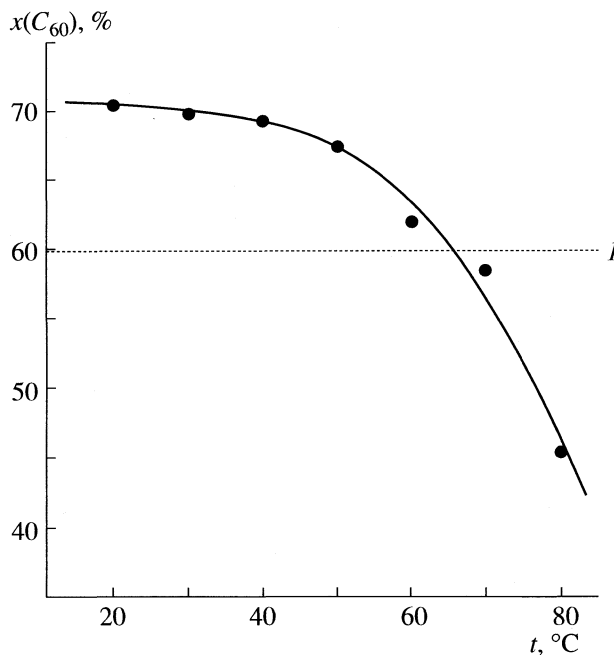


Рис. 4. Зависимость содержания C_{60} в фуллереновой смеси в насыщенном растворе $x(C_{60})$ (мас. % C_{60} в сумме всех фуллеренов) от температуры. Линия l соответствует исходному твердому раствору.

ляется прямым свидетельством того, что процесс растворения протекает через стадию образования твердого кристаллосольвата.

Проведенный анализ твердой фазы показал, что равновесной твердой фазой с насыщенным раствором на низкотемпературных ветвях политерм растворимости (рис. 2) является бисольватированный $C_{60}-C_{60} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$ (в случае бинарной системы C_{60} -стирол) и бисольватированный твердый раствор замещения $(C_{60})_x(C_{70})_{1-x} \cdot 2C_6H_5CH=CH_2$ (в случае тройной системы $C_{60}-C_{70}$ -стирол). Значение x соответствует (массовому) процентному содержанию легких фуллеренов в твердом растворе. При проведении экспериментальных исследований использовали твердый раствор, состоящий из 60% C_{60} , 39% C_{70} и 1% C_{76-90} .

В невариантной (при наложенном условии постоянства давления) точке O протекает процесс инконгруэнтного плавления кристаллосольвата с образованием несольватированного индивидуального C_{60} (рис. 2) и несольватированного твердого

раствора (рис. 3) соответственно. В свою очередь, равновесной твердой фазой с насыщенным раствором на высокотемпературной ветви политерм растворимости является несольватированный C_{60} (для бинарной системы C_{60} -стирол) и несольватированный твердый раствор (в случае тройной системы $C_{60}-C_{70}$ -стирол).

Напротив, в случае бинарной системы C_{70} -стирол (рис. 2) политерма растворимости имеет форму сигмоиды, что в свою очередь свидетельствует о том, что равновесной твердой фазой с насыщенным раствором является несольватированный фуллерен C_{70} (в противном случае, как правило, имеет место немонотонная температурная зависимость растворимости [8–12]). Отсутствие кристаллизационного стирола в твердой фазе с индивидуальным фуллереном C_{70} также доказано нами экспериментально.

Следует отметить, что общий ход политермических зависимостей, изображенных на рис. 2, является характерным для легких фуллеренов и хо-

Растворимость легких фуллеренов в стироле при 20–80°C

Фуллерен	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
C_{60}	4.02	4.18	4.82	4.18	3.95	3.83	–
C_{70}	4.72	5.01	7.35	7.88	8.14	9.71	9.84
60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}	9.37	11.0	13.6	11.6	9.25	6.80	–

рошо согласуется с имеющимися литературными данными [8–12].

Анализ кривой зависимости процентного содержания C_{60} в стироле от температуры (рис. 4) показывает, что процентное содержание C_{70} монотонно возрастает с увеличением температуры, при этом обогащение жидкой фазы (по сравнению с исходным твердым раствором) фуллереном C_{70} составляет 15%. На подобном различии в содержании фуллеренов в исходной смеси и в растворе может быть основан метод более или менее полного предхроматографического разделения фуллеренов.

Максимальная температура, при которой нами проводилось насыщение раствора легкими фуллеренами, составила 70°C (для фуллерена C_{60} и фуллеренового твердого раствора (60% C_{60} , 39% C_{70} , 1% C_{76-90}) и 80°C (для фуллерена C_{70}), поскольку при больших температурах наступала спонтанная температурно-инициированная некаталитическая (со)полимеризация стирола и фуллеренов, что, в частности, проявлялось в разрушении электронных спектров последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов К.Н., Пяртман А.К., Кескинов В.А., и др. // Журн. прикл. химии. 2007. Т.80. № 1. С. 39.
2. Арапов О.В., Аксельрод Б.М., Пронкин А.А., и др. // Там же. 2003. Т. 76. № 1. С. 35.
3. Arapov O.V., Charykov N.A., Semenov K.N. et al. // Rus. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. P. 201.
4. Korobov M.V., Smith A.L. Solubility of Fullerenes. N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 2000. P. 53.
5. Arsalani N., Geckeler K.E. // Fullerene Science and Technology. 1996. V. 4. № 5. P. 897.
6. Potalitsin M.G., Babenko A.A., Alekhin O.S. et al. // Rus. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. P. 306.
7. Ponomarev N., Yudovich M.E., Charykov N.A. et al. // Opt. Spectr. 2000. V. 88. № 2. P. 195.
8. Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V. et al. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 3712.
9. Korobov M.V., Mirakian A.L., Avramenko N.V. et al. // Ibid. 1999. V. 103. P. 1339.
10. Zhou X. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 285.
11. Doome R.J., Dermaut S., Fonseca A. et al. // Fullerene Science and Technology. 1997. V. 5. P. 1593.
12. Ruelle P., Farina-Cuendet A., Kesselring U.W. // J. Amer. Chem. Soc. 1995. V. 118. P. 1777.

УДК 541.11

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ 2-ГИДРОКСИ-2-ОКСО-1,3,2-ДИОКСАФОСФОЦИКЛАНОВ

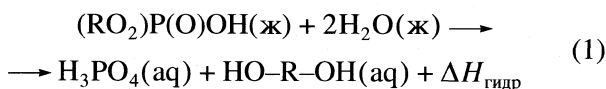
© 2008 г. В. В. Овчинников, Н. Р. Музафаров

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева

E-mail: chem_vvo@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2007 г.

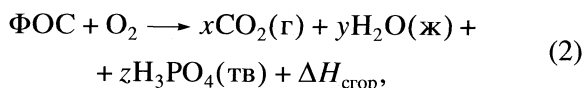
Данная работа продолжает исследование термодинамики гетероатомных соединений [1]. Ранее [2] установлено, что энтальпия гидролиза ($\Delta H_{\text{гидр}}$) 2-гидрокси-2-оксо-1,3,2-диоксафосфоцикланов $(\text{RO}_2)\text{P}(\text{O})\text{OH}$,



существенно зависит от размера фосфорного цикла: для фосфолана (I, R = $(\text{CH}_2)_2$), фосфорина (II, R = $(\text{CH}_2)_3$), и фосфепана (III, R = $(\text{CH}_2)_4$): -28.9 ± 0.5 , -16.0 ± 0.4 и -11.0 ± 0.5 кДж/моль соответственно.

Казалось целесообразным рассчитать в соответствии с законом Гесса (уравнение (1)) энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) перечисленных выше кислот (I–III) с использованием уже известных величин $\Delta H_{\text{гидр}}$. Значения $\Delta_f H^\circ$ для кислот (I–III) составили -1151.1 ± 2.1 , -1175.8 ± 2.8 и -1221.0 ± 4.2 кДж/моль соответственно. Необходимые значения энтальпии образования для $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}(\text{aq})$, $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{OH}(\text{aq})$ и $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}(\text{aq})$ (-1289.9 , -461.8 , -473.5 и -513.7 кДж/моль) рассчитаны по данным монографий [3, 4].

Нами было показано [5], что энтальпия образования фосфорорганических соединений (ФОС) эффективно вычисляется из теплоты их сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}$), которая зависит от числа связеобразующих (валентных) электронов N в молекуле за вычетом числа (c) неподеленных электронных пар гетероатомов: так, для кислорода ($c = 2$), для N^{III} ($c = 1$), для P^{V} ($c = 0$) и т.д.:



где x , y , z – стехиометрические коэффициенты,

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сгор}} = & (-131.8 \pm 93.0) - (108.2 \pm 1.9)(N - c), \\ & r = 0.999, \quad S_0 = 57.8, \quad n = 4. \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнение (3) выведено нами на основании значений $(N - c)$ и имеющихся в [6, 7] энтальпий сгорания (кДж/моль) некоторых кислот фосфора: $\text{PhP}(\text{O})(\text{OH})_2$ (-3222.2 ± 10.9), $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (-6624.8 ± 24.3), $\text{Ph}(\text{H})\text{P}(\text{O})\text{OH}$ (-3654.0 ± 20.1), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ (-6836.5 ± 14.2). Рассчитанные значения по уравнению (3) $\Delta H_{\text{сгор}}$ составили: -1238.9 ± 6.2 , -1867.1 ± 9.3 , -2516.4 ± 12.6 кДж/моль, отсюда $\Delta_f H^\circ = -1113.0 \pm 6.2$, -1164.0 ± 9.3 , -1194.2 ± 12.6 кДж/моль для кислот I, II, III соответственно. Последние величины согласуются с вычисленными на основании данных для $\Delta H_{\text{гидр}}$ в пределах 1–3%. Необходимые значения $\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль) для $\text{CO}_2(\text{г})$ (-395.5), $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (-285.8) и $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{тв.})$ (-1279.0) взяты из монографии [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинников В.В., Музафаров Н.Р. // Журн. общ. химии. В печати.
2. Gerlt J.A., Westheimer F.H., Sturtevant J.M. // J. Biol. Chem. 1975. V. 250. № 13. P. 5059.
3. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
4. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. 265 с.
5. Овчинников В.В. // Докл. АН. 2006. Т. 411. № 4. С. 493.
6. Finch A., Gardner P.J., Hussain V.S., Melauch R.A. // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 881.
7. Schuls P.S. // Bol. Soc. Quim. Peru. 1978. V. 44. P. 92.

ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА ИВАНОВИЧА ГОРШКОВА

(17 НОЯБРЯ 1930 г. – 13 ФЕВРАЛЯ 2008 г.)

13 февраля 2008 года ушел из жизни выдающийся ученый и педагог, профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, заслуженный деятель науки РСФСР, заслуженный профессор МГУ им. М.В. Ломоносова, кавалер орденов Трудового Красного Знамени и Почета, доктор химических наук Владимир Иванович Горшков.

В.И. Горшков родился в Москве в 1930 г. В 1948 г. он стал студентом МГУ, и вся его дальнейшая жизнь была связана с химическим факультетом университета. В 1958 г. В.И. Горшков успешно защитил кандидатскую диссертацию на тему “Исследование обмена ионов щелочных металлов на сульфосмолах в различных растворителях”.

В последующие годы он работал в новой области над созданием метода непрерывного разделения смесей близких по свойствам веществ с использованием противоточных ионообменных колонн. Это направление потребовало глубокого изучения закономерностей селективности ионного обмена на ионитах. Особенно детально была исследована селективность сульфофенольных ионитов по отношению к смесям щелочных металлов, содержащих цезий и рубидий. Было доказано, что фенольные группы в структуре бифункциональных ионитов, даже не участвуя непосредственно в реакции ионного обмена, оказывают синергетическое действие и обуславливают повышенную селективность таких ионитов к ионам цезия и рубидия. В 1966 г. в соавторстве с А.М. Толмачевым в “Журнале физической химии” была опубликована работа “Некоторые вопросы термодинамики ионного обмена”, которая уже стала классической и неизменно цитируется во всех монографиях и обзорах по термодинамике ионного обмена. В этой работе на основании совместного рассмотрения закона действующих масс и уравнения Гиббса–Дюгема решена задача о нахождении термодинамической константы ионного обмена для набухающих ионитов. В методическом плане исключительно важным результатом этой работы, особо выделяемым авторами многих монографий и обзоров, явилось то, что впервые была проанализирована проблема выбора концентрационной шкалы в термодинамике ионного обмена.

В 1960-х годах В.И. Горшковым совместно с М.С. Сафоновым исследованы условия формирования стационарных фронтов ионообменной сорб-

ции и разработаны математические модели стационарных процессов ионообменной сорбции. Впервые решены стационарные задачи ионообменной сорбции из раствора смеси ионов на ионите в смешанной форме и их десорбции. Были разработаны методы определения динамических характеристик ионообменных колонн и экспериментально изучено влияние скорости движения ионита и раствора на высоту, эквивалентную теоретической ступени, в колоннах с неподвижным слоем и в противоточных колоннах. Проведен анализ фронтального разделения многокомпонентных смесей на ионитах.

Эти результаты послужили основой при создании методов непрерывного разделения различных смесей близких по свойствам веществ и очистки веществ в противоточных ионообменных колоннах. Среди них прежде всего следует упомянуть метод непрерывного концентрирования изотопа ^{15}N в системе, включающей сульфокислотный катионит в аммонийной форме и раствор аммиака. В рамках государственной программы был разработан метод и была создана пилотная установка по непрерывному получению хлорида цезия высокой степени чистоты. Были созданы непрерывные процессы очистки иттрия, разделения редкоземельных элементов. В 1968 г. по этим результатам В.И. Горшков успешно защитил докторскую диссертацию на тему “Противоточный ионообменный метод разделения и очистки веществ”.

В дальнейшем Владимир Иванович работал над проблемой снижения расходов в процессах разделения. В 1971 г. был создан способ непрерывного разделения смесей разнозарядных ионов, в котором за счет влияния концентрации раствора на селективность ионита удалось осуществить разделение и даже глубокую очистку электролитов без использования каких-либо вспомогательных реактивов.

С 1974 г. В.И. Горшковым совместно с М.С. Сафоновым были начаты работы по концентрированию тяжелого изотопа ^{15}N в системе, образованной азотной кислотой и оксидами азота. В этих работах впервые исследована нетрадиционная область пониженных температур (250–230 К). По результатам исследований в Тбилиси была создана промышленная установка по производству азотной кислоты, обогащенной изотопом

азот-15, в которой производительность значительно увеличилась по сравнению с традиционным методом, а затраты вспомогательных реагентов снизились.

В.И. Горшковым был обнаружен и исследован целый ряд новых явлений. В 1966 г. в “Журнале физической химии” была опубликована статья “Распределение смеси хлоридов цезия и рубидия в системе вода–фенол”, в которой была обнаружена высокая селективность фенола при экстракции соединений цезия и рубидия. В это же время в зарубежных центрах были исследованы аналогичные свойства других замещенных фенолов. И довольно скоро фенольные экстрагенты стали широко применяться при производстве соединений цезия и рубидия. В 1975 г. В.И. Горшков впервые исследовал ионный обмен на монофункциональном фенольном катионите и показал его наиболее высокую селективность по отношению к смесям, содержащим ионы цезия и рубидия, среди всех известных органических ионитов.

В конце 1970-х годов в работах В.И. Горшкова и его ученика Д.Н. Муравьева было обнаружено новое явление – длительная стабильность пересыщенных растворов аминокислот при контакте со слоем ионообменника, а получение таких растворов на ионитах было названо способом изотермического ионообменного пересыщения. Обнаруженное явление было использовано для непрерывного выделения аминокислот из растворов микробиологического синтеза. В дальнейшем в работах Р.Х. Хамизова, одного из учеников Владимира Ивановича, явление стабилизации пересыщенных растворов было использовано при разработке ряда технологических процессов.

В 1980-х годах Владимиром Ивановичем обнаружено явление обращения селективности сульфокислотного катионита к смеси нитратов калия и аммония при переходе к концентрированным растворам. Это позволило создать изящный технологический процесс ионообменного синтеза нитрата калия из нитрата аммония и хлорида калия, в котором все стадии происходят в условиях резких стационарных фронтов, что удается реализовать в ионообменных процессах исключительно редко.

В конце 1980-х годов В.И. Горшковым совместно с В.А. Ивановым было обнаружено сильное влияние температуры на селективность некоторых типов ионитов со слабокислотными группами, вопреки доминировавшему в то время мнению о слабом влиянии температуры на равновесие ионного обмена. Было показано, что влияние температуры на ионообменную селективность можно эффективно использовать для снижения расходов вспомогательных реагентов и даже организовывать безреагентные процессы разделения. Эти работы Владимира Ивановича вызвали интерес к

двухтемпературным ионообменным разделениям в других научных группах и привели к созданию ряда новых процессов.

В начале 1990 годов В.И. Горшков и его ученик Н.Б. Ферапонтов начали развивать направление, связанное с неионообменным сорбционным разделением смесей электролитов на ионитах без использования вспомогательных электролитов. Была продемонстрирована важная роль естественной конвекции в процессах сорбции и ионного обмена. С конца 1950 г. неизменное внимание В.И. Горшков уделял развитию ионного обмена в противоточных колоннах, отмечая их более высокие производительность и экономичность по сравнению с традиционными ионообменными фильтрами. Результаты этих работ обобщены в монографии “Ионный обмен в противоточных колоннах” (1981 г.), написанной совместно с М.С. Сафоновым и Н.М. Воскресенским.

Владимир Иванович был научным редактором вышедшей в США книги “Ионный обмен. Работы российских ученых” (1999 г.), в которой были опубликованы обзорные работы ведущих российских специалистов в области ионного обмена, а также научным редактором аналогичного сборника обзоров российских специалистов в области химии и разделения стабильных изотопов, опубликованного в виде специального выпуска журнала “Separation Science and Technology” (2001 г.).

Другое важное направление деятельности В.И. Горшкова – преподавательская работа. Много лет он читал общий курс лекций “Физическая химия” для студентов биологического и химического факультетов МГУ, а также специальные курсы. На основании своего опыта еще в 1986 г. Владимир Иванович совместно с профессором И.А. Кузнецовым написал учебник “Физическая химия”, в котором все фундаментальные положения излагаются простым и доступным языком и объясняется вывод всех формул. Данный учебник пользуется большой популярностью у студентов и преподавателей. В 1993 г. было выпущено его второе, а в 2006 г. – уже третье издание.

Под руководством Владимира Ивановича выполнено и защищено 38 кандидатских диссертаций и более 50 дипломных работ. Его учениками защищены четыре докторские диссертации. У многих специалистов, работающих в области ионного обмена, хроматографии, разделения стабильных изотопов и получения чистых веществ, Владимир Иванович был официальным оппонентом по их диссертациям – строгим и в то же время объективным и очень доброжелательным.

С 1969 г. по 2001 г. В.И. Горшков был заведующим одной из наиболее крупных лабораторий химического факультета МГУ, много лет он являлся заместителем заведующего кафедрой фи-

зической химии, членом Научных советов РАН по химии высокочистых веществ и по хроматографии, председателем диссертационного Совета по физической химии, членом Ученого совета химического факультета. Ряд лет он работал в экспертном совете ВАК СССР.

Четыре цикла работ В.И. Горшкова отмечены премиями Минвуза и Гособразования СССР. В 1980 г. он был награжден орденом Трудового Красного Знамени, а в 2001 г. – орденом Почета.

В конце 1991 г. ему было присвоено почетное звание “Заслуженный деятель науки РСФСР”.

В памяти родных, друзей, учеников и коллег – всех, кто его знал, Владимир Иванович Горшков останется выдающимся ученым и педагогом, сильным и гордым человеком, неизменно внимательным и доброжелательным к своим ученикам и коллегам, добрым и отзывчивым другом.

В.А. Иванов, Е.П. Агеев, В.В. Лунин

Сдано в набор 16.05.2008 г.

Подписано к печати 27.08.2008 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Цифровая печать

Усл. печ. л. 25.0

Усл. кр.-отг. 6.6 тыс.

Уч.-изд. л. 25.1

Бум. л. 12.5

Тираж 260 экз.

Зак. 661

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